

ESTUDO DE TECNOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA CONTROLE DE CORROSÃO EM ÁGUAS DE RESFRIAMENTO

Eduardo Alencar de Souza

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Novembro de 2013

ESTUDO DE TECNOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA CONTROLE DE
CORROSÃO EM ÁGUAS DE RESFRIAMENTO

Eduardo Alencar de Souza

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.

Prof^a. Eliane D'Elia, D. Sc.

Eng. Hermano Cezar Medaber Jambo, D. Sc.

Prof. Ivan Napoleão Bastos, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2013

Souza, Eduardo Alencar de

Estudo de Tecnologias Alternativas para Controle de Corrosão em Águas de Resfriamento / Eduardo Alencar de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XI, 101 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 96-101.

1. Corrosão. 2. Água de resfriamento. 3. Tratamento físico da água. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.”

(José de Alencar)

Agradecimentos

A **Deus**, por sempre estar presente em minha vida, iluminando meu caminho.

À minha amada, **Viviane**, que sempre esteve ao meu lado durante toda esta jornada, me dando forças nos momentos difíceis e me incentivando a estudar. Agradeço pelo amor, carinho, paciência, compreensão, companheirismo, motivação e fé, e por, acima de tudo, me ensinar a ser uma pessoa melhor!

À memória de meu pai, **João Baptista**, que estará sempre presente em minha vida, em meu pensamento e em meu coração!

À minha querida mãe, **Francisca**, pelo amor, carinho, dedicação e incentivo. Sem você, nada disso seria possível!

Ao meu irmão, **Anderson**, pelo amor, pela amizade, pelo companheirismo e pela confiança. Jamais esquecerei o seu apoio e incentivo!

Aos meus **familiares** pela amizade e incentivo, bem como pelo amor que nos une.

Ao professor e amigo **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes** pela dedicação, orientação, amizade e confiança demonstrada durante todo o período de trabalho.

Aos professores **Lúcio Sathler** e **Luiz Roberto Martins de Miranda** pela colaboração prestada, pela amizade e otimismo dispensados em vários momentos.

À engenheira e amiga **Laisa Cristina Cândido** pela colaboração prestada, pela amizade e otimismo dispensados em vários momentos.

Ao técnico e amigo **Alecir Zenaide de Oliveira** pela amizade, dedicação, colaboração e momentos de descontração, fundamentais na realização dos experimentos.

Aos engenheiros **Jefferson Rodrigues** e **Bruno Castro** pela amizade, otimismo e colaboração prestada durante todo este trabalho.

Ao engenheiro **Gil Pinheiro** pela amizade e pela colaboração prestada durante o desenvolvimento da tese.

A todos os meus colegas do Laboratório de Corrosão da COPPE/UFRJ, agradeço toda amizade, otimismo e incentivo dispensados durante todo este período de tese.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DE TECNOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA CONTROLE DE CORROSÃO EM ÁGUAS DE RESFRIAMENTO

Eduardo Alencar de Souza

Novembro/2013

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O reuso de águas provenientes de outras unidades industriais ou de estações de tratamento de efluentes bem como o reuso de águas pluviais tem sido práticas comumente utilizadas, o que tem justificado o desenvolvimento de novas tecnologias de controle da corrosão. Dessas tecnologias, a aplicação de condicionadores físicos no controle dos processos de corrosão e incrustação tem sido um desafio constante para os pesquisadores, uma vez que sua utilização pode reduzir ou eliminar a adição de inibidores de corrosão na água de resfriamento, diminuindo custos com o tratamento posterior da água.

Este trabalho procurou levantar dados eletroquímicos em campo e em laboratório de uma água de resfriamento sob efeito do condicionador físico. Produtos de corrosão e de deposição foram analisados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). Os resultados obtidos nos ensaios com a utilização do condicionador físico mostraram um aumento do processo de dissolução metálica do material devido a redução da precipitação do CaCO_3 na superfície metálica, ocasionado uma maior exposição do material a ação dos íons cloreto (Cl^-) presente na água de resfriamento.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF ALTERNATIVE TECHNOLOGIES FOR CORROSION CONTROL IN
COOLING WATERS

Eduardo Alencar de Souza

November/2013

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Material Engineering

Reusing water from other industrial units or effluent treatment stations as well as the reuse of rainwater are commonly used practices and have justified the development of new technologies for corrosion control. Of these technologies, the application of physical conditioners to control corrosion and scaling has been a primary goal for researchers because the use of these chemicals can reduce or eliminate the requirements for additional corrosion inhibitors in cooling water, lowering the costs associated with the subsequent treatment of the water.

This work aimed to gather electrochemical data in field and in laboratory of a cooling water under the effects of physical conditioning. The corrosion and deposition products were analysed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results obtained in the tests with physical conditioners showed an increase in the dissolution process of metallic material due to a reduction in the precipitation of CaCO_3 on a metallic surface, which was caused by a greater exposure of the material to the action of the chloride ions (Cl^-) present in the cooling water.

ÍNDICE

	PÁGINA
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1 – REUSO DE EFLUENTES	4
II.1.1 – Reuso em cascata	5
II.1.2 – Reuso de efluentes tratados.....	6
II.1.2.1 – Reuso de efluentes após tratamento adicional.....	8
II.1.3 – Mistura da água potável de abastecimento com a água proveniente de fontes alternativas	9
II.2 – ÁGUA DE RESFRIAMENTO	10
II.2.1 – Ação corrosiva da água.....	10
II.2.2 – Ciclo de concentração.....	11
II.2.3 – Características da água para fins de resfriamento industrial.....	11
II.3 – CONTROLE DA CORROSÃO E FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS	13
II.3.1 – Seleção de materiais	14
II.3.2 – Monitoração do processo corrosivo	15
II.3.3 – Tratamento químico a base de inibidores de corrosão	16
II.3.4 – Tratamento físico pela aplicação de condicionadores físicos.....	19
II.3.4.1 – Sistema Magnético.....	20
II.3.4.2 – Sistema Eletromagnético	22
II.3.4.3 – Sistema Eletrostático	24
II.3.4.4 – Sistema Eletroquímico	31
II.3.4.4.1 – Eletrólise da água	31
II.3.4.4.2 – Pilha eletroquímica galvânica	36

II.4 – EFEITO DOS CONDICIONADORES FÍSICOS	37
II.4.1 – Espécies iônicas	38
II.4.2 – Processo corrosivo.....	49
 CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL	 56
III.1 – MATERIAIS.....	56
III.1.1 – Cupom de perda de massa, sensores eletroquímicos e eletrodos de referência.....	56
III.1.2 – Sistema de circuito fechado (Loop) e Sistema de resfriamento semi-aberto	58
III.1.3 – Equipamento empregados para medição e controle.....	60
III.2 – METODOLOGIA	61
III.2.1 – Ensaios em laboratório	61
III.2.1.1 – Condições experimentais	61
III.2.1.2 – Medições efetuadas.....	62
III.2.1.2.1 – Loop de aço-carbono	62
III.2.1.2.2 – Loop de policloreto de vinil (PVC).....	62
III.2.2 – Avaliação em campo	64
III.2.2.1 – Condições Experimentais.....	64
III.2.2.2 – Medições efetuadas.....	65
 CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	 67
IV.1 – AVALIAÇÃO EM CAMPO	67
IV.1.1 – Ensaios de perda de massa	67
IV.1.2 – Curvas de polarização anódica	69
IV.1.3 – Parâmetros físico-químicos da água de resfriamento industrial.....	71
IV.1.4 – Parâmetros operacionais do sistema de resfriamento industrial: diferencial de pressão (ΔP) e diferencial de temperatura (ΔT).....	72

IV.2 – ENSAIOS EM LABORATÓRIO	74
IV.2.1 – Loop de aço-carbono.....	74
IV.2.1.1 – Monitoração do sinal eletromagnético	74
IV.2.1.2 – Medidas de potencial a circuito aberto	75
IV.2.2 – Loop de policloreto de vinil (PVC)	76
IV.2.2.1 – Ensaio de perda de massa	76
IV.2.2.2 – Técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica.....	77
IV.2.2.3 – Ruído eletroquímico	81
IV.2.2.4 – Curvas de polarização.....	88
IV.2.2.5 – Técnica de difração por raios-X.....	90
IV.2.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS):.....	92
 CAPITULO V – CONCLUSÃO	 94
 CAPITULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 96

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A adoção de estratégias de racionalização do consumo de água e a redução dos impactos ambientais relativo à geração de efluentes pelas indústrias tem sido um tema abordado com frequência nos últimos anos, uma vez que as limitações das reservas de água doce no planeta estão cada vez menores.

O uso eficiente e reuso da água são medidas comumente empregadas pelas indústrias em resposta a escassez hídrica mundial. Existem várias formas de reuso da água, dentre elas destaca-se o reuso em cascata. O reuso em cascata é caracterizado pela utilização da água residuária em outro processo industrial subsequente, como por exemplo, água proveniente de uma estação de tratamento de efluente (ETE) no circuito de reposição de um sistema de resfriamento. Outra forma de reuso empregado pelas indústrias consiste na recirculação de um mesmo volume de água em um maior número de vezes na mesma unidade até atingir o fator de concentração limite definido para o sistema. No entanto, a aplicação dessas técnicas de água de reuso no processo industrial leva a uma variação dos parâmetros físico-químicos da água em relação a sua corrosividade. O aumento do fator concentração torna a água mais corrosiva devido ao aumento das espécies iônicas agressivas, modificando a intensidade e a morfologia dos processos de corrosão.

De acordo com o cenário atual, o desenvolvimento de novas tecnologias de controle da corrosão em equipamentos, acessórios e tubulações tem sido buscado com o propósito de atender a demanda de otimização do consumo de água pelas indústrias. O desafio está em aumentar a resistência à corrosão dos materiais metálicos expostos em meios aquosos mais corrosivos, principalmente pelo aumento do fator de concentração iônico da água, sem contaminar o meio ambiente. Nesse contexto, o uso de inibidores de corrosão, a seleção de materiais mais resistentes à corrosão e a monitoração do processo corrosivo compõem o trinômio de controle da corrosão mais importante para sistemas com elevada corrosividade.

A aplicação de inibidores de corrosão bem como suas formulações sinérgicas continua sendo uma tecnologia de controle eficaz quando corretamente aplicado. Quanto ao projeto da planta industrial, a resistência à corrosão e a compatibilidade dos materiais utilizados deve ser revisada. Uma seleção de materiais precisa ser elaborada para adequar os equipamentos e seus demais componentes ao aumento da corrosividade da água. Em relação à monitoração do processo corrosivo, a aplicação de técnicas eletroquímicas e gravimétricas tem relevância porque gera informações, algumas em tempo real, sobre a integridade do sistema em relação ao processo corrosivo, garantindo, assim, um aumento da vida útil do sistema em geral. Assim, com o aperfeiçoamento e adequação desse trinômio de controle da corrosão, a possibilidade de implantação de correntes hídricas menos nobres em alguns setores industriais pode ser realizada sem problemas de riscos maiores de perdas de eficiência, racionalizando o consumo da água e reduzindo o custo de tratamento posterior antes do descarte.

Além do aumento do fator de concentração da água, a proliferação de microorganismos e a formação de depósitos nas superfícies metálicas dos materiais tem sido outro problema encontrado pelas indústrias devido à adoção de correntes de água de reuso. Mas, o aumento da concentração dos sais carbonatados será decisivo no processo de corrosão sob depósito, já que existem várias regiões de troca térmica presentes nos sistemas industriais favoráveis a precipitação e sedimentação do carbonato de cálcio (CaCO_3). A condição recorrente geralmente empregada nesta situação é a utilização drástica de limpeza ácida que, por sua vez, leva a um tratamento de efluente posterior mais avançado antes do descarte nos corpos hídricos, tornando o processo oneroso para a indústria.

A idéia de propor um tratamento alternativo no controle da corrosão e formação de depósitos através da utilização de condicionadores físicos tornou-se uma opção adicional com a incorporação das fontes hídricas de reuso em sistemas industriais. Os condicionadores físicos têm como característica promover alterações na distribuição das cargas superficiais presentes nas moléculas da água por intermédio da aplicação de campos magnéticos, eletromagnéticos ou pelo processo de eletrólise da água. A tendência à formação de precipitados no fluxo da água em detrimento a sua sedimentação na superfície metálica do material e a remoção dos depósitos existentes nos mesmos são as principais vantagens apresentadas. A substituição parcial ou até

mesma definitiva dos produtos químicos à base de inibidores de corrosão também pode estar associada à utilização dos condicionadores físicos, o que levaria a uma diminuição dos descartes ambientalmente indesejáveis, além do baixo custo em longo prazo devido à redução na formação de depósitos.

Como o processo de corrosão sob depósito nos sistemas de águas industriais – tais como água de resfriamento, água de formação ou água produzida – é um problema real e crescente devido à salinidade elevada, o estudo da ação dos condicionadores físicos nos processos de corrosão e de depósitos presentes nos circuitos de resfriamento é o objetivo deste trabalho. A motivação está em esclarecer o mecanismo de condicionamento físico da água sugerido por tais sistemas e sua forma de atuação na corrosão sob depósitos.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – REUSO DE EFLUENTES

Para análise da implantação do reuso de efluentes na indústria, há duas alternativas a serem consideradas. A primeira delas refere-se ao reuso macro externo, definido como o reuso de efluentes provenientes de estações de tratamento administradas por concessionárias ou outras indústrias. A segunda é o reuso macro interno, definido como o uso interno de efluentes, tratados ou não, provenientes de atividades realizadas na própria indústria. A prática de reuso macro interno pode ser implantada de duas maneiras distintas:

- Reuso em cascata – o efluente originado em um determinado processo industrial é diretamente utilizado em um processo subsequente, devido ao fato das características do efluente disponível serem compatíveis com os padrões de qualidade da água a ser utilizada.
- Reuso de efluentes tratados – é o tipo de reuso mais amplamente discutido nos dias atuais e consiste na utilização de efluentes que foram submetidos a um processo de tratamento.

De acordo com SAUTCHÚK *et. al.* (2005), dentro da filosofia de minimização da demanda de água e da geração de efluentes, é importante que seja priorizado o reuso em cascata, pois ao mesmo tempo em que o consumo de água é minimizado, o volume de efluente a ser tratado é reduzido. Cabe observar que, à medida que a demanda de água e a geração de efluentes são reduzidas, ocorre uma elevação na concentração de contaminantes no efluente remanescente, uma vez que a carga de contaminantes não se altera. Isto implica no fato da opção pelo reuso de efluentes tratados só poder ser analisada após avaliação e implantação de todas as alternativas para a otimização do uso da água e minimização de efluentes por meio do reuso em cascata.

A elevação da concentração de contaminantes específicos é uma condição que limita o potencial de reuso e caso ela não seja devidamente considerada, poderá comprometer o desenvolvimento das atividades nas quais a água de reuso será aplicada.

II.1.1 – Reuso em Cascata

Para que seja avaliado o potencial de reuso de água em cascata é necessário que se disponha dos dados referentes às características do efluente disponível e dos requisitos de qualidade de água no processo no qual se pretende fazer o reuso. Durante o estágio de avaliação, deve ser dada ênfase aos processos e atividades que apresentam elevada geração de efluentes, o que pode, em determinadas situações, indicar efluentes com baixas concentrações de contaminantes, além do fato de resultar em um sistema mais simples e econômico devido à economia de escala que se pode obter.

Tão importante quanto à identificação do efluente com potencial para reuso é a identificação da atividade na qual o reuso em cascata será aplicado, devendo haver uma relação direta entre a quantidade e qualidade do efluente disponível, com a demanda e padrões de qualidade exigidos para a aplicação identificada.

Neste contexto, BARBOSA *et al.* (2005) relatam que algumas instalações industriais podem ter uma oportunidade de reutilizar a água residual de outros processos como água de reposição ou “*make-up*” na torre de resfriamento. Um exemplo delas seriam as refinarias, que consomem grandes quantidades de água em todas as operações unitárias, desde a destilação primária até os tratamentos finais. A demanda total de água de uma refinaria e os seus efluentes líquidos gerados estão descritos na Tabela II.1:

Tabela II.1 – Demanda total de água e efluentes líquidos gerados em uma refinaria
(Fonte: adaptado de BARBOSA *et al.*, 2005)

Demanda total de água	250 a 350 litros por barril processado (ou cerca de 2 litros de água por litro de óleo processado)
Geração de efluentes líquidos	0,40 a 1,60 m ³ efluente / m ³ óleo refinado na planta

Conforme mencionado anteriormente, para possibilitar o reuso da água dentro da planta industrial tal como o de uma refinaria é preciso que se identifique onde há a

possibilidade do reuso, o que requer uma caracterização da qualidade da água que sai do processo industrial e dos critérios de qualidade necessários para estes processos dentro da refinaria.

A otimização do reuso da água em uma refinaria é, assim, um ponto crítico. A água tratada pode ser reciclada e reutilizada nas unidades de dessalgação e em outras da refinaria. Ademais, parte do óleo emulsificado junto com a água, que é recuperado no tratamento, pode ser reprocessado na refinaria, como insumo, ou para formação de cortes de produtos pesados (BARBOSA et al., 2005).

II.1.2 – Reuso de Efluentes Tratados

Segundo SAUTCHÚK *et. al.* (2005), para a prática de reuso de efluentes é necessária uma avaliação das características do efluente disponível e dos requisitos de qualidade exigidos para a aplicação que se pretende, podendo, então, o efluente ser encaminhado, nas condições em que se encontra, da estação de tratamento até o ponto em que será utilizado. A identificação das possíveis aplicações para o efluente pode ser feita por meio da comparação entre parâmetros genéricos de qualidade exigidos pela aplicação na qual se pretende fazer o reuso, assim como os parâmetros do próprio efluente.

MANCUSO (2001) relata que a água considerada como rejeito no sistema terciário do tratamento de efluentes pode ser utilizada como água de make-up em sistemas de resfriamento industriais. Para isto, a seleção do sistema de tratamento a ser adotado é um passo importante para o êxito da implantação de um projeto de reuso. O autor define o sistema de tratamento como uma sequência de operações e processos unitários definidos em função das características do líquido a ser tratado, dos objetivos pretendidos com o tratamento e da capacidade de remoção de cada processo ou operação unitária. Assim, desenvolveram-se sequências de processos capazes de produzir efluentes de qualidades variadas, destinadas a diversos usos potenciais. Cada sequência e ordem dos processos baseiam-se em experiência operacional de instalações e respectivas relações entre os processos.

De um modo geral, processos e operações unitárias são acrescentados sucessivamente constituindo sistemas de tratamento nos quais há a obtenção de níveis de tratamento cada vez mais acurados, portanto, gerando melhor qualidade do efluente.

A definição dos níveis foi elaborada a partir de um patamar mínimo de qualidade do efluente, (nível 1), evoluindo para outros subsequentes, à medida em que novos acréscimos de processos unitários vão sendo adicionados. O nível mais baixo como condição prévia para o reuso, inclui o tratamento preliminar dos esgotos (gradeamento, desarenação e decantação primária), culminando com o nível 13 definido por MANCUSO (2001), como sendo aquele de mais alta qualidade para os tipos de reuso mais empregados. Os 13 níveis de tratamento aparecem correlacionados com os vários usos de água obtida a partir de esgotos domésticos e que foram submetidos aos diversos sistemas de tratamento.

A aplicação dessa metodologia determinou a escolha do nível 6 como sendo o sistema de tratamento mais adequado ao reuso de água a ser utilizada em torres de resfriamento de sistemas semi abertos, com recirculação de água. A Figura II.1 a seguir mostra o fluxograma correspondente ao sistema de tratamento que deve ser projetado para a produção de água de qualidade de nível 6, partindo-se de esgoto doméstico:

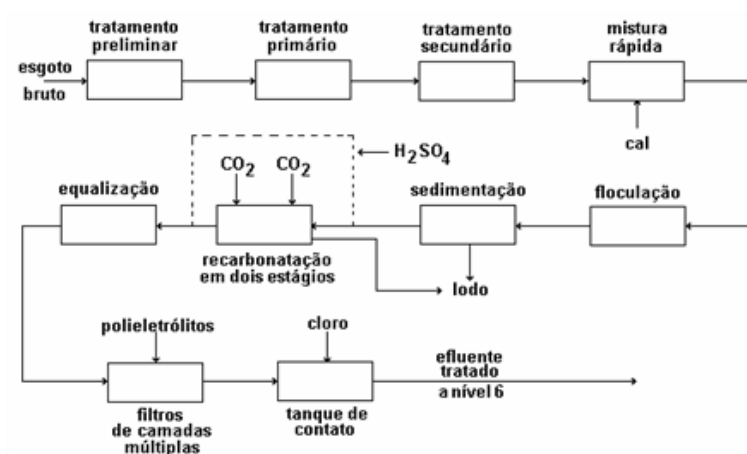


Figura II.1: Tratamento de efluente utilizado para reciclar a água para fins de resfriamento (Fonte: adaptado de MANCUSO, 2001)

No entanto, além do tratamento acima referido, chamado de tratamento externo, há necessidade de um tratamento interno que consiste na proteção da superfície metálica do sistema de resfriamento através do controle de pH, de biocidas, de dispersantes e de

inibidores de corrosão. Mais adiante, serão descritos alguns tratamentos utilizados em sistemas de resfriamento industrial.

II.1.2.1 – Reuso de efluentes após tratamento adicional

Em alguns casos poderá ser necessário desenvolver um programa de reuso de efluentes que considere a utilização de sistemas complementares de tratamento, cujo principal objetivo é possibilitar a redução da concentração de um contaminante específico. Nesta situação, em função da eficiência de remoção do contaminante de interesse, o potencial de reuso pode ser ampliado uma vez que é possível obter um efluente final que atenda aos requisitos de qualidade de outras atividades.

PIZZATO *et. al.* (2011) relatam o caso prático do reuso da água proveniente da Estação de Tratamento de Efluente (ETE) no sistema de climatização industrial do Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro (AIRJ/Galeão). Neste sistema, o efluente gerado pela ETE é direcionado para os filtros de areia e de carvão ativado (pré-tratamento) antes de ser conduzido para o sistema de separação por membranas denominado osmose reversa. O tratamento adicional de osmose reversa é utilizado para reduzir as elevadas concentrações de sais que permaneceram no efluente após deixar a ETE, adequando o efluente final para fins de resfriamento industrial, conforme descrito na Tabela II.2:

Tabela II.2: Eficiência do sistema de reuso de água por osmose reversa.

(Fonte: adaptado de PIZZATO *et. al.*, 2011)

Parâmetro	Tratamento de esgoto (sem cloração)			Reuso			Parâmetro para o reuso (NBR 13.969/97 - ABNT)
	Esgoto bruto	Esgoto tratado	Eficiência (%)	Afluente	Efluente	Eficiência (%)	
DBO (mg/L)	140	6	95,7	6	1	83,3	-
DQO (mg/L)	288	82	71,5	82	20	75,6	-
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	28	20	28,6	20	0,5	97,5	-
Cloreto (mg/L)	499	370	25,8	370	4	99,0	até 5,0
Dureza total (mg/L de CaCO ₃)	160	150	6,25	150	< 1	99,0	0,5 - 1,5
Sólidos totais dissolvidos (mg/L)	1450	1255	13,5	1255	72	95,0	até 200
pH	6,9			6,8			6,0 - 8,0

Pela Tabela II.2, é possível verificar que o processo de tratamento utilizado consegue promover a redução dos contaminantes de interesse, obtendo-se um efluente tratado com características equivalentes à água de resfriamento que alimenta a unidade de climatização do Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro (AIRJ/Galeão). Isto possibilita o reuso de todo o efluente tratado, sendo necessário repor no sistema as perdas de água que ocorrem no processo e a quantidade que é descartada juntamente com o efluente da unidade de tratamento.

Isto implica dizer que, necessariamente, a avaliação do potencial de reuso de efluentes deve ser posterior a qualquer alternativa de racionalização do uso da água e de reuso de efluentes em cascata, já que estas irão afetar, de forma significativa, tanto a quantidade como a qualidade do efluente.

II.1.3 – Mistura da água potável de abastecimento com a água proveniente de fontes alternativas

A substituição total da fonte de abastecimento de água potável por efluentes pode não ser viável, pois o efluente gerado em um processo qualquer pode apresentar características bastante próximas dos requisitos de qualidade da água exigidos para uma determinada aplicação, mas que ainda não são suficientes para possibilitar o reuso, ou então, a quantidade de efluente não é suficiente para atender à demanda exigida. Para estas condições, pode-se promover a mistura da água potável de abastecimento com a água proveniente da ETE ou de outras fontes alternativas, de maneira a adequar as características do efluente aos requisitos do processo. Além da fonte de reuso da ETE, as seguintes fontes alternativas de água têm sido implantadas pelas indústrias no decorrer dos anos:

- Exploração de água subterrânea;
- Captação de água de chuva;

No entanto, o Decreto Estadual (RJ) nº 40.156, de 17 de outubro de 2006 implica que a água subterrânea não pode ser utilizada para consumo e higiene humana, somente para fins industriais. Quanto à água de chuva, RIBEIRO *et. al.* (2011) afirmam que ainda não existe no Brasil legislação específica para o aproveitamento da água da chuva

que estabeleça os padrões de qualidade a que essa água deve atender em função dos usos a que se destina.

Segundo PIZZATO *et. al.* (2011), a mistura da água potável com as fontes alternativas de água nos sistemas industriais, tais como torres de resfriamento e reservatórios de combate a incêndio, além do uso em irrigação e em sanitários nas instalações do Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro (AIRJ/Galeão) representou 42% do volume total de água consumida no AIRJ em dezembro de 2009, mostrando que os benefícios desta prática estão relacionados com a redução da demanda de água proveniente do sistema de abastecimento e com a redução da geração de efluentes.

II.2 – ÁGUA DE RESFRIAMENTO

De acordo com SELBY (2002), a água é utilizada em sistemas de resfriamento por muitas razões. Ela atua numa ampla faixa de temperatura, retendo e transferindo calor de forma eficiente, além de ser relativamente inerte. A utilização da água para resfriamento é feita em três tipos básicos de sistemas, sendo que a escolha entre um e outro depende de vários fatores tais como a quantidade da água disponível, o tipo de operação, o tamanho do equipamento e a limitação na qualidade do efluente industrial.

II.2.1 – Ação corrosiva da água

Como a água potável vem se tornando um recurso cada vez mais escasso e caro, as indústrias vêm adotando a utilização de águas menos nobres nos processos industriais. A reutilização de águas provenientes de outras unidades tem sido um método comumente adotado pelas indústrias, levando à necessidade de melhoria e adequação da sua qualidade às exigências do processo. A aplicação desta metodologia implica no aumento da corrosividade ou ação corrosiva da água, devido à presença de maiores concentrações de espécies corrosivas.

Os principais parâmetros que contribuem para o aumento da corrosividade da água são os gases dissolvidos, sais dissolvidos, matéria orgânica e sólidos em suspensão, presença de micro-organismos. Além disso, a corrosividade da água também pode ser influenciada pelas variáveis de processo, tais como pH, temperatura e

velocidade de fluxo. Os efeitos desses parâmetros na corrosão são assumidos independentes, embora isto não seja totalmente correto já que interações existem.

II.2.2 – Ciclo de concentração

De acordo com GOMES *et. al.* (2011), o sistema de resfriamento em circulação semiaberta é o mais utilizado no processo industrial. Nesse tipo de sistema, o consumo de água é elevado devido a perdas pelo processo de evaporação e respingos que ocorrem na torre de resfriamento. O aumento da concentração das espécies iônicas presentes na água provocada pela sua evaporação atinge o limite de solubilidade determinado, levando à formação de depósitos nas superfícies de troca térmica. A drenagem ou purga do líquido recirculante é a medida mais comum adotada para reduzir a formação de depósitos nas superfícies de troca térmica, pois faz com que a concentração das espécies iônicas presentes no meio não alcance o limite de saturação. Todavia, o tratamento posterior adequado da água drenada possibilita sua reutilização no sistema, diminuindo o consumo de água de reposição pelo sistema de resfriamento. Este processo de reutilização da água é denominado ciclo de concentração, uma vez que expressa o nº de vezes que a água de resfriamento se concentra, em relação à reposição, devido à evaporação na torre.

DANTAS (1988) afirma que nos sistemas de resfriamento industrial, o aumento da ação corrosiva ou corrosividade da água de resfriamento está associado ao aumento do ciclo de concentração do sistema. No cenário atual, sistemas de resfriamento industrial têm utilizado ciclos de concentração na faixa de 3,0 a 10,0. Como cada sistema possui suas particularidades, o ciclo de concentração geralmente é diferente em cada projeto. Assim, é necessário saber a qualidade da água de reposição, os parâmetros operacionais do sistema e o programa de tratamento de água adotado.

II.2.3 – Características da água para fins de resfriamento industrial

Com relação aos parâmetros de interesse nos sistemas de resfriamento, a qualidade da água reciclada deve ser comparada com a água potável obtida pelas indústrias. Especificamente, a dureza cálcica, a alcalinidade, o teor em sílica, os sais

dissolvidos e os níveis de sólidos suspensos são comparados para que haja a determinação dos ciclos de concentração necessários.

Contudo, MANCUSO (2001) afirma que a água reciclada possui alguns parâmetros físico-químicos adicionais que influenciam na sua utilização como água de reposição em sistemas de resfriamento. Esses parâmetros, normalmente ausentes em águas potáveis, devem ser monitorados e não podem ultrapassar o limite estabelecido (Tabela II.3) a fim de garantir a integridade e eficiência operacional dos equipamentos industriais.

Tabela II.3: Qualidade da água de reposição ou de “*make-up*” para uso em sistemas de resfriamento com recirculação de água (Fonte: adaptado de MANCUSO, 2001).

PARÂMETRO ^a	LIMITE RECOMENDADO ^b
Cloretos	500
Sólidos totais dissolvidos	500
Dureza	650
Alcalinidade	350
pH	6,9 - 9,0
DQO	75
Sólidos em suspensão totais	100
Turbidez	50
DBO	25
Material orgânico ^c	1,0
NH ₄ -N	1,0
Fosfato	4,0
SiO ₂	50
Alumínio	0,1
Ferro	0,5
Manganês	0,5
Cálcio	50
Magnésio	0,5
Bicarbonato	24
Sulfato	200

a – Todos os valores em mg/l, exceto pH;

b – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA)

c – Substâncias ativas ao azul de metileno

Entre os limites dos diferentes teores indicados na Tabela II.3, os valores de pH, cloreto e dureza total são aqueles que se relacionam mais diretamente com os processos de corrosão e depósitos, respectivamente. Estes processos dependem também dos materiais metálicos, sendo que o aço carbono é comumente tomado como material de referência quando se pretende estimar a corrosividade da água.

Todo sistema de resfriamento usa um programa de tratamento de água. O objetivo deste tratamento é manter limpa a superfície dos trocadores de calor, bem como minimizar o consumo de água e encontrar limites de descarte. Os parâmetros químicos críticos da água que requerem revisão e controle incluem pH, alcalinidade, condutividade, dureza, crescimento microbológico, biocidas e inibidores de corrosão. Dependendo da qualidade da água de “*make-up*”, os programas de tratamento devem incluir inibidores de corrosão e dispersantes, juntamente com biocidas. Adicionalmente, CHO *et al.* (2003) relatam que a aplicação de condicionadores físicos nos circuitos de resfriamento sugere uma redução na formação de incrustações e depósitos nos equipamentos dos circuitos de resfriamento. Portanto, os dois tipos de tratamento da água de resfriamento serão abordados mais adiante.

II.3 – CONTROLE DA CORROSÃO E FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS

Em sistemas de resfriamento industrial, a implantação de tecnologias de controle de corrosão e formação de depósitos é fundamental na preservação dos equipamentos, acessórios e tubulações. A redução da potabilidade da água de resfriamento devido às práticas de reuso torna a aplicação dessas tecnologias ainda mais importante pelo aumento da corrosividade da água. O uso de águas menos corrosivas favorece o aumento do ciclo de concentração de íons agressivos, ocasionando uma redução do volume de água de reposição no sistema. Então, a modificação na físico-química da água pode alterar não só a intensidade, mas também a morfologia dos processos de corrosão.

A proposta para adequar as práticas de reuso da água de resfriamento em sistemas industriais parte, então, da interseção entre os seguintes fatores:

- Controle das características básicas da água, de acordo com os requisitos definidos na Tabela II.3 citada anteriormente;
- Uso de inibidores de corrosão e tratamentos alternativos;
- Seleção dos materiais metálicos empregados nos equipamentos da planta, ainda em nível de projeto.

Um ponto de equilíbrio dentro desse trinômio permite definir de forma eficaz as condições operacionais adequadas.

II.3.1 – Seleção de materiais

Na engenharia de projeto de um sistema de resfriamento industrial, uma seleção de materiais deve ser feita de maneira criteriosa, pois alguns equipamentos presentes na planta industrial necessitam de ligas metálicas nobres além do aço carbono. Como o aço carbono tem maior disponibilidade no mercado e menor custo, sua utilização abrange quase a totalidade do sistema de resfriamento. No entanto, equipamentos como trocadores de calor, utilizam ligas metálicas de cobre e níquel nos feixes tubulares a fim de garantir maior eficiência de troca térmica. Geralmente essas ligas metálicas são empregadas em equipamentos que exigem maiores investimentos e são críticos para garantir os níveis de eficiência e confiabilidade requeridos. Segundo GOMES *et. al.* (2011), para uma tomada de decisão em fase de projeto é essencial dispor de conhecimento acumulado ou gerado para que se faça uma seleção otimizada dos materiais. Os critérios de projeto devem então levar em consideração a tendência de evolução das características das águas de resfriamento, considerando a tendência de ampliação das práticas de reuso.

Outro aspecto relevante está no aumento dos investimentos em engenharia de materiais e de processo devido às práticas de reuso da água de resfriamento. A adequação da planta industrial pela utilização de materiais mais resistentes ao processo corrosivo justifica tais investimentos. Alguns cuidados, entretanto, devem ser tomados na atualização do sistema de resfriamento. GOMES *et. al.* (2011) ainda citam que a utilização de aço inoxidável no lugar do aço carbono exija uma revisão das condições de troca térmica, uma vez que os aços inoxidáveis apresentam eficiência de troca térmica menor para uma mesma espessura, embora tragam como vantagem uma maior

resistência à corrosão. Em águas com elevada concentração de cloreto, a integridade do equipamento pode ser comprometida pela utilização do aço inoxidável nos feixes dos trocadores de calor, já que o material é suscetível ao processo de corrosão por pite ou puntiforme.

Deve-se, então, executar um programa experimental que vise avaliar a resistência à corrosão de diferentes classes de ligas metálicas em diferentes condições de água tornando-as potencialmente mais agressivas pela adoção de práticas de reuso e aumento de fator de concentração (MANCUSO, 2001).

II.3.2 – Monitoração do processo corrosivo

As avaliações de eficiência das técnicas de controle de corrosão é uma etapa importante para a determinação do desempenho das metodologias de tratamento de água. Árvores de corrosão são tubulações anexas, do tipo “*by-pass*”, que devem ser instaladas de forma intrusiva na saída das torres de refrigeração e que também podem ser utilizadas em laboratório. Elas permitem avaliar as taxas de corrosão do sistema de refrigeração através da introdução de cupons metálicos para a análise gravimétrica. Além disso, é possível avaliar a morfologia da corrosão e observar as formações de biofilmes e depósitos. Esta avaliação permite um diagnóstico de desempenho das técnicas selecionadas. Análises físico-químicas da água, tais como pH, sólidos totais, teores ferro e presença de bactérias também são importantes, devendo ser realizadas de forma sistemática dentro de um programa de controle.

Outro instrumento importante de avaliação de desempenho das técnicas de controle da corrosão em água de refrigeração são as técnicas eletroquímicas. Estas podem ser utilizadas em laboratório ou em campo. Em campo, servem como dispositivos de monitoração em tempo real do processo de corrosão, identificando alterações no sistema de refrigeração, permitindo que sejam tomadas ações corretivas com presteza para qualquer eventual descontrole do sistema. As sondas de polarização linear (LPR – Linear Polarisation Resistance) fazem leituras periódicas de parâmetros eletroquímicos que são armazenados em um banco de dados (Data logger) ou são transmitidos remotamente. As medidas obtidas com este sistema são confrontadas com aquelas obtidas em laboratório, tornando mais consistente o diagnóstico.

De acordo com GOMES *et. al.* (2011), pontos críticos para monitoração e acompanhamento periódico são a entrada e saída dos equipamentos de refrigeração, como unidades de resfriamento e trocadores de calor. As informações coletadas são de grande importância para a determinação do balanço de energia utilizada no processo de refrigeração, permitindo inferir, por exemplo, o grau de incrustação dos equipamentos que afeta diretamente a sua eficiência. A disponibilidade de dados consistentes acerca da evolução com o tempo dos indicadores relacionados, com o processo de incrustação e corrosão, permite buscar uma otimização da rotina de tratamento de água, avaliando-se o efeito da implementação da tecnologia de controle adotada.

As informações buscadas são importantes na área de engenharia de materiais para aperfeiçoamento de critérios de projeto de equipamentos e otimização de procedimentos de inspeção e manutenção de instalações similares. Em consequência, se obtém um ganho em termos de confiabilidade operacional, com redução da possibilidade de falhas de materiais que trazem sempre potencial contaminação do meio ambiente. Sob outro aspecto, estas informações permitem adotar, com maior segurança, práticas de reuso de água, com evidente benefício ambiental, não só pela redução dos volumes de água consumidos industrialmente, mas também por uma melhoria para as condições de tratamento para descarte da água, ao identificar formulações de inibidores de corrosão menos agressivos ou validar tratamentos físicos de controle da corrosão.

II.3.3 – Tratamento químico à base de inibidores de corrosão

De acordo com GENTIL (2003), geralmente dois ou mais inibidores são misturados com intuito de obter as vantagens de cada um, minimizando suas respectivas limitações. Assim sendo, os inibidores anódicos e catódicos são combinados para conferir melhor proteção aos materiais (sinergismo), podendo haver também combinações de inibidores catódicos com o intuito de fornecer mais polarização nas regiões catódicas e controlar eficientemente a corrosão e, em situações menos comuns, combinações de inibidores anódicos para promover uma passivação extra.

Os inibidores de corrosão classicamente utilizados são mostrados na Tabela II.4. Diferentes materiais metálicos devem ser protegidos por inibidores específicos. Cabe

ressaltar que compostos capazes de proteger o aço carbono, por exemplo, podem não ser eficientes para a proteção de ligas de cobre.

Tabela II.4: Inibidores de corrosão mais comuns (Fonte: adaptado de KURITA, 1999)

Tipo de inibidor de corrosão		Exemplo de inibidor de corrosão	Características do filme protetor
Filmes de passivação		Cromatos	Filme fino e aderente ao metal, excelente proteção contra corrosão.
		Nitritos	
		Molibdatos	
Filmes de precipitação	Compostos que formam sais insolúveis com íons Ca^{2+} na água	Polifosfatos	Filme poroso e pouco aderente ao metal, proteção razoável contra corrosão.
		Ortofosfatos	
		Fosfonatos	
		Zinco	
	Compostos que formam sais insolúveis em água com o íon metálico protegido	Mercaptobenzotriazol	Película fina no metal, boa proteção contra corrosão.
		Benzotriazol	
		Toliltriazol	
Compostos de adsorção		Aminas	Formação de uma boa camada de adsorção na superfície limpa com ácido ou solução aquosa.
		Surfactantes	

O exemplo mais comum é a utilização de misturas sinérgicas de inibidores anódicos e catódicos, contendo íons molibdato (MoO_4^{2-}), íons zinco (Zn^{2+}), fosfonatos e dispersantes. GENTIL (2003) relata que tais misturas oferecem boa proteção à superfície metálica contra corrosão nos circuitos de resfriamento. Segundo MOSAYEBI *et al.* (2002), uma combinação de inibidores (3,8 ppm de MoO_4^{2-} , 12,1 ppm de HEDP e 3,0 ppm de Zn^{2+}) foi preparada para controlar a corrosão do aço-carbono num meio com 1200 ppm de íons cloreto (Cl^-) e 400 ppm de íons cálcio (Ca^{2+}) à temperatura de 42 °C. Os resultados indicaram que a formulação de inibidores proposta mostrou uma redução da corrosão do aço-carbono, mas não foi capaz de controlá-la devido à reduzida quantidade de inibidores utilizada no experimento. SOUZA (2007) observou que a proporção de inibidores de 6:4:1:1 (MoO_4^{2-} / HEDP / PO_4^{3-} / Zn^{2+}) utilizada num meio com elevado ciclo de concentração (450 ppm Ca^{2+} e 1050 ppm Cl^-) nas temperaturas de 40 °C e 60 °C apresentou uma boa eficiência de inibição diante do ciclo de concentração utilizado (fator 10), mantendo a taxa de corrosão em níveis moderados (0,12 mm/ano).

Algumas tecnologias para controle de corrosão são também preconizadas tendo como base programas de tratamento com inibidores de corrosão de menor impacto ambiental, em função das exigências ambientais impostas para inibidores de corrosão convencionais. Nesse contexto, a maior parte dos estudos encontrados na literatura com inibidores naturais refere-se à corrosão do aço-carbono em meio ácido. Podemos mencionar os seguintes estudos: extratos aquosos de cascas de frutas (ROCHA *et al.*, 2010) folhas de jasmim-de-inverno (LI *et al.*, 2010) e folhas de gandarusa (SATAPATHY *et al.*, 2009).

Existem ainda poucos trabalhos utilizando inibidores naturais de corrosão em meios neutros. Podem ser destacados o estudo com extratos aquosos de folhas de margosa, dos frutos de melão-de-são-caetano e das cascas de romã, que foram testados como inibidores da corrosão do aço-carbono em solução aquosa de NaCl a 3%. QURASHI *et al.* (1999) relataram que esses extratos apresentaram uma excelente eficiência comparável as do 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico (HEDP), o inibidor mais empregado em água de refrigeração. O extrato de folhas de margosa apresentou uma eficiência máxima de 86% e o HEDP de 93%. QURASHI *et al.* (1999) mostrou ainda que a utilização de extratos naturais de margosa, lassora, melão-de-são-caetano, eucalipto, jasmim, romã e hibiscus apresentaram baixa toxicidade, sendo seguros para a vida aquática, além de serem bons inibidores de corrosão.

Com o desenvolvimento e a adoção das misturas sinérgicas de inibidores nos circuitos de resfriamento, grande parte das indústrias elevou os ciclos de concentração (maior do que 7,0) com intuito de reduzir o volume de água utilizada no processo de resfriamento. As principais vantagens deste método são:

- Redução da concentração de inibidores, dispersantes e biocidas, devido ao sinergismo existente entre eles;
- Redução de produtos químicos nos efluentes do processo;
- Redução do custo operacional, tanto no tratamento químico quanto no tratamento de efluentes;
- Obtenção de um tratamento eficaz;

No entanto, a água de descarte leva a um requisito de tratamento posterior para permitir o seu reuso no sistema de resfriamento como água de make-up ou em outra unidade industrial. Caso o tratamento à base de inibidores de corrosão seja ineficiente, estes tratamentos tornam-se onerosos para as indústrias, devido à grande demanda de água exigida no processo de resfriamento industrial e ao grande desperdício de energia provocada pela rede de trocadores de calor. Mas se o tratamento químico da água de resfriamento for conduzido de maneira eficaz, haverá uma economia de água e de energia, um aumento da vida útil dos componentes do sistema de resfriamento e, conseqüentemente, uma redução nos custos operacionais.

II.3.4 – Tratamento alternativo da água pela aplicação de condicionadores físicos

Os sistemas de tratamento físico se apóiam na idéia de um possível condicionamento da água de resfriamento que evite incrustações nas tubulações e a formação de biofouling, segundo avaliações em laboratório conduzidas por LAUREYS (1955), que apontaram para uma potencial viabilidade de tais métodos. Tais sistemas apresentam interesse tecnológico, uma vez que ampliam as possibilidades de redução da demanda de tratamento posterior.

Alguns autores (BUSCH, 1997, AMBASHTA, 2010) relatam que a substituição parcial e até mesmo definitiva do tratamento químico da água pelo tratamento físico na prevenção do processo de formação de depósitos nas superfícies metálicas dos equipamentos industriais tem sido uma alternativa empregada com frequência nos últimos anos. As principais vantagens do tratamento físico da água estão na diminuição dos descartes ambientalmente indesejáveis, além do baixo custo em longo prazo. No entanto, em termos de redução do processo corrosivo, existem controvérsias de sua ação em relação ao mecanismo eletroquímico. Partindo deste princípio, vários equipamentos têm sido alvo de pesquisas para avaliar a condição real do tratamento físico no condicionamento da água. Dentre eles, os principais são:

- Sistema Magnético: aplica um campo magnético através de ímãs ao redor da tubulação, estimulando a formação e precipitação do CaCO_3 presente na solução salina, diminuindo a incrustação do sistema de resfriamento;

- Sistema Eletromagnético: induz um campo magnético e elétrico no fluxo de água de resfriamento, promovendo a nucleação de sais presentes na água, reduzindo o processo de incrustação na superfície metálica;
- Sistema Eletrostático: altera o potencial zeta da água de resfriamento, reduzindo as forças de interação das partículas, atuando como agente inibidor de incrustação e “biofouling”;
- Sistema Eletroquímico: subdividido em dois processos:
 - Eletrólise da água: aplicação de corrente por meio de um retificador externo que provoca o aumento do pH da água na superfície do eletrodo (extremidade catódica), favorecendo a precipitação do CaCO_3 e sua remoção pelo processo de filtração;
 - Pilha eletroquímica galvânica: favorece a precipitação homogênea do CaCO_3 no fluxo da água pelo aumento de pH na extremidade catódica através do processo eletroquímico de pilha galvânica, e pelo escoamento turbulento provocado pelo condicionador;

Para fins de esclarecimento, a descrição e o princípio de funcionamento de cada condicionador físico mencionado anteriormente serão abordados a seguir:

II.3.4.1 – Sistema Magnético:

Segundo AMBASHTA e SILLANPÄÄ (2010), o magnetismo é uma propriedade física que consegue atuar de maneira independente no processo de purificação da água, influenciando as propriedades físicas dos contaminantes presentes na água. Além disso, quando combinado com outros processos de purificação, tais como osmose reversa, permite um aumento de eficiência do processo de purificação da água.

STEFANINI (1996) relata que os primeiros “condicionadores” físicos de água apareceram após a descoberta de que a água fluindo em leito de rochas magnéticas não apresentava incrustações. Foi previamente assumido que simplesmente o campo magnético é que era responsável pela prevenção de incrustações.

HAYT e BUCK (2001) afirmam que o campo magnético é resultado do movimento de cargas elétricas, ou seja, é resultado de corrente elétrica. A Figura II.2 a seguir mostra as linhas magnéticas geradas por um ímã:

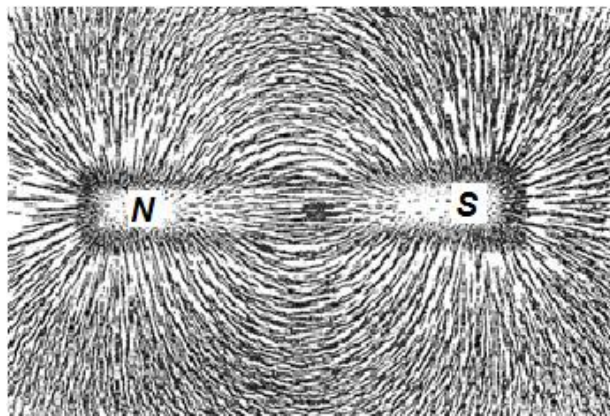


Figura II.2: Linhas magnéticas geradas pelo ímã
(Fonte: adaptado de HAYT e BUCK, 2001).

No entanto, é importante saber que campos magnéticos são diferentes de campos elétricos, embora um gere o outro. O primeiro se origina do movimento de cargas elétricas, enquanto que o campo elétrico surge apenas com uma carga, não importando seu momento. O campo magnético é perpendicular ao campo elétrico.

O campo magnético gerado pelo ímã faz com que o movimento dos elétrons se altere, como se uma corrente elétrica estivesse passando pelo material, e assim gerando outro campo magnético. Esse campo se alinha em direção oposta ao do ímã, e isso causa a repulsão. Segundo OSHITANI *et al.* (1999), a ação do campo magnético provoca uma atração entre os íons e as moléculas de água. Como as moléculas de água são diamagnéticas, esse campo magnético gerado na água sofrerá uma repulsão do campo magnético gerado no material, fazendo com que as espécies iônicas presentes na água sejam repelidas.

Por sua vez, os materiais paramagnéticos são ligeiramente atraídos pelos ímãs. Eles possuem elétrons desemparelhados que se movem na direção do campo magnético, diminuindo a energia. Sem a influência do campo, o material mantém os spins de seus elétrons orientados aleatoriamente. Já as moléculas ferromagnéticas mantêm os spins de seus elétrons alinhados da mesma maneira, mesmo que sejam retiradas da influência do

campo magnético. Esse alinhamento produz outro campo e por isso materiais ferromagnéticos são usados para produzir magnetos permanentes.

Quando usado em tubulações poliméricas, os ímãs não têm efeito porque o campo elétrico não pode ser formado sem o meio metálico para a corrente fluir (STEFANINI, 1996). Além disso, os ímãs fornecem elétrons somente em uma direção e quando a água flui. Com os eletroímãs, isto acontece em qualquer direção nas proximidades do condicionador. Logo, o efeito condicionante da água é apenas localizado para estes sistemas. Quaisquer aglomerações que sejam formadas devido ao campo elétrico próximo aos ímãs serão carregadas pelo fluxo da água.

II.3.4.2 – Sistema Eletromagnético

O condicionador eletromagnético, por sua vez, é um equipamento que gera campos elétricos e magnéticos no fluxo de água. Para produzir um fluxo razoável de elétrons em um condutor, é necessário fornecer uma fonte de alta frequência capaz de gerar uma onda estacionária de tensão em todo o comprimento do sistema de tubulação (STEFANINI, 1996).

Para alcançar este fluxo de elétrons no sistema, a tensão tem que ser gerada na água através da tubulação. Isto é alcançado utilizando-se um transformador de alta frequência. Na Figura II.3, é mostrado como o equipamento atua em termos de polarização dos íons no fluxo circulante do sistema:

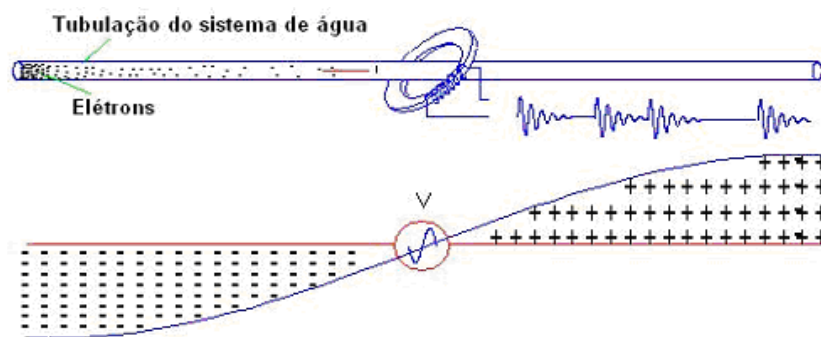


Figura II.3: Representação esquemática da polarização quando o sistema permanece funcionando (Fonte: adaptado de STEFANINI, 1996).

Este transformador é formado por um anel de ferrite instalado ao redor da tubulação. A bobina primária é instalada ao redor do anel de ferrite. Qualquer um dos condutores (a água ou a tubulação, caso esta seja confeccionada de material condutor) irá formar a bobina secundária paralela do transformador. O sinal que alimenta a bobina primária é uma onda de alta frequência que oscila em períodos aleatórios. Esta onda é formada para permitir a nucleação de sais que podem estar presentes na água.

A corrente é gerada através das ondas estacionárias. Esta aceleração é que forma o campo magnético. A componente elétrica é responsável pela formação da nucleação dos sólidos em suspensão e dos sais, que caso não fossem tratados desta maneira, poderiam causar depósitos e incrustações.

Na Figura II.4, apresentam-se os íons bipolares que estão completamente dissociados e distribuídos aleatoriamente na solução, sem a atuação do campo elétrico (a). Através da atuação do campo elétrico os íons são orientados (b):

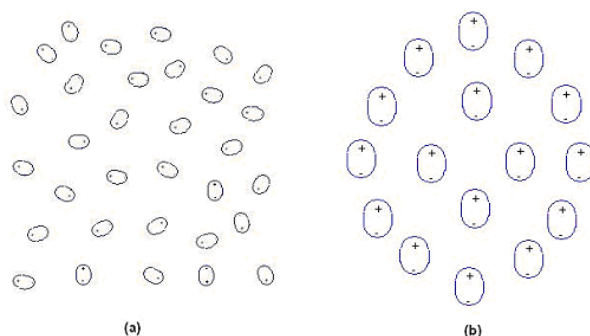


Figura II.4: Representação dos íons na solução sem efeito (a) e, com efeito (b), do campo elétrico (Fonte: adaptado de STEFANINI, 1996).

O campo elétrico gerado pelo equipamento através da solução fará aumentar a formação destes grupamentos maiores, orientando-os nas soluções saturadas e não saturadas. Assim, o processo atrai mais espécies carregadas e um núcleo estável se forma como é mostrado na Figura II.5:

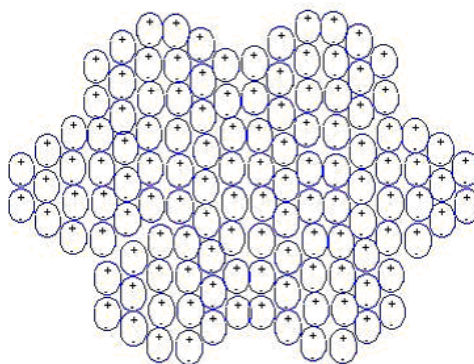


Figura II.5: Representação da nucleação do cristal pelo efeito do campo elétrico
(Fonte: adaptado de STEFANINI, 1996).

Portanto, o princípio de funcionamento da fonte eletromagnética permite observar que através do campo magnético é gerado um fluxo de corrente na tubulação de forma que os elétrons sejam conduzidos à interface metal-meio e depois afastados devido aos sinais de onda oscilantes, enquanto na solução as cargas positivas são conduzidas para o centro do fluxo de água, conforme ilustrado na Figura II.6. Isto resulta na redução de processos anódicos como a dissolução do metal.

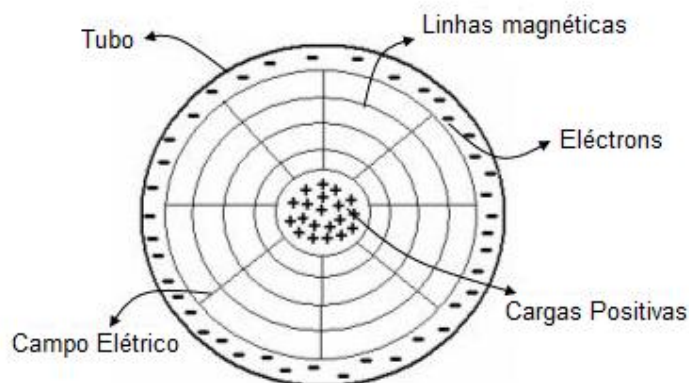


Figura II.6: Orientação das cargas exercida pela ação do campo eletromagnético
(Fonte: adaptado de STEFANINI, 1996).

II.3.4.3 – Sistema Eletrostático

O modelo da dupla camada é utilizado para visualizar o meio iônico na vizinhança de um colóide carregado e explica a ação das forças elétricas repulsivas (ZETA-METER, 1995). Primeiramente, observa-se o efeito do colóide nos íons positivos

(denominados contra-íons) em solução. O colóide negativo causa atração de alguns íons positivos, formando uma camada firmemente ligada ao redor da superfície do colóide. Esta camada de contra-íons é denominada de Camada de Stern. Íons positivos adicionais ainda são atraídos pelo colóide negativo, mas agora são repelidos pela camada de Stern bem como pelos outros íons positivos que também estão tentando se aproximar do colóide. Este equilíbrio dinâmico resulta na formação de uma camada difusa de contra-íons. Eles têm uma elevada concentração próxima à superfície que diminui gradualmente com a distância, até que ele alcance o equilíbrio com a concentração de contra-íon na solução. Similarmente, há uma pequena quantidade de íons negativos (co-íons) que são repelidos pelo colóide negativo. Sua concentração aumenta gradualmente com a distância, até que o equilíbrio seja novamente alcançado, como pode ser observado na Figura II.7:

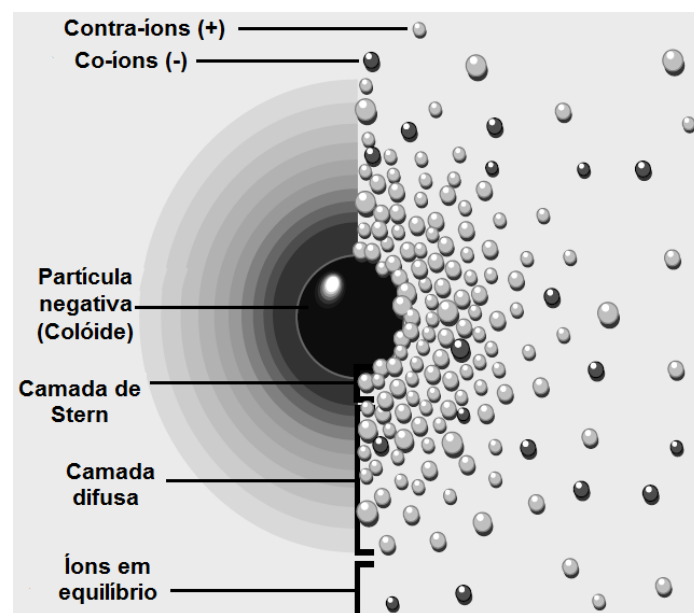


Figura II.7 – Dupla camada elétrica. O colóide (partícula maior) possui carga superficial negativa e é cercado por cargas positivas (contra-íons), formando uma camada compacta em sua superfície (Fonte: adaptado de ZETA-METER, 1995).

A camada difusa pode ser visualizada como uma atmosfera carregada ao redor do colóide. A densidade de carga numa distância da superfície é igual a uma diferença na concentração dos íons positivos e negativos no mesmo ponto. A densidade de carga é maior próxima ao colóide e gradualmente diminui até zero, quando ocorre o equilíbrio entre os íons positivos e negativos.

A ligação dos contra-íons na camada de Stern e a atmosfera carregada na camada difusa são denominadas como Dupla Camada. Esta teoria da dupla camada elétrica considera a interface semelhante a um capacitor, tendo-se na solução uma camada de íons de carga oposta aquela presente na superfície sólida.

Segundo BOCKRIS e REDDY (1970), a Teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) é uma explicação clássica da estabilidade dos colóides em suspensão. Ela mostra o balanço entre duas forças opostas – repulsão eletrostática e atração de van der Waals – para explicar porque alguns sistemas coloidais aglomeram enquanto outros não. A interação entre essas duas forças é denominada Energia de interação total (U_T), representada na Equação II.1:

$$U_T = \psi_0 \cdot e^{-Kr} + (-Ar^{-6} + Br^{-12}) \quad (\text{II.1})$$

Onde:

- U_T = energia de interação total;
- Ψ_0 = potencial de superfície do sólido;
- K = inverso do raio da atmosfera iônica;
- r = distância radial entre as esferas coloidais;
- A, B = composição química do meio;

A força de repulsão eletrostática torna-se significativa quando os colóides se aproximam um do outro e quando a dupla camada começa a interagir. Necessita-se de energia para superar esta repulsão. Esta energia de repulsão depende do raio (r) e varia com a distância da dupla camada elétrica. Esta dependência da distância é dada pelo primeiro termo ($\Psi_0 \cdot e^{-Kr}$) da Equação II.1.

As duplas camadas não interagem apenas entre si. Os colóides também interagem entre si por intermédio da força de atração de van der Waals, que é resultado das forças individuais entre moléculas de cada colóide. O efeito é adicional, isto é, uma molécula do primeiro colóide tem uma atração de van der Waals por cada molécula no segundo colóide e a força total é a soma de todas essas forças. Essas interações são representadas juntas pelo segundo termo ($-A \cdot r^{-6} + B \cdot r^{-12}$).

A representação gráfica desses dois termos da Equação II.1 fornece informações sobre a existência de uma estabilidade coloidal ou de um processo de coagulação. Para BOCKRIS e REDDY (1970), a curva de repulsão eletrostática é representada por uma curva exponencial, onde a energia de interação entre as camadas dos colóides varia inversamente com a distância. Isto significa que partículas coloidais nessas condições não conseguem se unir, mantendo a energia de interação total positiva e garantindo a estabilidade coloidal do sistema, conforme pode ser visto na Figura II.8:

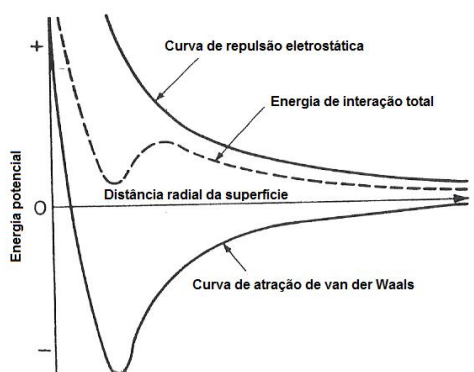


Figura II.8 – Energia de interação entre duas partículas coloidais em função da distância radial, quando as condições favorecem a estabilidade coloidal (Fonte: adaptado de BOCKRIS e REDDY, 1970).

No entanto, a estrutura da dupla camada elétrica depende da composição do eletrólito na solução. Ou seja, a adição de eletrólito numa solução provoca uma redução na espessura da dupla camada elétrica, fazendo com que haja um decaimento no potencial zeta. Assim, a energia de interação torna-se negativa e as partículas coloidais perdem sua estabilidade, iniciando o processo de coagulação, conforme pode ser visto na Figura II.9:

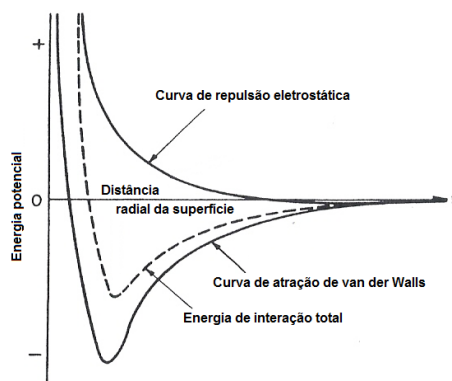


Figura II.9 – Energia de interação entre duas partículas coloidais em função da distância radial, quando as condições favorecem a coagulação (Fonte: adaptado de BOCKRIS e REDDY, 1970)

BENEFIELD *et al.* (1982) também afirmam que modificações nas características do meio podem aumentar ou diminuir a energia de repulsão eletrostática. Vários métodos podem ser utilizados para realizar isto, tais como uma mudança no meio iônico, no pH ou adição de materiais na superfície ativa para afetar diretamente a carga do colóide. Neste caso, a medida do potencial zeta pode indicar o impacto da alteração na estabilidade total.

Os principais parâmetros que podem alterar a estabilidade coloidal são o tipo e a concentração do eletrólito. Os eletrólitos inorgânicos podem ter um impacto importante na medida do potencial zeta. O efeito depende da valência relativa dos íons e da sua concentração. Neste exemplo, o potencial zeta de uma suspensão coloidal de sílica diluída foi modificado pela adição de diferentes eletrólitos. Segundo SHAMLOU (1993), o cloreto de alumínio (AlCl_3) é um eletrólito trivalente (3:1) e desloca o potencial zeta para o valor zero, conhecido como ponto isoelétrico. Isto contrasta com o efeito do sulfato de potássio (K_2SO_4), um eletrólito monovalente (1:2). Com a adição deste sal, o potencial zeta aumenta até uma concentração de 50 mg/L, conforme ilustrado na Figura II.10. Acima de 500 mg/L, o potencial zeta começa a diminuir porque os íons são comprimidos na dupla camada, fazendo com que a força de atração supere a barreira de energia repulsiva exercida pelo colóide.

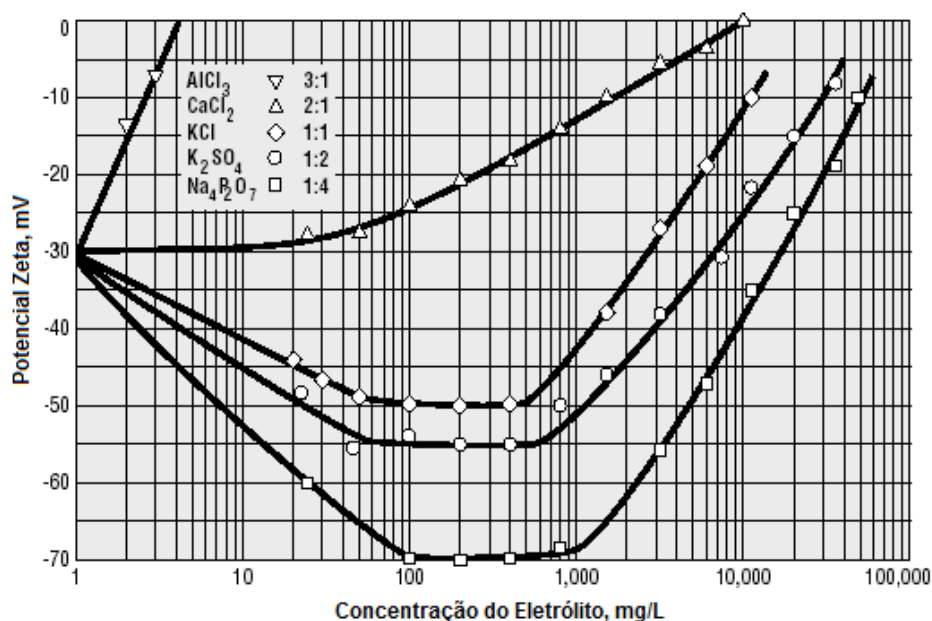


Figura II.10 – Efeito da concentração e do tipo de eletrólito numa suspensão coloidal de sílica diluída (Fonte: adaptado de SHAMLOU, 1993)

PITTS (1995) relatou que o elevado teor de sais ou eletrólitos na água poderia ser compensado pelo aumento da tensão. Isto induziria uma alteração na densidade de carga da partícula coloidal. Ou seja, numa tensão elevada, a intensidade do campo eletrostático na água influenciaria a carga das partículas. O resultado estaria num aumento acentuado na carga superficial das partículas coloidais e de toda superfície molhada, provocando uma elevação do potencial zeta. Isto aumentaria as forças repulsivas entre os colóides e manteria as partículas isoladas, impedindo sua aglomeração na solução. Por outro lado, a remoção das forças repulsivas permitiria que as partículas formassem flóculos grandes sendo sedimentados com facilidade, fazendo com que os colóides pudessem ser separados do líquido facilmente por filtração, conforme ilustrado na Figura II.11:

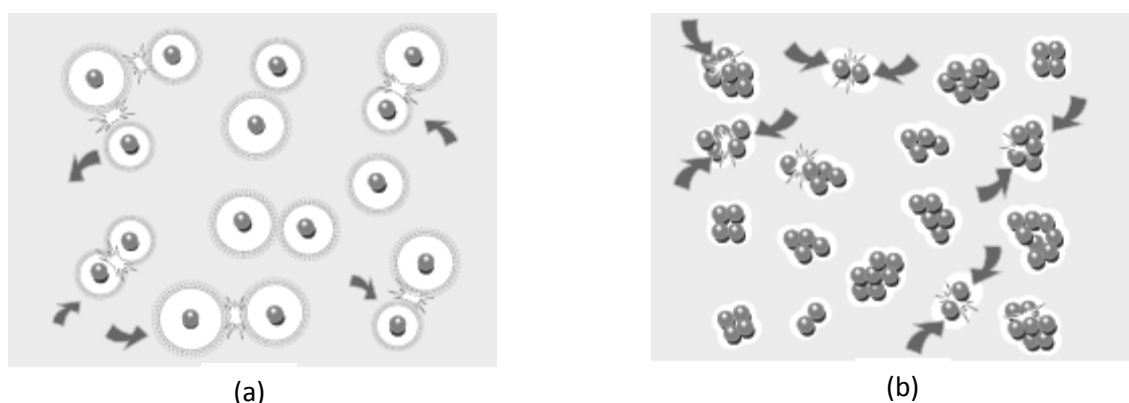


Figura II.11 – (a) Partículas carregadas se repelem uma com as outras; (b) partículas descarregadas se colidem e se aglomeram (PITTS, 1995).

FERRARI e FILHO (2005) afirmam que as partículas suspensas na água têm inúmeras cargas negativas (colóides). Na Figura II.12, as partículas da esquerda aproximam-se entre si e a superfície do tubo. À direita, a alteração do potencial zeta resulta na elevação do potencial das cargas e no desenvolvimento de uma camada limitante de íons positivos ao redor da partícula do colóide (conhecida como Camada de Stern), impedindo que as partículas se aglutinem entre si e próximas à superfície metálica.

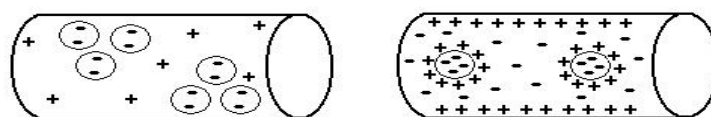


Figura II.12 – Aumento da densidade de carga após aplicação do potencial zeta (Fonte: adaptado de FERRARI e FILHO, 2005)

Portanto, o aumento da tensão permite restaurar o efeito exercido pelo potencial zeta – elevando seu valor – impedindo que as partículas se aglomerem nas superfícies de troca térmica e nas tubulações metálicas. Este fenômeno induz uma dispersão dos colóides, interferindo na formação de depósitos, incrustações e contaminação biológica (FERRARI e FILHO, 2005). A Figura II.13 mostra alguns pontos para aplicação do sistema eletrostático num circuito de resfriamento industrial:

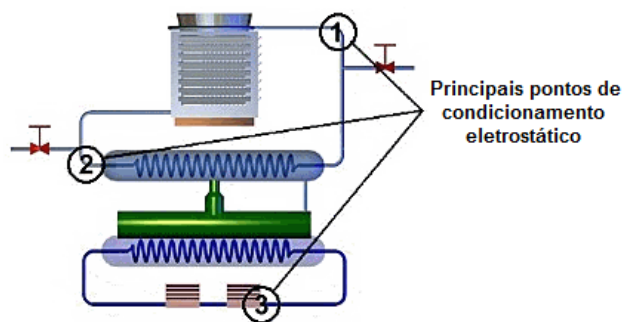


Figura II.13 – Principais pontos de instalação do sistema eletrostático
(Fonte: adaptado de FERRARI e FILHO, 2005)

FERRARI e FILHO (2005) ainda sugerem que a alteração do potencial zeta como tratamento alternativo nas torres de resfriamento tem demonstrado vantagens em relação ao tratamento convencional. Segundo CANCELLARA e FILHO (2005), o reuso da água seria uma das mudanças mais importantes. As outras vantagens seriam:

- Eliminação do tratamento químico da água;
- Redução do número de purgas e operação com elevados ciclos de concentração, sem incrustações;
- Redução da contaminação biológica;
- Proteção contra a corrosão nas superfícies metálicas.

Assim, em circuitos de resfriamento, a alteração do potencial zeta poderia promover um “condicionamento” da água de resfriamento através das reduções das forças de interação das partículas, atuando como agente inibidor de incrustação e “biofouling”.

II.3.4.4 – Sistema Eletroquímico

A utilização de sistemas eletroquímicos em circuitos de água de resfriamento tem sido, em alguns casos, uma alternativa adotada pelas indústrias no controle do processo de formação de depósitos nos equipamentos industriais. Para BECKER *et al.*(2009), apesar de ser uma tecnologia “antiga”, sua aplicação como ferramenta na remoção dos sais dissolvidos da água tem oferecido muitas vantagens, tais como a redução na dosagem de produtos químicos, redução dos descartes ambientalmente indesejáveis e um controle mais eficiente das variáveis de processo. A seguir, serão descritos alguns processos eletroquímicos utilizados em águas industriais.

II.3.4.4.1 – Eletrólise da água

O processo de eletrólise da água pode ser empregado em todos os tipos de águas industriais para gerar um controle da atividade físico-química da água. Como a eletrólise da água é um processo não espontâneo, os materiais metálicos utilizados como eletrodos não precisam ser necessariamente diferentes em sua natureza química, uma vez que a diferença de potencial é aplicada pela fonte de alimentação externa. Assim, a água a ser tratada deve preencher a célula ou equipamento eletroquímico com dois materiais metálicos conectados a fonte externa para que a eletrólise da água ocorra. As principais reações eletroquímicas que regem o processo de eletrólise da água estão descritas nas Equações II.2 e II.3:



(reação anódica: oxidação da água)



(reação catódica: redução da água)

Segundo HASSON *et al.* (2010), alguns equipamentos eletroquímicos utilizam uma membrana de troca iônica para separar os materiais metálicos conectados a uma fonte externa, dividindo a célula em dois compartimentos. Assim, através do processo de eletrólise da água, a formação do pH alcalino localizado na extremidade catódica

atende um volume maior, aumentando a eficiência do processo de precipitação do CaCO_3 . A Figura II.14 exemplifica o conceito deste processo eletroquímico:

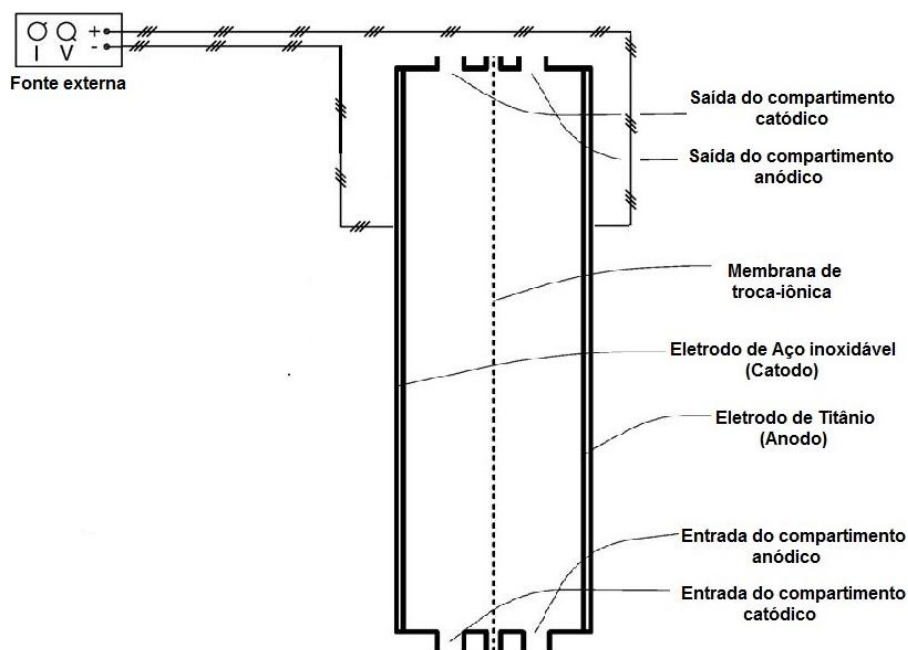


Figura II.14: Célula de eletrólise com membrana de troca iônica
(Fonte: adaptado de HASSON *et. al.*, 2010).

IGUNNU (2012) reporta que, a técnica descrita anteriormente por HASSON *et. al.* (2010), é conhecida como eletrodialise. Além disso, outra técnica, denominada de eletrodialise reversa (EDR) também dispõe de membranas entre os eletrodos. No entanto, as membranas são eletricamente carregadas e configuradas de maneira alternada entre os eletrodos anódico e catódico. Ao se aplicar um potencial elétrico no sistema, os íons em solução são atraídos: os cátions para a região catódica e os ânions para a região anódica. Assim, os cátions atravessam as membranas catiônicas, mas são bloqueados pelas aniônicas. E o inverso ocorre com os ânions. No sistema, a polaridade dos eletrodos é invertida com o tempo (daí o “reversa” contido no nome da tecnologia), mudando os fluxos dentro dos módulos e permitindo o controle mais eficiente na formação de depósitos. A Figura II.15 mostra a diferença entre as célula de eletrólise e a célula de eletrodialise reversa:

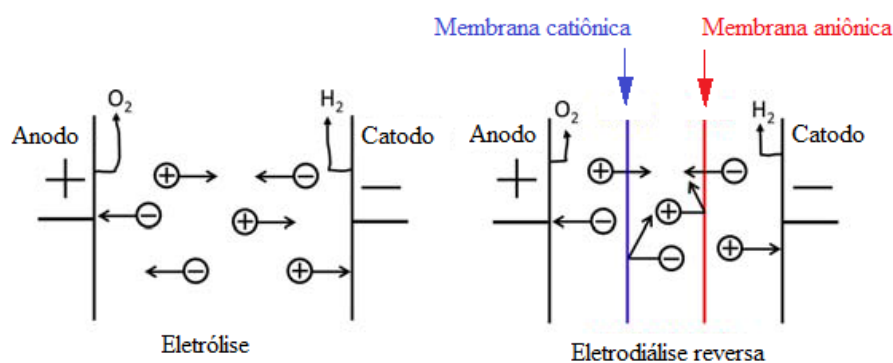


Figura II.15: Representação esquemática de uma célula de eletrólise e uma célula de eletrodialise reversa (Fonte: adaptado de IGUNNU, 2012).

IGUNNU (2012) afirma que, apesar de ser uma excelente ferramenta para o tratamento da água produzida, a utilização da eletrodialise reversa é mais eficiente em meios com baixa salinidade. A vida útil (entre 4 e 5 anos) e o alto custo de manutenção das membranas são as principais limitações da aplicação desta técnica no tratamento da água produzida.

Para BECKER *et al.*(2009), a influência do processo de eletrólise na precipitação do CaCO_3 tem relação com o movimento das espécies iônicas e com as reações de transferência de cargas que ocorrem entre a interface metal/solução. Contudo, há a adição de mais uma variável denominada de termo de migração, devido à presença de um campo elétrico entre os eletrodos metálicos. Assim, a migração das espécies iônicas é dependente do campo elétrico, da sua carga e mobilidade bem como da sua concentração iônica.

As reações de transferência de carga que ocorrem entre os eletrodos também são dependentes da mobilidade e concentração dos íons. As reações eletroquímicas de eletrólise causam oxidação de alguns sais dissolvidos diminuindo sua concentração no meio. Por outro lado, favorecem a formação de produtos iônicos na superfície do eletrodo devido ao processo de redução da água. Então, devido aos fenômenos de migração, difusão e convecção iônica, um gradiente de concentração das espécies iônicas associadas ao pH alcalino é formado próximo a superfície do eletrodo cuja extremidade é catódica, levando à precipitação do CaCO_3 .

BECKER *et al.*(2009) ainda relatam que, em sistemas de resfriamento, a implantação e aplicação do processo de eletrólise na água de resfriamento tem minimizado a formação de depósitos nos equipamentos (Figura II.16). De acordo com os autores (BECKER *et al.*, 2009), uma célula de eletrólise pode ser projetada para alcançar a formação de íons hidroxila (OH^-) na camada de Stern na ordem de 10000 ppm ou, aproximadamente, 0,25 moles por litro. Como os íons bicarbonato (HCO_3^-) e os íons hidroxila (OH^-) reagem rapidamente e de maneira quantitativa, o aumento na produção dos íons carbonatos (CO_3^{2-}) e, conseqüentemente, da sua concentração próxima à extremidade catódica induz a precipitação do CaCO_3 , reduzindo a concentração de íons cálcio (Ca^{2+}) presente no meio.

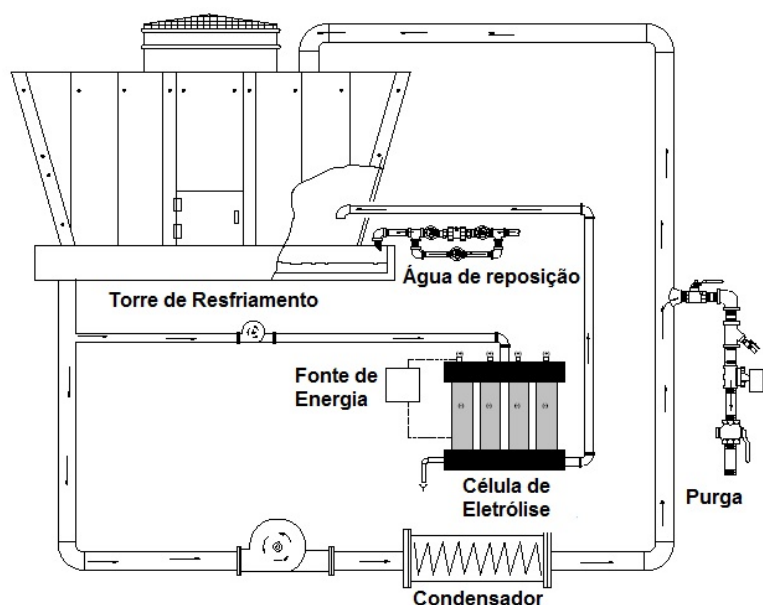


Figura II.16: Célula de eletrólise instalada num sistema de resfriamento industrial
(Fonte: adaptado de BECKER *et al.*, 2009).

A condição de saturação do carbonato de cálcio numa água de resfriamento é igual a 4,0 ppm de Ca^{2+} e 6,0 ppm de CO_3^{2-} a 15 °C (59 °F). No entanto, a concentração de saturação do sal diminui com o aumento da temperatura, formando uma camada aderente e compacta na superfície metálica aquecida. Este problema é comumente observado em superfícies de troca térmica presentes em sistemas de resfriamento industrial, tais como feixes tubulares de permutadores de calor. A seguir é demonstrado o efeito da temperatura na formação do CaCO_3 em termos do produto de solubilidade:

- Em 15 °C (59 °F):

$$[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 0,99 \times 10^{-8}$$

- Em 25 °C (77 °F):

$$[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 0,87 \times 10^{-8}$$

- Em 38 °C (100 °F):

$$[Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 0,55 \times 10^{-8}$$

Em um sistema de resfriamento industrial, a redução da concentração de saturação de íons cálcio (Ca^{2+}) e carbonato (CO_3^{2-}) com o aumento da temperatura bem como a redução da solubilidade desses sais dissolvidos na água de resfriamento é um indicativo de processo de precipitação nos equipamentos. No entanto, caso haja o aumento da concentração da espécie iônica de carbonato (CO_3^{2-}) devido ao processo de eletrólise da água, haverá uma diminuição de íons cálcio (Ca^{2+}) na solução na mesma temperatura de operação de acordo com o produto de solubilidade:

- Em 38 °C (100 °F) e eletrólise da água $\rightarrow [CO_3^{2-}] = 10000 \text{ ppm}$:

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}] &= 0,55 \times 10^{-8} / [CO_3^{2-}] \\ [Ca^{2+}] &= (0,55 \times 10^{-8}) / 0,25 = 2,2 \times 10^{-8} \text{ moles/litro} \\ [Ca^{2+}] &= \mathbf{0,0001 \text{ ppm}} \end{aligned}$$

A redução da concentração de íons cálcio (Ca^{2+}) na água de resfriamento na condição de supersaturação do íon carbonato (CO_3^{2-}) indica que o pH alcalino oriundo do equipamento de eletrólise da água pode mitigar o processo de precipitação do carbonato de cálcio nas superfícies de troca térmica, promovendo sua deposição nas extremidades catódicas do equipamento eletroquímico. No entanto, a remoção e limpeza periódica do carbonato de cálcio sedimentado nos eletrodos do compartimento catódico devem ser realizadas para manutenção da eficiência do processo, conforme ilustrado na Figura II.17.



Figura II.17: Célula de 203 mm de diâmetro com, aproximadamente, 50 mm de CaCO_3 depositado após 3 meses de operação (Fonte: adaptado de BECKER *et al.*, 2009).

Para BECKER *et al.*, 2009, a utilização da eletrólise da água para remoção de sais dissolvidos presentes na água de resfriamento tem sido uma nova ferramenta eficaz na redução da formação de depósitos, sem a necessidade de adição de produtos químicos e tratamento posterior da água de descarte.

II.3.4.4.2 – Pilha eletroquímica galvânica

A formação de uma pilha eletroquímica galvânica é feita pela combinação de pelo menos dois materiais metálicos de composição química diferente em contato com uma solução aquosa condutora. Neste caso, o processo eletroquímico é espontâneo, pois a diferença de potencial entre os dois materiais metálicos diferentes promove a migração de elétrons do metal com potencial mais ativo para o metal com potencial mais nobre. Se a solução condutora em questão for uma água de resfriamento com elevada concentração de sais dissolvidos, o aumento do pH irá favorecer a formação do íon carbonato (CO_3^{2-}) de acordo com as Equações II.4 e II.5:



(reação anódica: oxidação do ferro)



(reação catódica: redução da água)

No entanto, como a mobilidade iônica dos íons cálcio (Ca^{2+}) e íons carbonatos (CO_3^{2-}) ocorrem em direções opostas, a proximidade dos diferentes materiais metálicos é fundamental para o aumento da eficiência do tratamento.

Admite-se, porém, que o tamanho dos cristais de CaCO_3 formados seja função da distância dos eletrodos e que estes cristais, por sua vez, estão no solvente e não sobre a superfície metálica. Para que isto ocorra, um fluxo turbulento precisa ser induzido entre os eletrodos para que o aumento da difusão iônica no meio não permita a adesão de partículas nos eletrodos.

As pequenas partículas de CaCO_3 formadas neste processo sedimentam com maior dificuldade devido ao escoamento turbulento e, após um certo limite, o tamanho do cristal torna-se compatível com o tamanho das moléculas presente no solvente. Como os cristais de CaCO_3 estão carregados, outros íons presentes na solução, tais como íons sódio (Na^+) e íons cloreto (Cl^-), aderem-se na superfície do cristal até formar uma dupla camada iônica, dando início à formação de uma suspensão coloidal. Partindo do pressuposto que estes coloides formados no meio aquoso têm a mesma dimensão e composição química, a repulsão iônica apresentada por eles induz uma redução de sedimentos de CaCO_3 na superfície metálica, facilitando sua remoção da água pela adoção do processo físico de filtração. Portanto, a utilização de condicionadores de água que o utilizam o princípio de funcionamento de uma pilha eletroquímica galvânica também pode ser uma tecnologia limpa e eficiente no controle da formação de depósitos nos sistemas de águas industriais.

Portanto, no caso do equipamento que utiliza o princípio de pilha galvânica no tratamento de águas industriais, o projeto de seleção e configuração dos materiais deve induzir o aumento do pH e maior turbulência ao eletrólito para que o processo de condicionamento da água seja eficiente.

II.4 – EFEITO DOS CONDICIONADORES FÍSICOS

A seguir serão abordadas algumas considerações sugeridas por pesquisadores no que diz respeito ao condicionamento físico da água como alternativa ao controle da corrosão e depósitos em instalações industriais.

II.4.1 – Espécies iônicas

Alguns autores (ALIMI, 2007, KOBE, 2002, FATHI, 2006) relatam que a utilização do tratamento magnético na água pode reduzir a nucleação do CaCO_3 e acelerar o crescimento cristalino. Numerosos mecanismos têm sido propostos na literatura para explicar o efeito do campo magnético na precipitação do carbonato de cálcio em águas duras. BUSCH *et al.* (1986) têm destacado o efeito do processo magnetohidrodinâmico (MHD) para explicar a ação do campo magnético na incrustação de sais na água, onde o processo se baseia na Equação II.6:

$$E = V \times B \quad (\text{II.6})$$

Onde:

- E = campo elétrico induzido pelo ímã (V);
- V = vetor velocidade (m/s);
- B = vetor do campo magnético (Wb/m^2);

O campo magnético exerceria um realinhamento das partículas carregadas no líquido, contribuindo na associação dos íons ou partículas coloidais. A modificação do pH da solução através da aplicação do campo magnético seria responsável por esta alteração, formando regiões catódicas de elevada alcalinidade devido a redução do oxigênio dissolvido, o que poderia favorecer a precipitação e sedimentação do carbonato de sódio. Seu mecanismo leva em consideração os produtos de corrosão formados na superfície da tubulação.

O efeito do fenômeno MHD também poderia estar associado à dupla camada elétrica próxima a superfície carregada das partículas. Segundo BARRET (1998), a agregação das partículas coloidais de CaCO_3 sob a influência do campo magnético pode contribuir para o crescimento acelerado do cristal, melhorando a precipitação. Adicionalmente, estudos (ALIMI, 2007, COEY, 2000, GABRIELLI, 2001, KOBE, 2002, FATHI, 2006) reportam que o processo magnetohidrodinâmico (MHD) pode ser afetado pela ação de alguns parâmetros inerentes do sistema, tais como condutividade iônica da solução, velocidade linear do fluido e densidade do fluxo magnético.

PARSONS *et al.* (1997) relataram que o uso do tratamento magnético reduziu a dureza da água e alterou o processo de cristalização, promovendo uma maior precipitação dos sais e a diminuição de depósitos na superfície. FATHI *et al.* (2006) também constataram que o tratamento magnético aumentou a precipitação dos sais dissolvidos, melhorando a qualidade da água. A solução que foi utilizada neste experimento apresentava apenas íons Ca^{2+} , CO_3^{2-} e HCO_3^- e água destilada. A solução aquosa foi saturada com CO_2 até atingir a faixa de dureza de 300-500 ppm de CaCO_3 , valor este considerado moderado pela comparação com outros trabalhos. Em seguida, a solução foi circulada com velocidade constante num loop e sob efeito do campo magnético. A Figura II.18 mostra o croqui do loop e os ímãs utilizados no ensaio:

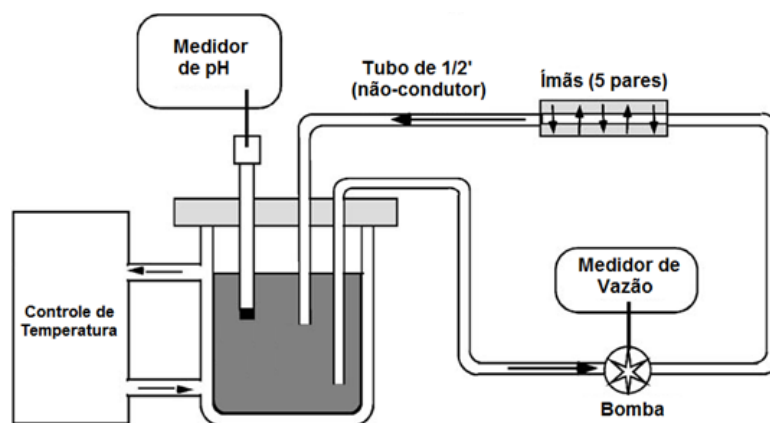


Figura II.18: Loop experimental utilizado no ensaio
(Fonte: adaptado de PARSONS *et al.*, 1997).

O equipamento magnético utilizado foi composto por pares de ímãs ligados numa conexão em forma de U (aço-carbono). Uma série de pares de ímãs permanentes foi empregada, sendo os polos norte e sul mantidos faceados. Este conjunto foi acoplado na tubulação fazendo com que o campo magnético fosse gerado neste trecho. A Figura II.19 mostra a configuração do equipamento:

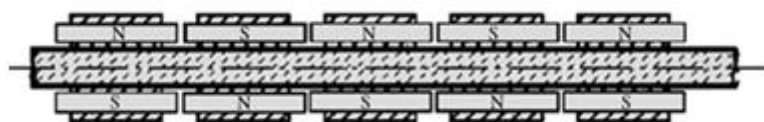


Figura II.19: Configuração do equipamento magnético
(Fonte: adaptado de PARSONS *et al.*, 1997).

Os resultados obtidos por PARSONS *et al.* (1997) mostraram que na ausência do tratamento magnético, a nucleação do carbonato de cálcio apresentou-se mais evidente. Por sua vez, com o tratamento magnético, houve um potencial aumento na precipitação dos sais. Foi possível verificar também que a eficiência do tratamento magnético melhorou com o aumento da vazão e com o aumento do pH do meio, conforme ilustrado na Figura II.20:

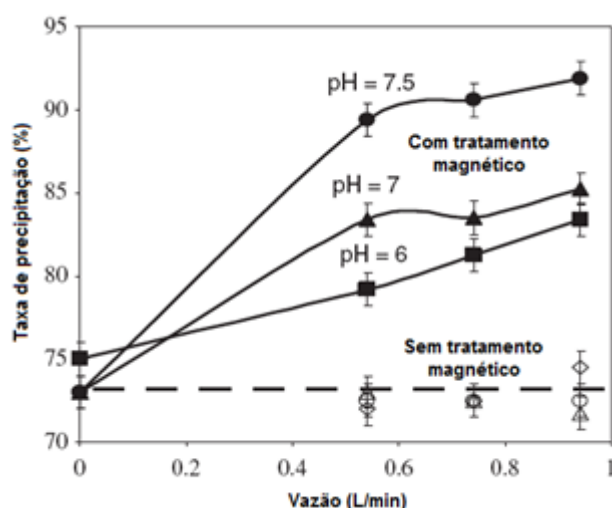


Figura II.20: Efeito da vazão e do pH sobre o tratamento magnético
(Fonte: adaptado de PARSONS *et al.*, 1997).

PARSONS *et al.* (1997) relatou ainda que o processo magnetohidrodinâmico (MHD) e o fenômeno eletrocinético presente na superfície do tubo favoreceram o processo de precipitação, reduzindo o tempo para a nucleação e aumentando a quantidade total de carbonato de cálcio durante o teste de precipitação. PARSONS *et al.* (1997) também constataram que as partículas de CaCO_3 não precisam estar presentes na água para que haja precipitação do sal. A água pode conter os íons Ca^{2+} e íons CO_3^{2-} a partir de outras moléculas presentes no meio que serão envolvidas num processo de equilíbrio iônico levando à formação final de cristais de carbonato de cálcio.

GABRIELLI *et al.* (2001) utilizaram em seus ensaios uma série de pares de ímãs permanentes, onde os polos norte e sul ficaram faceados. A Figura II.21 mostra os dois tipos de configurações utilizadas nos ensaios:

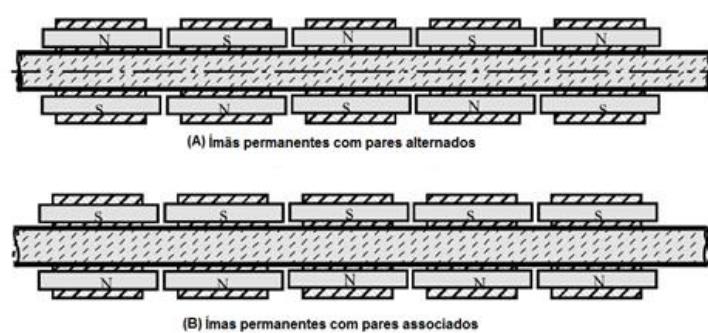


Figura II.21: Ímãs com pares alternados (A) e com pares associados (B)

(Fonte: adaptado de GABRIELLI *et al.*, 2001).

De acordo com a Figura II.22, os ímãs com pares alternados apresentaram um campo magnético descontínuo entre as peças:

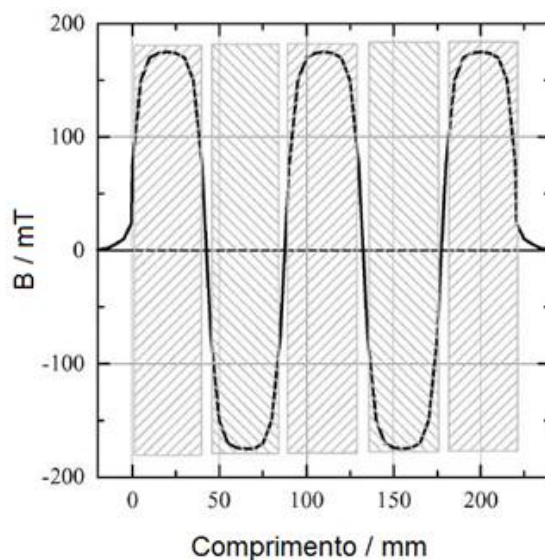


Figura II.22: Campo magnético não uniforme gerado pelos ímãs alternados

(Fonte: adaptado de GABRIELLI *et al.*, 2001).

Por sua vez, os pares associados apresentaram um campo magnético mais uniforme entre as peças, conforme ilustrado na Figura II.23, evidenciando que esta seria a formatação ideal para a realização da pesquisa, devido a maior intensidade e manutenção do sinal na estrutura avaliada.

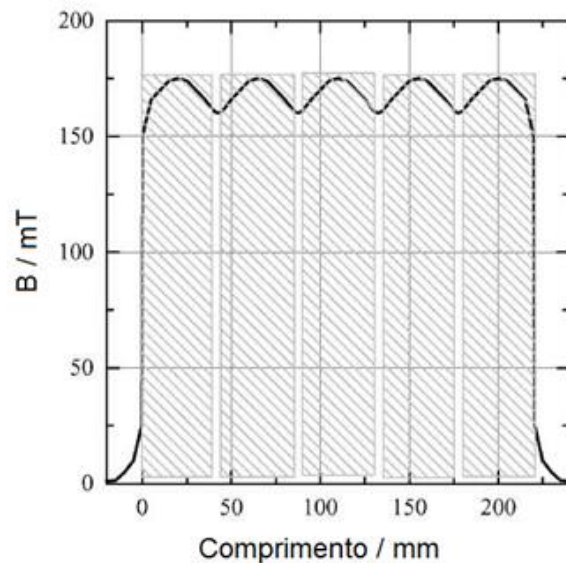


Figura II.23: Campo magnético aproximadamente uniforme gerado pelos ímãs associados (Fonte: adaptado de GABRIELLI *et al.*, 2001).

O ensaio foi conduzido num sistema composto por dois reservatórios, onde a água foi circulada de um para outro através de uma bomba centrífuga numa tubulação de aço inoxidável. Os pares de ímãs foram instalados após a bomba centrífuga, compreendendo um total de cinco pares, conforme mostrado na Figura II.24:

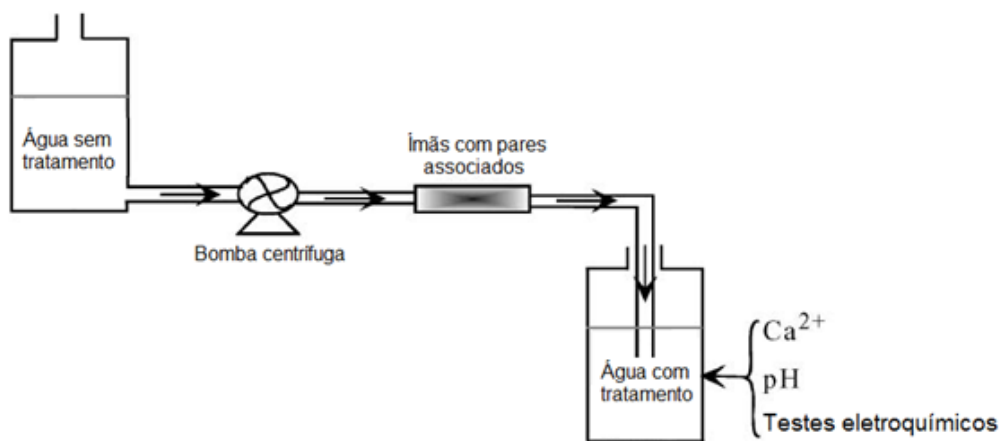


Figura II.24: Configuração do sistema utilizado nos ensaios (Fonte: adaptado de GABRIELLI *et al.*, 2001).

No primeiro reservatório, foi adicionada uma solução com 200 ppm de cálcio. Após passar pela bomba centrífuga, recebeu o campo magnético proveniente dos pares de ímãs sendo armazenada no segundo reservatório. Esta operação foi feita mais de uma vez (regime de batelada).

Para avaliar o potencial de incrustação, testes eletroquímicos foram feitos. Uma micro-balança de cristal de quartzo imersa no segundo reservatório foi polarizada no potencial onde ocorre a redução do oxigênio. Isto provocou um aumento do pH no eletrodo, fazendo com que o cálcio precipitasse nele. A corrente de redução do oxigênio e a massa depositada foram registradas contra o tempo (curvas de crono-amperometria e crono-eletrogravimetria). Essas técnicas permitiram avaliar o tempo de nucleação e o potencial de incrustação.

De acordo com GABRIELLI *et al.* (2001), as curvas de crono-amperometria (Figura II.25A) e crono-eletrogravimetria (Figura II.25B) mostraram o efeito do campo magnético sobre o íon cálcio. Num intervalo de 90 minutos, houve uma redução da corrente devido à formação da barreira de carbonato de cálcio na superfície do eletrodo, mais evidente no meio com campo magnético. O processo de sedimentação apresentou-se similar em ambos os meios estudados, embora a presença de um pequeno desvio deva indicar uma diferença na morfologia dos depósitos. Então, o campo magnético condicionou a água, promovendo uma redução de 200 ppm para 120 ppm de cálcio.

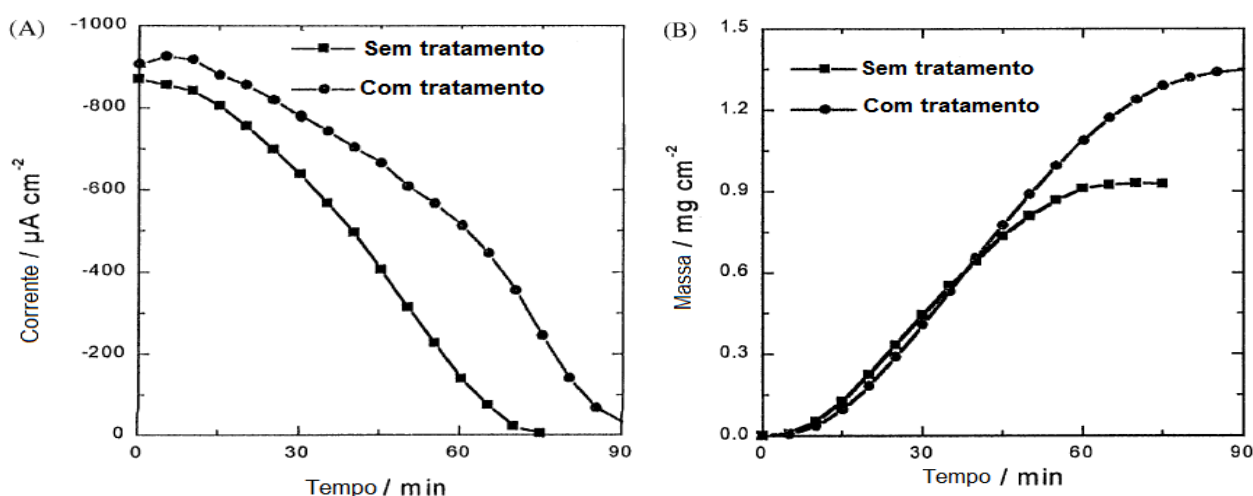


Figura II.25: Curvas de crono-amperometria (A) e crono-eletrogravimetria (B) mostrando o efeito do tratamento magnético na precipitação do CaCO_3 (Fonte: adaptado de GABRIELLI *et al.*, 2001).

GABRIELLI *et al.* (2001) constataram que o número de ímãs aplicados na tubulação também influenciou a eficiência do tratamento magnético. O aumento da quantidade de pares melhorou a precipitação dos sais presentes na solução, de acordo com a Figura II.26:

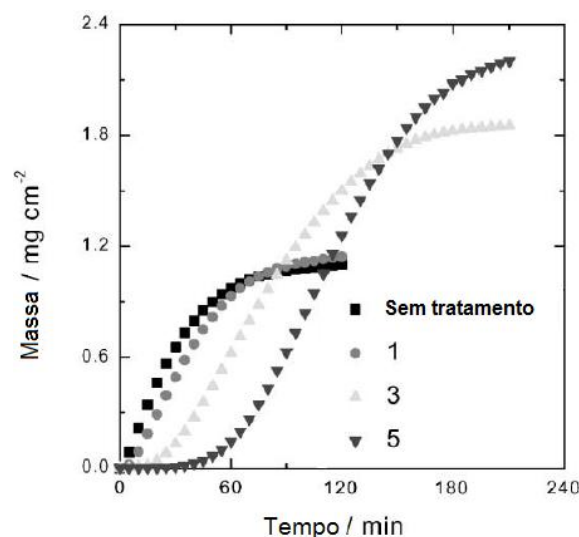


Figura II.26: Efeito do número de pares na precipitação dos sais
(Fonte: adaptado de GABRIELLI *et al.*, 2001).

Ao contrário do que foi observado por PARSONS *et al.* (1997), GABRIELLI *et al.* (2001) mostraram que a utilização do campo magnético favoreceu a formação de depósitos de CaCO_3 na superfície da tubulação. Isto foi possível pela utilização de tubos metálicos, confeccionado em aço inoxidável.

GABRIELLI *et al.* (2001) também verificaram a influência dos materiais condutores e não-condutores na eficiência do tratamento magnético. Para isto, vários ensaios foram conduzidos com materiais diferentes, sendo os principais:

- Polivinilcloreto puro (PVC I);
- Polivinilcloreto com carbonato de cálcio e alumina (PVC II);
- Cobre;
- Aço inoxidável;

A Figura II.27 mostra a variação da concentração iônica de cálcio quando a água foi recirculada sob efeito do tratamento magnético para cada tipo de material.

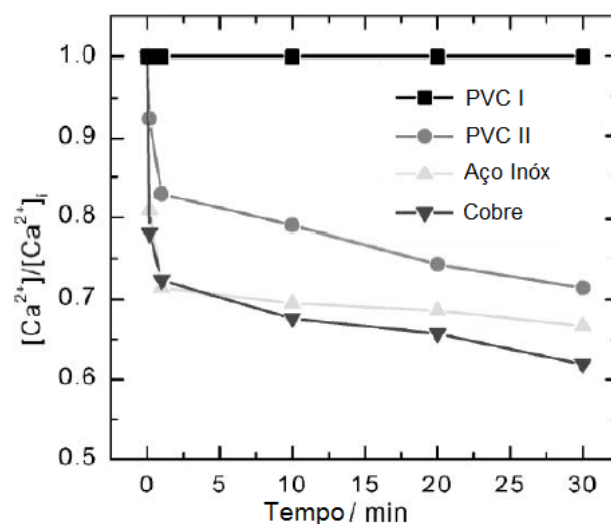


Figura II.27: Variação da concentração iônica de cálcio sob tratamento magnético em função do material selecionado (Fonte: adaptado de GABRIELLI *et al.*, 2001).

Houve uma redução de 18% na concentração iônica de cálcio para o material PVC II e de 28% para o aço inoxidável e cobre, enquanto que o tubo de PVC puro não apresentou alteração na concentração iônica de cálcio. Isto demonstra que o efeito foi mais pronunciado nos materiais condutores do que nos não-condutores, embora o efeito ainda tenha sido visível no material PVC II.

Adicionalmente, GRYTA (2011) ressalta também que existem algumas evidências que reportam a influência do tratamento magnético na modificação da morfologia, estrutura e adesão do cristal de CaCO_3 . Sabe-se que o carbonato de cálcio, principal constituinte dos depósitos existentes nos equipamentos e nas tubulações industriais, possui três fases cristalinas:

- Calcita: possui estrutura trigonal, geralmente na forma de cristais romboédricos;
- Aragonita: possui estrutura ortorrômbica, com cristais na forma de agulhas;
- Vaterita: possui estrutura hexagonal, sob a forma de cristais esféricos;

Os cristais de calcita são termodinamicamente estáveis à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Cristais de aragonita e vaterita, por sua vez, são cineticamente favorecidos e podem se formar primeiro, mas são convertidos a cristais de calcita com o tempo. KOBE *et al.* (2001) e KNEZ (2005) constataram que a calcita está associada à presença de depósitos compactos e aderentes nos equipamentos industriais, enquanto

que a aragonita e vaterita, são considerados cristais que formam depósitos pouco aderentes e de fácil remoção.

LIPUS (2007) comparou a quantidade de CaCO_3 precipitado na tubulação de dois boilers similares, sendo que um deles estava sob efeito do tratamento magnético. De acordo com a Figura II.28, alguns componentes do equipamento, tais como a resistência em espiral de cobre e o tubo galvanizado condutor de água quente, foram pesados antes e depois do ensaio com o objetivo de verificar a intensidade do processo de precipitação do sal nas superfícies metálicas aquecidas.

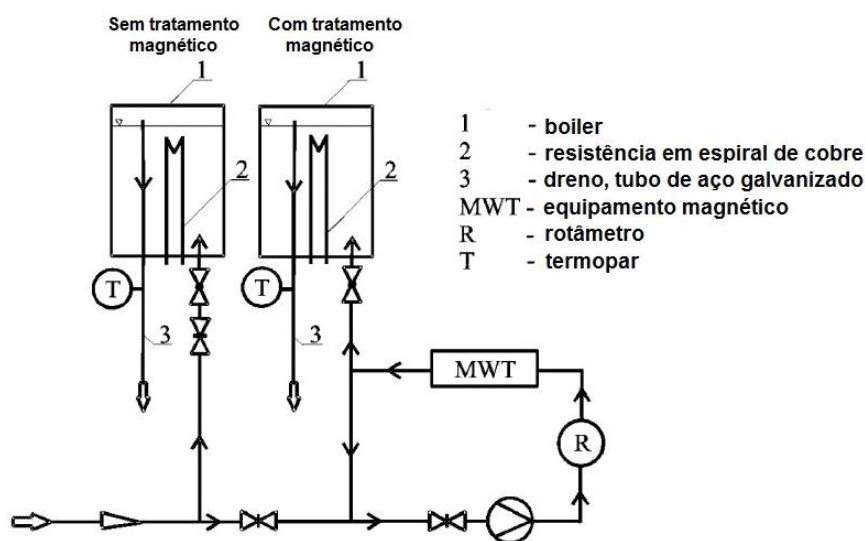


Figura II.28: Esquema do equipamento utilizado no controle da formação de depósitos
(Fonte: adaptado de LIPUS, 2007).

Após circular uma água de torneira com 70 ppm de cálcio, 17 ppm de magnésio e 20 ppm de cloreto pelo equipamento, com uma vazão de 5,3 L/min e acréscimo de temperatura de 16 a 70 °C durante 20 dias, o equipamento foi desmontado para inspeção e verificou-se a formação de precipitado na resistência em espiral em ambos os casos avaliados. Observando a Figura II.29, no meio sem tratamento magnético, houve a formação de depósitos compactos sob a forma de crostas com espessura de 3,5 mm no fundo do boiler (A). O tubo galvanizado que conduziu a água aquecida ficou quase bloqueado devido à formação de depósitos aderentes na superfície metálica quente (C).



Figura II.29: Depósitos formados no fundo do boiler (A,B) e no tubo de aço galvanizado (C,D) (Fonte: adaptado de LIPUS, 2007).

Por sua vez, quando o equipamento esteve sujeito à ação do campo magnético, a quantidade de sedimentos no fundo do boiler reduziu em 70%, formando crostas 2,5 vezes mais finas. A superfície interna do tubo galvanizado com tratamento magnético apresentou pequena quantidade de depósito, sendo facilmente removido pelo fluxo da água.

Outra observação importante relatada por LIPUS (2007) foi a remoção gradual dos depósitos formados na superfície do tubo galvanizado (Figura II.29C) após a instalação do tratamento magnético. O teste foi realizado nas mesmas condições do primeiro ensaio e o tratamento magnético conseguiu remover 2 mm de espessura do depósito formado na tubulação em 10 dias. Para verificar o efeito do tratamento magnético no depósito formado, análises da morfologia e estrutura do cristal de CaCO_3 foram feitas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). A Figura II.30 mostra a presença da fase cristalina aragonita em ambas as técnicas:

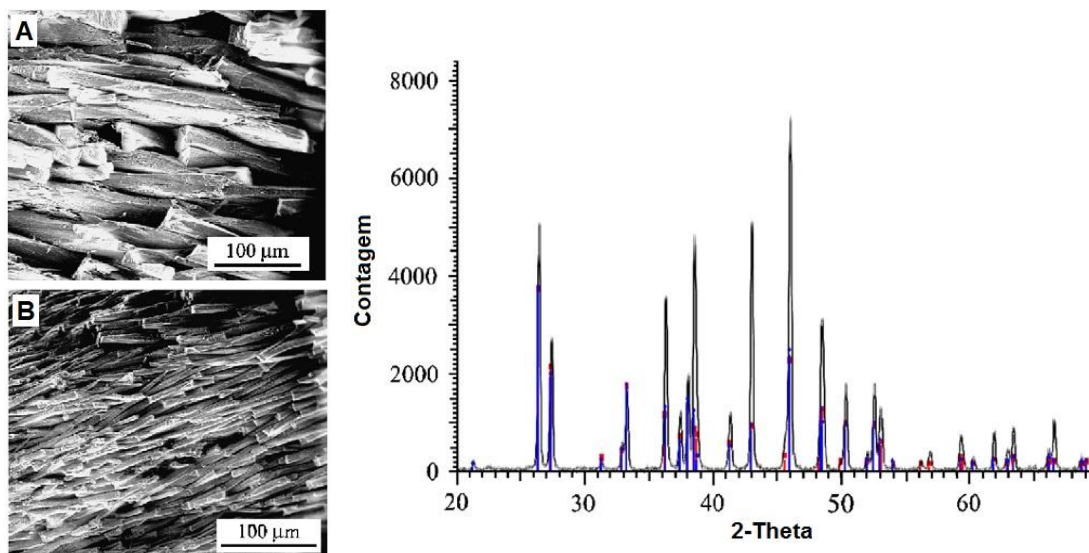


Figura II.30: Micrografia da aragonita (A e B) e Difratoograma da fase cristalina aragonita formada em ambos os ensaios (Fonte: adaptado de LIPUS, 2007).

A micrografia do depósito formado na superfície sem tratamento magnético (Figura II.30A) mostra a presença de cristais na forma de agulhas, caracterizado pela fase aragonita. De acordo com LIPUS (2007), como a concentração de íons Mg^{2+} presente na água foi maior do que a concentração mínima necessária à inibição da fase cristalina calcita, ambos os ensaios apresentaram cristais de aragonita, conforme ilustrado no difratograma da Figura II.30. No entanto, com a presença do tratamento magnético (Figura II.30B), os cristais de aragonita apresentaram-se 4 vezes mais finos em relação ao ensaio sem tratamento magnético, mostrando que o processo de nucleação e crescimento do cristal de $CaCO_3$ foi afetado pelo tratamento magnético. A formação de pequenas partículas em suspensão, que foram facilmente conduzidas pelo fluxo da água, levou à redução do depósito na superfície metálica do equipamento. Portanto, os resultados obtidos mostraram que o tratamento magnético aplicado no equipamento conseguiu reduzir a espessura do depósito de $CaCO_3$ na superfície de troca térmica bem como minimizou o entupimento da tubulação, dissolvendo e inibindo a formação de depósitos de $CaCO_3$.

Pesquisas (LIPUS, 2007, GABRIELLI *et al.*, 2001, KOBE *et al.*, 2002) também têm reportado que, além dos íons Mg^{2+} , o aumento da condutividade iônica devido à presença de alguns íons metálicos na solução, tais como os íons Fe^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , pode

interferir na morfologia do cristal de CaCO_3 , com redução dos cristais de calcita e aumento dos cristais de aragonita.

LI *et al.* (2007) afirmam que o tratamento magnético da água tem promovido uma conversão dos cristais de calcita em aragonita e vaterita, que são cristais menos estáveis, porosos e de fácil remoção. KOBE *et al.* (2002) observaram este comportamento num meio contendo 300 ppm de bicarbonato de cálcio e com velocidade de escoamento de 0,1 m/s (regime laminar). Através da utilização de um campo magnético com 1,3 T (Tesla), foi possível verificar pelas técnicas de difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que a precipitação do CaCO_3 apresentou um número maior de cristais de aragonita e vaterita em relação ao cristal de calcita, reduzindo o processo de formação de depósito na superfície do material.

GRYTA (2011) também verificou que a variação na vazão de uma água contendo 100 ppm de CaCO_3 através da aplicação de um campo magnético de baixa intensidade (0,1 T) teve influência na morfologia do precipitado de CaCO_3 . Na condição de regime laminar ($\text{Re} = 1400$), foi possível perceber pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que houve uma precipitação preferencial da calcita enquanto que no regime turbulento o processo de precipitação do mesmo cristal foi menor.

Portanto, a morfologia e estrutura do cristal de CaCO_3 depende pelo menos do trinômio: densidade do fluxo magnético / velocidade de escoamento do fluido / condutividade iônica da solução. A formação do cristal de calcita é favorecida em condições de regime laminar e aplicação de campo magnético fraco ($< 0,4$ T) enquanto que, a formação do cristal de aragonita é preferencial sob fluxo turbulento e aplicação de campo magnético forte ($> 0,5$ T).

II.4.2 – Processo corrosivo

Existe relativamente pouco estudo na literatura sobre a ação do tratamento magnético na redução do processo corrosivo. Nesse sentido, pesquisas vêm sendo realizadas nos últimos anos com o intuito de esclarecer o efeito real do tratamento

magnético sobre o processo corrosivo, mas ainda existem muitas divergências sobre o assunto, como será descrito a seguir.

Pesquisas em laboratório têm mostrado o efeito do condicionamento físico da água no processo corrosivo (GREGORY, 1999). Para isto, cupons de perda de massa de aço carbono foram utilizados na obtenção da taxa de corrosão. O loop utilizado nos ensaios apresentava duas partes distintas: a primeira com tubos de PVC com 6 polegadas de diâmetro e a segunda parte com tubos de PVC com 1 polegada de diâmetro. Com uma vazão de operação de 20 L/min, a velocidade da água foi de 0,02 m/s no tubo de maior diâmetro e foi de 0,6 m/s no tubo de menor diâmetro. Os cupons de perda de massa foram inseridos em ambos os trechos e ficaram em exposição durante 1 mês sob efeito do tratamento magnético. Os resultados mostraram que em velocidades de escoamento baixas, as espécies aderiram nos cupons, resultando numa camada porosa. Isto permitiu o acesso do oxigênio dissolvido através da camada porosa aumentando, assim, a taxa de corrosão. Em velocidades de escoamento altas, as espécies também aderiram na superfície, mas de forma rápida e homogênea. Isto provocou a formação de uma camada mais densa e compacta, reduzindo o acesso de oxigênio dissolvido na superfície metálica e, conseqüentemente, a taxa de corrosão.

SATO *et al.* (2002) também verificaram a influência do campo magnético na corrosão do aço carbono. Para isto, foram utilizadas duas formas de corpos-de-prova para avaliar a taxa de corrosão: cilíndricos e com ranhuras. As ranhuras foram feitas para estimular fraturas ou trincas na superfície metálica, conforme ilustrado na Figura II.31 a seguir:

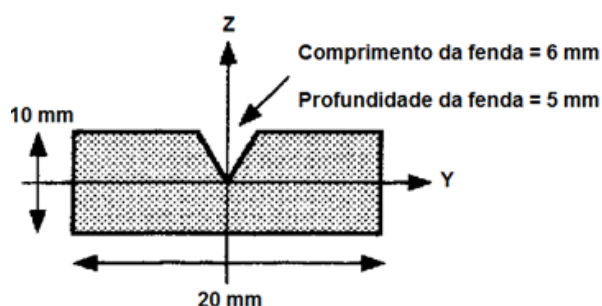


Figura II.31: Fenda construída no corpo-de-prova

(Fonte: adaptado de SATO *et al.*, 2002)

O meio utilizado foi água corrente numa temperatura de 25 °C. Os corpos-de-prova foram inseridos numa cuba de acrílico, sendo que os ensaios foram conduzidos separadamente. Um supercondutor magnético foi utilizado nos ensaios, gerando um campo magnético com intensidade de 10 T. No corpo-de-prova cilíndrico, o campo magnético foi aplicado no eixo perpendicular Y, conforme descrito na Figura II.32:

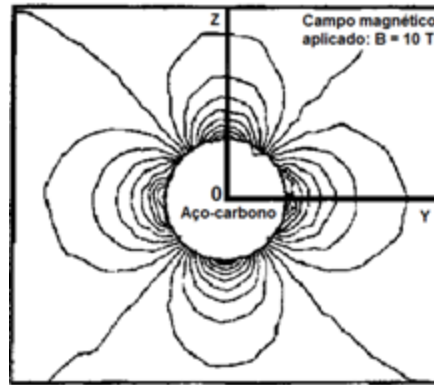


Figura II.32: Fluxo magnético próximo ao corpo-de-prova cilíndrico (Fonte: adaptado de SATO *et al.*, 2002).

Quando exposto ao campo magnético, as extremidades do cilindro foram muito corroídas, enquanto que as partes inferiores e superiores não apresentaram corrosão. Uma distribuição do campo magnético foi analisada, mostrando a densidade de fluxo magnético nos eixos vertical e horizontal em relação à superfície metálica, de acordo com a Figura II.33:

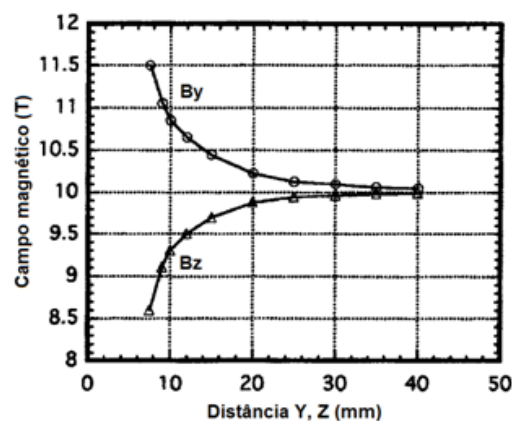


Figura II.33: Densidade de fluxo magnético nos eixos vertical e horizontal (Fonte: adaptado de SATO *et al.*, 2002).

Observando a Figura II.33, constata-se que o campo magnético aumenta conforme se aproxima da extremidade cilíndrica. Segundo SATO *et al.* (2002), a corrosão do aço envolve o processo de redução das moléculas de oxigênio na superfície metálica. Como as moléculas de oxigênio são paramagnéticas, elas são atraídas para região sob efeito de intenso campo magnético acelerando o processo corrosivo.

Nos corpos-de-prova com ranhuras, o campo magnético foi aplicado no plano paralelo e normal à fenda. Foi observado que o processo corrosivo é modificado quando a direção do campo magnético é alterada. Ou seja, quando o campo magnético foi aplicado no plano paralelo à fenda (eixo Y), houve um aumento da corrosão no interior da fenda. Por sua vez, quando o campo magnético foi aplicado no plano vertical à fenda (eixo Z), a corrosão se desenvolveu na parte externa do corpo-de-prova, conforme ilustrado na Figura II.34:

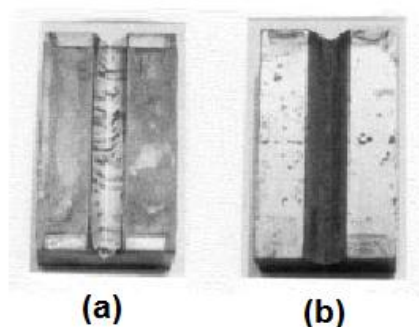


Figura II.34: Amostra sob campo magnético aplicado no plano paralelo à fenda (a) e no plano vertical à fenda (b) (Fonte: adaptado de SATO *et al.*, 2002).

Com o intuito de confirmar o efeito do campo magnético sobre as moléculas de oxigênio dissolvido, SATO *et al.* (2002) executaram ensaios com a bactéria *Escherichia coli* foi realizado num corpo-de-prova cilíndrico sob o efeito do campo magnético. Como a bactéria *Escherichia coli* é um tipo de bactéria aeróbia, ela necessita de oxigênio para se reproduzir. Após o ensaio, a maior concentração de bactérias mortas coincidiu justamente com a região mais corroída na superfície cilíndrica, onde a concentração de oxigênio dissolvido foi maior. Portanto, o oxigênio dissolvido foi consumido rapidamente no processo corrosivo devido à ação do campo magnético, provocando a morte das bactérias *Escherichia Coli*.

Por outro lado, FERRAZ (2007) avaliou a ação do sistema eletromagnético na proteção contra corrosão em circuitos de água de refrigeração. O material utilizado na pesquisa foi o aço-carbono 1020 e as técnicas utilizadas na pesquisa para avaliar a eficiência do campo eletromagnético no processo corrosivo foram:

- Ensaios de perda de massa;
- Análise físico-química da água;
- Potencial a circuito aberto;

Nos ensaios de perda de massa, os cupons foram instalados na tubulação metálica e ficaram durante 1 mês em imersão. Eles atenderam a seguinte metodologia:

- Eletricamente conectado a estrutura metálica, através de conexão metálica;
- Eletricamente isolado da estrutura metálica, através de conexão de PVC;

Assim, os resultados obtidos mostraram que houve uma diferença de corrosividade entre os cupons isolados e ligados eletricamente ao circuito metálico, conforme podemos observar na Figura II.35:

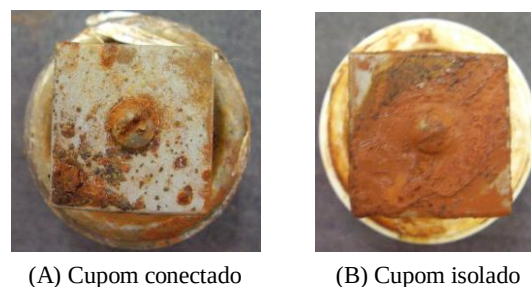


Figura II.35: Aspecto dos cupons de perda de massa após 1 mês de imersão
(Fonte: adaptado de FERRAZ, 2007).

Os valores das taxas de corrosão apresentaram-se até um terço menor em relação ao material sem efeito do campo eletromagnético, conforme ilustrado na Figura II.36:

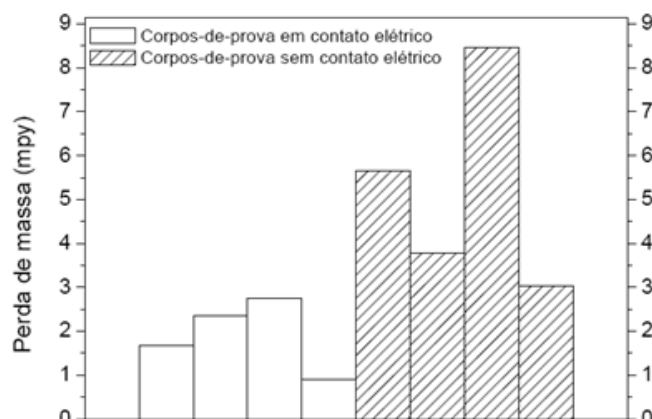


Figura II.36: Taxa de corrosão dos corpos-de-prova sem efeito do campo eletromagnético e com efeito do campo eletromagnético (Fonte: adaptado de FERRAZ, 2007).

Quanto aos parâmetros físico-químicos da água, foram feitas análises com as amostras da água de reposição (*make-up*), da água submetida ao campo eletromagnético e da água com tratamento químico. Através de análise visual, ilustrado na Figura II.37, observa-se que a água sob efeito do equipamento eletromagnético obteve uma coloração transparente e sem sólidos em suspensão, semelhante à água de reposição. Por outro lado, a água com tratamento químico apresentou-se turva, na coloração amarela e com resíduos de sólidos em suspensão.



Figura II.37: Comparação visual entre as águas de “*make-up*”, com tratamento químico e com tratamento físico (Fonte: adaptado de FERRAZ, 2007).

A Tabela II.5 indica a comparação dos parâmetros físico-químicos da água com tratamento químico e com o tratamento físico:

Tabela II.5: Alguns parâmetros importantes da água de refrigeração sem e com o tratamento físico (Fonte: adaptado de FERRAZ, 2007).

Análises	Sem Tratamento Físico	Com Tratamento Físico
pH	6,7	7,0
Alcalinidade Total (ppm)	43,0	50,0
Cloretos (ppm)	140,0	84,0
Dureza Total (ppm)	145,0	92,0
Ferro Total (ppm)	0,40	0,20

FERRAZ (2007) observou ainda que, na avaliação do potencial de eletrodo, as estruturas submetidas ao campo eletromagnético apresentaram potenciais na faixa de -820 mV e -700 mV, enquanto que a leitura dos potenciais sem o efeito do tratamento físico indica valores de -580 mV e -620 mV. Assim, os resultados indicam que o campo eletromagnético aplicado à estrutura metálica atuaria no sentido a diminuir o potencial de eletrodo, a semelhança da técnica de proteção catódica.

Portanto, de acordo com a literatura consultada, pesquisas vêm sendo realizadas para verificar a eficiência do tratamento físico na atenuação do processo corrosivo. Será apresentada no capítulo a seguir a metodologia de ensaios bem como as técnicas complementares utilizadas na obtenção de resultados que permitiram avaliar de forma consistente as condições de aplicação do método de condicionamento físico da água no controle da corrosão e formação de depósitos.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão apresentados os materiais, as condições experimentais e os equipamentos utilizados nos ensaios em laboratório e nas avaliações em campo, bem como a descrição de cada um de seus componentes e a metodologia empregada na realização dos experimentos.

III.1 – MATERIAIS

Nos ensaios em laboratório e nas avaliações em campo, o aço utilizado como eletrodo de trabalho e cupom de perda de massa foi o aço-carbono ASTM 1020, cuja composição química nominal é indicada na Tabela III.1:

Tabela III.1: Composição química do aço-carbono ASTM 1020

Aço-carbono	C	Mn	P, máx.	S, máx.
% em peso	0,17 – 0,24	0,3 – 0,6	0,04	0,05

Na preparação da água de resfriamento sintética para realização dos ensaios em laboratório, foram utilizados os seguintes reagentes químicos:

- Carbonato de cálcio (CaCO_3);
- Cloreto de sódio (NaCl);
- Bicarbonato de sódio (NaHCO_3);
- Ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L;
- Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L.

III.1.1 – Cupom de perda de massa, sensores eletroquímicos e eletrodos de referência

Os cupons de perda de massa dos ensaios realizados em laboratório (cupom A) tiveram dimensões 75 x 12,5 x 2,0 mm. Os cupons de perda de massa das avaliações em campo (cupom B) tiveram dimensões de 20 x 20 x 1,5 mm. Todos os cupons foram

preparados segundo a Norma ASTM G1-03 (2003). Ambos os cupons estão ilustrados na Figura III.1:



Figura III.1: Cupons de perda massa utilizado no Loop (cupom A) e no Sistema de resfriamento (cupom B).

Nos ensaios em laboratório no loop, os cupons de perda de massa (cupom A) foram instalados numa árvore de corrosão, dispositivo confeccionado em tubos de PVC com 25,4 mm de diâmetro que é utilizado em sistemas de resfriamento para monitorar a corrosão. A Figura III.2 mostra um exemplo de árvore de corrosão:

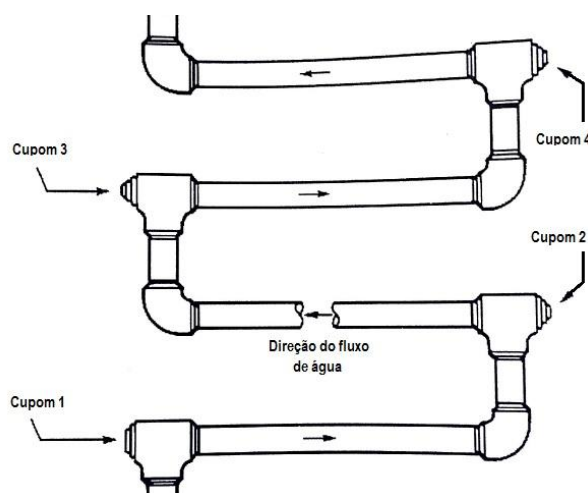


Figura III.2: Árvore de corrosão utilizada em sistemas de resfriamento (Fonte: adaptado de GENTIL, 2003).

Nas avaliações em campo, os cupons de perda de massa (cupom B) foram instalados nos sistemas “*by-pass*” (similar a árvore de corrosão) incorporado ao sistema de resfriamento.

Os sensores eletroquímicos utilizados no loop e no sistema de resfriamento industrial foram confeccionados na forma de tarugo com diâmetro de 5 mm e em

triplicata, e foram embutidos em teflon que, por sua vez, foi envolvido por um tubo de aço inoxidável AISI 304 de diâmetro 25,4 mm, conforme ilustrado na Figura III.3:



Figura III.3: Exemplo de um corpo-de-prova utilizado nos ensaios eletroquímicos.

O eletrodo de referência de calomelano saturado foi mantido em solução de cloreto de potássio saturado num tubo de vidro que fez contato com a solução de trabalho através de um capilar de 2 mm de diâmetro preenchido com amianto. Por sua vez, o tubo de vidro foi embutido com resina epóxi dentro de um tubo de polipropileno de 25,4 mm de diâmetro, conforme observado na Figura III.4. Em seguida, foi posicionado no loop e no sistema de resfriamento em frente ao eletrodo de trabalho.



Figura III.4: Eletrodo de referência de calomelano saturado utilizada nos ensaios.

III.1.2 – Sistema de circuito fechado (Loop) e Sistema de resfriamento semi-aberto

Na realização dos experimentos em laboratório, foram construídos dois sistemas de circuito fechado (Loop) para monitorar a corrosão por meio de técnicas eletroquímicas e medidas de perda de massa. Um foi confeccionado em aço-carbono (Figura III.5A) e outro em policloreto de vinil (PVC) (Figura III.5B), sendo que ambos os equipamentos utilizaram reservatórios de polipropileno para recirculação da água. O diâmetro interno da tubulação foi de 25,4 mm e a capacidade total do sistema foi de 13 litros para o loop de aço carbono e de 16 litros para o loop de PVC. A água foi circulada por uma bomba centrífuga de 6 W (watts) com uma vazão ajustada em 24 L/min e

velocidade de escoamento de 0,8 m/s, ocasionando um escoamento turbulento no loop (Re = 20300). A Figura III.4 mostra os dois loops utilizados nos ensaios em laboratório:

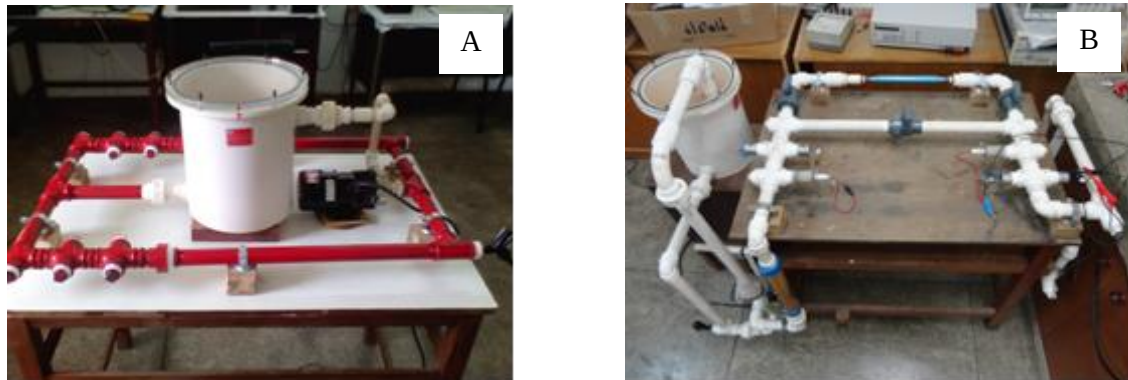


Figura III.5: Loop de aço-carbono (A) e de PVC (B) utilizados nos ensaios de corrosividade da água.

Nas avaliações em campo, a pesquisa foi realizada num sistema de resfriamento semi-aberto instalado num edifício comercial na cidade do Rio de Janeiro no período de setembro à dezembro. O sistema de resfriamento avaliado é do tipo Expansão Indireta, que utiliza água gelada produzida por uma central para resfriamento de ar por meio de condicionadores de ar, conforme ilustrado na Figura III.6:

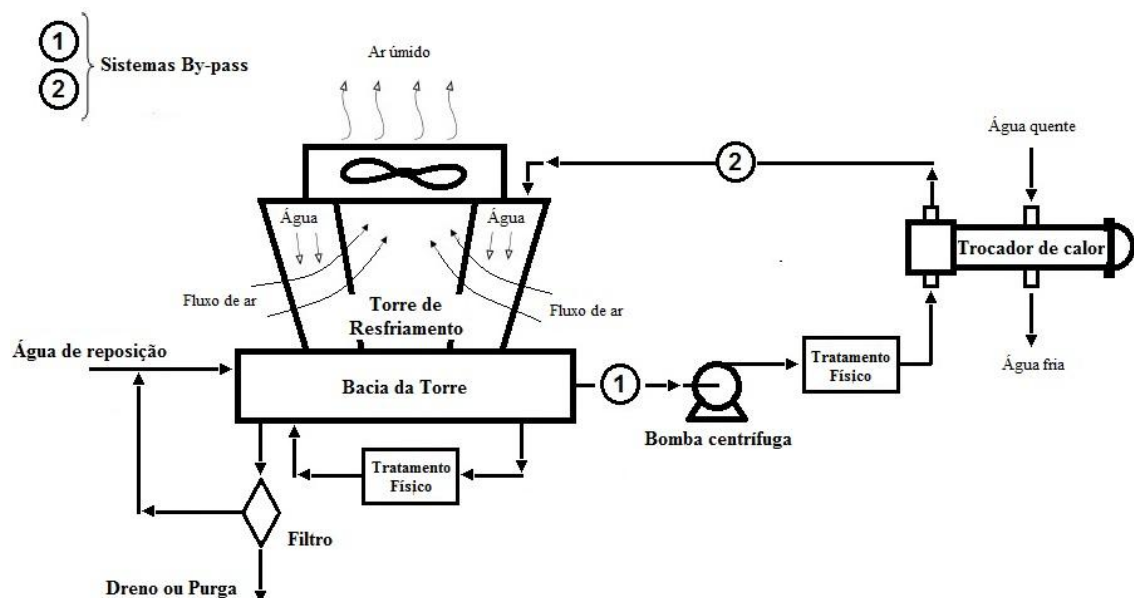


Figura III.6: Esquema do sistema de resfriamento semi-aberto avaliado.

Neste sistema de resfriamento industrial, dois sistemas “*by-pass*” foram instalados na tubulação principal para monitorar o processo corrosivo e de deposição: um na saída da torre de resfriamento e outro na saída dos trocadores de calor. Além disso, dois condicionadores físicos do tipo eletromagnético também foram instalados no sistema de resfriamento industrial. O primeiro equipamento foi instalado na tubulação entre as bombas de condensação e os trocadores de calor. O segundo equipamento foi instalado na bacia da torre de resfriamento. Na bacia da torre de resfriamento, a instalação do condicionador físico teve o propósito de favorecer o processo de coagulação e cristalização das partículas em suspensão. A remoção dos sólidos em suspensão feita pela filtração da água de descarte permitiu a reutilização da água no circuito da água de reposição.

III.1.3 – Equipamentos empregados para medição e controle

Para monitorar os dados eletroquímicos, a morfologia e estrutura do depósito formado na superfície dos cupons, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Potenciostato de bancada Autolab, modelo 302N;
- Potenciostato portátil PalmSens;
- Medidor de espessura por ultrassom Karl Deutsch;
- Osciloscópio digital Tektronix, modelo 2230;
- Difratorômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-6000;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) Jeol, modelo JSM6460-LV;

Além dos equipamentos citados, vale ressaltar a utilização dos condicionadores físicos no loop e no sistema de resfriamento industrial. Nos sistemas de circuito fechado (Loop), foram utilizados os condicionadores físicos do tipo eletromagnético (loop de aço carbono) e do tipo eletroquímico (loop de PVC). No sistema de resfriamento industrial, utilizou-se apenas o condicionador físico do tipo eletromagnético.

III.2 – METODOLOGIA

III.2.1 – Ensaio em laboratório

III.2.1.1 – Condições experimentais

Uma solução com 1050 ppm (Cl^-) de íons cloreto, 450 ppm de íons cálcio (Ca^{2+}) e 160 ppm de íons bicarbonato (HCO_3^-) preparada em água destilada foi utilizada para estudar o efeito dos sistemas alternativos no controle do processo corrosivo e de depósitos. Após o preparo da solução, foi realizado o ajuste do pH do meio para 7,5 por intermédio da adição de ácido clorídrico 0,1 mol/L ou hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Com o término da calibração do pH, a solução foi adicionada ao circuito fechado previamente montado iniciando-se, assim, o ensaio. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Na realização dos ensaios gravimétricos, foram utilizados cupons confeccionados de aço-carbono. Os cupons foram imersos no banho de ultrassom por 15 minutos antes de serem aferidos e introduzidos na árvore de corrosão do loop. Em relação às técnicas eletroquímicas, sensores eletroquímicos de aço-carbono bem como eletrodos de referência de calomelano saturado (ECS) foram instalados na tubulação e utilizados na aquisição de dados eletroquímicos. Antes de serem utilizados nos ensaios, os sensores eletroquímicos foram lixados até a lixa de granulometria 220, lavados com água destilada e álcool anidro, e secos com jato de ar quente para, em seguida, serem conectados na linha do loop.

O loop de aço carbono foi projetado para atuar com equipamento eletromagnético, uma vez que na presença de material não metálico, a ação do condicionador não foi verificada (FERRAZ, 2007). Neste caso, o condicionador eletromagnético foi instalado de forma não intrusiva no loop e foi ligado numa fonte externa de energia. Para verificar o sinal senoidal característico do equipamento, um anel de ferrite foi colocado ao redor de um segmento da tubulação metálica e, em seguida, foi conectado ao Osciloscópio Digital Tektronix modelo 2230. Assim, foi possível detectar o sinal senoidal emitido pelo sistema eletromagnético em toda extensão do loop, atestando seu funcionamento durante o ensaio.

No loop de PVC, utilizou-se o condicionador eletroquímico, pois sua ação eletroquímica depende do contato direto com o eletrólito, independente da superfície do material. Neste caso, houve a necessidade da instalação de um “*by-pass*”, já que o equipamento é do tipo intrusivo. Nos ensaios sem a ação do tratamento eletroquímico, o *by-pass* foi acionado para isolar o condicionador durante a realização do ensaio.

III.2.1.2 – Medições efetuadas

III.2.1.2.1 – Loop de aço-carbono

No loop de aço-carbono, foram realizadas aquisições de potencial a circuito aberto com o tempo. Neste caso, o tempo de duração do ensaio foi reduzido para 4 horas de imersão devido à relação Área do material/Volume da solução do loop ser grande. A monitoração do sinal eletromagnético em relação a posição do condicionador no loop também foi realizada com o uso do osciloscópio digital e o auxílio de um anel de ferrite conectado a estrutura metálica.

III.2.1.2.2 – Loop de policloreto de vinil (PVC)

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas num período de 840 horas (35 dias), nos intervalos de tempo de 24, 192, 624 e 840 horas na linha do circuito fechado. Técnicas de potencial a circuito aberto, polarização linear, impedância eletroquímica, ruído eletroquímico e de polarização potenciodinâmica além dos ensaios gravimétricos foram utilizadas com o propósito de verificar o possível efeito do condicionador eletroquímico no processo corrosivo e de deposição.

Por serem técnicas não-destrutivas, a aquisição dos dados eletroquímicos de potencial a circuito aberto, polarização linear, impedância eletroquímica e de ruído eletroquímico pôde ser realizada em diferentes tempos de imersão. Os resultados apresentados neste trabalho são aqueles registrados nos tempos que antecederam ao uso do corpo-de-prova para polarização.

As técnicas de polarização linear e de impedância eletroquímica foram utilizadas para determinar a resistência de polarização (R_p) do aço carbono em relação à água de

resfriamento sintética nas condições de ensaio. Na técnica de polarização linear, as curvas foram obtidas a partir da polarização do eletrodo numa faixa de ± 15 mV em relação ao potencial de corrosão. Com os resultados de potencial e densidade de corrente, foi possível determinar por regressão linear o valor da resistência de polarização. Na técnica de impedância eletroquímica, os diagramas de Nyquist foram obtidos pela aplicação de uma varredura de frequência de 10000 a 0.01 Hz, com amplitude de perturbação de 0,01 V. Os valores de resistência de polarização foram determinados com a extrapolação gráfica dos arcos capacitivos.

A técnica de ruído eletroquímico foi utilizada para determinar a resistência de ruído (R_n) e a resistência espectral de ruído (R_{sn}) com o tempo. Segundo COTTIS (2001), ruído eletroquímico pode ser descrito como flutuações naturais de potencial e corrente que ocorrem entre eletrodos idênticos presentes numa célula eletroquímica. Dessas flutuações são obtidos o desvio padrão dos valores de potencial e corrente, que são usados na Lei de Ohm para calcular o valor desejado de resistência de ruído (R_n), conforme descrito na Equação III.1:

$$R_n = \sqrt{\frac{\sigma_v}{\sigma_i}} \quad (\text{III.1})$$

Onde:

- R_n = resistência de ruído;
- σ_v = desvio padrão dos valores de potencial;
- σ_i = desvio padrão dos valores de corrente;

Com a transformação do sinal obtido da amostragem temporal para o domínio da frequência, seguido do pré-processamento dos sinais de ruído através de eliminação do valor médio e da tendência, foi possível determinar a resistência espectral de ruído (R_{sn}). A R_{sn} é uma grandeza distribuída em frequência, sendo calculada a partir do quociente entre a densidade espectral de potencial (S_v) e a densidade espectral de corrente (S_i), obtida experimentalmente de acordo com a Equação III.2:

$$R_{sn}(f) = \sqrt{\frac{S_v(f)}{S_i(f)}} \quad (\text{III.2})$$

Onde:

- $R_{sn}(f)$ = resistência espectral de ruído;
- $S_v(f)$ = densidade espectral de potência (PSD) de potencial;
- $S_i(f)$ = densidade espectral de potência (PSD) de corrente;

As curvas de polarização foram feitas com a técnica potenciodinâmica, com amplitude de ± 300 mV em relação ao potencial de corrosão. A velocidade de varredura dos ensaios foi de 0,33 mV/s. Em todas polarizações, curvas de polarização foram obtidas partindo-se do potencial de corrosão, utilizando corpos-de-prova diferentes. A referência foi o eletrodo de calomelano saturado e o contra-eletrodo foi o aço inoxidável.

Além dos ensaios eletroquímicos, técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) foram utilizadas para determinar, respectivamente, a morfologia e a estrutura dos cristais formados na superfície dos cupons de corrosão. Para isto, amostras foram coletadas e previamente secas em estufa à 80 °C, para depois serem analisadas.

Na técnica de difração de raios-X, as espécies químicas presentes nos cupons de corrosão foram analisadas através da radiação Cu-K α . Os dados obtidos foram tratados pelo programa Match (versão 2.0.9). Adicionalmente, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram utilizadas para determinar a morfologia do cristal formado e, em cada caso, fornecer a estrutura do cristal formado.

III.2.2 – Avaliação em campo

III.2.2.1 – Condições Experimentais

No período de 4 meses, o monitoramento de um circuito de resfriamento industrial foi realizado com a finalidade de verificar o efeito do tratamento físico do tipo eletromagnético na corrosividade da água. Mensalmente, avaliações em campo foram executadas através da utilização de técnicas eletroquímicas nos corpos-de-prova e

cupons de corrosão previamente instalados nos sistemas by-pass indicados na Figura III.7:



Figura III.7: Sistema by-pass instalado em campo para realização dos ensaios eletroquímicos

Amostras de água também foram coletadas para determinar os parâmetros físico-químicos da água de resfriamento. Em média, a água era constituída de 400 ppm de íons cloreto (Cl^-), 500 ppm de dureza total (CaCO_3) e apresentava um pH de 7,5. Além disso, dados operacionais dos trocadores de calor, tais como diferença de temperatura e diferença de pressão, foram obtidos mensalmente para avaliar a eficiência do tratamento eletromagnético no sistema de resfriamento industrial.

III.2.2.2 – Medições efetuadas

Os corpos-de-prova eletroquímicos de aço-carbono instalados nos dois sistemas by-pass bem como eletrodos de referência de calomelano saturado (ECS) foram utilizados na obtenção dos dados relativos à corrosividade da água de resfriamento. Curvas de polarização anódica foram levantadas com a aplicação de 1000 mV em relação ao potencial de corrosão e com velocidade de varredura de 0,33 mV/s.

Medidas de perda de massa por ensaios gravimétricos foram feitas segundo a NACE RP-07-75 (2005). Alguns cupons foram conectados no by-pass com tampões de aço-carbono revestido com tinta e outros cupons foram conectados com tampões de

PVC. O propósito desta metodologia foi avaliar o efeito do tratamento eletromagnético no processo de corrosão com o cupom eletricamente conectado e isolado da estrutura metálica do sistema de resfriamento industrial.

Medidas de espessura do metal por ultrassom também foram feitas, na qual pontos fixos foram previamente determinados nas tubulações e a aquisição de dados foi realizada mensalmente utilizando um medidor de espessura por ultrassom. Em cada ponto fixo, 10 medidas foram efetuadas por ensaio. O propósito foi verificar a variação de espessura da parede da tubulação em condições reais de operação sob a ação do tratamento eletromagnético.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – AVALIAÇÃO EM CAMPO

IV.1.1 – Ensaios de perda de massa

Após 4 meses de imersão, os cupons de corrosão instalados nos by-pass do sistema de resfriamento foram retirados para determinação da perda de massa do material. Antes de determinar a taxa de corrosão, uma análise visual dos cupons (Figura IV.1) foi realizada com o propósito de verificar o seu estado de degradação:

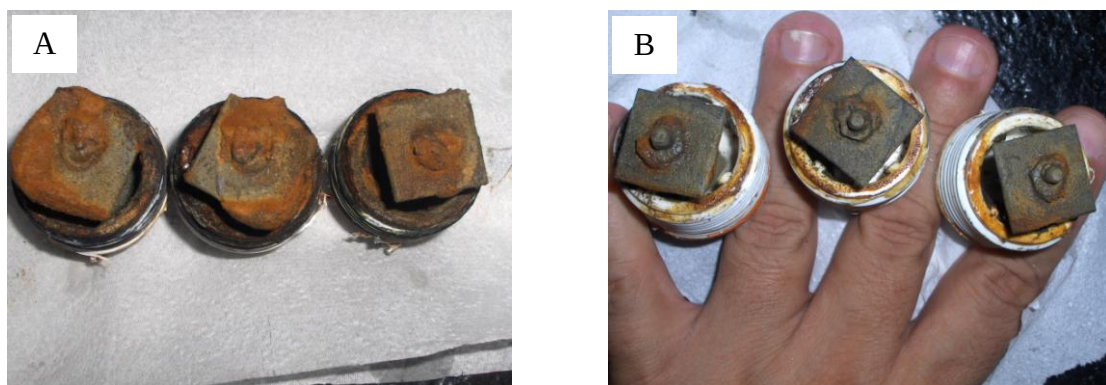


Figura IV.1: Cupons de corrosão conectados (A) e isolados (B) eletricamente na tubulação sob efeito do campo eletromagnético.

Através da análise visual dos cupons, observou-se a presença de corrosão uniforme com produtos de corrosão na superfície metálica sob efeito do tratamento eletromagnético em ambos os casos avaliados. Pela análise visual dos cupons após o ensaio, foi possível perceber que os cupons conectados eletricamente à tubulação principal (Figura IV.1A) apresentaram produtos de corrosão aderidos na superfície metálica.

Os resultados obtidos no ensaio de perda de massa estão descritos na Tabela IV.1, com valores de taxa de corrosão para os cupons isolados (conexões de PVC) e para os cupons conectados (conexões de aço-carbono) nos dois sistemas by-pass instalados na tubulação principal:

Tabela IV.1: Taxa de corrosão do aço carbono sob efeito do campo eletromagnético

Local do by-pass	Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	
	PVC	Aço-carbono
Saída da Torre	0,126 ± 0,026	0,187 ± 0,030
Saída do Chiller	0,178 ± 0,006	0,234 ± 0,043

Em ambos os casos, os valores ficaram acima do permitido pela Norma NACE-RP-07-75 (2005) conforme descrito na Tabela IV.2, sugerindo que o tratamento eletromagnético aplicado nos cupons de aço-carbono não foi capaz de reduzir o processo corrosivo na superfície metálica.

Tabela IV.2: Classificação da taxa de corrosão do aço-carbono (NACE-RP-07-75, 2005)

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão por pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	< 0,130	Baixa
0,025 a 0,120	0,130 a 0,200	Moderada
0,130 a 0,250	0,210 a 0,380	Alta
> 0,250	> 0,380	Severa

A utilização da técnica de ultrassom na determinação da perda de espessura da parede da tubulação também apresentou valores de taxa de corrosão acima do permitido pela Norma NACE-RP-07-75 (2005), mostrando que houve uma dependência da taxa de corrosão com o tempo sobre efeito do tratamento eletromagnético. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela IV.3:

Tabela IV.3: Taxa de corrosão do aço-carbono obtido pela técnica de ultrassom sob efeito do tratamento eletromagnético.

Tempo (dias)	Perda de espessura (mm)	Taxa de corrosão (mm/ano)
30	0,02	0,243
60	0,04	0,243
90	0,05	0,203
120	0,06	0,183
	Média	0,218 ± 0,030

Foi possível verificar uma redução na espessura de parede da tubulação de aço carbono com o tempo, evidenciando a corrosão do material. A diminuição gradual da taxa de corrosão poderia ser explicada pela formação de óxidos de hematita e magnetita na superfície metálica. No entanto, devido à porosidade e a não uniformidade da barreira de óxido formada, a permeação iônica dos sais corrosivos – principalmente dos íons cloreto (Cl^-) – na superfície metálica continuou a deteriorar o material, levando os valores de taxa de corrosão para fora do limite permitido pela Norma NACE-RP-07-75 (2005).

Conforme citado por SATO *et al.* (2002), a migração das moléculas de oxigênio para região metálica sob efeito do campo eletromagnético pode ter acelerado o processo corrosivo, uma vez que são moléculas paramagnéticas. No entanto, a orientação das moléculas e nucleação dos sais carbonatados (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3) presentes no meio para o centro do fluxo da água devido ao efeito condicionante exercido pelo sistema eletromagnético (STEFANINI, 1996) provavelmente ocasionou maior exposição da superfície metálica ao ataque corrosivo. Ou seja, a redução da incrustação formada pelos sais carbonatados na superfície do aço-carbono acelerou a deterioração do material sobre a ação do tratamento eletromagnético, tanto que, os cupons de corrosão isolados eletricamente do sistema apresentaram valores de taxa de corrosão menores.

Assim, pelos dados obtidos no ensaio de perda massa, a utilização do tratamento eletromagnético no controle do processo corrosivo em sistemas de resfriamento industrial na ausência de inibidores de corrosão ainda é um risco para a integridade das tubulações e dos equipamentos industriais. No aspecto da formação de depósitos, pode ser uma alternativa de tratamento eficaz na redução dos sais incrustantes se utilizado corretamente.

IV.1.2 – Curvas de polarização anódica

Curvas de polarização anódica do aço-carbono na água de resfriamento foram levantadas com o objetivo de verificar a influência do tratamento eletromagnético no processo de dissolução ativa do material. Os dados foram obtidos em função do tempo de imersão e são mostrados na Figura IV.2:

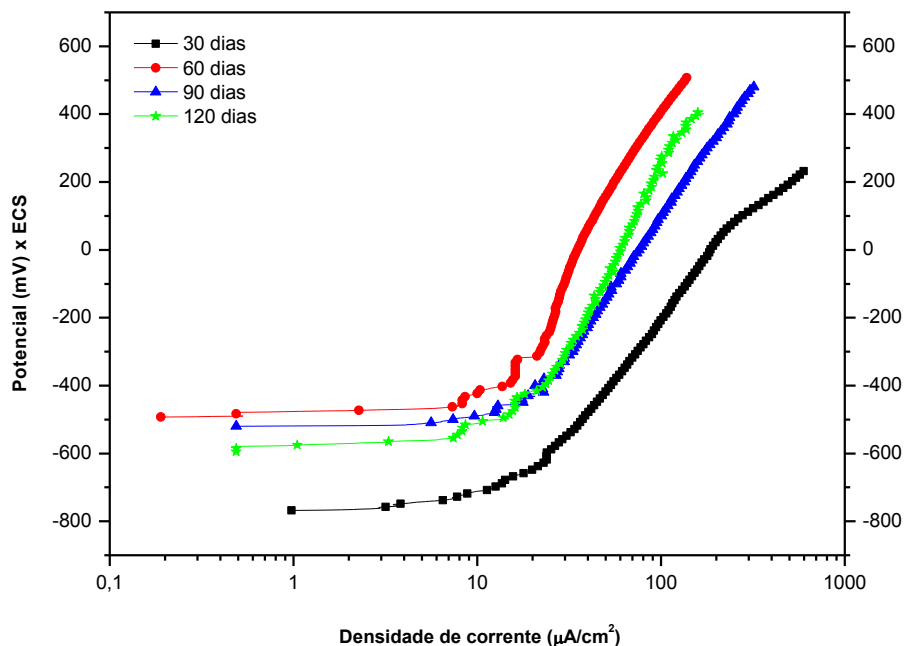


Figura IV.2 – Polarização anódica do aço carbono dos sensores eletricamente isolados da tubulação metálica em relação ao tempo de imersão numa água de resfriamento sob a influência do tratamento eletromagnético.

As curvas de polarização anódica da Figura IV.2 mostraram que houve um processo de dissolução ativa dos sensores de aço carbono eletricamente isolados da tubulação metálica na água de resfriamento sobre o efeito do tratamento eletromagnético no período avaliado. Este comportamento mostrou que o controle da corrosão pela ação do tratamento eletromagnético ficou comprometido devido à ausência de continuidade elétrica presente nos materiais não metálicos. Assim, o aumento da densidade de corrente no decorrer da polarização anódica caracterizou a corrosão metálica, evidenciando a pouca eficiência do tratamento eletromagnético nestas condições. Conforme mencionado, GABRIELLI *et al.* (2001) também verificaram pouca eficiência do campo magnético no condicionamento da água em materiais não condutores. Neste caso, a remoção do íon cálcio (Ca^{2+}) presente na água diminuiu quando o tratamento magnético foi aplicado numa tubulação de PVC.

A partir de 30 dias de imersão, houve um deslocamento das curvas de polarização anódica para região com potenciais de eletrodo maiores devido à formação de óxidos de hematita e magnetita e precipitados de sais carbonatados na superfície metálica. Mesmo com a formação de uma barreira mais uniforme devido à interação dos sais incrustantes

com os óxidos de ferro, ainda assim observou-se um aumento da dissolução do material e aumento da densidade de corrente em relação ao tempo de imersão.

Medidas de polarização anódica com sensores eletroquímicos conectados eletricamente na tubulação metálica não foram realizadas devido à limitação de corrente do potenciostato portátil utilizado. Os valores de polarização anódica se encontraram no limite do fundo de escala do equipamento durante a avaliação – com valores de densidade de corrente na ordem de 1 mA/cm^2 – mostrando que o processo de dissolução anódica do aço carbono foi superior em relação à avaliação com os sensores isolados. Comparado ao ensaio de perda de massa, os resultados também indicaram que o tratamento eletromagnético aplicado no sistema de resfriamento acelerou o processo corrosivo do aço carbono.

IV.1.3 – Parâmetros físico-químicos da água de resfriamento

Na Figura IV.3 são mostrados os resultados dos parâmetros físico-químicos da água de resfriamento que foram obtidos no período de setembro à dezembro na cidade do Rio de Janeiro. Neste período – entre as estações de primavera e verão – o sistema de resfriamento operou na condição máxima devido ao aumento do processo de evaporação e concentração dos sais.

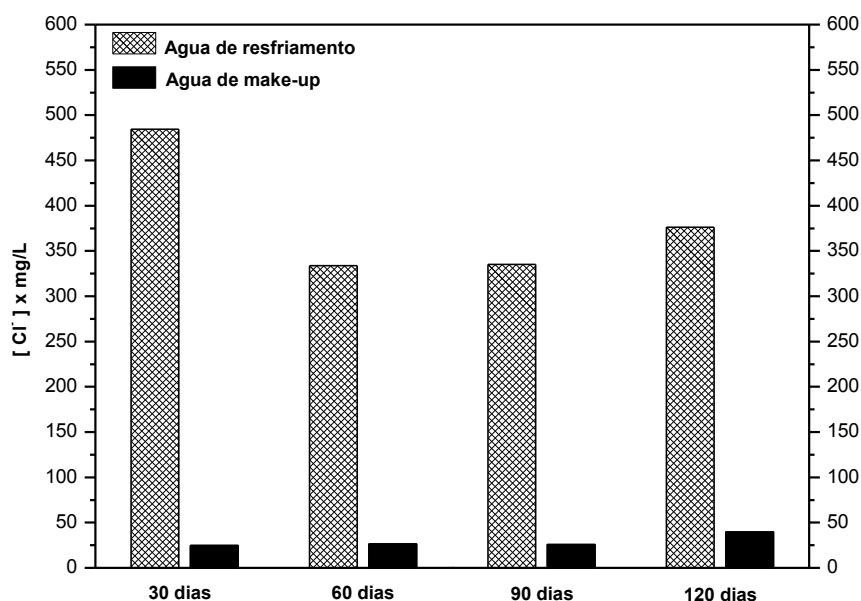


Figura IV.3: Teor de íons cloreto (Cl^-) versus o tempo de imersão sobre a influência do tratamento eletromagnético nas amostras de água de resfriamento industrial.

De acordo com a Figura IV.3, verificou-se que a concentração de íons cloreto (Cl⁻) na água de resfriamento não mostrou dependência do tratamento eletromagnético. O tratamento eletromagnético aplicado no sistema de resfriamento não exerceu o condicionamento físico da água conforme descrito anteriormente por STEFANINI (1996). Assim, com o aumento da corrosão metálica devido à ação dos íons cloreto, houve a necessidade de reduzir o ciclo de concentração para aumentar a vida útil do sistema de resfriamento.

IV.1.4 – Parâmetros operacionais do sistema de resfriamento industrial: diferença de pressão (ΔP) e diferença de temperatura (ΔT)

Sabe-se que a formação de depósitos de sais dissolvidos presentes na água de resfriamento na superfície metálica causa um aumento na resistência à transferência de calor no permutador de calor. Como a condutividade térmica da camada de incrustação é baixa, ocorre uma redução no coeficiente de transferência térmica global, diminuindo a eficiência de troca térmica.

A dureza total da água é um dos principais parâmetros físico-químicos responsáveis pelo processo de deposição nas superfícies metálicas. Geralmente, a dureza total da água é provocada pela combinação das espécies iônicas carbonatadas (CO_3^{2-}) com os íons cálcio (Ca^{2+}) e íons magnésio (Mg^{2+}) presentes na água. O gradiente de temperatura imposto pelo chiller e a presença de regiões de estagnação ou de baixo fluxo de água do sistema de resfriamento industrial favorecem a formação de depósitos de carbonato de cálcio (CaCO_3) na superfície dos equipamentos.

Assim, durante o período de avaliação no sistema de resfriamento, dados sobre as condições operacionais dos trocadores de calor foram levantados com o objetivo de avaliar sua eficiência energética. A Figura IV.4 mostra graficamente as informações obtidas:

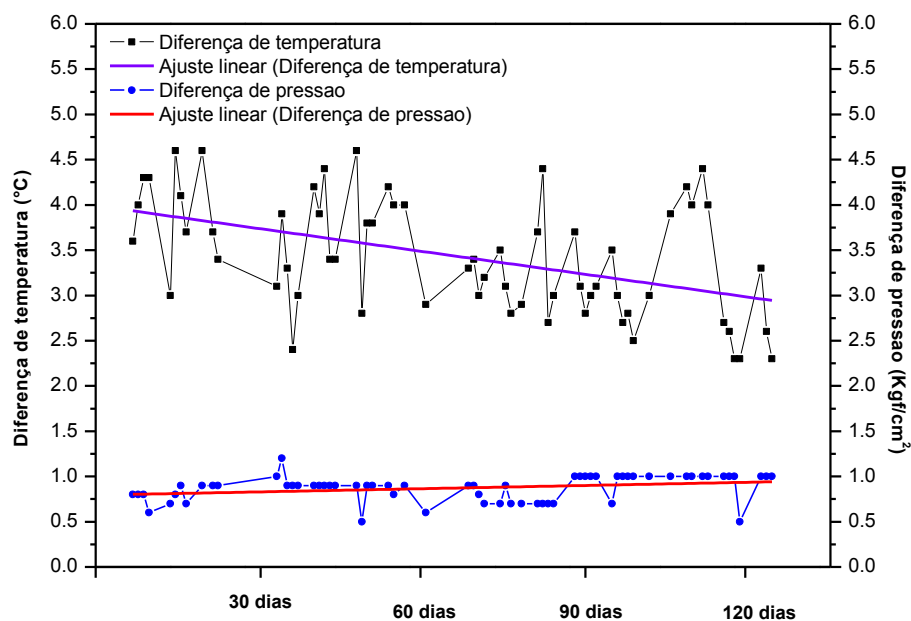


Figura IV.4: Parâmetros de Diferença de pressão e Diferença de temperatura medidos dos trocadores de calor.

Na Figura IV.4 observou-se que o ajuste linear da Diferença de temperatura e da Diferença de pressão com o tempo apresentou inclinações opostas, respectivamente com valores de -0,00825 e 0,00115. No período avaliado era de se esperar uma redução da barreira de depósitos presente na superfície metálica do sistema de resfriamento sujeito ao tratamento eletromagnético, principalmente nos trocadores de calor. A perda de eficiência térmica e o aumento da perda de carga mostrou que a formação de depósitos na superfície metálica dos permutadores de calor não diminuiu e continuou a evoluir, indicando que o efeito do condicionamento da água de resfriamento pela ação do tratamento eletromagnético foi ineficiente. Portanto, o processo de cristalização homogênea dos sais presentes na água de resfriamento não foi praticado pelo aplicação do tratamento eletromagnético, favorecendo, assim, a sedimentação dos sais na superfície do metal.

Além disso, os valores de taxa de corrosão dos ensaios gravimétricos e a dissolução anódica caracterizada pelas curvas de polarização indicaram um processo corrosivo acelerado, mostrando que o tratamento eletromagnético também não foi capaz de reduzir o processo corrosivo na superfície metálica do aço-carbono.

Levando-se em conta o gradiente de temperatura presente nos trocadores de calor, era de se esperar uma redução do processo corrosivo devido à presença da barreira de

depósito no metal. Como o depósito de sais carbonatados possui características porosas, a permeação e o acesso dos íons cloreto na superfície metálica favoreceu o ataque corrosivo nas regiões menos aeradas, caracterizando o comportamento de corrosão sob depósito.

IV.2 – ENSAIO EM LABORATÓRIO

IV.2.1 – Loop de Aço-carbono

IV.2.1.1 – Monitoração do sinal eletromagnético

A verificação do sinal senoidal emitido pelo condicionador eletromagnético na estrutura de aço-carbono do loop foi feita antes do loop entrar em operação. Neste caso, se o sinal senoidal não fosse registrado, seria necessário modificar a configuração do loop até conseguir detecção do sinal. Assim, com o auxílio do osciloscópio digital, foi possível registrar o sinal pulsante característico do condicionador eletromagnético conforme ilustrado na Figura IV.5:

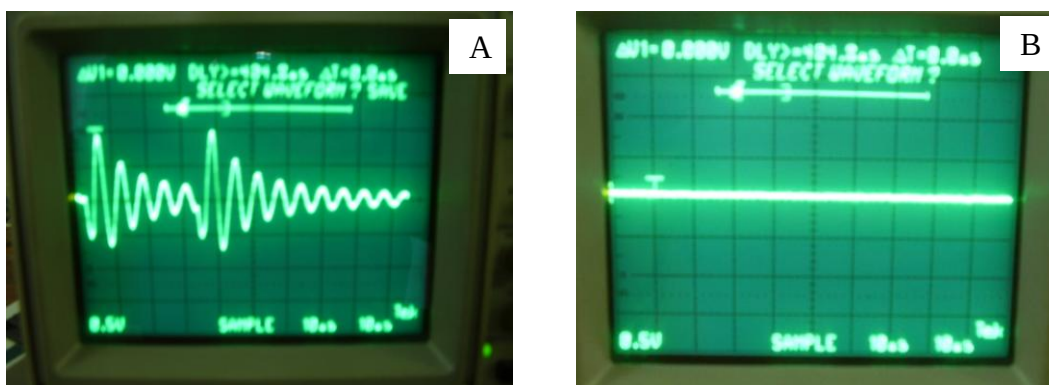


Figura IV.5: Sinal obtido pelo osciloscópio digital conectado ao loop de aço carbono com presença (A) e ausência (B) do campo eletromagnético.

A Figura IV.5A mostra que o sinal pulsante emitido pelo condicionador eletromagnético é uma superposição de ondas com uma progressiva atenuação da amplitude. Nesta situação, o condicionador foi instalado no tubo metálico após o reservatório de alimentação, o que permitiu a propagação do sinal por toda a estrutura metálica do loop, evidenciando, assim, a ação do campo eletromagnético no loop.

Na Figura IV.5B, não houve registro de sinal quando o condicionador eletromagnético foi conectado ao perímetro externo do loop ou ao tubo de PVC antes do reservatório de alimentação. No caso do perímetro externo, a presença do equipamento no circuito metálico ocasionou um loop elétrico, fazendo com que a propagação do sinal eletromagnético fosse anulada, ocasionando um curto-circuito no sinal eletromagnético. Quanto à ausência de sinal no tubo de PVC, a perda da continuidade metálica foi a causa da falha na propagação do sinal, evidenciando uma possível interrupção do tratamento eletromagnético.

Portanto, com a realização destes testes, foi possível verificar que a ação do campo eletromagnético também depende do uso de materiais condutores bem como depende da posição de instalação do equipamento no sistema.

IV.2.1.2 – Medidas de potencial a circuito aberto

Medidas de potencial a circuito aberto foram feitas durante 4 horas de imersão na água de resfriamento sintética nos eletrodos de aço-carbono sem e com o efeito do campo eletromagnético. Os valores de potencial obtidos estão indicados na Figura IV.6:

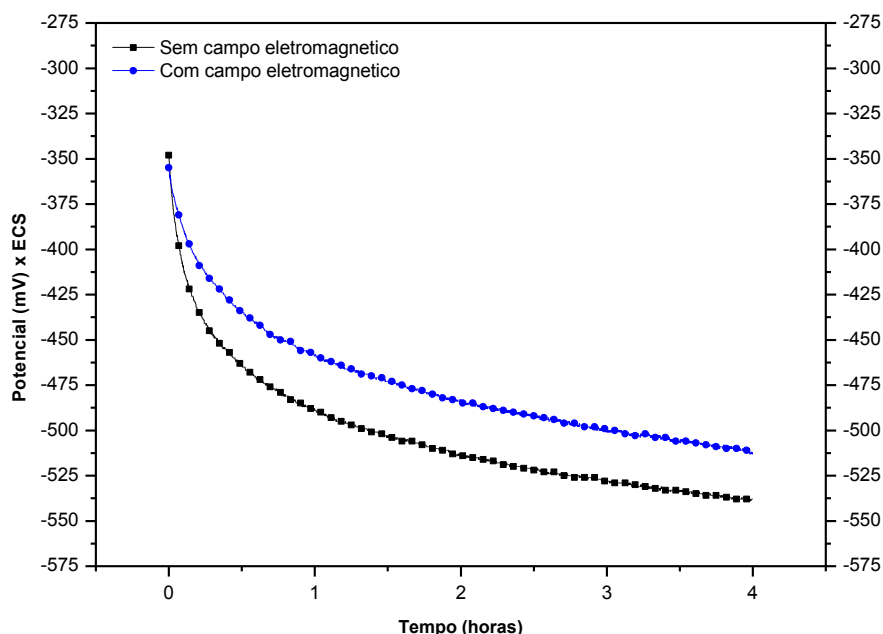


Figura IV.6: Potencial a circuito aberto vs tempo obtido sem e com a influência do campo eletromagnético.

De acordo com a Figura IV.6, ficou claro que a técnica de potenciometria aplicada nas duas condições de ensaio não pôde ser conclusiva. Houve um decaimento contínuo do potencial de eletrodo com decorrer do tempo para valores mais negativos (potenciais ativos) nos ensaios sem e com a aplicação do campo eletromagnético. Esta tendência de deslocamento para potenciais mais negativos pode ser provavelmente explicada pela formação de um ambiente redutor devido ao consumo de oxigênio dissolvido da solução. O pequeno desvio para valores de potenciais mais positivos obtidos pela ação do tratamento eletromagnético não minimizou a corrosão do material, possibilitando, assim, esclarecer que as vantagens da aplicação do campo eletromagnético não puderam ser diretamente atribuídas ao mecanismo eletroquímico, onde o potencial a circuito aberto não mostrou ser dependente da ação do campo eletromagnético.

IV.2.2 – Loop de policloreto de vinil (PVC)

IV.2.2.1 – Ensaio de perda de massa

Os ensaios gravimétricos foram realizados durante 840 horas ou 35 dias de imersão com cupons de aço carbono de acordo com a norma ASTM G1-03 (2003). A finalidade foi verificar a eficiência do condicionador eletroquímico no controle da corrosão na água de resfriamento sintética. Os resultados obtidos sem e com a aplicação do tratamento eletroquímico estão descritos na Tabela IV.4:

Tabela IV.4: Taxa de corrosão do aço-carbono obtido no ensaio de perda de massa.

Ensaio	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem tratamento	0,140 ± 0,003
Com tratamento	0,337 ± 0,022

Os resultados de taxa de corrosão determinados após os ensaios ficaram acima do limite de 0,100 mm/ano estabelecido pela norma NACE RP-07-75 (2005). No ensaio com a utilização do condicionador eletroquímico, foi possível observar que a taxa de corrosão apresentou-se duas vezes maior em relação ao ensaio sem o uso do equipamento, indicando que o tratamento eletroquímico aplicado na água de resfriamento sintética aumentou a corrosão do aço carbono. A menor taxa de corrosão obtida no ensaio sem a aplicação do tratamento eletroquímico pode estar relacionado à

barreira de carbonato de cálcio (CaCO_3) formada na superfície metálica. A difusão dos íons cloreto na superfície do material foi dificultada e reduzida pela presença da barreira de CaCO_3 , minimizando, a intensidade do processo de dissolução metálica. A Figura IV.7 ilustra o estado dos cupons de corrosão após os ensaios:

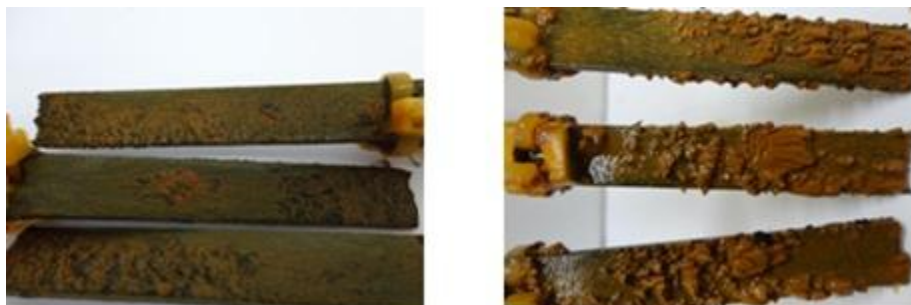


Figura IV.7: Produtos de corrosão sem o tratamento eletroquímico (cupons à esquerda) e com a aplicação do tratamento eletroquímico (cupons à direita) na água de resfriamento sintética.

Conforme observado na Figura IV.7, a inspeção visual dos cupons de corrosão mostrou presença de corrosão uniforme em ambos os casos avaliados. O uso do condicionador eletroquímico propiciou maior dissolução do metal e o acúmulo de produtos de corrosão na superfície dos cupons em relação ao ensaio sem o efeito do tratamento eletroquímico, evidenciando os valores obtidos no ensaio de perda de massa descritos na Tabela IV.4.

Os resultados são similares aos levantados na avaliação em campo mencionada anteriormente no tópico IV.1.1, onde a taxa de corrosão também foi maior no material sobre efeito do tratamento físico. Logo, os dois condicionadores testados – eletromagnético e eletroquímico – indicaram um aumento da corrosão do material quando sujeito ao mecanismo de tratamento físico da água, mostrando que sua interação acontece preferencialmente nas espécies iônicas carbonatadas e não nos íons cloreto presentes na água de resfriamento.

IV.2.2.2 – Técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica:

As técnicas de polarização linear e de impedância eletroquímica foram utilizadas para determinar a resistência de polarização (R_p) do aço carbono em relação à água de

resfriamento sintética nas duas condições de ensaio. As Figuras IV.8 e IV.9 mostram, respectivamente, os resultados obtidos com as técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica no meio sem o uso do condicionador eletroquímico:

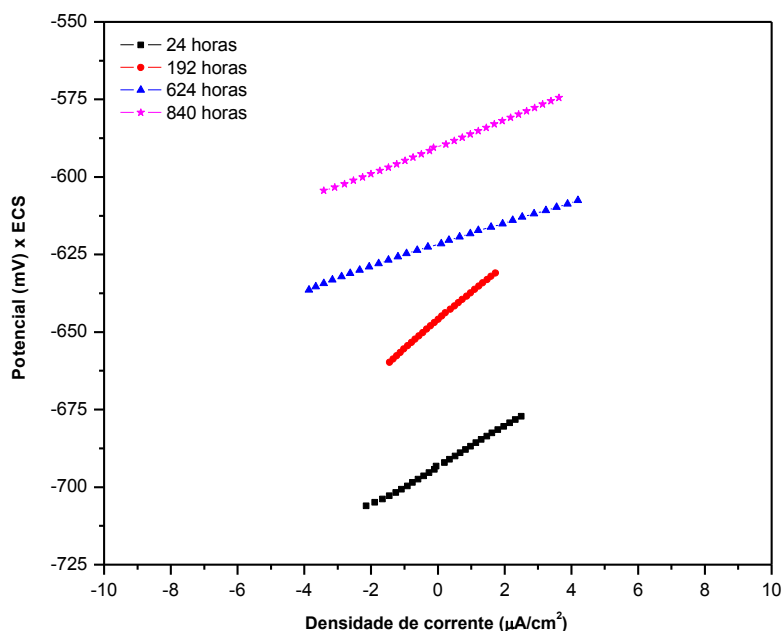


Figura IV.8: Resultado obtido pela técnica de polarização linear sem a utilização do condicionador eletroquímico.

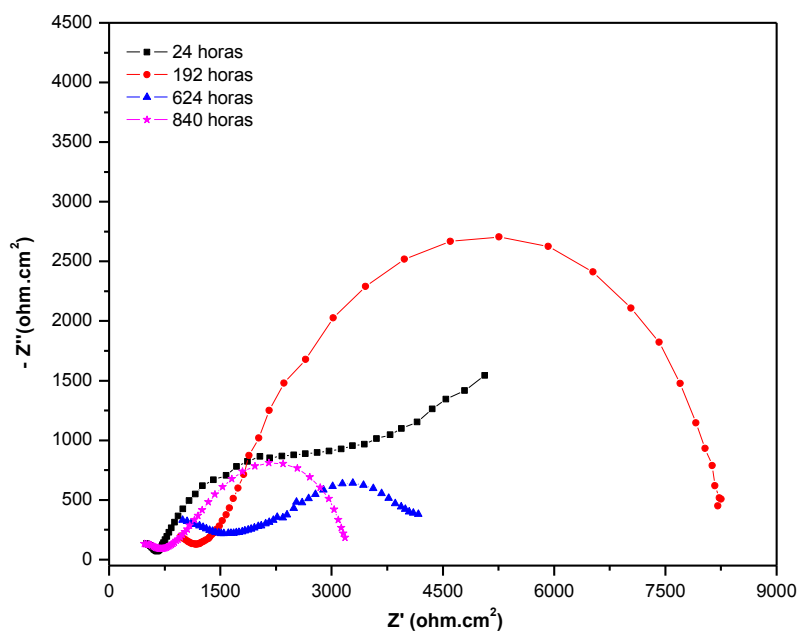


Figura IV.9: Resultado obtido pela técnica de impedância eletroquímica sem a utilização do condicionador eletroquímico.

Conforme metodologia de ensaio descrita anteriormente, foi possível obter através dos gráficos de polarização linear e impedância eletroquímica os valores de resistência de polarização. A Tabela IV.5 relaciona estes valores:

Tabela IV.5: Resistência de polarização do aço carbono numa água de resfriamento sintética sem a utilização do tratamento eletroquímico.

Técnica eletroquímica	Resistência de polarização ($K\Omega.cm^2$)			
	24 horas	192 horas	624 horas	840 horas
Polarização linear	6,23	8,65	4,31	3,34
Impedância eletroquímica	6,16	7,42	4,74	2,94

Pela utilização das duas técnicas eletroquímicas ficou a constatação de que o processo corrosivo foi minimizado até 192 horas de imersão, pois no gráfico de polarização linear (Figura IV.8), a variação da densidade de corrente foi menor enquanto que, no gráfico de impedância eletroquímica (Figura IV.9), o arco capacitivo foi maior. Assim, os valores de resistência de polarização levantados pelas duas técnicas eletroquímicas foram maiores nesse período de imersão. A formação de uma camada aderente de carbonato de cálcio na superfície do material devido à condição de dureza elevada da água de resfriamento sintética utilizada no ensaio contribuiu para a redução do processo corrosivo. Da mesma forma, a elevada salinidade presente no meio, caracterizado pela presença dos íons cloreto (Cl^-), foi responsável pela difusão iônica através da barreira de carbonato de cálcio, acelerando o processo corrosivo a partir das 192 horas de imersão, caracterizado pela redução da resistência de polarização do aço carbono.

No ensaio com a utilização do condicionador eletroquímico, o processo de corrosão uniforme foi mais pronunciado conforme ilustrado nas Figuras IV.10 e IV.11:

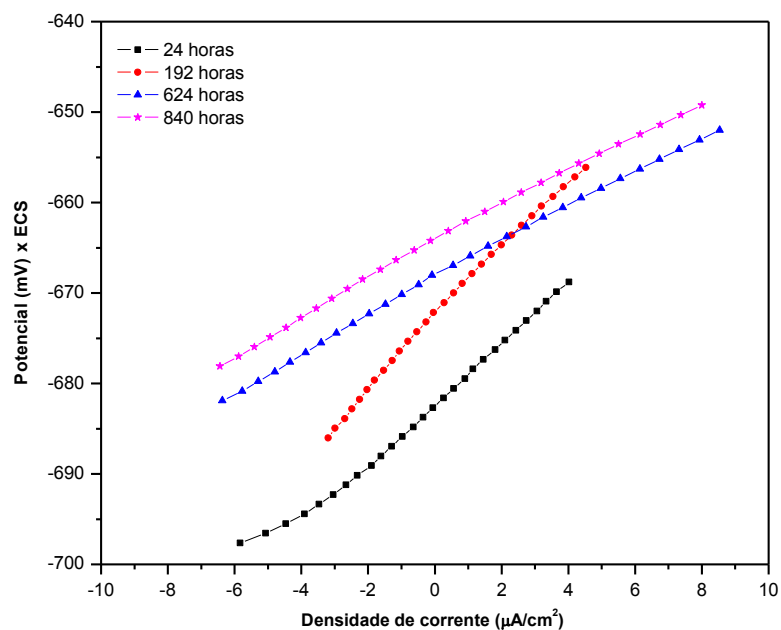


Figura IV.10: Resultado obtido pela técnica de polarização linear com a utilização do condicionador eletroquímico.

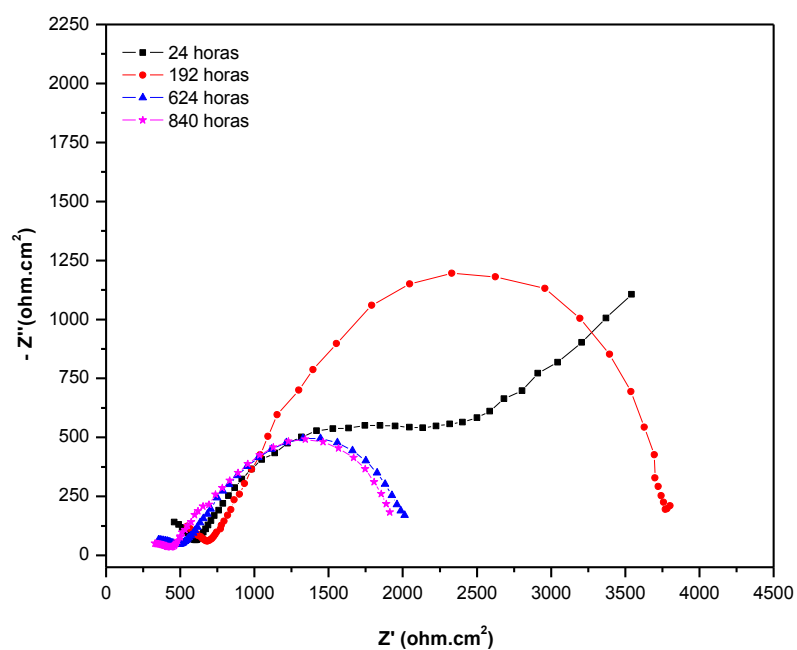


Figura IV.11: Resultado obtido pela técnica de impedância eletroquímica com a utilização do condicionador eletroquímico.

Analisando os gráficos das Figuras IV.10 e IV.11, foi possível verificar que o processo corrosivo foi severo durante todo o ensaio, com maiores variações de densidades de corrente na técnica de polarização linear (Figura IV.10) e valores menores para os arcos capacitivos na técnica de impedância eletroquímica

(Figura IV.11) em relação ao ensaio sem o tratamento. A Tabela IV.6 traz os dados obtidos de resistência de polarização do aço carbono referentes às duas técnicas eletroquímicas aplicadas nesse ensaio:

Tabela IV.6: Resistência de polarização do aço carbono numa água de resfriamento sintética com a utilização do tratamento eletroquímico.

Técnica eletroquímica	Resistência de polarização ($K\Omega.cm^2$)			
	24 horas	192 horas	624 horas	840 horas
Polarização linear	2,94	3,23	2,09	1,93
Impedância eletroquímica	2,41	2,62	1,75	1,68

Com a aplicação do tratamento eletroquímico, os valores de resistência de polarização apresentaram-se menores – valor de $1,80 K\Omega.cm^2$ – em relação ao ensaio sem o tratamento eletroquímico – valor de $3,15 K\Omega.cm^2$ – ao final das 840 horas. O motivo desta diferença está associado à ação do tratamento eletroquímico no processo de precipitação homogênea do $CaCO_3$. A formação de cristais de carbonato de cálcio no fluxo da água através da colisão das espécies iônicas presentes no meio aquoso ocasionou o livre acesso dos íons cloreto na superfície metálica, provocando um aumento da corrosão do material.

Os valores de resistência de polarização obtidos pelas técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica estão de acordo com os resultados do ensaio gravimétrico descrito no item IV.2.2.1, evidenciando que os valores resistência de polarização podem ser utilizados como parâmetro eletroquímico na avaliação da corrosividade da água.

IV.2.2.3 – Ruído eletroquímico

A técnica de ruído eletroquímico foi aplicada com frequências de amostragem de 1Hz e 10Hz para cada tempo de imersão. A partir da flutuação dos sinais de potencial e corrente, foram determinados os valores da resistência de ruído (R_n) e da resistência espectral de ruído (R_{sn}). Por fim, os parâmetros R_n e R_{sn} foram comparados com os

valores de resistência de polarização (R_p) obtidos pelas técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica.

As Figuras IV. 12 e IV. 13 mostram os resultados obtidos de resistência espectral de ruído (R_{sn}) nas frequências de amostragem de 1Hz e 10Hz para o aço carbono numa água de resfriamento sintética sem o efeito do tratamento eletroquímico:

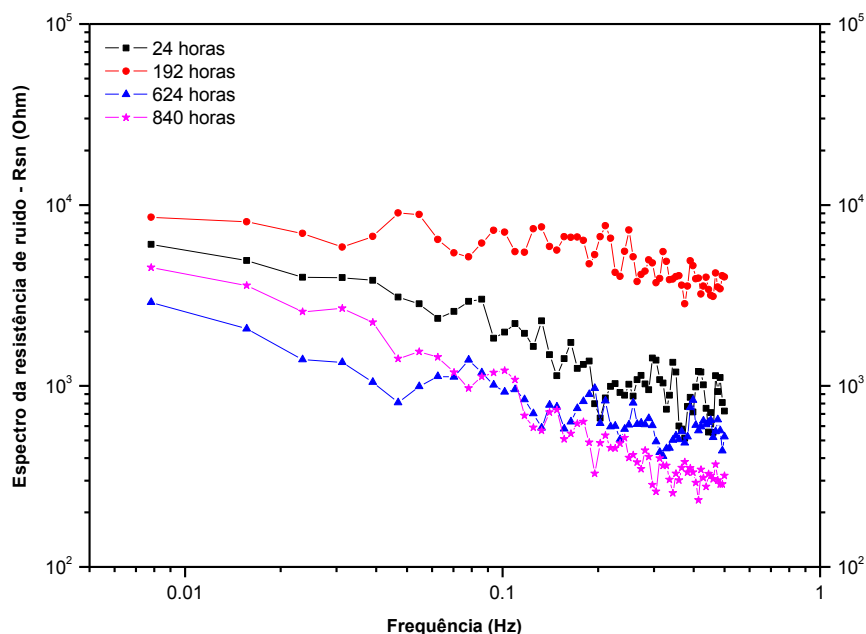


Figura IV.12: Resistência espectral de ruído na frequência de amostragem de 1Hz do aço carbono numa água de resfriamento sintética a pH 7.5 e temperatura ambiente sem a aplicação do tratamento eletroquímico.

Observando os valores de resistência espectral de ruído na Figura IV.12, verificou-se que, na frequência de amostragem de 1Hz, o maior valor de resistência espectral de ruído foi obtido no tempo de 192 horas. Acima deste tempo, os valores de R_{sn} diminuíram pela redução das flutuações de potencial em decorrência da barreira mecânica não uniforme de CaCO_3 , magnetita e hematita presente na superfície do metal e pelo aumento das flutuações de corrente em função do processo corrosivo.

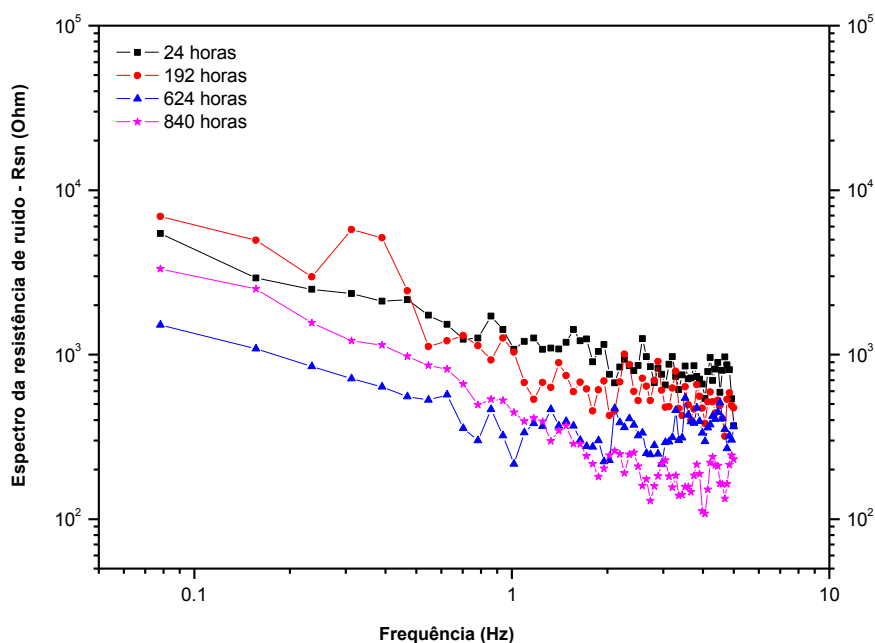


Figura IV.13: Resistência espectral de ruído na frequência de amostragem de 10Hz do aço carbono numa água de resfriamento sintética a pH 7.5 e temperatura ambiente sem a aplicação do tratamento eletroquímico.

Na frequência de amostragem de 10Hz (Figura IV.13), os valores de resistência espectral de ruído ficaram próximos e com valores menores em relação ao ensaio de 1Hz. Houve uma redução de R_{sn} relacionada com a mudança de frequência de amostragem. Porém, na frequência de 10Hz, também foi possível prever a corrosão generalizada do material através da redução da R_{sn} com o tempo de imersão.

Os valores de resistência de ruído (R_n) nas frequências de amostragem de 1Hz e 10Hz foram comparadas com os valores de resistência de polarização obtidos pelas técnicas eletroquímicas de polarização linear e impedância eletroquímica. A Figura IV.14 mostra os resultados obtidos:

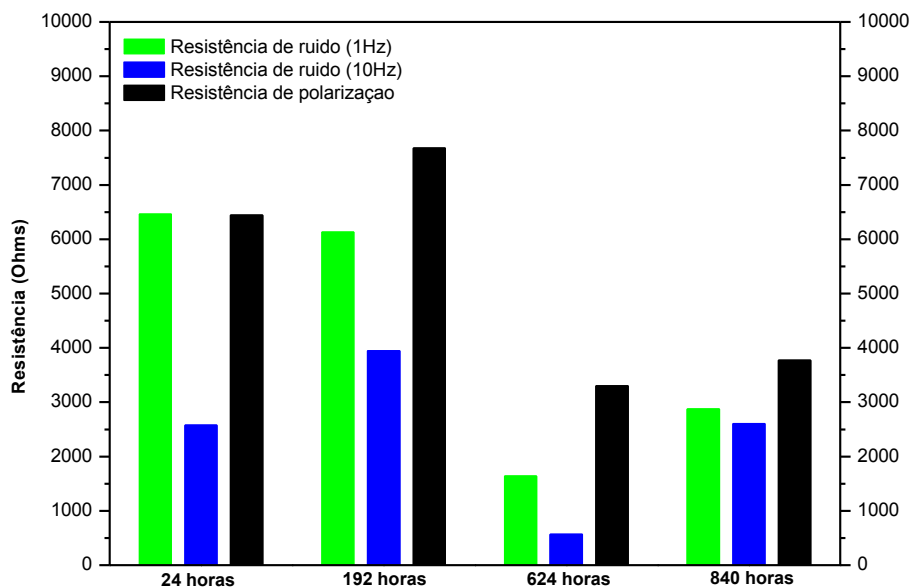


Figura IV.14: Comparativo da Resistência de ruído (R_n) nas frequências de amostragem de 1Hz e 10Hz com a Resistência de polarização (R_p) do aço carbono sem a aplicação do tratamento eletroquímico.

Na Figura IV.14, verificou-se que os valores de resistência de ruído (R_n) nas duas frequências de amostragem no meio sem o efeito do tratamento eletroquímico ficaram abaixo dos valores de resistência de polarização (R_p). Porém, sob o aspecto qualitativo, os dois métodos eletroquímicos apresentaram resultados coerentes. Analogamente, a redução da resistência de ruído com o aumento do tempo de imersão também foi verificada em ambas as frequências de amostragem, acompanhando os valores de R_p .

Com a utilização do tratamento eletroquímico na água de resfriamento sintética, os resultados de resistência espectral de ruído nas frequências de amostragem de 1Hz e 10Hz são mostradas nas Figuras IV.15 e IV.16, respectivamente:

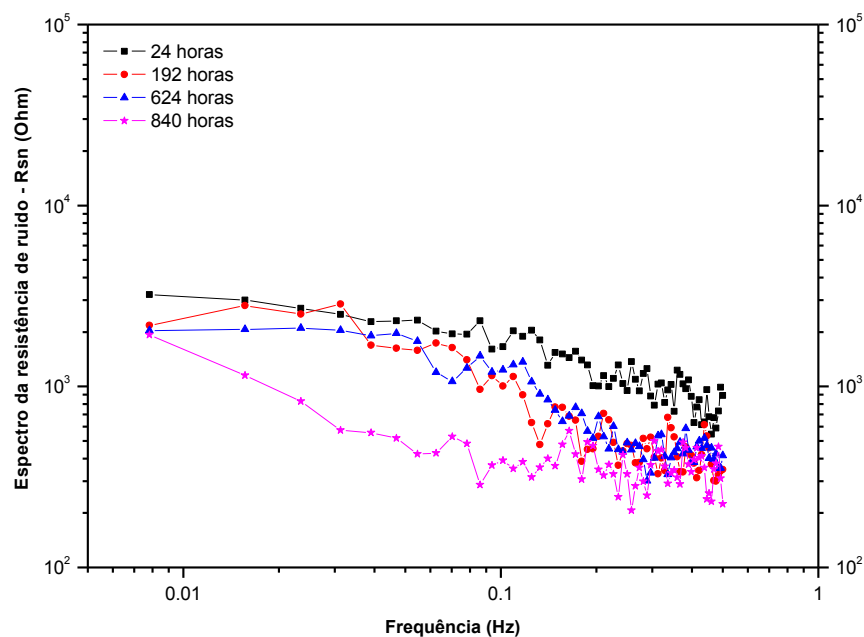


Figura IV.15: Resistência espectral de ruído na frequência de amostragem de 1Hz do aço carbono numa água de resfriamento sintética a pH 7.5 e temperatura ambiente com a aplicação do tratamento eletroquímico.

Analisando o resultado da Figura IV.15 verificou-se que os valores de resistência espectral de ruído na frequência de amostragem de 1Hz sob a ação do tratamento eletroquímico permaneceram menores em relação ao ensaio sem o tratamento eletroquímico. Conforme descrito anteriormente, o processo de precipitação homogênea do CaCO_3 no fluxo da água exercido pela ação do tratamento eletroquímico contribuiu diretamente na redução da resistência de polarização e agora, também, na resistência espectral de ruído, caracterizando o aumento da corrosão do aço-carbono.

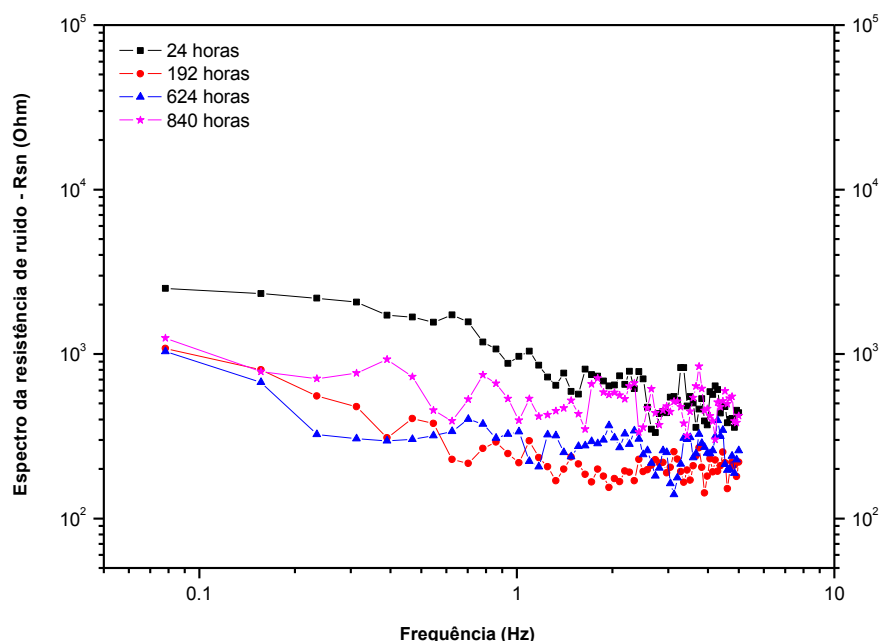


Figura IV.16: Resistência espectral de ruído na frequência de amostragem de 10Hz do aço carbono numa água de resfriamento sintética a pH 7.5 e temperatura ambiente com a aplicação do tratamento eletroquímico.

Quanto a Figura IV.16, os resultados de resistência espectral de ruído na frequência de amostragem de 10Hz sobre a ação do tratamento eletroquímico apresentaram as mesmas características do ensaio realizado sem o tratamento eletroquímico, com redução da resistência espectral de ruído em relação ao tempo de imersão para a mesma condição de ensaio. Portanto, em 10Hz, foi possível verificar também a corrosão uniforme mais intensa do material no meio com tratamento eletroquímico.

Os valores de resistência de ruído (R_n) nas frequências de amostragem de 1Hz e 10Hz e de resistência de polarização obtidos pelas técnicas eletroquímicas de polarização linear e impedância eletroquímica sobre a ação do tratamento eletroquímico também foram comparados, conforme mostra a Figura IV.17:

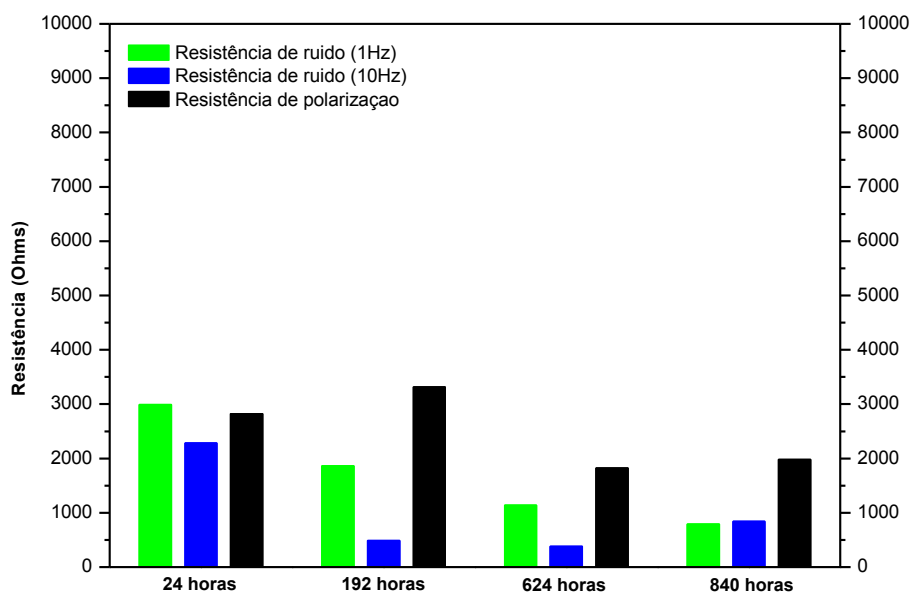


Figura IV.17: Comparativo da Resistência de ruído (R_n) nas frequências de amostragem de 1Hz e 10Hz com a Resistência de polarização (R_p) do aço carbono numa água de resfriamento sintética com a aplicação do tratamento eletroquímico.

A aplicação do tratamento eletroquímico afetou a resposta de ruído eletroquímico, mostrando um decaimento da resistência de ruído com o decorrer do ensaio nas duas frequências de amostragem. A redução da R_n não era esperado, uma vez que a resistência de ruído é definida como sendo independente da frequência. Depende das flutuações de potencial e corrente entre os materiais avaliados.

Em termos qualitativos, a resistência de polarização também apresentou redução. Comparando-se com o ensaio sem o efeito do tratamento eletroquímico, os valores de resistência de ruído e de polarização das técnicas não destrutivas apresentaram-se menores, confirmando, assim, os resultados crescentes de taxa de corrosão obtidos por gravimetria nesta mesma condição. Portanto, a resistência de ruído (R_n) apresentou resultados similares à resistência de polarização (R_p), mostrando que as técnicas puderam ser correlacionadas na determinação da corrosão generalizada do aço-carbono.

Os resultados obtidos com a técnica de ruído eletroquímico acompanharam as medidas eletroquímicas realizadas com as técnicas de polarização convencionais. Contudo, apresentaram como vantagem um menor tempo de execução da medida, em especial na frequência de 10 Hz, e a possibilidade de se obter a informação sem a imposição de uma polarização externa. Alguns aspectos conceituais ainda devem ser

esclarecidos, como a dependência de R_n com a frequência de amostragem. Porém, na aplicação adotada, foi possível identificar a possibilidade de acompanhamento do processo corrosivo pela técnica de ruído eletroquímico.

IV.2.2.4 – Curvas de polarização:

Nas Figuras IV.18 e IV.19 estão ilustrados os gráficos das curvas de polarização catódica e anódica do aço carbono numa água de resfriamento sintética sem e com a aplicação do tratamento eletroquímico:

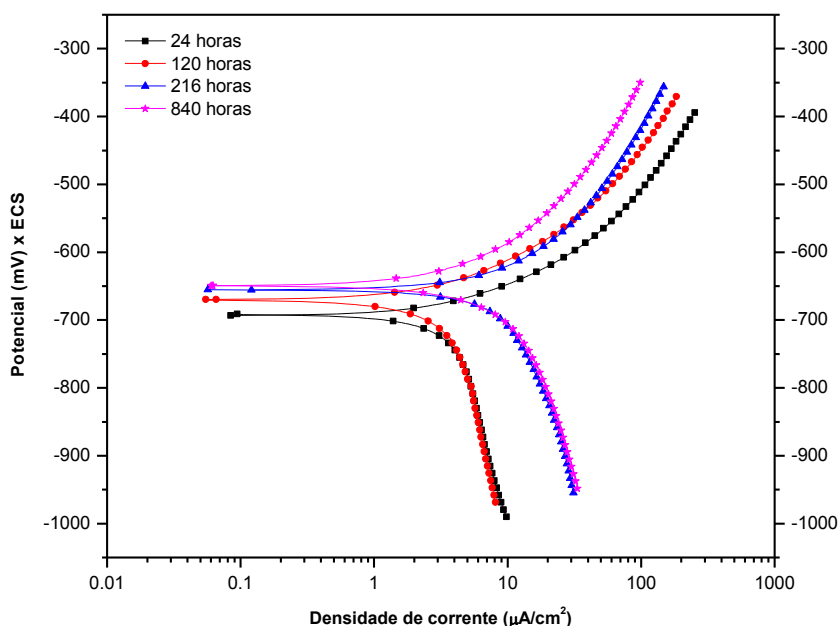


Figura IV.18: Curvas de polarização catódica e anódica do aço carbono numa água de resfriamento sintética a pH 7.5 e temperatura ambiente sem a aplicação do tratamento eletroquímico.

Na Figura IV.18, as curvas de polarização catódica e anódica obtidas caracterizaram a corrosão do material, evidenciado pelo aumento da densidade de corrente de corrosão no decorrer do ensaio. No entanto, vale ressaltar que até o período de 192 horas de imersão, houve uma redução da densidade de corrente anódica na faixa de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A formação de uma barreira aderente de CaCO_3 provavelmente sob a forma de calcita na superfície do aço-carbono pode ter dificultado a difusão e redução do oxigênio na superfície do metal bem como reduzido temporariamente o processo corrosivo. Após 192 horas de imersão, entretanto, a permeação do oxigênio dissolvido presente na água através da barreira de CaCO_3 prevaleceu e o processo de dissolução

ativa continuou a deteriorar o material, caracterizado pelo aumento da densidade de corrente de anódica.

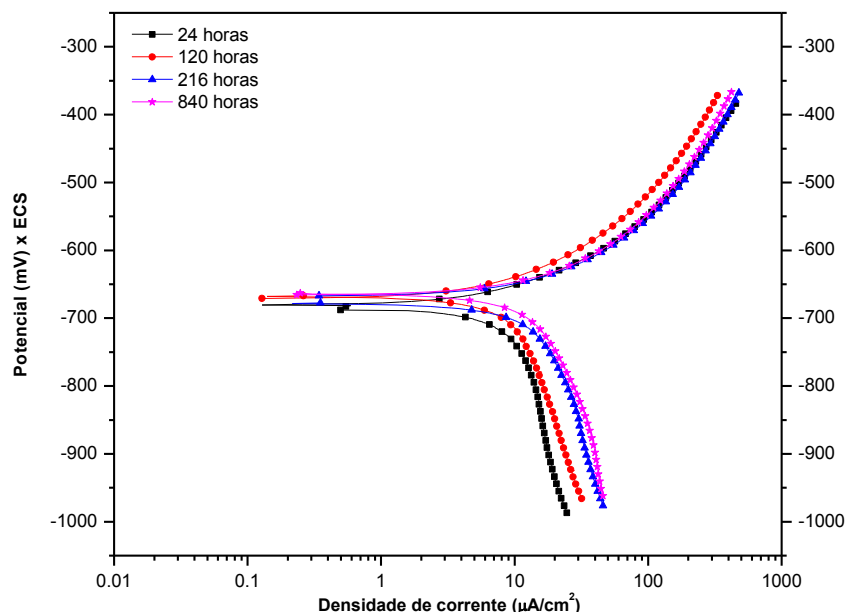


Figura IV.19: Curvas de polarização catódica e anódica do aço carbono numa água de resfriamento sintética a pH 7.5 e temperatura ambiente com a aplicação do tratamento eletroquímico.

Como mostra a Figura IV.19, a utilização do tratamento eletroquímico no meio avaliado levou à obtenção de curvas de polarização que praticamente não variaram com o tempo. Os valores elevados de densidade de corrente obtidos – acima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ – indicaram um processo de deterioração metálica acelerada. De acordo com os ensaios eletroquímicos anteriores, mais uma vez os resultados demonstraram que a aplicação do tratamento eletroquímico no loop intensificou o processo corrosivo do aço, pois o processo de precipitação homogênea exercido pelo condicionador eletroquímico favoreceu a formação do CaCO_3 no fluxo da água, aumentando a exposição do material no meio com elevada salinidade. ZUBIATE *et al.* (2004) também observaram o aumento da corrosão do aço-carbono sobre a influência do tratamento físico. Neste caso, o material foi exposto numa água com velocidade de escoamento de 0,77 m/s sob o efeito do campo magnético (1 T). Após 200 horas de imersão, as curvas de polarização mostraram que a taxa de corrosão aumentou com o tratamento magnético, onde a polarização anódica e catódica indicaram densidades de corrente maiores.

Em relação à avaliação em campo, o mesmo comportamento de corrosão uniforme caracterizado por um regime de dissolução ativa sob polarização anódica foi constatado, esclarecendo novamente que o emprego dos condicionadores físicos do tipo eletromagnético e eletroquímico no controle do processo corrosivo mostrou ser ineficientes para o caso avaliado.

IV.2.2.5 – Técnica de difração por raios-X:

As análises das técnicas eletroquímicas e dos ensaios gravimétricos mostraram corrosão uniforme do aço carbono numa água de resfriamento sintética nas avaliações executadas no laboratório, sendo que a corrosão foi intensificada com a ação do tratamento físico.

Neste contexto, a utilização da técnica de difração por raios-X teve o propósito de identificar a estrutura do cristal formado e sedimentado nos cupons de corrosão após os ensaios.

Na Tabela IV.7 estão caracterizados a estrutura e a quantidade dos produtos formados na superfície do cupom de corrosão:

Tabela IV.7: Quantidade de cristais formados nos cupons de corrosão sem a utilização do tratamento eletroquímico em 840 horas de imersão.

Produto	Formula	Quantidade (%)
Magnetita	Fe_3O_4	42,4
Aragonita	CaCO_3	26,6
Calcita	CaCO_3	22,2
Hematita	Fe_2O_3	8,8

De acordo com a Tabela IV.7, os resultados mostraram que tanto a calcita quanto a aragonita contribuíram na formação de uma camada de carbonato de cálcio na superfície metálica do aço carbono. O carbonato de cálcio aderido na superfície, por sua vez, levou à formação da magnetita sob o precipitado formado no cupom de aço carbono. A magnetita é um óxido compacto e aderente que pode ser encontrado em regiões pouco aeradas e age como uma barreira protetora. Assim, uma barreira

mecânica aderente foi formada na superfície do aço carbono principalmente pelo carbonato de cálcio e pela magnetita.

A aragonita contribuiu com proporção maior do que a calcita na formação da barreira protetora de CaCO_3 . Conforme descrito anteriormente, a condutividade alta da solução (LIPUS, 2007, KOBE *et al.*, 2001, GABRIELLI *et al.*, 2001) e o regime turbulento (GRYTA, 2011) utilizado no ensaio pode ter propiciado a formação do precipitado de carbonato de cálcio na forma de aragonita. Como a aragonita é um produto instável e poroso, a permeação iônica na superfície metálica foi facilitada com o aumento do tempo de imersão.

Do mesmo modo, hematita que é formada em regiões aeradas, também forneceu pouca proteção por ser um produto poroso e de fácil remoção. Portanto, a dureza elevada presente na água de resfriamento sintética foi responsável pela formação de uma barreira de CaCO_3 não uniforme na superfície metálica. O percentual maior de óxidos de ferro mostrou que a elevada salinidade presente no meio conseguiu permear a camada protetora de CaCO_3 , acelerando o processo corrosivo.

No ensaio com a utilização do tratamento eletroquímico, os depósitos formados na superfície metálica do aço carbono também foram analisados pela técnica de difração por raios-X. Na Tabela IV.8 estão caracterizados os produtos formados nos cupons de corrosão:

Tabela IV.8: Quantidade de cristais formados nos cupons de corrosão com a utilização do tratamento eletroquímico em 840 horas de imersão.

Produto	Formula	Quantidade (%)
Magnetita	Fe_3O_4	50,4
Hematita	Fe_2O_3	40,8
Calcita	CaCO_3	8,8

A técnica de difração por raios-X mostrou que utilização do tratamento eletroquímico na água de resfriamento sintética modificou a estrutura do cristal de carbonato de cálcio. A forma cristalina aragonita não foi detectada no produto formado na superfície metálica após o ensaio, provavelmente pela promoção do processo de

precipitação homogênea induzido pelo tratamento eletroquímico. A aragonita formada da precipitação do carbonato de cálcio deve ter permanecido no fluxo da água devido ao aumento localizado do pH da água provocado pelo condicionador eletroquímico, reduzindo e até cessando sua sedimentação na superfície metálica. KOBE *et al.* (2001) reporta que a formação da aragonita é preferencial em relação à calcita sobre a influência do tratamento magnético e que, os cristais de aragonita formados, não provocam a incrustação do sistema.

Outro aspecto observado foi a conversão do CaCO_3 da forma calcita para aragonita pela aplicação do tratamento eletroquímico. A condição de fluxo turbulento somado ao aumento pH localizado levou ao aumento do número colisões iônicas e à formação de pequenos aglomerados de CaCO_3 no centro do fluxo da água, coalescendo até atingir o tamanho crítico e modificando a estrutura do cristal. LIPUS (2007) afirma que, uma vez formada, a aragonita é facilmente conduzida pelo fluxo da água já que são cristais finos e pequenos.

Por outro lado, a presença de estruturas de magnetita e hematita foi maior em relação ao carbonato de cálcio, indicando um aumento processo corrosivo na superfície metálica. Portanto, a análise dos difratogramas nas duas condições de ensaio está de acordo com as técnicas eletroquímicas descritas anteriormente, onde a utilização do tratamento eletroquímico favoreceu o processo de precipitação do CaCO_3 no fluxo da água sob a forma de aragonita e a degradação do aço carbono.

IV.2.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS):

Quanto à morfologia do cristal, algumas análises foram realizadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. As Figuras IV.20 e IV.21 mostram as micrografias e os espectros de EDS obtidos em cada ensaio:

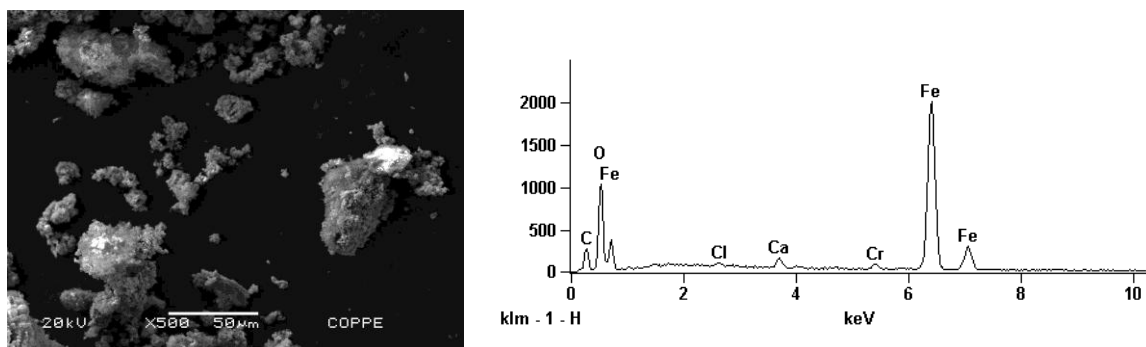


Figura IV.20: Micrografia e Espectro EDS dos produtos formados nos cupons de corrosão sem o uso do condicionador eletroquímico após 35 dias de imersão.

No ensaio sem tratamento eletroquímico (Figura IV.20), a forma dos cristais que prevaleceu na técnica de microscopia eletrônica de varredura foi a hematita e magnetita, caracterizado pela forma hexagonal. Apesar do espectro de EDS apresentar um pequeno pico de íons cálcio (Ca^{2+}), a presença de cristais de calcita (forma romboédrica) não foi perceptível na micrografia. Talvez numa posição melhor e com uma aproximação maior fosse possível distingui-lo. No entanto, a micrografia mostrou a formação de cristais definidos e compactos, provavelmente pela contribuição da calcita na formação de uma barreira aderente na superfície do metal.

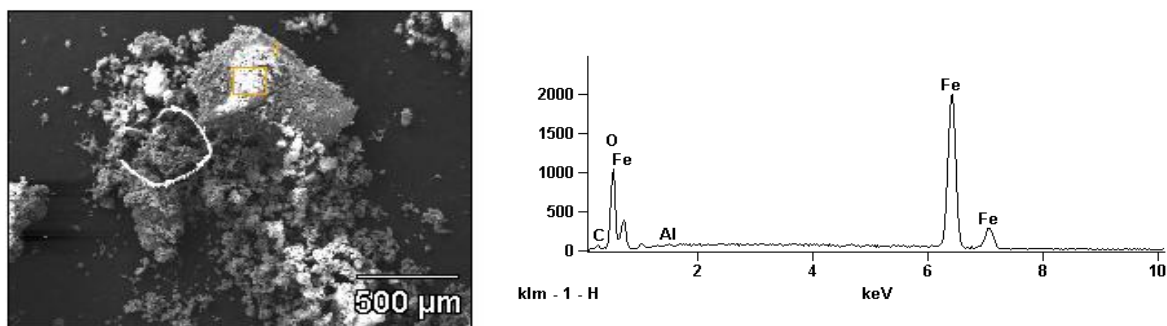


Figura IV.21: Micrografia e Espectro EDS dos produtos formados nos cupons de corrosão com o uso do condicionador eletroquímico após 35 dias de imersão.

De acordo com a Figura IV.21, os cristais formados pela utilização do tratamento eletroquímico também apresentaram estruturas hexagonais como observado na micrografia. O espectro de EDS indicou a presença de elementos que caracterizam os óxidos de hematita e magnetita, evidenciando que o tratamento eletroquímico reduziu a formação de carbonato de cálcio na superfície do aço carbono devido à conversão da calcita para aragonita, aumentando o processo corrosivo.

CAPITULO V

CONCLUSÃO

A avaliação em campo e os ensaios em laboratório realizados com o aço-carbono utilizando diferentes tipos de condicionadores físicos numa água de resfriamento industrial levaram as seguintes conclusões:

- O ensaio de perda de massa apresentou taxas de corrosão da ordem de 0,200 e 0,300 mm/ano na avaliação em campo e nos ensaios em laboratório, respectivamente, com mecanismo de corrosão uniforme nas duas condições avaliadas, indicando a necessidade do uso de inibidores de corrosão para um controle mais eficiente do processo corrosivo;
- As curvas de polarização do aço-carbono com o tempo de imersão também indicaram um processo de dissolução ativa do aço carbono na água de resfriamento nos dois tratamentos físicos aplicados, mostrando que o condicionamento físico da água de resfriamento não reduziu a sua corrosividade;
- As técnicas eletroquímicas não destrutivas demonstraram que o uso do tratamento eletroquímico na água de resfriamento sintética aumentou o ataque corrosivo, pois os valores de resistência de polarização e de resistência de ruído foram menores em relação ao ensaio realizado sem emprego do tratamento.
- A técnica de difração de raios-X mostrou que o tratamento eletroquímico promoveu o aumento da precipitação homogênea do CaCO_3 no fluxo da água – pela conversão da calcita para aragonita – que foi facilmente conduzida pelo fluxo turbulento, reduzindo a sedimentação do CaCO_3 no superfície metálica;
- A técnica de microscopia eletrônica de varredura indicou a presença de hematita e magnetita (cristais hexagonais) nos dois ensaios, caracterizando o processo de corrosão do material.

- Portanto, o uso de tratamentos físicos da água para o controle da corrosão metálica se mostrou ineficaz nos casos avaliados. A taxa de corrosão sem a aplicação de inibidores de corrosão permaneceu fora dos limites estabelecidos pelas normas, o que pode levar a um comprometimento da integridade e da vida útil de equipamentos industriais.
- A modificação da estrutura cristalina do CaCO_3 com menor incidência de depósitos na superfície metálica foi o efeito positivo verificado pelo tratamento físico da água. A conversão da calcita em aragonita permitiu que o fluxo da água conduzisse os cristais formados, minimizando sua sedimentação, mostrando que a ação do tratamento físico da água age preferencialmente em sais carbonatados, reduzindo o processo de precipitação na interface metálica.

CAPITULO IV

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIMI, F., TLILI, M., AMOR, M. B., GABRIELLI, C. *et. al.*, 2007, “Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation”, *Desalination* 206, pp. 163 - 168;

AMBASHTA, R. D., SILLANPÄÄ, M., 2010, “Water purification using assistance: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, pp. 38-49.

ASTM G1-03, 2003, “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test 'Specimens Uses’”, October;

BARBOSA, F. L., SZKLO, A., MAGRINI, A., 2005, “Regulamentação do Reuso de Água em Refinarias – Análise do Modelo Americano e Perspectivas para o Cenário Nacional”, *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador/BA, Brasil.

BARRET, R. A., PARSONS, S. A., 1998, “The Influence of Magnetic Fields on Calcium Carbonate Precipitation”, *Water Research* 32, pp. 609-612;

BECKER, H. A., COHEN, J. J., ZDUNEK, A. D., 2009, “Electrochemical Cooling Water Treatment: A New Strategy for Control of Hardness, Scale, Sludge and Reducing Water Usage”, *ASHRAE Transactions*, v.115, part.1.

BENEFIELD, L. D., JUDKINS, J. F. and WEAND, B. L., 1982, “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, *Englewood Cliffs*, N.J Prentice_Hall Inc;

BOCKRIS, J., REDDY, A., 1970, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, v. 1 and 2, New York, USA;

BUSCH, K. W., BUSCH, M. A., PARKER, D. H. *et. al.*, 1986, “Studies of Water Treatment Device that Uses Magnetic Fields”, *Corrosion* 42, pp. 211-221;

CANCELLARA, N. R., FILHO, R. R., 2005, “Água de Processo: Novas tecnologias na busca do reuso a baixo custo”, 8ª COTEQ: *Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Salvador/BA, Brasil.

CHO, Y. I., LEE, S., KIM, W. *et. al.*, 2003, “Physical Water Treatment for the Mitigation of Mineral Fouling in Cooling Tower Water Applications”, *Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications*, v.1, Article 4, Philadelphia, USA.

COEY, J. M. D., CASS, S., 2000, “Magnetic water treatment”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 209, pp. 71–74;

COTTIS, R. A., 2001, “Interpretation of Electrochemical Noise Data”, *Corrosion Science* 57, n. 3;

DANTAS, E., 1988, *Geração de Vapor e Água de Refrigeração – Falhas, tratamento e limpeza química*, Rio de Janeiro, Editora Vozes.

FATHI, A., MOHAMED, T., GABRIELLI, C., MAURIN, G. *et. al.*, 2006, “Effect of a Magnetic Water Treatment on Homogeneous and Heterogeneous Precipitation of Calcium Carbonate”, *Water Research* 40, pp. 1941-1950;

FERRARI, L. A., FILHO, R. R., 2005, “Potencial Zeta: Um Novo Tratamento para Água”, *II Congresso Internacional do Alumínio*, São Paulo, Brasil.

FERRAZ, R. C., 2007, *Avaliação de Sistema Alternativo de Proteção contra a Corrosão em Circuito de Água de Refrigeração*, Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

GABRIELLI, C., JAOUHARI, R., MAURIN, G. *et. al.*, 2001, “Magnetic Water Treatment for Scale Prevention”, *Water Research* 35, n. 13, pp. 3249-3529;

GENTIL, V., 2003, *Corrosão*, 4ª Edição, Editora LTC.

GOLDSWORTHY, A., WHITNY, H., MORRIS, E., 1999, “Biological Effects of Physically Conditioned Water”, *Water Research* 33, nº 7, pp. 1618-1626;

GOMES, J. A. C. P., FREITAS, D. S., SOUZA, E. A. *et. al.*, “Tecnologias de Controle de Corrosão em Sistemas de Climatização de Instalações Aeroportuárias”. In: Júnior, W. C. S., Ribeiro, E. N. (eds), *Uso Eficiente da Água em Aeroportos*, 1 ed., capítulo 7, São Carlos, SP, Editora Rima, 2011.

GREGORY, R., 1999, “Impact of physical conditioning on small particles and consequences for flocculation and corrosion”, In: *Proceedings of Anti-Scale Magnetic Treatment and Physical Conditions*, Cranfield University, UK, April 14th;

GRYTA, M., 2011, “The influence of magnetic water treatment on CaCO₃ scale formation in membrane distillation process”, *Separation and Purification Technology* 80, pp. 293-299;

HASSON, D., SIDORENKO, G., SEMIAT, R., 2010, “Calcium carbonate hardness removal by a novel electrochemical seeds system”, *Desalination*, pp. 1-5;

HAYT, W., BUCK, J., 2001, *Eletromagnetismo*, LTC Livros Técnicos e Científicos, 6^a Edição, Rio de Janeiro.

IGUNNU, E. T., CHEN, G.Z., 2012, “Produced water treatment technologies”, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 0, pp. 1-21,

KNEZ, S., POHAR, C., 2005, “The Magnetic Field Influence on the Polymorph Composition of CaCO₃ Precipitation from Carbonized Aqueous Solutions”, *Journal of Colloid Interface Science* 281, pp. 377-388;

KOBE, S., DRAZIC, G., MRS MCGUINNESS, P. J. *et. al.*, 2001, “The influence of magnetic field on the crystallization form of calcium carbonate and the testing of magnetic water treatment device”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 236, pp. 71 - 76;

KURITA, 1999, *Handbook of Water Treatment*, 2^o English Edition, Japan.

LAUREYS, D., VN MUYLDER J., POURBAIX M., 1955, “Note sur L’efficacité D’un Appareil de Traitement Magnétique des Eaux”, *Centre Belge Détude de La Corrosion (CEBELCOR)*, n° 24, Bruxelles, Belge.

LI, J., LIU, J., YANG, T. *et al.*, 2007, “Quantitative study of the effect of electromagnetic field on scale deposition on nanofiltration membranes via UTDR”, *Water Research* 41, pp. 4595 - 4610;

LI, X. H., DENG, S. D., FU, H., 2010, “Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl. leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution”, *Journal of Applied Electrochemistry* 40, pp. 1641–1649.

LIPUS, L. C., DOBERSEK, D., 2007, “Influence of magnetic field on the aragonite precipitation”, *Chemical Engineering Science* 62, pp. 2089- 2095;

MANCUSO, P. C. S., 2001, *Reuso de Água para Torres de Resfriamento*, São Paulo/SP, Brasil.

MOSAYEBI, B., KAZEMEINI, M., BADAKHSHAN, A. *et. al.*, 2002, “Modelling of the Effect of Operational Parameters and Concentration of Some Corrosion Inhibitors on the Corrosion of Carbon Steel”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 49, N° 6, p 426-432.

NACE RP-07-75, 2005, “Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations”, *National Association of Corrosion Engineers*, April;

OSHITANI, J., UEHARA, R., HIGASHITANI, K., 1999, “Magnetic Effects on Electrolyte Solutions in Pulse and Alternating Fields”, *Journal of Colloids Interface Science*, pp. 374-379, n° 209.

PARSONS, S. A., JUDD, S. J., STEPHENSON, T. *et al.*, 1997, “Magnetically Assisted Water Treatment”, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, nº 75, pp. 98-104;

PITTS, M., 1995, *Fouling Mitigation in Aqueous Systems Using Electrochemical Water Treatment*, Zeta Corporation, Tucson, USA.

PIZZATO, M. R., JUNIOR, P. A. M., JÚNIOR, F. A., “Redução do Consumo de Água Potável na Prática: O Caso do Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro/Galeão – Antônio Carlos Jobim”. In: Júnior, W.C.S., Ribeiro, E.N. (eds), *Uso Eficiente da Água em Aeroportos*, 1 ed., capítulo 13, São Carlos, SP, Editora Rima, 2011.

QURAISHI, M. A., FAROOQI, I. H., SAINI, P. A., 1999, “Investigation of Some Green Compounds as Corrosion and Scale Inhibitors for Cooling Systems”, *Corrosion Science Section*, v. 55, n. 5.

RIBEIRO E.N., JÚNIOR, W.C.S., NOLASCO, M.A. *et al.*, “Aproveitamento e Manejo de Águas de Chuva em Aeroportos”. In: Júnior, W.C.S., Ribeiro, E.N. (eds), *Uso Eficiente da Água em Aeroportos*, 1 ed., capítulo 3, São Carlos, SP, Editora Rima, 2011.

ROCHA, J. C., GOMES, J. A. C. P., D’ELIA, E., 2010, “Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts”, *Corrosion Science*, 52, pp. 2341–2348.

SATAPATHY, A. K., GUNASEKARAN, G., SAHOO, S. C. *et al.*, 2009, “Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution”, *Corrosion Science*, 51, pp. 2848–2856.

SATO, A., OGIWARA, H., MIWA, T., *et al.*, 2002, “Influence of High Magnetic Field on the Corrosion of Carbon Steel”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, v.12, nº 1;

SAUTCHÚK, C. A., LANDI, F. D. N., MIERZWA, J. C. *et al.*, 2005, *Conservação e Reuso de Água – Manual de Orientação para o Setor Industrial*, FIESP/CIESP, São Paulo, SP, Brasil.

SELBY, K. A., 2002, "Closed Cooling and Heating Systems: Problems, Treatment and Monitoring", *Corrosion 2002*, paper nº 02222.

SHAMLOU, P. A., 1993, "Processing of Solid-Liquid Suspensions", Oxford, Butterworth-Heinemann Ltd.

SOUZA, E. A., 2007, *Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração*, Dissertação de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

STEFANINI, D., 1996, *Condicionadores de Águas Físicos*, ESA HydroFlow, Rio de Janeiro, Brasil.

ZETA-METER Inc, 1995, *Zeta Potential: A Complete Course in 5 minutes*, Staunton, VA, USA.

ZUBIATE, E. M. B., ALVAREZ, A. M. V., CALDERÓN, F. A. *et al.*, 2004, "Influence of Magnetic Water Treatment on the Calcium Carbonate Phase Formation and the Electrochemical Corrosion Behavior of Carbon Steel", *Journal of Alloys and Compounds* 369, pp. 256-259;