



INFLUÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA DE SISTEMA DE
RESFRIAMENTO POR HIDROCARBONETOS NA CORROSÃO DO AÇO
CARBONO, LATÃO ALUMÍNIO E AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

André da Silva Pelliccione

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
Junho de 2016

INFLUÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA DE SISTEMA DE
RESFRIAMENTO POR HIDROCARBONETOS NA CORROSÃO DO AÇO
CARBONO, LATÃO ALUMÍNIO E AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

André da Silva Pelliccione

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. João da Cruz Payão Filho, Dr.-Ing.

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D.Sc.

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc.

Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2016

Pelliccione, André da Silva

Influência da contaminação da água de sistema de resfriamento por hidrocarbonetos na corrosão do aço carbono, latão alumínio e aço inoxidável austenítico/
André da Silva Pelliccione. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

IX, 190 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes
Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 183-188.

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

Agradecimentos

A Deus pela caminhada, conquistas e aprendizado contínuo.

Aos meus amados pais, que são os grandes responsáveis por tudo o que eu conquistei e que sempre se dedicaram e me apoiaram durante a minha caminhada.

Aos meus queridos irmãos por todo o incentivo.

A minha amada esposa que esteve ao meu lado durante todo este trabalho. Além de me inspirar, me incentivou e me apoiou em todos os momentos relacionados à tese e à vida.

A minha filha Marina que já é tão amada e querida, e que serviu de inspiração e força para eu concluir a tese antes do seu nascimento.

Ao mestre e orientador Ponciano que, além dos ensinamentos, sempre me apoiou, me incentivou e confiou no meu trabalho. Pela excelente orientação e aconselhamentos.

Ao Roberto Carlos do Laboratório de Corrosão, pela grande e essencial ajuda para montagem e execução dos ensaios no loop de corrosão, além do apoio, amizade e incentivo, mesmo durante os obstáculos que surgiram os ensaios.

Ao Eduardo, Adriana, Lyzia e Clara do Laboratório de Corrosão pelo grande e imprescindível apoio para a montagem e execução dos testes, pela disposição em ajudar, pelo incentivo e pela amizade.

Ao Alecir, Wellington, Juliana e Lucas do Laboratório de Corrosão que forneceram grande ajuda para a execução dos ensaios, além da amizade.

Ao Cassius Mazzeu pelo grande e imprescindível apoio, disposição em ajudar e por ter compartilhado seu conhecimento e experiência relacionados a tratamento de água.

Ao Napolião, Rodrigo e em especial à Alice da RECAP pelo grande apoio relacionado às características do sistema de resfriamento da refinaria e pela disposição em ajudar.

Aos profissionais do SENAI CTS Solda pelo grande apoio na realização de ensaios de caracterização dos materiais, destacando o Leandro e Rafael.

Ao Farah da UP, Maurício da REPLAN, L. Fernando da REVAP, Sérgio, L. Alberto, Giovan, Dhiogo e Galvão da REDUC, Jancler da REGAP, Ferreira da REPAR, Ronésio da REFAP e Jefferson do CENPES pelo grande apoio referente aos materiais utilizados.

Ao Alexandre Antunes, André Ribeiro, Clóvis Rodrigues, Débora Lage, Filipe Leandro, Jorge Galvão, Humberto Matrangolo, Marcio Faria, Marcio Humberto, Milton Moraes, Murilo Leal, Wallace Carmona e demais amigos do trabalho que sempre me apoiaram.

Ao amigo Cezar Jambo por todo incentivo, apoio, inspiração e amizade.

Aos integrantes da banca pela disposição e contribuição para o aprimoramento da tese.

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

INFLUÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA DE SISTEMA DE
RESFRIAMENTO POR HIDROCARBONETOS NA CORROSÃO DO AÇO
CARBONO, LATÃO ALUMÍNIO E AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

André da Silva Pelliccione

Junho/2016

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos e monitorar possíveis vazamentos de hidrocarbonetos em água de resfriamento. Foram realizados ensaios eletroquímicos e de perda de massa em corpos de prova de aço carbono, latão alumínio e inoxidável austenítico. Os testes foram efetuados em bancada e em loop de corrosão, utilizando água de resfriamento sintética, contendo inibidores de corrosão, dispersante, biocida, e diesel como contaminante. Os resultados indicaram aumento da taxa de corrosão do latão, em função da contaminação da água de resfriamento por diesel. Ensaio de resistência de polarização linear e principalmente impedância eletroquímica, efetuados em eletrodos de latão, foram capazes de identificar a contaminação por diesel na água de resfriamento sintética. Também foi evidenciada maior propensão à corrosão por pites do aço inoxidável austenítico nas soluções contendo inibidores de corrosão, quando comparada com a solução sem inibidores de corrosão.

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

INFLUENCE OF HYDROCARBON LEAK IN COOLING WATER SYSTEM ON
CORROSION OF CARBON STEEL, ALUMINUM BRASS AND AUSTENITIC
STAINLESS STEEL

André da Silva Pelliccione

June/2016

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Material Engineering

This work aims to evaluate the effects and to monitor hydrocarbon leak in cooling water. Electrochemical and weight loss tests were carried out in carbon steel, aluminum brass and austenitic stainless steel specimens. The tests were performed in corrosion cell and corrosion loop with synthetic cooling water containing corrosion inhibitors, dispersant, biocide, and diesel as contaminant. The results showed an increase of brass corrosion rate due to diesel leak in cooling water. Linear resistance polarization test and especially electrochemical impedance spectroscopy test, when performed on brass electrodes, were able to identify diesel leak in synthetic cooling water. It was also observed more prone to pitting corrosion of austenitic stainless steel in solutions containing corrosion inhibitors than in solution without corrosion inhibitors.

ÍNDICE ANALÍTICO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1.	Importância da indústria do petróleo.....	4
2.2.	Processos de refino	5
2.2.1.	Objetivos do refino	6
2.2.2.	Tipos de processos de refino	6
2.3.	Sistemas de resfriamento	8
2.3.1.	Sistema de resfriamento aberto com recirculação	8
2.4.	Seleção de materiais de permutadores de calor de sistema de resfriamento aberto com recirculação em refinarias	11
2.5.	Problemas em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação	13
2.5.1.	Deposição em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação.....	14
2.5.2.	Incrustação em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação.....	15
2.5.3.	Principais mecanismos de corrosão em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação.....	20
2.5.3.1.	Fatores que influenciam na corrosão de sistemas de resfriamento	40
2.5.4.	Efeito da contaminação por hidrocarbonetos em água de sistema de resfriamento aberto com recirculação.....	45
2.6.	Tratamento de água de resfriamento em refinarias	49
2.7.	Monitoração e acompanhamento.....	51
2.7.1.	Principais parâmetros controlados em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação.....	52
2.7.2.	Monitoração da corrosão em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação.....	59
2.7.2.1.	Técnicas não eletroquímicas	59
2.7.2.2.	Técnicas eletroquímicas	62
2.7.2.3.	Monitoração de corrosão localizada	70
2.7.3.	Monitoração de deposição, incrustação e biofilmes.....	71
2.7.3.1.	Permutadores de teste	71
2.7.3.2.	Medidas de eficiência de trocadores de calor críticos	73
2.7.3.3.	Monitoração microbiológica	74

2.7.3.4.	Normas NACE SP0189-2013 e ASTM D4778.....	74
2.7.3.5.	Outros.....	75
2.7.4.	Monitoração da contaminação da água de resfriamento por fluidos de processo	76
2.7.4.1.	Monitoração da contaminação da água de resfriamento por hidrocarbonetos.....	77
2.8.	Medidas para controle da corrosão e deposição em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação	84
2.8.1.	Métodos para controle de deposição	85
2.8.1.1.	Inibidores de deposição.....	86
2.8.2.	Métodos para controle de corrosão.....	89
2.8.2.1.	Inibidores de corrosão	90
2.8.3.	Métodos para controle de proliferação microbológica.....	96
2.8.3.1.	Biocidas	97
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	102
3.1.	Materiais utilizados.....	102
3.2.	Soluções utilizadas	104
3.2.1.	Água com sais (ACS).....	104
3.2.2.	Água com sais, inibidores de corrosão e dispersante (ACI)	105
3.2.3.	Água com sais, inibidores de corrosão e dispersante, contaminada com diesel (ACD).....	105
3.2.4.	Injeção de biocida	106
3.3.	Ensaio realizados em bancada	106
3.3.1.	Ensaio eletroquímicos	106
3.3.1.1.	Ensaio realizados para o aço carbono e latão alumínio	109
3.3.1.2.	Ensaio realizados para o aço inoxidável austenítico	110
3.3.1.3.	Medição de cloro residual livre e monitoração do pH.....	110
3.4.	Ensaio realizados em loop de corrosão	111
3.4.1.	Ensaio eletroquímicos	113
3.4.2.	Ensaio de perda de massa.....	117
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	119
4.1.	Identificação de composição química	119
4.2.	Metalografia	119
4.3.	Ensaio realizados em bancada	120
4.3.1.	Aço carbono	120
4.3.2.	Latão	125
4.3.3.	Aço inoxidável austenítico.....	130

4.3.4.	Medição de cloro residual livre e monitoração do pH	136
4.4.	Ensaio realizado em loop de corrosão	139
4.4.1.	Aço carbono – Ensaio eletroquímico	139
4.4.2.	Latão alumínio – Ensaio eletroquímico.....	149
4.4.3.	Aço inoxidável austenítico – Ensaio eletroquímico.....	161
4.4.4.	Aço carbono e latão – Ensaio de perda de massa.....	169
4.4.5.	Aço inoxidável austenítico – Avaliação de pites de corrosão em cupons	175
5.	CONCLUSÕES	180
6.	TRABALHOS FUTUROS	182
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	183
	ANEXO	

1. INTRODUÇÃO

Em muitos processos industriais, incluindo refinarias de petróleo, há necessidade de resfriamento de equipamentos e de fluidos de processo, em função do calor gerado ou recebido. A água é o fluido mais utilizado para esta finalidade, pois pode absorver grande quantidade de calor por volume, possui baixa viscosidade, possui condutividade térmica elevada, é incompressível, entre outras vantagens. Como desvantagens, a água pode causar corrosão, favorecer a proliferação de microrganismos e causar deposição em equipamentos e tubulações. Além disto, é importante minimizar o consumo da água, pois este recurso está se tornando cada vez mais escasso, além de haver questões ambientais e econômicas envolvendo o seu descarte. Portanto, tecnologias de sistemas e de tratamento de água vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos.

Em praticamente todos os processos de refinarias de petróleo, são utilizados grande volumes de água de resfriamento e água de processo. Para minimizar o consumo de água e suas consequências, geralmente é empregado o sistema de resfriamento aberto com recirculação. Este sistema emprega torres de resfriamento e tem a finalidade primordial de economizar água (quando comparado com o sistema aberto sem recirculação de água). A água aquecida nos permutadores de calor das unidades, devido à troca térmica com fluidos de processo, tem seu calor dissipado em torres de resfriamento. Para minimizar problemas relacionados à corrosão, incrustação e proliferação de microrganismos deste sistema, deve ser empregado tratamento adequado da água de reposição e da água circulante, operação adequada do sistema, monitoração dos parâmetros representativos da água, e monitoração da corrosão, deposição e proliferação microbológica.

Os materiais dos permutadores de calor de sistemas de resfriamento são selecionados, levando-se em consideração os fluidos circulantes e as condições de processo. Em refinarias de petróleo, aços carbono são os materiais mais empregados em tubos de trocadores de calor. Aço inoxidável austenítico e latões também são bastante utilizados. Outros materiais também podem ser empregados, em função da severidade das condições de processo. O tratamento da água de resfriamento deve levar em consideração os materiais utilizados nos permutadores de calor que fazem parte do sistema, a qualidade da água de reposição e os limites de controle dos parâmetros representativos da água.

Além dos problemas relacionados à circulação da água, podem ocorrer contaminações oriundas de vazamentos de fluidos de processo. Geralmente estas contaminações ocorrem em consequência de falhas em tubos de permutadores de

calor (geralmente causadas por corrosão). A água de resfriamento, que geralmente circula internamente aos tubos de permutadores de calor, na maior parte das vezes está submetida a uma pressão menor do que a do fluido de processo, que geralmente circula externamente aos tubos. Como consequência, vazamentos de fluidos de processo, que em refinarias de petróleo muitas vezes correspondem a hidrocarbonetos, irão contaminar a água de resfriamento. Esta contaminação pode impactar negativamente no tratamento de todo o sistema de água de resfriamento, favorecendo processos corrosivos, proliferação microbológica e deposição, conseqüentemente, levando a outras falhas no sistema que, por sua vez, causarão novas contaminações, gerando um ciclo contínuo.

Por esta razão, é fundamental a compreensão de como os fluidos de processo, no estudo em questão, hidrocarbonetos, impactam na corrosão de materiais comumente empregados em tubos de permutadores de calor que operam com água de resfriamento em refinarias de petróleo. Além disto, é importante o emprego de técnicas de monitoração de resposta rápida para detecção de contaminação da água de resfriamento por hidrocarboneto. Esta monitoração tem como objetivo a tomada de ações para identificar o permutador de calor que falhou e sanar o vazamento no menor tempo possível, de forma a minimizar os danos a outros equipamentos do mesmo sistema de resfriamento e ao tratamento da água. Em muitas refinarias, a identificação de hidrocarbonetos na água de resfriamento é baseada em coleta e análise de uma amostra representativa. Esta análise pode ser realizada periodicamente ou quando há suspeita de contaminação por hidrocarboneto no sistema. Por esta razão, o tempo de resposta pode ser lento, gerando os problemas mencionados. Existem analisadores que fornecem a resposta em tempo real, entretanto são caros e apresentam algumas limitações.

Considerando-se a relevância destes fatos e as implicações relacionadas à confiabilidade e à disponibilidade das unidades de refino, foi realizado este estudo com o principal objetivo de avaliar o efeito da contaminação por hidrocarboneto em água de resfriamento de refinaria no aço carbono, latão alumínio e aço inoxidável austenítico. Para esta finalidade foram realizados ensaios de resistência de polarização linear, impedância eletroquímica e perda de massa em bancada e em um loop de corrosão. A água utilizada nos ensaios foi formulada, baseada em uma água de resfriamento crítica de uma refinaria de petróleo da Petrobras. Também foi verificado o efeito dos inibidores de corrosão e biocida no sistema. Diesel S10 (com baixo teor de enxofre) foi utilizado para contaminação da água. Este hidrocarboneto foi elencado por possuir baixo teor de contaminantes, já que o objetivo foi verificar a influência do hidrocarboneto sem contaminantes; por ser uma fração representativa do petróleo; e

por ser gerado e processado em volumes significativos nas unidades de refino. Além disto, foi realizada dosagem de hipoclorito de sódio como biocida para manter o cloro residual livre dentro da faixa adequada.

Existem poucas publicações referentes à detecção de contaminação da água de resfriamento por hidrocarbonetos através de técnicas eletroquímicas. Estudos conduzidos por YANG, B. indicam que foi possível detectar contaminação por hidrocarboneto em sistema de água de resfriamento por meio da técnica denominada LCM (*Localized Corrosion Monitoring*), que se baseia em uma célula de fluxo diferencial, onde são realizadas medidas de resistência de polarização linear e amperometria de resistência nula. O aparato e a instrumentação correspondente a esta técnica são relativamente complexos. Além disto, a identificação da contaminação foi realizada por meio de monitoração de corrosão localizada e este processo corrosivo foi possivelmente causado pela formação de biofilme na superfície dos eletrodos. Em função disto, no presente trabalho, também foram avaliadas as respostas das técnicas eletroquímicas empregadas, com o objetivo de propor a realização de ensaios com aparatos simples para detectar ocorrência de vazamentos de hidrocarbonetos na água de resfriamento em um curto intervalo de tempo, sem a influência de proliferação microbológica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Importância da indústria do petróleo

Os combustíveis derivados do petróleo fornecem mais da metade da energia total do mundo. Gasolina, querosene e óleo diesel provêm combustíveis para automóveis, caminhões, tratores, aeronaves e navios. Óleo combustível e gás natural são utilizados para geração de eletricidade e para aquecimento de residências e indústrias. Derivados de petróleo são os materiais básicos utilizados para a fabricação de fibras sintéticas, plásticos, tintas, fertilizantes, inseticidas, sabões, e borrachas sintéticas. Os usos do petróleo como fonte de matéria-prima na fabricação são fundamentais para o funcionamento da indústria moderna. [1]

Na Figura 1 é apresentada a evolução do consumo de energia no Brasil no período de 1970 a 2014 [2]. É possível verificar que os derivados de petróleo representam a maior parcela do consumo.

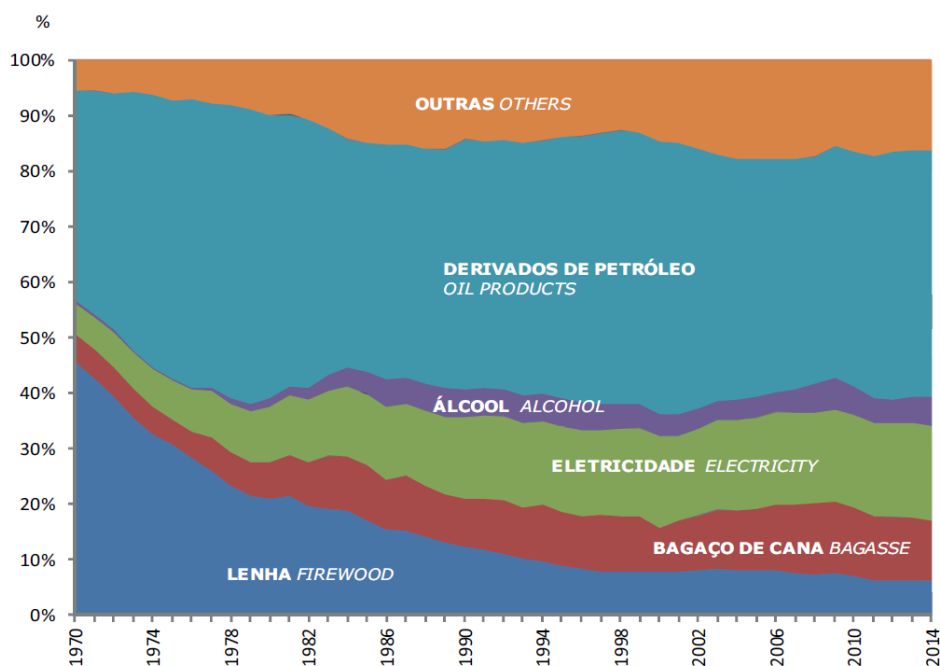


Figura 1 - Evolução do consumo final por fonte de energia no Brasil entre 1970 e 2014. [2]

A exploração e a produção de petróleo e gás natural são atividades centrais da Petrobras. O Plano de Negócios e Gestão 2015-2019 prevê investimentos de U\$ 98,4 bilhões, sendo 81% para a área de exploração e produção, com ênfase no pré-sal. A previsão para 2020 é que seja atingida produção de 3,7 milhões de barris de óleo

equivalente por dia, sendo que o pré-sal representará mais de 50% da produção total de óleo [3],[4].

Para fracionar o petróleo em moléculas de interesse ou transformar as moléculas de baixo valor de venda em outras de mercado mais vasto e rentável são realizados os processos de refino. Atualmente há 13 refinarias distribuídas por todo o território nacional. O parque de refino da Petrobras produz mais de dois milhões de barris de derivados por dia, como diesel, gasolina, nafta, querosene de aviação, gás liquefeito de petróleo, lubrificantes, entre outras substâncias que servem de matéria prima para diversos outros produtos [5].

2.2. Processos de refino

Os compostos no petróleo são essencialmente hidrocarbonetos, sendo que os principais elementos são carbono (85 a 90%) e hidrogênio (10 a 14%). O restante é composto por outros elementos, como enxofre (0,2 a 3%), nitrogênio (<0,1 a 2%), oxigênio (1 a 1,5%) e compostos organometálicos de níquel, vanádio, arsênio, chumbo e outros metais (com concentração em partes por milhão ou partes por bilhão). Sais inorgânicos de cloreto de magnésio, cloreto de sódio e outros sais minerais também acompanham o petróleo oriundo do poço, devido à água de formação ou água e produtos químicos que são injetados durante a perfuração e produção [6].

O petróleo, em seu estado natural, não pode ser aproveitado de forma prática para outros fins que não o de fornecimento de energia via combustão. Porém, sua composição química baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular abre caminhos para usos industriais especializados e sofisticados, como o requerido pelos modernos motores de combustão interna. Assim, o petróleo, também chamado de óleo cru, é a principal matéria prima empregada para produzir os derivados utilizados, tais como combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos [7].

Portanto, no seu estado cru, o petróleo possui baixo valor, mas quando refinado são gerados, a partir dele, combustíveis, lubrificantes, solventes e diversos outros produtos de maior valor agregado [8].

Para produzir os derivados de petróleo, uma refinaria realiza diversos processos em suas plantas industriais, onde pode haver a geração de produtos finais ou de cargas para alimentar algum outro processo dentro da planta [9].

Em refinarias são consumidas grandes quantidades de água, já que em praticamente todos os seus processos são utilizados grande volumes de água de resfriamento e água de processo.

2.2.1. Objetivos do refino

Uma refinaria de petróleo, ao ser planejada e construída, pode ser classificada em três grupos [7], de acordo com o seu objetivo básico: produção de combustíveis; produção de óleos básicos lubrificantes e parafinas; e produção de matérias primas para indústrias petroquímicas de primeira geração.

O primeiro grupo constitui a maioria dos casos, uma vez que a demanda por combustíveis é significativamente maior que a dos outros produtos. Para as refinarias que se enquadram nesta categoria, é fundamental a produção, em larga escala, de frações destinadas à obtenção de gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene de aviação, óleo diesel, óleo combustível e cimento asfáltico de petróleo. A maior parte das refinarias brasileiras encontra-se nesse grupo.

O segundo grupo, de menor demanda que os combustíveis, visa à maximização dos óleos básicos lubrificantes e parafinas. Esses produtos, de maior valor agregado que os combustíveis, conferem alta rentabilidade aos refinadores, embora aumentem também a complexidade, o capital investido e o custo operacional da refinaria. Uma vez que os óleos básicos lubrificantes e as parafinas são produzidos a partir das frações mais pesadas do petróleo, não é possível se ter uma refinaria dedicada exclusivamente à produção de óleos lubrificantes e parafinas. Essas possuem, no entanto, um conjunto de processos que têm esse objetivo e funcionam quase como refinarias independentes.

O terceiro grupo, embora também possa produzir combustíveis, tem como objetivo a maior geração de insumos básicos petroquímicos, tais como olefinas (eteno, propeno e butadieno) e aromáticos (benzeno, tolueno, orto e paraxileno). Esses hidrocarbonetos são matérias primas para obtenção de resinas termoplásticas e termorrígidas, elastômeros, fibras sintéticas, detergentes e outros produtos petroquímicos de uso corrente no cotidiano moderno [7].

2.2.2. Tipos de processos de refino

Os processos de refino podem ser classificados em função do tipo de transformação que agregam à corrente de entrada e consistem em processos de separação, processos de conversão e processos de tratamento [7],[10].

a) Processos de separação

Tem como objetivo fracionar o petróleo ou corrente intermediária por meio de um processo físico de separação. Os processos de separação são sempre de

natureza física. Modificações de temperatura e/ou pressão ou o uso de diferentes solventes efetuam a separação desejada.

Fazem parte dos processos de separação: destilação, desasfaltação, extração de aromáticos, desparafinação e adsorção de n-parafinas.

b) Processos de conversão

Diferente dos processos de separação, os processos de conversão promovem reações químicas.

Os processos de conversão normalmente possuem elevada rentabilidade, pois transformam frações de baixo valor comercial, como é o caso dos gasóleos e dos resíduos de destilação, em outras frações de maiores valores de mercado. A presença de unidades de conversão nas refinarias eleva complexidade da mesma.

As reações ocorrem mediante a ação de temperatura e pressão e em muitos casos são empregados catalisadores. Quando é empregado o uso de catalisadores, o processo é chamado de catalítico, em oposição aos processos não catalíticos ou térmicos, nos quais a reação ocorre sob efeito de temperatura, pressão e tempo de reação. Craqueamento catalítico em leito fluidizado, hidrocraqueamento catalítico, alquilação catalítica e reforma catalítica são processos catalíticos, enquanto que craqueamento térmico, coqueamento retardado e pirólise são processos térmicos.

c) Processos de tratamento

São aqueles que têm como objetivo melhorar a qualidade dos derivados. Assim como os processos de conversão, eles são de natureza química, embora seus objetivos não sejam provocar profundas modificações nas frações, mas sim eliminar os contaminantes presentes e estabilizar quimicamente o produto acabado. Tratamento com aminas, tratamento cáustico e hidrotratamento são exemplos desse tipo de processo.

d) Processos auxiliares

São assim denominados, porque se destinam a fornecer insumos à operação de outros processos. Também estão incluídos os processos que se destinam a tratar correntes efluentes das operações industriais. Geração de hidrogênio, recuperação de enxofre, unidade de águas ácidas, planta de utilidades, tratamento de efluentes e a tocha são exemplos de processos auxiliares. Portanto, os sistemas de resfriamento de uma refinaria estão dentro desta classificação.

2.3. Sistemas de resfriamento

A água de resfriamento é destinada a absorver e conduzir calor de um equipamento. O processo se aplica às mais variadas indústrias como: petrolíferas, petroquímicas, químicas, siderúrgicas, entre outras. Os sistemas de resfriamento a água classificam-se em três tipos [11],[12]:

- Sistemas abertos sem recirculação de água, nos quais a água é descartada após a passagem pelos equipamentos;

- Sistemas abertos com recirculação de água (também denominados semi-abertos), nos quais a água após uso é resfriada em uma torre de resfriamento, retornando para uso posterior;

- Sistemas de resfriamento fechado com recirculação de água, nos quais a água após o uso é resfriada por meio da troca de calor com um fluido em um circuito fechado.

O presente trabalho irá se restringir aos sistemas abertos com recirculação de água.

2.3.1. Sistema de resfriamento aberto com recirculação

O sistema de resfriamento aberto com recirculação, conforme indicado na Figura 2 [13], é utilizado quando a vazão de água requerida é grande e a disponibilidade limitada, como ocorre normalmente nas refinarias, petroquímicas e usinas termoeletricas [14].

Este sistema emprega torres de resfriamento e tem a finalidade primordial de economizar água (quando comparado com o sistema aberto sem recirculação de água) e possibilitar um tratamento adequado contra corrosão, incrustação e proliferação de microrganismos. A água aquecida nos trocadores de calor e reatores tem seu calor dissipado em torres de resfriamento. Quando a água quente do sistema entra em contato com o ar, um fluxo espontâneo de calor passa dessa água quente para o ar frio, mas a maior parte do calor é transferida por evaporação da água. Na prática é muito usual se admitir que para uma evaporação de 1% sobre o volume da água circulada tem-se um abaixamento de sua temperatura em 5,5 °C [12].

Este tipo de sistema de resfriamento representa um consumo de água bastante considerável, pois a maior parte do que é captado é perdida por evaporação e arraste, necessitando de uma reposição contínua, denominada água de *make-up* ou água de reposição.

A perda por evaporação faz com que íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- , presentes naturalmente na água, tenham suas concentrações aumentadas no

líquido recirculante, até alcançar seus limites de solubilidade. A partir daí, começam a ocorrer incrustações, que diminuem a eficiência de troca de calor. Para evitar estas incrustações, parte do líquido recirculante é constantemente purgado, de forma que a concentração de sais não chegue ao ponto de saturação. Esse processo de reutilizar ou recircular a água no processo é denominado de ciclo de concentração. Atualmente, grande parte dos sistemas de resfriamentos industriais utiliza ciclos de concentração na faixa de 3,0 a 7,0 [15].

Sendo assim, os ciclos de concentração devem ser controlados para manter a qualidade da água de resfriamento e a concentração de produtos químicos, tais como inibidores de corrosão e incrustação, em níveis constantes, por meio de ajuste da quantidade de água purgada. Ciclo de concentração é definido como a razão entre a concentração de impurezas na água circulante e a concentração de impurezas na água de reposição e geralmente é calculado pela razão entre a concentração das espécies solúveis, como cloreto e molibdato; das espécies com potencial de precipitação, como cálcio, magnésio, fosfato e sílica; e dos parâmetros do sistema, tais como alcalinidade total e condutividade [13],[14].

Nas Equações (1) e (2) são indicados exemplos de cálculos de ciclos de concentração [14]:

$$CC = \frac{\text{Cloreto na água de resfriamento (ppm)}}{\text{Cloreto na água de reposição (ppm)}} \quad (1)$$

$$CC = \frac{\text{Alcalinidade total na água de resfriamento (ppm)}}{\text{Alcalinidade total na água de reposição (ppm)}} \quad (2)$$

Para exemplificar, é indicado cálculo de vazão de água de purga para um sistema de resfriamento com vazão de circulação (V) de 5.000 m³/h, temperatura de água de reposição de 30 °C, temperatura da água de retorno de 41,6 °C, perda por arraste (A) (0,2% V) de 10 m³/h, dureza cálcica na água de reposição de 50 mg CaCO₃/L e meta de dureza cálcica na água circulante de 250 mgCaCO₃/L [16].

O número de ciclos de concentração (N) é calculado pela razão entre a dureza cálcica na água circulante e a dureza cálcica na água de reposição. Portanto, N será igual a 5.

A diferença de temperatura entre a água de reposição e a água no retorno da torre é 11,6 °C. A perda por evaporação (E) é calculada por meio da Equação (3):

$$E = (0,01 \times V \times \Delta T) / 5,8 \quad (3)$$

$$E = (0,01 \times 5000 \times 11,6) / 5,8$$

$$E = 100 \text{ m}^3/\text{h}$$

A quantidade da água de purga (P) é calculada por meio da Equação (4):

$$N = (E + P + A) / (P + A) \quad (4)$$

$$5 = (100 + P + 10) / (P + 10)$$

$$P = 15 \text{ m}^3/\text{h}$$

Portanto, para este exemplo mostrado, quando é realizada purga com vazão de 15 m³/h, a qualidade da água de resfriamento pode ser mantida no valor inicialmente definido como meta.

Quando a água de reposição estiver contaminada (por exemplo, água reciclada após tratamento biológico) ou quando o tempo de residência no sistema de água de resfriamento for longo, pode ser necessária realização de filtração lateral. Geralmente, a vazão da água direcionada para o filtro lateral é da ordem de 3% a 5% da vazão da água de recirculação. Sólidos em suspensão minerais ou orgânicos são removidos através de filtros de areia, membrana ou sistema equivalente. A concentração de sólidos dissolvidos deve ser mantida abaixo de 10 mg/L, o que em alguns casos permite tolerar maiores ciclos de concentração [13].

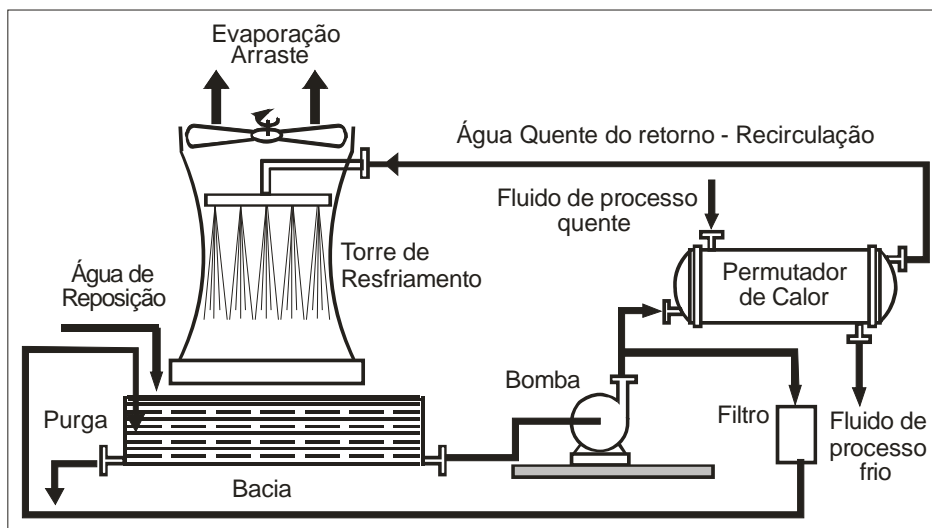


Figura 2 – Esquema de um sistema de resfriamento aberto com recirculação [13].

2.4. Seleção de materiais de permutadores de calor de sistema de resfriamento aberto com recirculação em refinarias

A seleção de material para os tubos de permutadores de calor do tipo casco e tubos deve levar em consideração a corrosividade do produto que passa pelo lado externo aos tubos (lado do casco) e do produto que passa internamente aos tubos (geralmente, água de resfriamento em resfriadores ou condensadores).

Em sistemas de resfriamento, os materiais metálicos são os comumente utilizados, por uma série de características [14]:

- Grande estabilidade mecânica nas condições de serviço;
- Excelente capacidade de troca térmica;
- Baixo custo;
- Boa resistência química à maioria dos fluidos;
- Vida útil extensa (normalmente, trocadores de calor são projetados para uma vida útil de 20 anos).

Em sistemas de resfriamento de refinarias, há diversos materiais utilizados em tubos de permutadores de calor, em função dos vários processos de refino e, conseqüentemente, diversas condições operacionais (fluido, temperatura, pressão, velocidade, etc.) a que estão submetidos esses equipamentos. Geralmente, são empregados:

- Aços carbono: com o teor de carbono variando entre 0,10 e 0,20, são os materiais mais utilizados [14]. Por serem de menor custo, sempre que possível são utilizados, especialmente em meios com menor corrosividade. Aços carbono podem sofrer diversos mecanismos de corrosão, em função da corrosividade da água (relacionada à presença de íons e oxigênio dissolvido). Com a redução do pH, os aços carbono podem sofrer corrosão significativa. A taxa de corrosão reduz com a elevação do pH acima de 8,5, mas a corrosão volta a aumentar em pH acima de 12. Assim como em outras reações químicas, a corrosão aumenta com a temperatura. Conseqüentemente, permutadores de calor com elevado fluxo térmico ou elevadas temperaturas irão sofrer maior perda de massa do que linhas de transferência. Os produtos de corrosão são geralmente óxidos marrons ou alaranjados e podem formar uma camada de proteção que limita a corrosão ou então podem ser porosos e não protetores. Depósitos não protetores de óxidos de ferro também podem ser oriundos de ferro solúvel na água. Com tratamento químico adequado e controle do sistema (inibidores e dosagens corretas) pode ser formado um filme passivo na superfície do aço. Programas de controle apropriado devem manter a taxa de corrosão em níveis aceitáveis [17], por exemplo, 0,05 mm/ano (2 mpy).

- Ligas de cobre: apresentam excelente condutividade térmica e possuem boa resistência à corrosão em diversos meios, sendo especialmente empregadas quando é utilizada água salgada como água de resfriamento (especialmente em sistemas abertos). Apresentam como desvantagem menor resistência mecânica, quando comparadas com os aços-carbono. Dentre as ligas de cobre, os latões e as ligas cupro-níquel são amplamente utilizadas. Ligas de cobre são mais resistentes à corrosão em água aerada do que aços carbono. Agentes oxidantes favorecem a corrosão do cobre. A geração de produtos de corrosão sólidos é muito menos significativa em ligas de cobre do que em aços carbono, porque os primeiros são mais resistentes à corrosão. Além disso, íons de cobre são muito mais solúveis do que íons de ferro. Amônia, dióxido de carbono e cloreto influenciam a corrosão em ligas de cobre. A cloração pode aumentar a taxa de corrosão; precipitação de dióxido de manganês pode induzir à corrosão localizada e deposição de outros materiais na superfície pode promover corrosão sob depósito em ligas de cobre. Com programas de tratamento adequado e controle do sistema podem ser atingidas taxas de corrosão uniforme menores do que 0,005 mm/ano (0,2 mpy) [17]. Algumas ligas de cobre, especialmente latões, estão sujeitas à corrosão sob tensão em meios contendo amônia e compostos amoniacais.

- Aços inoxidáveis: os austeníticos são os mais utilizados em sistemas de resfriamento e apresentam como vantagem boa resistência à corrosão em diversos meios e fácil soldabilidade. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam como desvantagem elevada expansão térmica quando comparada com a do aço carbono (cerca de 40% superior). Aços inoxidáveis são bastante resistentes à corrosão em sistemas de água de resfriamento controlados, entretanto podem sofrer corrosão sob depósito, corrosão por frestas e corrosão sob tensão, particularmente quando o teor de cloreto na água aumenta. Limpeza da superfície é importante para minimizar corrosão sob depósito, corrosão por frestas e corrosão sob tensão [17].

- Aços inoxidáveis duplex: apresentam como vantagem maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão por pites e corrosão sob tensão em meios contendo cloretos quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos. Possuem custo mais elevado do que os aços inoxidáveis austeníticos.

- Outros: em situações específicas podem ser empregados aços inoxidáveis ferríticos, e ligas especiais, sendo geralmente empregadas em meios de elevada corrosividade, onde estão incluídas ligas de níquel e ligas de titânio.

2.5. Problemas em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação

Os problemas em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação são decorrentes de corrosão, incrustação e deposição [18].

A corrosão, que é função das características da água e dos materiais empregados no sistema, reduz a vida útil e causa vazamentos de permutadores de calor, levando à contaminação da água de resfriamento ou do fluido de processo. A adesão de produtos de corrosão também pode causar problemas como redução de eficiência de troca térmica e de vazão da água [16].

Incrustação (*scale*) é causada pela precipitação de compostos que se tornam insolúveis em temperaturas mais elevadas, como carbonato de cálcio. Incrustação interfere na transferência de calor e reduz a vazão da água [18].

Deposição (*fouling*) é resultado da sedimentação de sólidos suspensos, acúmulo de produtos de corrosão e crescimento de biomassa. Deposição possui o mesmo efeito no sistema do que a incrustação, entretanto também causa severa corrosão sob depósito [18].

Raramente esses problemas ocorrem de forma independente, sendo que geralmente ocorrem de forma sinérgica, sendo mais comuns em sistemas de resfriamento aberto com recirculação quando comparado com os demais sistemas de resfriamento, em função da concentração de sólidos dissolvidos [16].

Os problemas causados por corrosão, incrustação e deposição em sistemas de resfriamento estão inter-relacionados, conforme indicado na Figura 3 [19].

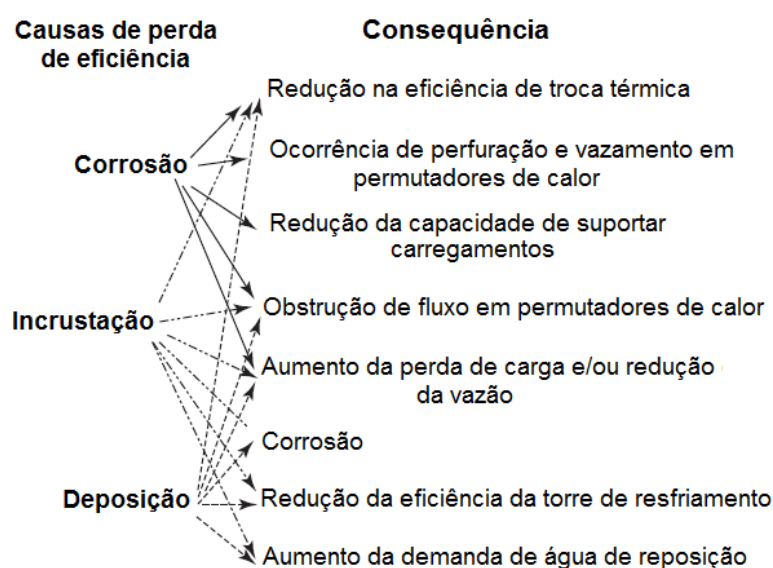


Figura 3 – Problemas causados por corrosão, incrustação e deposição em sistemas de resfriamento [19].

2.5.1. Deposição em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação

Deposição está relacionada a qualquer depósito, que pode ser formado em uma superfície de troca térmica, e que reduz a taxa de transferência de calor interna ou externamente ao sistema de água de resfriamento [13].

As origens da deposição são geralmente diferentes das origens da incrustação. A melhor forma de diferenciá-los é que incrustação é uma forma específica de deposição e que pode geralmente ser prevista a partir da composição química da água. Por outro lado, deposição é uma descrição genérica de algum tipo de depósito que possa se formar, o que inclui depósitos de origens orgânicas (biológicas) ou inorgânicas, conforme listado a seguir [20]:

- a) Depósitos formados por minerais (carbonato de cálcio, sílica, etc.);
- b) Sedimentos carregados no sistema com a água de reposição, por exemplo, lama e lodo;
- c) Produtos de reação entre a água e aditivos químicos;
- d) Produtos de corrosão insolúveis;
- e) Biofilmes (*biofouling*) formados por microrganismos, como bactérias, algas, etc.

Alguns autores também consideram como deposição, vazamentos do lado do processo como hidrocarbonetos [13]. No item 2.5.4 são citadas as possíveis consequências da contaminação da água de resfriamento por hidrocarbonetos, incluindo deposição e corrosão.

Em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação, a deposição é geralmente iniciada pela adesão de polissacarídeos de microrganismos à superfície de troca térmica, formando sítios para outros depósitos aderirem, como produtos de corrosão, incrustantes e sólidos suspensos. Nestes sistemas, normalmente deposição é uma mistura de dois ou mais tipos de depósitos, sendo que um geralmente é biomassa [13].

Deposição é função da temperatura da água de resfriamento, viscosidade, características do escoamento (número de Reynolds e tensão de cisalhamento), geometria, materiais de construção e temperatura da superfície de transferência de calor. O nível de sólidos dissolvidos e suspensos, matéria microbológica e contaminação do processo são os parâmetros mais importantes das características da água de resfriamento, enquanto que velocidade, tensão de cisalhamento e viscosidade do fluido são as características determinantes do fluxo [21].

2.5.2. Incrustação em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação

Incrustação (*scaling*) é um tipo de deposição que ocorre quando a superfície metálica fica coberta por um depósito mineral aderente. Dessa forma, incrustação é um depósito mineral composto por sais de cálcio, magnésio e/ou sílica. Incrustação pode ser distinguida de depósitos produzidos pela sedimentação de partículas sólidas da água, pelo fato de que a incrustação adere à superfície. Em sistema de resfriamento, incrustação é causada principalmente pela formação de minerais como carbonato de cálcio, fosfato de cálcio e sulfato de cálcio [13]. A incrustação ocorre quando íons de um determinado mineral presentes na água de resfriamento se concentram acima da solubilidade deste mineral. A incrustação pode se formar em qualquer local do sistema em combinação com corrosão, sólidos suspensos ou com deposição gerada por microrganismos (*biofouling*). A presença de sólidos suspensos, produtos de corrosão, regiões corroídas, soldas, frestas, rugosidade superficial, óxidos e evaporação da água na torre de resfriamento favorecem a nucleação e a disseminação da incrustação. Para que ocorra incrustação, as seguintes condições devem existir [17]:

- Saturação de íons do mineral;
- Sítios de nucleação – por exemplo, rugosidade da superfície ou pequenas partículas de incrustação;
- Tempo de contato para permitir crescimento dos cristais;
- Taxa de formação de incrustação maior do que a taxa de dissolução;
- Resistência e dureza da incrustação alta o suficiente para resistir aos esforços de cisalhamento oriundos do escoamento da água.

Os principais fatores que afetam a formação de incrustação são:

- Concentração – o aumento gradual de compostos solúveis, devido à evaporação pela torre de resfriamento.
- Alterações de pH – o aumento de pH favorece a incrustação para os compostos mais comuns em água de resfriamento, incluindo carbonato de cálcio, fosfato de zinco, fosfato de cálcio, hidróxido de zinco e silicato de magnésio. A redução de pH favorece a corrosão, gerando produtos de corrosão solúveis, que podem promover diretamente ou indiretamente a formação de incrustação.
- Vazamentos de fluidos de processo – podem causar deposição e aumentar o pH, tornando menos solúveis alguns minerais formadores de incrustação.
- Temperatura – a temperatura de parede das superfícies de troca térmica pode afetar de forma significativa a formação de incrustação. A maioria dos compostos são mais solúveis na água com o aumento da temperatura. Materiais formadores de

incrustação, como SiO_2 , possuem solubilidade normal e em regiões do sistema com menores temperaturas (como bacia ou enchimento da torre) podem formar incrustação. Entretanto, alguns dos minerais formadores de incrustação têm a solubilidade reduzida com o aumento da temperatura, por exemplo, carbonato de cálcio e fosfato de cálcio.

- Controle de corrosão – inibidores de corrosão catódicos, como fosfato ou zinco podem contribuir para formação de incrustação quando dosados equivocadamente, resultando em precipitação de fosfato de cálcio ou compostos de zinco.
- Qualidade da água – crescimento microbiológico e sólidos suspensos na água podem aumentar o potencial de deposição.
- Variáveis operacionais - alteração na composição da água de reposição, controle inadequado do ciclo de concentração e controle inadequado na dosagem de inibidores pode favorecer a deposição. Dosagem excessiva de alguns inibidores pode causar incrustação.

Carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfato de cálcio, sílica, sais de zinco e fosfato de alumínio são importantes agentes incrustantes em sistemas de resfriamento [14].

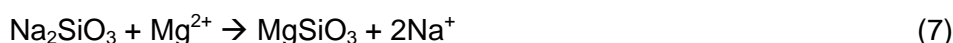
O carbonato de cálcio, cuja origem é a água de reposição com dureza devido ao bicarbonato de cálcio $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, é o principal agente incrustante em sistemas de resfriamento. A sua formação, conforme reação (5), é favorecida com o aumento da temperatura e pH.

O sulfato de cálcio forma incrustação quando ocorre a precipitação, ou seja, quando o produto entre $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{SO}_4^{2-}]$ ultrapassa o limite de solubilidade do CaSO_4 . O SO_4^{2-} pode estar presente na água bruta ou ser incorporado durante a clarificação (como sulfato de alumínio). A solubilidade do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aumenta com a temperatura até cerca de 40 a 50 °C. Em temperaturas mais elevadas, a solubilidade tende a diminuir.

A presença de sílica solúvel, juntamente com sais de cálcio ou magnésio pode levar à formação de incrustações vítreas, conforme reações (6) e (7). Íons Al^{3+} presentes na água, devido à clarificação inadequada, podem favorecer a formação de alumínio-silicato que são incrustações aderentes, isolantes e de difícil remoção. Os sais de zinco (hidróxido e fosfato de zinco) se formam devido à dosagem excessiva de inibidores a base de zinco e polifosfato, em pH elevado (acima de 8). A redução do pH para valores abaixo de 7 faz com que estes compostos sejam redissolvidos.

A formação de fosfato de alumínio ocorre, devido a possível presença de alumínio e fosfato no sistema de resfriamento. Pode haver alumínio no sistema de resfriamento, em função de clarificação ineficiente com sulfato de alumínio, ou seja, se o tempo de residência da clarificação não for suficiente para a formação de flocos, o

sulfato de alumínio pode ser arrastado para o sistema pela água de reposição. O fosfato estará presente, devido ao tratamento com polifosfatos. Ao contrário dos sais de zinco e do carbonato de cálcio, o fosfato de alumínio não volta a se redissolver com a redução do pH. Por esta razão, é importante evitar o arraste de Al^{3+} para o sistema [14].



Existem diversos métodos para prever a formação de incrustação. São geralmente divididas em três categorias: determinação do índice de incrustação; previsão de incrustação baseada em dados de solubilidade; e cálculos de equilíbrio químico. Estes métodos não levam em consideração os efeitos cinéticos e fenômenos de transporte, sendo baseados em conceitos termodinâmicos [22].

Os índices de incrustação descritos a seguir são amplamente utilizados, porém estes índices fornecem a tendência de deposição na superfície metálica em determinadas águas e não fornecem uma previsão absoluta da corrosividade. A precipitação de incrustação na superfície metálica pode fornecer proteção contra corrosão, porém, se a incrustação contiver vazios ou trincas, pode haver corrosão localizada. A premissa de que água abaixo da saturação de carbonato de cálcio é corrosiva, apesar de ocasionalmente correta, não é confiável [23].

Os índices de Langelier (LSI), Ryznar (RSI) e Puckorius (PSI) são os mais utilizados para definir o potencial corrosivo-incrustante, respectivamente em relação ao ferro metálico e ao carbonato de cálcio, a partir do denominado pH de saturação (pH_s) para o carbonato de cálcio. Para calcular o LSI é necessário conhecer a alcalinidade, a dureza cálcica, o pH e a temperatura da água. Também é necessário conhecer os sólidos totais dissolvidos, sendo que esta variável pode ser inferida a partir da condutividade da água. O LSI é definido, conforme a Equação (8) [15],[23].

$$LSI = pH - pH_s \quad (8)$$

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (9)$$

$$A = (\log_{10} [\text{Sólidos dissolvidos total}] - 1) / 10 \quad (10)$$

$$B = -13,12 \times \log_{10} (^\circ C + 273) + 34,55 \quad (11)$$

$$C = \log_{10} [Ca^{2+} \text{ como } CaCO_3] - 0,4 \quad (12)$$

$$D = \log_{10} (\text{alcalinidade como } CaCO_3) \quad (13)$$

Os parâmetros A, B, C e D também podem ser consultados em tabelas e, além disto, as expressões podem ser reduzidas em gráficos, onde é possível determinar os índices de estabilidade [14],[15].

Se o resultado do LSI for maior do que zero, há indicativo de possibilidade de precipitação de carbonato de cálcio (água incrustante) e se o resultado for negativo, é indicado que não há potencial de formação de incrustação, ou seja, a água irá dissolver o carbonato de cálcio. Se o LSI for igual ou próximo de zero, é indicado que ocorrerá o equilíbrio químico, não havendo formação de incrustação. Neste caso, se houver alteração na qualidade da água, temperatura ou evaporação, o índice poderá ser alterado [15],[23].

O LSI não é completamente satisfatório para previsão prática da tendência à corrosão e à incrustação, já que é possível águas com durezas distintas (e consequentemente corrosividade distintas) possuírem o mesmo valor de LSI. O índice de estabilidade de Ryznar (RSI), conforme indicado na Equação (14) é uma modificação do LSI que supera esse problema e prevê com maior exatidão a tendência à prevenção da corrosão, em função da deposição de carbonato de cálcio [16],[20].

$$RSI = 2 \text{ pHs} - \text{pH} \quad (14)$$

Se o RSI for entre 6 e 7 há pouca tendência à incrustação. Se o RSI for menor do que 6, então é provável ocorrência de incrustação (e corrosão menos provável). Para RSI maior do que 7, a formação de carbonato de cálcio provavelmente não leva à formação de um filme de inibidor de corrosão protetor. Para RSI maior do que 8, corrosão do aço carbono será mais severa [20].

Nem o LSI e nem o RSI levam em consideração a capacidade tamponante das soluções (soluções tampão). Assim, águas que possuem elevada concentração de íons de cálcio, mas baixa alcalinidade e capacidade tamponante podem ter um elevado valor de saturação para o carbonato de cálcio. Geralmente, a água possui uma elevada força motriz termodinâmica para precipitação de incrustação, mas não possui elevada capacidade de incrustação, devido à baixa quantidade de íons de carbonato presentes. Para estimar estes efeitos, foi proposto o índice de Puckorius, conforme Equação (15), que é calculado de maneira similar aos índices de estabilidade de Langelier e Ryznar [15],[20].

$$\text{PSI} = 2 (\text{pH}_s) - \text{pH}_{\text{eq}} \quad (15)$$

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 1,465 \times \log_{10}[\text{Alcalinidade Total}] + 4,54 \quad (16)$$

$$\text{Alcalinidade} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (17)$$

Este índice é interpretado de maneira similar ao RSI [22].

Na Tabela 1 são indicadas as interpretações para as possíveis condições da água, em função dos índices de Langelier, Ryznar e Puckorius [14],[24].

Tabela 1 – Condições da água, relacionadas aos índices de estabilidade de Langelier, Ryznar e Puckorius [14],[24].

LSI	RSI / PSI	Condição
3,0	3,0	Incrustação extremamente severa
2,0	4,0	Incrustação muito severa
1,0	5,0	Incrustação severa
0,5	5,5	Incrustação moderada
0,0	6,0	Água estável
-0,2	6,5	Sem incrustação, tendência muito leve para dissolução
-0,5	7,0	Sem incrustação, tendência leve para dissolução
-1,0	8,0	Sem incrustação, tendência moderada para dissolução
-2,0	9,0	Sem incrustação, tendência forte para dissolução
-3,0	10,0	Sem incrustação, tendência muito forte para dissolução

Ainda existem outros índices de estabilidade, como o de Larson-Skold e o de Oddo-Tomson [23].

Os problemas causados por deposições e incrustações em sistemas de água de resfriamento podem ser sintetizados em [14]:

- Obstrução da água circulante, com conseqüente diminuição da vazão, aumento de temperatura do sistema e maior queda da pressão (requerendo maior potência para bombear a água).
- Corrosão por célula oclusa, em função da formação de depósitos.
- Redução na eficiência de troca térmica, pelo fato de crostas e depósitos serem isolantes térmicos.
- Maior frequência para efetuar limpeza do sistema, ocasionando em perda de produção.

2.5.3. Principais mecanismos de corrosão em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação

Adicionalmente à minimização de ocorrência de deposição, acúmulo de incrustação e de proliferação microbiológica, controle de corrosão em sistemas de água é importante para evitar falhas prematuras de permutadores de calor. Diversos mecanismos de corrosão podem ocorrer em sistemas de resfriamento. A menos que medidas sejam tomadas para mitigar as potenciais causas de perda de metal, falhas prematuras podem ocorrer na forma de ataque generalizado, corrosão localizada ou trincamento [22].

Será descrito a seguir, o processo corrosivo do aço carbono por ser o material mais utilizado em tubulações e trocadores de calor em sistemas de resfriamento. Em função de heterogeneidades do metal (defeitos cristalinos, inclusões, etc.) e da solução (ex.: concentrações de sólidos dissolvidos, temperaturas, velocidade de escoamento distintas) surgem microrregiões anódicas e catódicas, onde ocorrem as reações eletroquímicas responsáveis pelo processo de corrosão [16]:



A reação (18) é referente à dissolução do ferro. Em sistemas de resfriamento, a reação catódica (19) é predominante, em virtude da água de resfriamento geralmente ser neutra ou levemente alcalina e, com isso, possuir baixa concentração de íons H^+ [16]. Entretanto, se houver redução no pH, a reação (20) se torna muito importante, até que em pH em torno de 4, ela se torna a reação catódica predominante [25].

A produção de íons hidroxila, conforme reação (19), cria um alto pH localizado no catodo, aproximadamente 1 a 2 unidades acima do pH do seio da solução. O oxigênio dissolvido alcança a superfície por difusão e a taxa de redução de oxigênio controla a taxa de corrosão em sistemas de resfriamento. Dessa forma, a taxa de difusão de oxigênio é geralmente o fator limitante [25].

A formação dos produtos de corrosão envolve as seguintes reações [11],[14]:

- Reação entre o íon ferroso com o íon hidroxila, conforme reação (21):



- Precipitação de hidróxido ferroso na interface metal/eletrólito devido a sua baixa solubilidade e rápida oxidação para hidróxido férrico, conforme reação (22):



- Formação de produtos de corrosão típicos encontrados sobre a superfície de metais ferrosos após a desidratação do hidróxido férrico, conforme reação (23).



Considerando a composição da água de resfriamento, há possibilidade de formação de filmes complexos em decorrência da precipitação de sais, matéria em suspensão, areia e matéria biológica. O tipo de estrutura formada é um dos principais fatores determinantes na cinética dos processos corrosivos. Assim, a formação de filmes porosos induz normalmente à continuidade ou aumento dos danos por mecanismos de corrosão localizada (formação de pites, alvéolos). Já a formação de filmes contínuos e aderentes reduz a velocidade de processos difusionais e, conseqüentemente, a dissolução do metal [11].

Os principais mecanismos que podem ocorrer em sistemas de resfriamento aberto com recirculação são corrosão uniforme, corrosão por pites, corrosão por célula oclusa (corrosão sob depósito e corrosão por frestas), corrosão-erosão, corrosão microbiológica, corrosão seletiva, corrosão galvânica, corrosão sob tensão e corrosão intergranular, dependendo da metalurgia empregada e das condições operacionais [25].

Os danos mais sérios que ocorrem em sistemas de resfriamento geralmente são resultados de ataque localizado, incluindo corrosão por pites, corrosão por frestas, corrosão sob depósito, etc. Danos causados por corrosão uniforme na ausência de descontroles significativos, como contaminação da água de resfriamento devido vazamento de ácido, são mais raros [26].

a) Corrosão Uniforme

A formação de sítios anódicos e catódicos, necessários para a corrosão, pode ocorrer devido a impurezas no metal, diferenças no tamanho ou composição química de grãos, diferenças no meio (ex.: temperatura, oxigênio ou concentração de sais), etc. Quando essas diferenças locais não são significantes e os sítios anódicos e catódicos podem alterar de posição na superfície metálica, a corrosão tende a ser uniforme. A corrosão localizada ocorre quando sítios anódicos permanecem estacionários [25]. Portanto, a corrosão uniforme é caracterizada por reações químicas e eletroquímicas

que ocorrem uniformemente ao longo de toda a superfície metálica exposta ou sobre uma grande área. [27]

A corrosão uniforme é menos preocupante do que a corrosão localizada, em virtude de poder ser estimada com certo grau de precisão, baseada em ensaios simples, como monitoração da corrosão por perda de massa [27].

Em termos práticos, falhas nos equipamentos de sistema de resfriamento raramente são causadas por corrosão uniforme. Se esse fosse o caso, feixes tubulares típicos de permutadores de calor com 2,1 mm de espessura, corroendo com uma taxa de 0,05 mm/ano (2 mpy), poderiam durar até cerca de 40 anos. Entretanto, um estudo conduzido pela *Society of Chemical Engineers, Japan* concluiu que o tempo de vida útil típico desses feixes é de 5 a 20 anos. Também foi concluído por meio desse estudo que corrosão por pites foi a forma predominante de corrosão em 80% dos feixes tubulares pesquisados [13]. Além disso, onde é possível, podem ser utilizadas técnicas de ensaios não destrutivos, como ultrassom, para monitorar perda uniforme de espessura e, com isso, calcular a taxa de corrosão e a vida remanescente do componente.

b) Corrosão por pites

Corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades na superfície metálica. Pequenas áreas anódicas são corroídas, enquanto que o restante da estrutura não sofre corrosão (catódica). Pode ser de difícil detecção, pois não implica em uma redução uniforme da espessura. O dano por pite se apresenta como cavidades localizadas que podem se propagar rapidamente, enquanto o restante da superfície permanece intacta. Um componente pode ser perfurado em poucos dias, sem perda significativa de peso na estrutura como um todo [27],[28].

É uma das mais destrutivas formas de corrosão e também uma das mais difíceis de serem simuladas em laboratório. É geralmente promovido por condições de estagnação ou baixa velocidade e pela presença de íons cloreto. [25].

Esse mecanismo ocorre em soluções contendo íons cloreto, fluoreto, brometo, etc. e geralmente o ataque ocorre em materiais metálicos que apresentam formação de películas protetoras, sendo que aços inoxidáveis são particularmente sensíveis [28].

Danos mecânicos no filme passivo; partículas de segunda fase, inclusões e micros segregações; condições de estagnação ou baixa velocidade de escoamento do fluido; pior grau de acabamento superficial; e aumento de temperatura são fatores que geralmente aumentam a suscetibilidade à corrosão por pites. Outras características do meio corrosivo também influenciam na corrosão por pites, como teor de oxigênio, pH,

etc. A composição química também exerce forte influência. Uma avaliação comparativa da resistência à corrosão por pites entre aços inoxidáveis pode ser realizada por meio de uma fórmula denominada PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) que é função da composição química do material. Na Equação (24), amplamente empregada para o cálculo do PREN, é indicado o efeito benéfico do nitrogênio, molibdênio e cromo no aumento da resistência à corrosão por pites [28]. O PREN é uma avaliação qualitativa, não sendo levados em consideração características microestruturais, presença de inclusões e outros fatores que podem influenciar na resistência à corrosão por pites.

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N}. \quad (24)$$

O mecanismo de corrosão por pites envolve uma etapa de iniciação e uma de propagação [29]. Uma vez formado o pite de corrosão, a solução em seu interior torna-se mais corrosiva com o decorrer do tempo [25], como explicado a seguir e mostrado na Figura 4 [29].

As cargas positivas Fe^{2+} oriundas da reação anódica, conforme reação (18), atraem cargas negativas, como Cl^- para o local onde foi iniciado o pite de corrosão. Então, ocorre hidrólise, conforme reação (25), e conseqüente redução de pH no local de iniciação. O resultado é o mecanismo autocatalítico de propagação de um pite de corrosão.



O cloreto ácido da solução aumenta a dissolução anódica, que por sua vez se concentra no interior do pite. Uma camada de produto de corrosão insolúvel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se forma na parte externa do pite quando Fe^{2+} difunde do interior para o exterior do pite, é oxidado para Fe^{3+} e precipita. Essa camada impede que o íon Fe^{2+} escape facilmente, mas é suficientemente porosa para permitir a migração de Cl^- para o interior do pite, sustentando assim alta concentração de cloreto ácido no interior do pite. A polarização anódica do interior do pite ocorre pelo acoplamento com superfícies externas passivas (catodo). As reações catódicas (redução de oxidantes, como oxigênio) consomem os elétrons liberados na reação anódica do pite [29].

Formas de prevenir a corrosão por pites incluem seleção de material, eliminação de zonas de estagnação, redução da agressividade do meio e utilização de barreiras (revestimentos, pintura, etc.) [28]. Adição de inibidores de corrosão pode ser empregada, entretanto é uma prática perigosa, a menos que o ataque seja

completamente eliminado. Caso contrário, a intensidade da corrosão por pite pode ser aumentada [27].

Por não ser de fácil detecção e pelo fato de que medidas generalizadas como as obtidas por cupons de perda de massa não monitoram adequadamente o progresso do ataque por pites, então vazamentos em sistema de resfriamento tendem a ser graves, quando finalmente descobertos. Infelizmente, há uma muitos de fatores que podem favorecer a iniciação e propagação de pites de corrosão, o que complica ainda mais a previsibilidade de se os pites irão se formar ou intensificar com o tempo [22].

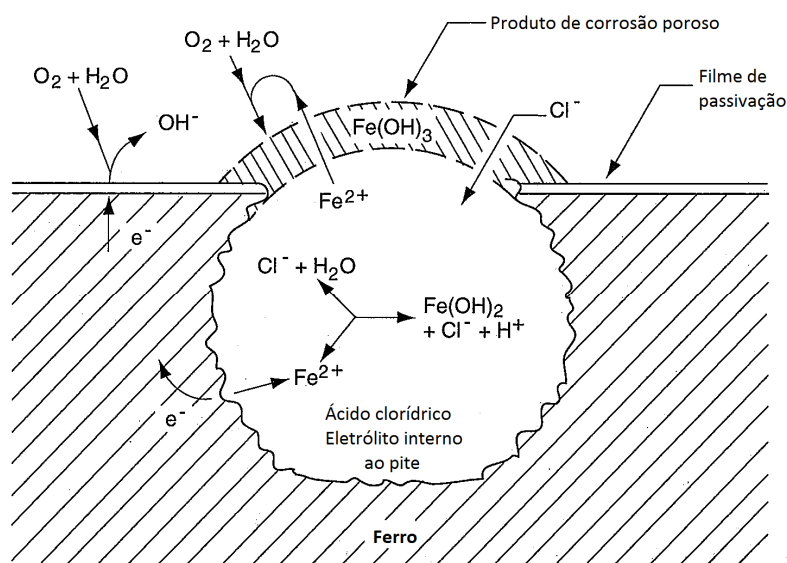


Figura 4 – Esquema de processo de propagação de um pite ativo em ferro [29].

c) Corrosão por célula oclusa

Esse processo de corrosão pode ser subdividido, dependendo da forma como se apresenta, em corrosão por frestas e corrosão sob depósito [11].

A corrosão por célula oclusa é uma forma de corrosão localizada comum em sistemas de resfriamento. Muitos dos problemas relacionados à corrosão em sistemas de água de resfriamento são causados por este mecanismo de corrosão. [30].

A corrosão pode ocorrer sob depósitos (biofilmes ou material inorgânico) e nesse caso é chamada de corrosão sob depósito ou pode ocorrer em frestas como as que podem existir entre o tubo e espelho de permutadores de calor, sendo nesse caso chamada de corrosão por frestas.

A corrosão por frestas e a corrosão sob depósito são, portanto, casos particulares da corrosão por célula oclusa que têm como força motriz a aeração diferencial entre as regiões sob e fora do depósito ou dentro e fora da fresta [11].

O mecanismo de corrosão por célula oclusa envolve uma etapa de iniciação por aeração diferencial, ou seja, durante a corrosão é consumido o oxigênio que está contido dentro do pequeno volume de uma fresta ou depósito, prejudicando a passivação e aumentando a concentração de cátions metálicos, os quais atraem cargas negativas, como Cl^- do seio da solução. Dessa forma, fresta ou depósito servem como sítio para rápida iniciação de uma corrosão localizada. O potencial para iniciação da corrosão por célula oclusa é mais ativo do que o potencial de pite para a mesma liga, devido às condições geométricas favoráveis para desaeração e concentração de cloreto [29].

Uma vez iniciada, a continuidade do processo de corrosão por célula oclusa será como a que ocorre dentro de um pite de corrosão, conforme explicado anteriormente. Haverá um excesso de cargas positivas dentro de uma fresta ou sob um depósito, que é necessariamente balanceado pela migração de cargas negativas (Cl^-) para estas regiões, ocorrendo hidrólise e gerando uma solução de ácido clorídrico com baixo pH (podendo chegar a valores de 2 a 3), conforme reação (25) [27]. O processo também é autocatalítico, uma vez que o aumento da corrosão dentro da fresta ou sob o depósito irá favorecer mais migração de íons cloreto, havendo mais hidrólise e o mecanismo prosseguirá dessa maneira.

Teoricamente todas as ligas metálicas são atacadas se o meio for suficientemente agressivo. Ligas que são fortemente passiváveis em águas aeradas, como aços inoxidáveis austeníticos, são mais suscetíveis ao mecanismo do que ligas com menor tendência à passivação. Nesse mecanismo ocorrem diferenças de concentrações de solutos, o que envolve processos de difusão. Por essa razão, condições de estagnação favorecem o ataque, já que os gradientes de concentração próximos às áreas afetadas são reduzidos pelo fluxo e esses gradientes fornecem a energia para a difusão. Da mesma maneira, elevadas concentrações de substâncias dissolvidas tendem a favorecer o ataque. Geralmente, aumento de temperatura favorece o ataque, devido ao aumento da difusão e da cinética de reação. Em alguns casos específicos, o aumento de temperatura, apesar de favorecer a difusão, pode reduzir a concentração de oxigênio dissolvido, reduzindo a suscetibilidade ao mecanismo. Transporte convectivo é estimulado por altas temperaturas, mas o aumento de turbulência e tensões térmicas podem desalojar depósitos ou promover fluxo convectivo para fora das frestas [30].

Outros fatores que influenciam são a geometria e abertura da fresta; presença de formadores de depósitos (sólidos suspensos, poeira, areia, produtos de corrosão, biofilmes, ou qualquer outro); e baixas velocidades de escoamento, que podem favorecer a deposição [28].

Formas de prevenir a corrosão por célula oclusa são [11],[27],[28]: reduzir as frestas; elaborar projetos que permitam drenagem, evitando cantos vivos e zonas mortas para que não ocorra acúmulo de depósitos; utilizar sempre que possível juntas de topo com penetração total, e soldas contínuas para evitar frestas; utilizar juntas soldadas em vez de aparafusadas ou rebitadas; utilizar filtros para remoção de sólidos em suspensão para evitar acúmulo de depósito no interior de equipamentos e tubulações; evitar uso de madeira ou qualquer outro material que fique umedecido e retenha água, como apoio para superfícies metálicas; realizar inspeções e remoção frequentes de depósitos.

Para sistemas de resfriamento, é de suma importância, além de evitar baixas velocidades de escoamento, prevenir a deposição na superfície metálica por meio de tratamento e controle adequado da água de resfriamento [25].

A similaridade entre os mecanismos de crescimento de pites e célula oclusa, fez com que alguns investigadores concluíssem que corrosão por pites fosse um caso especial de corrosão por frestas. Essa abordagem possui um mérito, já que todos os sistemas que sofrem ataque por pites são particularmente sensíveis à corrosão por célula oclusa. Entretanto, a recíproca não é verdadeira, ou seja, muitos sistemas que sofrem corrosão por célula oclusa não sofrem corrosão por pites. Corrosão por pites, apesar de similar à corrosão por célula oclusa, é uma forma de corrosão por frestas autoiniciada [27].

d) Corrosão-erosão

Erosão é deterioração de materiais metálicos ou não metálicos pela ação abrasiva de fluidos em movimento, geralmente acelerada pela presença de partículas sólidas em suspensão. A erosão é um processo de remoção mecânica de material da superfície do componente [12]. A erosão de uma superfície sólida pode ocorrer em um meio líquido mesmo sem a presença de partículas sólidas abrasivas. Corrosão-erosão é um fenômeno sinérgico entre corrosão e erosão. A deterioração ocorre quando a erosão destrói as camadas superficiais protetoras deixando a superfície metálica exposta ao meio corrosivo. Por outro lado, a corrosão pode reduzir a estabilidade das camadas protetoras facilitando a erosão [28].

Em termos práticos, para equipamentos de processo, normalmente ocorre corrosão-erosão, sendo rara a ocorrência somente de erosão [31].

Esse mecanismo pode ser identificado por ranhuras e cavidades arredondadas, as quais geralmente são lisas e possuem um sentido direcional de ataque [25].

A taxa de perda de material depende de vários fatores, dentre os quais podem ser citados: velocidade, dimensões, concentração, formato, tamanho e dureza das

partículas. A taxa de perda também é função da resistência do material e do ângulo de impacto das partículas [31].

Os metais e ligas com menor dureza geralmente sofrem grande desgaste. Geralmente, as ligas de alta dureza são mais resistentes, desde que não sofram corrosão [31].

A velocidade exerce forte influência no mecanismo de corrosão-erosão. Geralmente, elevando a velocidade, ocorre aumento de ataque. O efeito poderá ser desprezível ou baixo até que uma velocidade limite seja atingida. A Tabela 2 ilustra a suscetibilidade de uma variedade de metais e ligas à corrosão-erosão pela água do mar em diferentes velocidades [27].

Nem sempre o acréscimo de velocidade irá aumentar a taxa de perda de material. Em alguns casos, aumento de velocidade pode diminuir a taxa de perda de material, por exemplo, pelo maior contato do inibidor de corrosão com a superfície do componente ou pela prevenção de depósitos que podem levar à corrosão sob depósito. Em outros casos, o aumento de velocidade pode aumentar a taxa de corrosão, pelo favorecimento de suprimento de oxigênio, CO₂, H₂S, etc. em contato com a superfície metálica [27].

Se o meio for de alta corrosividade poderá afetar a estabilidade das camadas protetoras, aumentando deste modo a erosão [31].

O metal pode ser removido da superfície como íons dissolvidos ou produto de corrosão sólido, que são mecanicamente arrastados da superfície metálica pelo fluido de processo [27].

Temperatura, pH, contaminantes e outros fatores contribuirão para o aumento da corrosividade do fluido e conseqüentemente da perda de material por corrosão-erosão [31].

A erosão pode ser prevenida ou minimizada pela mudança de material por outro mais resistente à erosão ou pela mudança no projeto. Materiais que possuem alta resistência à corrosão e também alta dureza, normalmente possuem desempenho satisfatório [32]. Muitas vezes são utilizados revestimentos superficiais com materiais de alta dureza e boa resistência à corrosão, por exemplo, Stellite®, Colmonoy®, etc.

Mudanças no projeto para reduzir turbulência ou para reduzir velocidades, tais com remover protuberâncias ou aumentar diâmetros da tubulação, são benéficos. Aumento do raio de curvatura das curvas e instalação de chicanas também reduz a severidade da erosão. A utilização de chapas de sacrifício em locais estratégicos é uma prática muito utilizada, pois a mesma pode ser substituída durante a parada programada de manutenção do equipamento [28].

Tabela 2 – Taxa de corrosão (em miligrama por decímetro quadrado por dia) de ligas metálicas em água do mar em diferentes velocidades [27].

Material	0,3048 m/s	1,219 m/s	8,230 m/s	Velocidade do meio
Aço carbono	34	72	254	Taxa de corrosão (mdd ¹)
Ferro fundido	45	-	270	
Bronze silício	1	2	343	
Latão almirantado	2	20	170	
Latão alumínio	2	-	105	
Cu-Ni 90-10	5	-	99	
Cu-Ni 70-30 (0,05% Fe)	2	-	199	
Cu-Ni 70-30 (0,5% Fe)	<1	<1	39	
Monel	<1	0	4	
AISI 316	1	0	<1	
Hastelloy C	<1	-	3	
Titânio	0	-	0	

¹ mdd = mg/dm².dia

e) Corrosão microbiológica e formação de biofilme

Corrosão microbiológica ou corrosão induzida por microrganismos (MIC) pode ser definida como um processo de corrosão (ou sua aceleração e/ou alteração), devido à presença e atividade de microrganismos, gerando um biofilme na superfície metálica. O processo pode ocorrer em meios onde não são esperadas elevadas velocidades de reações oriundas da corrosão, por exemplo, em condições anaeróbicas ou com baixa concentração de íons cloreto. Portanto, corrosão microbiológica pode levar a falhas inesperadas do sistema [33].

Corrosão microbiológica geralmente ocorre em meios aquosos, especialmente onde condições de estagnação ou baixa vazão permitem e/ou promovem o crescimento de microrganismos. Em função dos diversos tipos, os microrganismos podem sobreviver e crescer sob condições severas, incluindo ausência de oxigênio, condições escuras ou iluminadas, alta salinidade, pH de 0 a 12 e temperaturas de -17 a 113 °C. Os sistemas se tornam inoculados pela introdução de microrganismos que se multiplicam e se espalham, a menos que seja controlado. Contaminação com fluido de processo contendo H₂S e hidrocarbonetos pode levar a um aumento significativo na formação de biofilme (*biofouling*) e corrosão. Geralmente, corrosão microbiológica apresenta a morfologia de um pite localizado sob depósitos ou tubérculos que protegem os microrganismos. Em aços carbono, a morfologia é de pites em forma de

taça. Em aços inoxidáveis os pites podem apresentar cavidades subsuperficiais, quando observada a seção do componente, devido ao tunelamento [31].

Os microrganismos podem ser adicionados à água circulante pela água de reposição (onde já estão presentes e suas concentrações dependem da fonte de água) ou oriundos do ar, por exemplo, poeira do solo carregado pelo vento, que pode conter diversos microrganismos. A presença de microrganismos não pode ser evitada, mas o seu crescimento e os consequentes problemas relacionados em sistemas de resfriamento podem ser controlados a um determinado grau, de forma que sejam minimizados [17].

Entre as bactérias mais frequentemente associadas à corrosão induzida por microrganismos estão as bactérias redutoras de sulfato (BRS); bactérias oxidantes de enxofre ou seus compostos como sulfeto; bactérias oxidantes de ferro e de manganês; bactérias formadoras de limo e outras (por exemplo, bactérias nitrificantes que oxidam amônia para íons nitrato) [12],[30]. Com menor frequência, embora também importantes, aparecem casos de corrosão associados a microrganismos, como fungos e algas. A corrosão por microrganismos pode ocorrer pelos seguintes mecanismos: formação de ácidos, despolarização catódica, aeração diferencial e ação conjunta de bactérias [12].

A forma mais comum de corrosão microbiológica envolve as bactérias redutoras de sulfato, que são anaeróbicas e crescem na ausência de oxigênio. As BRS podem sobreviver em meios contendo oxigênio, porém não irão crescer ativamente. Íons sulfato (SO_4^{2-}) ou sulfito (SO_3^{2-}) devem estar presentes para que elas cresçam ativamente. Devido a sua natureza anaeróbica, BRS são encontradas com mais frequência sob depósitos. Os possíveis mecanismos que explicam como as bactérias redutoras de sulfato aceleram a corrosão em condições anaeróbicas estão relacionados à despolarização catódica da superfície metálica pela remoção de hidrogênio molecular; pela precipitação de sulfeto de ferro no anodo (que é altamente catódico em relação ao ferro metálico, formando assim uma célula galvânica); e pela redução de pH sob depósitos (possivelmente menor do que 3), em função da geração de H_2S e outros subprodutos metabólicos, geralmente ácidos orgânicos [17].

Em sistemas de resfriamento aberto com recirculação, as bactérias são as maiores causadoras de problemas, seguidas por algas e fungos. Geralmente, as bactérias aeróbicas são predominantes em sistemas de resfriamento aberto com recirculação, entretanto, bactérias anaeróbicas, como bactérias redutoras de sulfato (BRS) podem se desenvolver sob o limo aeróbico e causar corrosão microbiológica [16].

Corrosão microbiológica pode ser classificada como induzida ativamente ou influenciada passivamente por microrganismos. Todos os microrganismos geram biofilmes, favorecendo a ocorrência de corrosão por célula oclusa [17].

Corrosão microbiológica ativa pode ser definida como a interação química direta dos microrganismos com o material, de forma a produzir novos compostos químicos corrosivos e/ou acelerar processos corrosivos pré-existentes. Os principais fatores que influenciam as reações eletroquímicas deste tipo de corrosão são pH, efeitos de área, temperatura, polarização, fluxo, concentração de oxigênio e condutividade do eletrólito. Na corrosão microbiológica passiva, matéria microbiológica viva ou morta age como uma substância química inerte. A biomassa age como acúmulo de depósito, gerando células oclusas de corrosão. Essas massas também podem causar perturbações no fluxo, afetar transferência de calor e causar erosão. As principais massas que causam este tipo de ataque são os limos (polímeros extracelulares secretados, misturados com bactérias, água, gases e matéria estranha). O ataque passivo, envolvendo corrosão sob depósito, tende a atingir grande área superficial, sendo responsável por maiores perdas de massa. Por outro lado, o ataque ativo tende a produzir corrosão localizada intensa, podendo levar a grandes incidências de perfurações nos equipamentos [30].

Os biofilmes consistem de populações de organismos sésseis e suas secreções hidratadas poliméricas [25]. A formação de biofilme envolve as seguintes etapas [12]:

- compostos orgânicos dissolvidos na água são adsorvidos, iniciando a formação de um biofilme;
- bactérias da fase aquosa se depositam. Essas são bactérias sésseis, ao contrário das planctônicas, que permanecem dispersas na fase aquosa;
- as bactérias sésseis formam um biofilme através da elaboração de polímeros extracelulares, ou exopolímeros, que podem ser polissacarídeos. Esses polímeros passam a envolver e aglutinar as células, protegendo-as contra condições adversas do meio ambiente, por exemplo, alguns biocidas;
- após a fixação e, havendo nutrientes, as bactérias se multiplicam, o biofilme vai crescendo e outros organismos, como fungos e algas, podem aderir ao mesmo.

O biofilme é mais isolante do que outras espécies, conforme indicado na Figura 5. A perda de eficiência de troca térmica em permutadores de calor pode, além de favorecer a corrosão, limitar a eficiência do processo, afetar a qualidade do produto, aumentar os custos de manutenção e até mesmo levar à parada do equipamento ou da unidade de processo [16], [17].

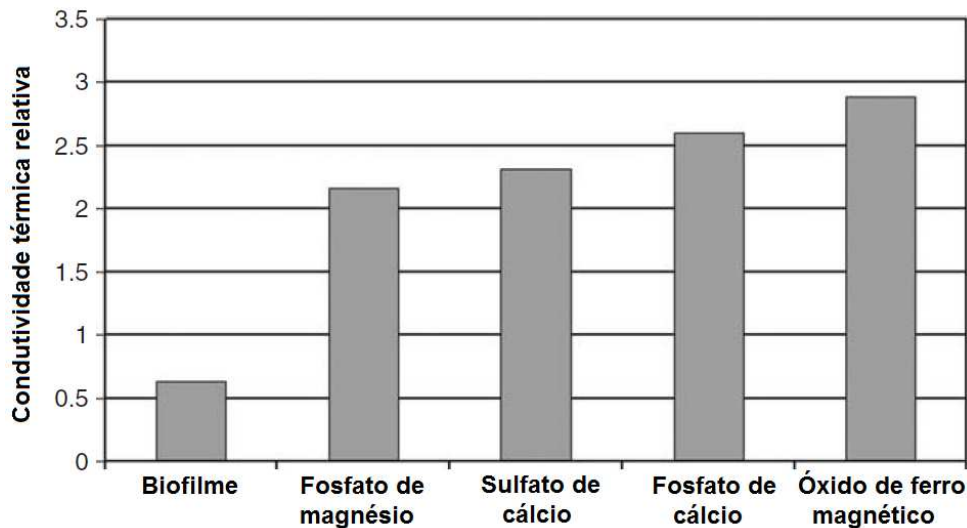


Figura 5 – Condutividade térmica relativa de alguns depósitos na superfície metálica [17].

Vários tipos de organismos podem existir em um biofilme particular, variando desde bactérias estritamente aeróbicas na interface da água até bactérias anaeróbicas como as BRS (bactérias redutoras de sulfato) em regiões da superfície metálica onde há depleção de oxigênio. A presença de biofilme pode contribuir para a corrosão de três maneiras: deposição física, produção de compostos corrosivos e despolarização da célula de corrosão causada por reações químicas. Depósitos podem acelerar corrosão localizada pela criação de células oclusas de corrosão. O mesmo fenômeno ocorre com um biofilme. A natureza não uniforme do biofilme cria uma célula de aeração diferencial, que é aumentada pelo consumo de oxigênio de microrganismos no biofilme. A maioria dos compostos metabólicos microbiais, incluindo ácidos orgânicos e H_2S , é corrosiva. Estes compostos podem se concentrar no biofilme, levando a um ataque acelerado do metal. A corrosão tende a ser auto-limitante devido ao acúmulo de produtos oriundos das reações de corrosão. Entretanto, microrganismos podem absorver alguns desses materiais durante seus metabolismos, removendo-os dos sítios anódicos e catódicos, favorecendo assim a corrosão [25]. Adicionalmente, o biofilme pode impedir a formação de um filme protetor na superfície metálica [17].

Os fatores que influenciam a formação de biofilme são [16]:

- nutrientes: podem ser oriundos da água de reposição, do ar e de vazamentos de fluidos de processo.
- temperatura da água: a temperatura que favorece a proliferação microbiológica depende da sua espécie. Algumas bactérias crescem mais facilmente em temperaturas de 30 a 45 °C.

- pH: geralmente, o crescimento de bactérias ocorre mais facilmente em pH neutro a levemente alcalino.
- teor de oxigênio dissolvido: fungos e bactérias aeróbicas obtêm a energia requerida para seus crescimentos por meio de oxidação de matéria orgânica utilizando oxigênio. Sistemas de resfriamento aberto com recirculação garante fornecimento de oxigênio a partir das torres de resfriamento, favorecendo o crescimento desses microrganismos.
- luz do sol: a maioria dos microrganismos não necessita de luz do sol para seus crescimentos, entretanto as algas realizam fotossíntese utilizando luz solar. Portanto, o crescimento de algas ocorre em lugares iluminados pela luz do sol, como torres de resfriamento e reservatórios de água.
- número de bactérias: como o biofilme é essencialmente causado por proliferação microbológica, então quanto maior a quantidade de bactérias, menor será o tempo de deposição causada por biofilme em trocadores de calor.
- turbidez: o aumento da turbidez aumenta a concentração de lodo em regiões de baixa vazão. Maiores taxas de crescimento de microrganismos aumentam a turbidez pela formação de flocos biológicos. Portanto, menor turbidez é melhor para evitar a adesão de limo e acúmulo de lodo.
- volume de limo: é medido por meio de filtração da água de resfriamento. Geralmente, maiores volumes de limo são observados quando a água de resfriamento está contaminada com matéria orgânica.
- grau de adesão do limo: é medido por meio de um vidro imerso na água de resfriamento durante um certo período.
- vazão: a taxa de adesão de limo tende a diminuir com o aumento da velocidade de escoamento. Em regiões de baixa vazão de permutadores de calor pode ocorrer acúmulo de lodo. Lodo dificilmente se acumula quando a velocidade da água internamente aos tubos é maior do que 0,5 m/s.

As formas de prevenção contra a corrosão microbológica em sistemas de resfriamento consistem em injeção de biocidas; manutenção da velocidade de escoamento acima de níveis mínimos; e minimização de zonas de baixa vazão ou de estagnação [31].

f) Corrosão seletiva

Corrosão seletiva pode ocorrer quando um ou mais componentes de uma liga estão mais suscetíveis à corrosão do que os outros, resultando em uma dissolução preferencial [29].

Há uma formação de micropilha galvânica, decorrente do contato entre o componente menos nobre (anódico - que sofre corrosão) e o componente mais nobre (catódico) da liga. A liga corroída fica porosa, podendo ocasionar falhas inesperadas, devido à degradação das propriedades mecânicas [28].

Na Tabela 3 são indicados os materiais suscetíveis, meios causadores da corrosão seletiva e elemento corroído preferencialmente da liga metálica [34]. A corrosão seletiva mais comum em sistemas de resfriamento é a dezincificação de latões, onde há corrosão preferencial do zinco da liga Cu-Zn [25]. Tubos e espelhos de trocadores de calor fabricados em latão podem sofrer dezincificação quando operam com água de resfriamento (água doce, salobra ou do mar) [31].

Corrosão seletiva é influenciada pelas características do meio corrosivo (temperatura, pH, presença de contaminantes, grau de aeração, tempo de exposição, etc.) e pela composição química da liga metálica. Várias famílias de ligas são suscetíveis a este tipo de corrosão, porém é geralmente limitada a determinadas ligas de cada família, em meios corrosivos específicos. Muitas vezes este mecanismo ocorre ao longo dos anos, sendo difícil prever as condições que levaram à corrosão [31].

Condições de estagnação, depósitos, presença de frestas, transferência de calor e alta temperatura aceleram a corrosão seletiva. Águas com baixa dureza, altas concentrações de CO₂ dissolvido, condições de alto ou baixo pH e altas concentrações de cloreto promovem dezincificação. Precipitação de carbonato de cálcio muitas vezes reduz a corrosão em ligas amarelas, inclusive a dezincificação. Águas com maior acidez geralmente aceleram a corrosão de várias ligas, assim como valores de pH muito altos podem acelerar a corrosão e dessa forma promover o ataque. Alta concentração de cloreto possui um efeito deletério particular em latões e ligas cupro-níquel, sendo nesse último, em menor intensidade [30]. As condições que promovem corrosão por pites em aços também podem causar corrosão por pites em latões, que em sistemas de resfriamento geralmente ocorre por dezincificação. Baixos valores de pH (<6,0) e altos níveis de cloro residual (>1,0 ppm) são condições favoráveis para ocorrência do mecanismo [25].

Latão almirantado (70% Cu, 29% Zn, 1% Sn, 0,05% As ou Sb) e latão alumínio com arsênio (76% Cu, 22% Zn, 2% Al, 0,05% As) são resistentes à dezincificação em grande parte dos meios contendo água de resfriamento. Latões contendo menos do

que 15% de zinco são praticamente imunes à dezincificação. Em contrapartida, latões contendo acima de 32% de zinco são muito suscetíveis. A adição de elementos inibidores (fósforo, arsênio e antimônio) é outra forma de evitar a dezincificação. Além disso, pode ser realizado tratamento térmico adequado para evitar formação de áreas ricas em zinco [12],[30].

A dezincificação pode apresentar as seguintes características [11],[31],[30]: pode ser generalizada (tipo camada) ou localizada (tipo plugue); geralmente, não há alteração dimensional do componente, podendo ser observada a mudança na superfície de cor amarelada para avermelhada, em função de zona rica em cobre; e a região corroída passa a ter baixa resistência mecânica, fraturando facilmente se tensionada.

Para identificar a extensão do dano, é indicado realização de metalografia por microscopia ótica.

Tabela 3 - Combinação liga/meio em que pode haver corrosão seletiva e elemento corroído preferencialmente [34].

Liga	Meio	Elemento corroído
Latões	Águas, principalmente em condições de estagnação.	Zinco (Dezincificação)
Ferro Fundido Cinzento	Solos e águas	Ferro (Corrosão Grafítica)
Bronze Alumínio	Ácido fluorídrico, ácidos contendo íons cloreto	Alumínio (Desaluminização)
Bronze Silício	Vapor a alta temperatura e espécies ácidas	Silício
Bronze	Salmoura quente ou vapor	Estanho
Cupro Níquel	Alto fluxo de calor e baixa velocidade de água	Níquel (Desniquelação)
Monel®	Ácido fluorídrico e outros ácidos	Cobre em alguns meios ácidos e níquel (Desniquelação) em outros
Ligas de ouro com cobre ou prata	Soluções de sulfeto, saliva humana.	Cobre e prata
Ligas com alto teor de níquel	Sais fundidos	Cromo, ferro, molibdênio e tungstênio

g) Corrosão galvânica

Forma de corrosão que ocorre quando dois materiais metálicos, com diferentes potenciais eletroquímicos, estão em contato elétrico em presença de um eletrólito. A corrosão ocorre devido a essa diferença de potencial e consequente transferência de elétrons entre os materiais. Portanto, quando dois metais dissimilares estão em contato entre si e imersos em uma solução, a taxa de corrosão do mais ativo (anódico) aumenta e a taxa de corrosão do mais nobre (catódico) diminui [25],[28].

Existem tabelas práticas em que são indicadas as posições relativas dos metais e ligas metálicas em determinado meio corrosivo. Na Tabela 4 é indicada a posição relativa de materiais imersos em água do mar [12]. Quanto maior a distância na série galvânica para um determinado eletrólito, maior será a tendência à corrosão.

A natureza e as condições (temperatura, velocidade, etc.) do meio corrosivo determinarão o grau da corrosão galvânica [27]. A temperatura poderá causar inversão de polaridade como, por exemplo, no caso do zinco: em meios corrosivos usuais, o zinco é anódico em relação ao ferro, mas em água quente, acima de 60 °C, a polaridade se inverte e o zinco se torna catódico em relação ao ferro. Também existe a possibilidade de formação de películas sobre a superfície metálica, especialmente em meios oxidantes. É o caso da formação de película de Al_2O_3 no alumínio, tornando-se catódico em relação ao ferro [12]. A mesma liga poderá agir como anodo ou catodo, devido a camadas superficiais, óxidos e/ou condições do meio, por exemplo, tubos antigos conectados a tubos novos, ambos do mesmo tipo de aço [31].

A relação entre área anódica e catódica exerce forte influência. A corrosão será tanto mais intensa quanto maior for a área catódica e menor a área anódica, pois passa a existir alta densidade de corrente no metal que está sendo corroído (anodo) [12].

A natureza e agressividade do meio determinam a extensão e grau da corrosão galvânica. A corrosão do anodo pode ser significativamente maior adjacente à conexão ao catodo, dependendo da condutividade da solução. O anodo pode sofrer perda generalizada de espessura ou apresentar aparência de fresta, ranhuras ou pites de corrosão, dependendo da condutividade do eletrólito e da relação entre a área anódica e catódica [31].

Algumas medidas podem ser utilizadas para evitar ou minimizar a corrosão galvânica, como: evitar o uso de ligas metálicas dissimilares sempre que possível ou caso essa opção não seja prática, utilizar ligas metálicas que estejam próximas na série galvânica para o eletrólito específico; evitar grande área catódica e pequena área anódica; evitar contato elétrico de metais dissimilares, por meio da utilização de isolamento; projetar a parte anódica de forma que seja facilmente substituível ou com

maior espessura; revestir o catodo (ou ambos, anodo e catodo) próximo da junção para reduzir a área catódica efetiva, não sendo indicado revestir o anodo somente; utilizar um terceiro metal menos nobre (anodo de sacrifício) [28].

Em sistemas de resfriamento, corrosão entre tubo e espelho de materiais dissimilares de trocadores de calor é um exemplo típico de corrosão galvânica. Uma forma de evitar corrosão galvânica em permutadores de calor com feixe tubular em latão e espelho em aço carbono é por meio da instalação de anodos de sacrifício no espelho de aço, protegendo esta área [25].

Os problemas mais sérios de corrosão galvânica ocorrem em sistemas de resfriamento que contêm ligas de cobre e aço. Cobre dissolvido, oriundo da corrosão de componentes fabricados em liga de cobre, pode levar à formação de pilha e conseqüente corrosão galvânica de componentes e equipamentos de aço carbono que estejam localizados a jusante. A quantidade de cobre requerida para produzir esse efeito é muito pequena e a corrosão, uma vez iniciada, é difícil de ser controlada. Inibidores de corrosão para ligas de cobre são necessários para prevenir a dissolução de cobre [25].

Tabela 4 – Posição relativa de metais e ligas metálicas em água do mar [12].

Extremidade anódica (corrosão)		23	Latão amarelo
1	Magnésio	24	Latão almirantado
2	Ligas de magnésio	25	Latão alumínio
3	Zinco	26	Latão vermelho
4	Alclad 38	27	Cobre
5	Alumínio 3S	28	Bronze
6	Alumínio 61S	29	Cupro-níquel 90-10
7	Alumínio 63S	30	Cupro-níquel 70-30 (baixo teor de Fe)
8	Alumínio 52	31	Cupro-níquel 70-30 (alto teor de Fe)
9	Cádmio	32	Níquel (passivo)
10	Aço doce	33	Inconel (passivo)
11	Aço baixo teor liga	34	Monel
12	Aço liga	35	Hastelloy C
13	Ferro fundido	36	AISI 410 (passivo)
14	AISI 410 (ativo)	37	AISI 430 (passivo)
15	AISI 430 (ativo)	38	AISI 304 (passivo)
16	AISI 304 (ativo)	39	AISI 316 (passivo)
17	AISI 316 (ativo)	40	Titânio
18	Chumbo	41	Prata
19	Estanho	42	Grafite
20	Níquel (ativo)	43	Ouro
21	Inconel (ativo)	44	Platina
22	Metal Muntz	Extremidade catódica (proteção)	

h) Corrosão sob tensão (CST)

É um mecanismo de trincamento assistido pelo meio causado por corrosão que leva à nucleação e propagação de trincas na superfície metálica e resulta em fratura frágil do componente [22]. Para a ocorrência de corrosão sob tensão é necessária a presença de três fatores [28]: tensão de tração (aplicada e/ou residual), material suscetível e meio propício. Existem diversas combinações material e meio em que ocorre corrosão sob tensão. Na Tabela 5 são citados alguns dos principais sistemas em que é possível a ocorrência de CST [28].

Tabela 5 – Exemplos de meio e material em que é possível a ocorrência de CST [28].

Meio	Material
Cloreto	Aços inoxidáveis austeníticos
Cáusticos	
Ácidos politiônicos ¹	
Cáusticos	Aços carbono
Nitratos	
Carbonatos	
Amônia anidra	
Etanol ²	
Amônia	Ligas de cobre

¹ É necessário que o aço inoxidável austenítico esteja sensibilizado para ocorrência de CST por ácidos politiônicos.

² Chamado em inglês de *fuel ethanol*, satisfaz à especificação ASTM D 4806 (máximo de 1 % em volume de água). Esse etanol sofre processo de desidratação, pois a mistura azeotrópica resultante da destilação tem 4 % de água.

Em sistemas de resfriamento de refinarias, em função das ligas metálicas empregadas e dos possíveis contaminantes, os principais casos são CST de aços inoxidáveis austeníticos em meios contendo íons cloreto e CST de ligas de cobre (principalmente latões) em meios contendo amônia.

Teor de cloreto, pH, temperatura, presença de oxigênio, nível de tensão e composição química da liga são os principais fatores que influenciam na corrosão sob tensão por cloreto [28]. A suscetibilidade à CST de aços inoxidáveis austeníticos aumenta com a elevação da temperatura e geralmente ocorre acima de 60 °C [28]. Por essa razão, a ocorrência de corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos em sistemas de resfriamento não ocorre com tanta frequência [25].

O aumento do teor de cloreto também aumenta a suscetibilidade ao mecanismo. Portanto, altas concentrações de cloreto oriundas da água de reposição e/ou altos ciclos de concentração irá aumentar a propensão à ocorrência do mecanismo [25].

Corrosão sob tensão em ligas de cobre pode ocorrer quando há presença de amônia ou compostos amoniacais, água, tensão de tração e oxigênio [28]. Adição de níquel aumenta a resistência à CST, enquanto adição de zinco a reduz. O pH e o potencial eletroquímico da solução não exercem influência significativa na CST. Ruptura do filme passivo e corrosão seletiva são os dois mecanismos mais reportados de CST em ligas de cobre. Dependendo da composição química da liga, corrosão seletiva pode ocorrer devido à dissolução seletiva do zinco, cobre ou alumínio. Tratamento térmico para alívio de tensão e emprego de inibidores de corrosão (catódicos e anódicos) têm sido utilizados com sucesso para evitar CST em ligas de cobre [35].

As condições mais propícias para iniciação do mecanismo de CST são frestas, depósitos ou áreas onde o fluxo de água é restrito. Isso ocorre pelo aumento de concentração do agente causador da CST nessas áreas. A concentração de cloreto dentro de uma fresta ou depósito pode atingir valores tão altos quanto 10.000 ppm em uma água de resfriamento que contém 100 ppm de cloreto [25]. Condições em que haja condensação e evaporação continuamente podem fazer com que haja aumento local da concentração do agente causador da CST, favorecendo a ocorrência do mecanismo.

As formas mais efetivas para prevenir corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos e latões em sistemas de resfriamento estão relacionadas à manutenção do sistema livre de depósitos, ou seja, um tratamento efetivo para controle de depósito é necessário [25]. Além disso, é importante que sejam evitadas condições de estagnação e garantida uma velocidade mínima de escoamento para que não ocorra deposição [28].

Além disso, pode ser selecionada liga metálica mais resistente ou imune ao mecanismo para as condições específicas do meio corrosivo. Por exemplo, quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis duplex são mais resistentes, ligas de níquel são altamente resistentes e aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos são imunes à CST por cloreto; e latões com menos de 15% de zinco e ligas cupro-níquel 90-10 e 70-30 são mais resistentes à CST quando comparados com latão naval, latão amarelo, latão almirantado e latão alumínio [28].

Outros mecanismos de trincamento assistido pelo meio podem ocorrer em sistemas de resfriamento, especialmente se H_2S estiver presente, podendo levar a trincamento devido a danos causados por hidrogênio.

i) Corrosão intergranular

Corrosão intergranular é caracterizada pela dissolução anódica na região dos contornos de grãos. Os grãos podem ser destacados à medida que a corrosão se propaga. A corrosão intergranular não requer necessariamente a presença simultânea de meio corrosivo e esforços de tração, como é o caso da corrosão sob tensão. O principal fator responsável pela corrosão intergranular é a heterogeneidade na composição química entre a matriz e regiões dos contornos de grãos. Mesmo que a alteração na composição química não seja suficiente para eliminar a capacidade de formação da camada passiva, pode ocorrer corrosão devido à diferença de potencial eletroquímico dessas regiões com composições químicas diferentes [28].

Ocorre com mais frequência em aços inoxidáveis sensibilizados, principalmente nos austeníticos, expostos a determinados meios corrosivos. Pode ocorrer também em algumas ligas de alumínio e em outras ligas. Pode ser prevenida atuando-se nos fatores críticos que favorecem o mecanismo: composição química, temperatura, tratamento térmico e meio corrosivo [28].

No caso da corrosão intergranular dos aços inoxidáveis, a diferença na composição química se deve à formação de uma zona empobrecida em cromo nas vizinhanças dos contornos de grãos (sensibilização), em consequência da precipitação de carbonetos de cromo que ocorre na faixa de temperatura entre 370 e 815 °C para os aços inoxidáveis austeníticos. Formas de minimizar a sensibilização são: uso de aços inoxidáveis com baixo teor de carbono ou adição de elementos estabilizantes (principalmente titânio e nióbio). Os aços estabilizados devem sofrer um tratamento térmico para estabilização dos carbonetos de titânio ou nióbio. Caso contrário, o material pode sensibilizar, mesmo contendo esses elementos. Uma forma de eliminar a sensibilização é aquecimento até acima de cerca de 1040 °C (para aços inoxidáveis austeníticos) para solubilização dos carbonetos de cromo, seguido de resfriamento rápido para evitar nova precipitação [28].

j) Outros mecanismos

Outros mecanismos de corrosão podem ocorrer, dependendo das condições operacionais, do tratamento de água e contaminação da água de resfriamento, como corrosão ácida, corrosão alcalina, corrosão-fadiga e corrosão-cavitação [30]. Alguns gases como O_2 são sempre encontrados na água, entretanto, outros como H_2S , SO_2 , SO_3 e CO_2 podem aparecer na água decorrentes da absorção de poluentes da atmosfera pela torre de resfriamento, afetando o pH do sistema, que é um fator determinante no programa de tratamento químico da água, e influenciando diretamente na tendência corrosiva e incrustante da água [12],[18]. Portanto, o

microclima localizado na região próxima à torre de resfriamento também deve ser levado em consideração.

2.5.3.1. Fatores que influenciam na corrosão de sistemas de resfriamento

Existem diversos fatores que irão favorecer determinados processos corrosivos, além de afetar diretamente os valores de taxas de corrosão em sistemas de resfriamento, sendo que os principais são composição e características química da água, presença de gases dissolvidos, temperatura e velocidade de escoamento [12],[17].

a) Composição e características químicas da água

Diversas características da água irão exercer forte influência na corrosão, como sais dissolvidos, pH, etc.

Os sais dissolvidos que influenciam com mais frequência os processos corrosivos são aqueles que contêm íons cloreto e sulfato, sais hidrolisáveis, sais oxidantes, e bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro, sendo que alguns podem acelerar e outros podem retardar a corrosão [12].

Os sais dissolvidos podem causar incrustações e depósitos na superfície metálica e também o aumento de suas concentrações leva ao aumento de condutividade da água.

Íons cloretos podem ser bastante agressivos, em função do ataque aos filmes passivos de aços carbono, aços liga e aços inoxidáveis e também devido ao aumento da solubilidade do ferro, dificultando a formação de um filme de passivação protetor. Além disto, estes íons exercem influência significativa na corrosão por célula oclusa (ex.: em frestas ou sob depósitos) e podem causar corrosão sob tensão em aços inoxidáveis austeníticos. A limpeza da superfície é um fator fundamental na redução da corrosão por cloreto, já que, se for minimizada a deposição, não haverá formação de células oclusas de corrosão e também será favorecido o efeito do inibidor na superfície metálica, atenuando o efeito do cloreto na corrosão [17].

A alcalinidade também pode ter efeito na redução da corrosão. Pode agir como inibidor anódico, pois o deslocamento do pH favorece a formação de hidróxido de ferro, conforme reação (26) e, numa etapa seguinte, a formação de FeOOH [17]. Íons de carbonato podem formar carbonato de ferro, conforme reação (27) e, em seguida, pela reação com oxigênio, também formar FeOOH. Estas condições de passivação são mais favorecidas em pH na faixa de 9,0 a 9,2. Como inibidor catódico, o carbonato de cálcio pode precipitar devido ao alto valor de pH no catodo, evitando a reação de

redução de oxigênio. Se a precipitação for insuficiente irá favorecer a corrosão e a se for excessiva, irá favorecer a incrustação [17].



Íons sulfato (SO_4^{2-}) presentes na água podem favorecer a corrosão microbológica causada pelas bactérias redutoras de sulfato [12].

O pH da água possui influência significativa na corrosão. Sobre a superfície metálica, o pH pode ser maior do que no seio da solução, em função da geração de íons OH^- a partir da redução de oxigênio, conforme reação (19). Sob depósitos, pode haver uma redução do pH, em função da hidrólise, conforme reação (25) [15]. Com pH abaixo de 4, ocorre aumento da taxa de corrosão para grande parte dos metais, devido à reação de redução de íons H^+ e dissolução de óxidos. Na ausência de filme protetor ocorrerá difusão de oxigênio dissolvido para a superfície metálica, que será reduzido na reação catódica de redução de oxigênio, contribuindo para o aumento da taxa de corrosão [29]. Ambas as reações catódicas (redução de oxigênio e evolução de hidrogênio) irão contribuir com a cinética do processo corrosivo [15]. Em pH entre 4,3 e 10, a taxa de corrosão é menos influenciada pelo pH, porque a despolarização por oxigênio passa a ser o principal fator determinante para a corrosão. Qualquer aumento adicional do pH reduz a taxa de corrosão até um valor mínimo que é em torno de 12. A partir deste pH, o ferro comporta-se como os anfóteros: a taxa de corrosão começa a aumentar com o aumento do pH. Quando o ferro reage com soluções cáusticas fortes, conforme reação (28), haverá liberação de hidrogênio para formar o íon ferroato [36].



Portanto, a corrosão uniforme tende a diminuir com o aumento do pH, mas pode ocorrer corrosão sob depósito, em função da formação de uma camada de óxido (Fe_2O_3) na superfície metálica. Com o aumento do pH, os filmes de óxido de ferro mudam de pouco aderente (pH em torno de 6,0) para duro e tenaz (pH acima de 8,0). Outro efeito do pH é que o seu aumento, em águas contendo moderados níveis de cálcio e valores de alcalinidade, irá favorecer a precipitação de carbonato de cálcio. [15].

Nas torres de resfriamento, o contato entre ar e água poderá causar remoção de parte do CO_2 (relacionado à presença de carbonato), fazendo com que ocorra

aumento do pH. Isto também altera o balanço de alcalinidade de bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Se o ciclo de concentração e o pH não forem controlados, esta alteração na alcalinidade causada pela remoção de CO_2 poderá levar à formação de incrustação [17].

b) Gases dissolvidos

Os gases O_2 , NH_3 , H_2S , CO_2 , SO_2 , SO_3 e Cl_2 são os gases dissolvidos mais comumente encontrados e que influenciam na corrosividade da água de sistemas de resfriamento [12].

O oxigênio possui influência significativa, em função da sua participação na reação catódica de redução em soluções neutras, conforme reação (19). [20]. A solubilidade do oxigênio varia com a temperatura, pressão e concentração de eletrólito. Aumento de temperatura reduz a solubilidade; aumento da pressão parcial aumenta a solubilidade; e eletrólitos concentrados diminuem a solubilidade do oxigênio. Para um sistema de resfriamento aberto, a concentração de oxigênio dissolvido é aproximadamente 6,0 mg/L. A presença de oxigênio promove a formação do filme de hematita Fe_2O_3 na superfície do aço carbono. Na ausência de oxigênio, ocorre formação de um filme uniforme e mais protetor de magnetita (Fe_3O_4), reduzindo a taxa de corrosão do aço carbono [15]. Uma distribuição desigual dos produtos de corrosão em sistemas aerados pode favorecer a ocorrência de corrosão localizada. Além disto, regiões com diferenças de concentração de oxigênio (depósitos ou frestas) criam condições para formação de célula de aeração diferencial, levando à corrosão por célula oclusa.

Gás cloro pode ser adicionado intencionalmente na água como biocida. O cloro dissolvido em água irá gerar ácido hipocloroso e ácido clorídrico [29], conforme reação (29), podendo causar aumento do teor de cloreto e redução do pH, favorecendo o processo corrosivo. Neste caso, o ataque ácido no aço carbono é uma preocupação quando o pH fica reduzido a valores abaixo de 7,0. Acima deste valor, os efeitos prejudiciais do cloro são minimizados, sendo possível realizar um controle biológico adequado se o pH for mantido em aproximadamente 7,5 [15]. Além disto, o cloro, por ser oxidante, pode favorecer a destruição do filme passivo na superfície metálica. O cloro pode causar corrosão nas ligas de cobre. Este halogênio pode reagir com inibidores de corrosão a base de triazol e removê-los [12],[17].

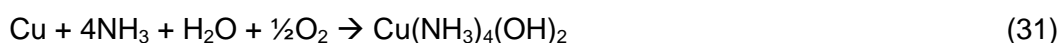
Dióxido de carbono pode levar a uma redução do pH da água e consequente aumento da corrosividade, pela formação de ácido carbônico, conforme reação (30).

A amônia pode ser oriunda de contaminação ou de metabolização de matéria orgânica por microrganismos. Também pode estar presente na forma de compostos

orgânicos. Ela é corrosiva a ligas de cobre, em função da formação de complexos solúveis na presença de oxigênio, conforme reação (31) [12],[37]. Sendo assim, amônia pode levar à remoção de filmes superficiais protetores de óxido de cobre ou carbonato de cobre.

O H₂S presente nos sistemas de resfriamento pode ser oriundo da redução de íons sulfato pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) e/ou devido à contaminação do sistema decorrente de vazamentos ou falhas em permutadores de calor. O H₂S promove a corrosão de duas maneiras: reduz o pH da água, favorecendo a corrosão ácida; e promove a formação de sulfeto de ferro, conforme reação (32), que é catódico em relação ao ferro, favorecendo a ocorrência de corrosão galvânica. [12],[37],[36].

O SO₂ e SO₃ dissolvidos na água formam H₂SO₃ e H₂SO₄, respectivamente, reduzindo o pH e acelerando o processo corrosivo [12].



c) Temperatura

O aumento de temperatura poderá favorecer o aumento da taxa de corrosão, em função das seguintes características [15],[17]:

- A cinética das reações de corrosão será favorecida. Como regra geral, o aumento de temperatura em 10 °C aproximadamente dobra a velocidade da maioria das reações químicas.
- A taxa de difusão de oxigênio aumenta e, conseqüentemente, haverá mais oxigênio disponível para a reação catódica.
- A viscosidade irá diminuir, favorecendo a difusão de oxigênio.
- a mobilidade iônica irá aumentar, elevando a condutividade da água.

Por outro lado, a solubilidade diminui com a elevação da temperatura. Em sistemas abertos, em que o oxigênio pode ser despreendido do sistema, a corrosão irá aumentar até cerca de 80 °C, onde a solubilidade é de 3 mg/L. Acima desta temperatura, o teor reduzido de oxigênio limita a reação de redução do oxigênio, diminuindo a taxa de corrosão.

A temperatura também exerce forte influência na solubilidade de alguns sais inorgânicos solúveis, como carbonato de cálcio (CaCO₃) e sulfato de cálcio (CaSO₄), levando à precipitação e formação de uma camada de incrustação nas áreas mais quentes.

Além disto, o aumento de temperatura acima de 60 °C pode favorecer a decomposição dos sais solúveis, bicarbonato de cálcio e bicarbonato de magnésio, formando CO₂ (e conseqüente ácido carbônico) e favorecendo a precipitação de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, conforme equações (33) e (34), que se depositam no sistema, ocasionando perda de eficiência térmica e/ou corrosão [12],[14].



A temperatura da água de resfriamento varia ao longo da seção transversal de um tubo. A temperatura na superfície do tubo em contato com a água quente é denominada temperatura de parede e é a variável mais importante no controle da corrosão e deposição na superfície do tubo, além de ser determinante na escolha do programa de tratamento químico. A temperatura de parede é definida pela velocidade de escoamento, fluxo de calor, temperatura da água, temperatura do fluido do processo e condutividade térmica da parede do tubo. Áreas com altas temperaturas de parede são os locais mais propícios para formação de incrustação e corrosão [17].

d) Velocidade de escoamento

A velocidade de escoamento exerce influência no transporte de massa que ocorre no meio corrosivo e também na tensão de cisalhamento na parede da tubulação, conseqüentemente, afetando a taxa de corrosão. Em geral, o aumento da velocidade de escoamento aumenta a taxa de corrosão e ela se torna mais uniforme, porém o seu efeito é complexo. Velocidades de escoamento elevadas e baixas possuem efeitos negativos e positivos, conforme descrito a seguir [17].

- Corrosão-erosão pode ocorrer em altas velocidades de escoamento.
- Maior quantidade de oxigênio pode ser arrastada para a área catódica em altas velocidades de escoamento, agindo como agente despolarizante e aumentando a taxa de corrosão. Em materiais passiváveis, este efeito pode ser benéfico, devido a maior disponibilidade de oxigênio em sítios anódicos para a formação do filme de passivação.
- Baixas velocidades de escoamento ou condições estagnantes favorecem a deposição de sólidos em suspensão nas partes baixas dos equipamentos e tubulações, favorecendo corrosão sob depósito.
- Alta velocidade de escoamento pode reduzir a taxa de corrosão pelo preenchimento de íons de inibidores de corrosão na superfície metálica de forma mais rápida. Por outro lado, em baixas velocidades de escoamento, biocidas e inibidores não irão

preencher tão rapidamente a superfície metálica, dificultando o controle do crescimento microbiológico e proteção contra corrosão.

- Velocidade e tratamento da água adequados irão ajudar a manter a superfície metálica limpa, aumentando a efetividade do inibidor e prevenindo corrosão sob depósito.

Do ponto de vista prático, a velocidade da água deverá ser suficiente para manter as superfícies limpas, de forma que os inibidores de corrosão possam ser efetivos. Alguns valores de velocidade recomendadas para água circulando em tubulações são indicados na Tabela 6 [12].

Tabela 6 – Velocidades recomendadas para água circulando em tubulações [12].

	Velocidades	
	Favoráveis (m/s)	Limites (m/s)
Aço carbono	1,20	0,80 – 1,80
Cobre	0,80	0,80 – 1,20
Latão almirantado	0,90	0,80 – 1,50
Cupro-níquel 70-30	2,30	1,50 – 3,00
AISI 316	3,00	2,50 – 4,50

2.5.4. Efeito da contaminação por hidrocarbonetos em água de sistema de resfriamento aberto com recirculação

Em refinarias e indústrias petroquímicas há diversos permutadores de calor que operam com hidrocarboneto e água de sistema de resfriamento aberto com recirculação. Geralmente, a água de resfriamento circula internamente aos tubos. Em caso de falha de tubo(s) do permutador de calor, geralmente por corrosão, irá ocorrer contaminação da água de resfriamento por hidrocarboneto, caso a pressão deste último seja maior.

Vazamentos de hidrocarbonetos em sistemas de água de resfriamento podem afetar negativamente o desempenho dos equipamentos e custos operacionais. Em função disto, é importante que seja identificada a fonte de vazamento o quanto antes, mas esta tarefa pode demandar bastante tempo. Um processo de vazamento de hidrocarboneto em sistema de água resfriamento promove proliferação microbiológica, já que este composto age como fonte de nutriente para os microrganismos naturalmente existentes na torre de resfriamento, tubulações e permutadores de calor (algas, fungos e bactérias).

Para efeito de comparação, algumas plantas de tratamento de rejeitos utilizam atividade microbiológica para degradar hidrocarbonetos e outros poluentes nas correntes de água residual. As condições de processo de uma torre de resfriamento e de uma planta de tratamento de rejeitos podem ser similares, já que ambos os sistemas operam em temperatura entre 20 e 40 °C em um meio rico em oxigênio. A presença de qualquer contaminante de processo acelera a atividade microbiológica. Infelizmente, em uma torre de resfriamento, esta atividade microbiológica é prejudicial ao sucesso do tratamento e à proteção da liga metálica empregada. Conforme indicado na Tabela 7, com um vazamento de hidrocarboneto severo, a população microbiológica pode dobrar em menos de 3 horas em um sistema de resfriamento aberto com recirculação, caso não seja tratado de forma adequada [38].

Tabela 7 – Efeito da contaminação por hidrocarboneto na proliferação microbiológica em sistemas de resfriamento [38].

Contaminação	BAIXA < 10 ppm	MODERADA 10-50 ppm	SEVERA > 50 ppm
Contagem de sésseis (CFU/cm ²)	< 10 ⁶	10 ⁶ - 10 ⁷	> 10 ⁷
Contagem planctônica (CFU/mL)	< 10 ⁴	10 ⁴ - 10 ⁶	> 10 ⁶
Tempo para contagem microbiológica dobrar (horas)	> 10	3 – 10	< 3

O principal problema do crescimento microbiológico em sistemas de água de resfriamento é a deposição (*fouling*). Esta deposição leva à perda de eficiência de transferência de calor e reduz o desempenho de permutadores de calor, favorecendo a corrosão. Biofilmes são 25 a 600 vezes mais resistentes à transferência de calor por condução do que muitos metais [38]. Além disto, o crescimento microbiológico pode levar à corrosão do metal por deposição física, produção de subprodutos corrosivos e despolarização da célula de corrosão causada por reações químicas [24]. A formação de biofilmes via deposição física previne os inibidores de corrosão de alcançar e passivar a superfície metálica [16], [38]. Além disto, o biofilme também gera células de aeração diferencial e a sua natureza não uniforme cria um diferencial inerente, que é aumentado pelo consumo de oxigênio no biofilme pelos microrganismos [24]. Os subprodutos do biofilme (ácidos orgânicos e H₂S) são corrosivos. Estes produtos metabólicos se concentram dentro e sob o biofilme, causando a corrosão metálica. Finalmente, a corrosão tende a ser auto limitante, devido ao acúmulo de produtos oriundos das reações de corrosão. Entretanto, microrganismos podem absorver alguns destes produtos durante o metabolismo, removendo-os. A remoção destes produtos,

chamada despolarização, favorece ou induz a corrosão [24],[38]. Adicionalmente à corrosão induzida por microrganismos, vazamento de hidrocarboneto pode favorecer ocorrência de processo corrosivo no sistema de resfriamento, devido ao acúmulo e deposição deste composto na superfície, dificultando ou impedindo a formação de um filme protetor de inibidor de corrosão na superfície metálica [38].

Além deste efeito, maiores quantidades de cloro são dosadas para minimizar a proliferação microbológica, levando ao aumento de concentração de íon cloreto e, conseqüentemente, aumentando a corrosividade do sistema. Além disto, o cloro é um agente corrosivo para as ligas amarelas, como latão almirantado, latão alumínio, bronzes, etc. Então, maior dosagem de cloro pode causar o aumento da taxa de corrosão destes metais. Na Tabela 8 é mostrado o efeito do vazamento de hidrocarboneto na corrosão de um sistema de resfriamento [38].

Tabela 8 – Efeito da contaminação por hidrocarboneto na taxa de corrosão em sistemas de resfriamento [38].

Contaminação	BAIXA < 10 ppm	MODERADA 10-50 ppm	SEVERA > 50 ppm
Taxa de corrosão uniforme para o aço carbono (mm/ano)	0,025 – 0,076	0,127 - 0,508	> 0,508
Taxa de corrosão uniforme para o latão almirantado (mm/ano) Vazamento sem H ₂ S	0,003 – 0,008	0,013 – 0,025	> 0,025
Taxa de corrosão uniforme para o latão almirantado (mm/ano). Vazamento com H ₂ S	0,003 – 0,051	0,051 – 0,102	> 0,102

Contaminação por hidrocarboneto pode causar alterações em outros parâmetros analisados na água de resfriamento. Na Tabela 9 são indicadas algumas alterações baseada em um estudo de caso. Foi relatada alteração na taxa de corrosão do aço carbono, no teor de ferro, na demanda química de oxigênio, no potencial de oxi-redução e na diferença de potencial de oxi-redução entre a saída e retorno da água de resfriamento [39].

Tabela 9 – Comparação de parâmetros de água de resfriamento sem e com vazamento de hidrocarboneto leve [39].

Parâmetro	Sem vazamento	Com vazamento de hidrocarboneto leve
Taxa de corrosão do aço carbono (mm/ano)	0,008 - 0,010	0,5 - 0,75
Ferro (mg/L)	2,5	3,4
Demanda química de oxigênio (mg/L)	180 - 230	300 - 500
Varição no potencial de oxi-redução entre a saída e retorno da água (mV)	15 – 20	40 - 45

O acúmulo de hidrocarboneto por si só pode causar deposição. Muitos hidrocarbonetos pesados aderem e se acumulam na superfície da tubulação e de permutadores de calor. Em temperaturas elevadas observadas em permutadores de calor, estes depósitos de hidrocarbonetos se acumulam rapidamente e são extremamente difíceis de serem removidos. Existem surfactantes disponíveis para ajudar a inibir deposição de hidrocarboneto, mas poucos eliminam a deposição, especialmente em casos severos de contaminação. Além disto, hidrocarboneto pode se ligar à matéria em suspensão e este novo composto dificilmente continua suspenso, ocorrendo assim deposição na superfície de tubos e em locais onde há baixa vazão. O hidrocarboneto também interfere com o dispersante da água de resfriamento e reduz a sua habilidade de minimizar a formação de depósitos típicos de sais de cálcio e fosfato. Desta forma, contaminação por hidrocarboneto também pode favorecer a ocorrência de depósitos inorgânicos [38].

2.6. Tratamento de água de resfriamento em refinarias

A água em seu estado natural nunca é pura. Por isso, existe a necessidade de purificação e condicionamento antes de seu uso [14].

Uma estação de tratamento de água dita convencional é aquela que apresenta as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração, desinfecção (pré-cloração e pós-cloração) e neutralização (para correção de pH). De forma geral, as etapas de tratamento em refinarias são as indicadas no fluxograma indicado na Figura 6 [40].

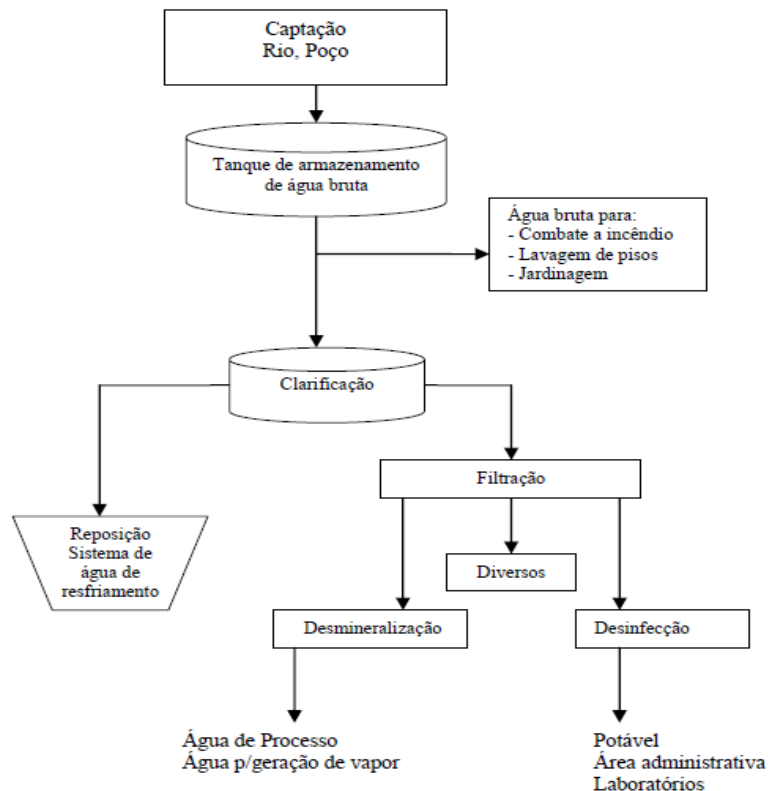


Figura 6 – Fluxograma simplificado de sistema de tratamento de água para refinarias [40].

É necessária realização de pré-cloração por meio da utilização de cloro ou compostos clorados que possuem ação biocida e oxidante, eliminando algas, bactérias e matéria orgânica. Além disso, esses compostos oxidam os íons ferro e manganês presentes na água, bem como auxiliam na remoção do gás sulfídrico dissolvido na água [37].

A etapa de clarificação é utilizada para remoção de sólidos em suspensão e sólidos finos, que se apresentam como turbidez e outros materiais coloidais. [36]. As matérias em suspensão consistem de grandes sólidos (que podem ser separados por gravidade) e de partículas coloidais. A remoção geralmente é acompanhada por

coagulação, floculação e sedimentação. A combinação destes três processos é chamada de clarificação [25].

A coagulação e floculação são processos de desestabilização de partículas coloidais e aglutinação das mesmas em pequenas massas, denominadas flocos, os quais podem ser separados da água por sedimentação. Algumas partículas finamente divididas na superfície da água se repelem, porque grande parte das superfícies está carregada negativamente. Portanto, a coagulação é o processo de desestabilização por neutralização de carga. Os coagulantes neutralizam as cargas das partículas suspensas na água e reagem com a alcalinidade natural ou adicionada, formando flocos que, quando decantados, propiciam a remoção dos sólidos presentes. Uma vez neutralizadas, as partículas não se repelem e podem ser aglomeradas. Coagulação é necessária para a remoção de matérias em suspensão coloidal [25],[37],[41].

Floculação é o processo de unir as partículas desestabilizadas ou “coaguladas” para formar aglomerados maiores ou flocos. A floculação inicia quando as partículas coaguladas colidem entre si e se unem para formar flocos maiores. Este processo pode ser natural ou favorecido pela adição de polímeros orgânicos de grande peso molecular solúveis em água. O controle do pH é importante, pois a sua variação altera as cargas superficiais das partículas e a precipitação de flocos durante a coagulação [25].

Geralmente, coagulação é realizada pela adição de sais inorgânicos de alumínio ou ferro, sendo que os produtos químicos mais utilizados como coagulantes são o sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3$ ou o cloreto férrico ($FeCl_3$) e para adição de alcalinidade, a barrilha (Na_2CO_3), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) ou hidróxido de sódio ($NaOH$) [36],[41].

A coagulação e a floculação são necessárias para remoção de cor, turbidez, eliminação de bactérias e outros organismos patogênicos suscetíveis à coagulação e de certas substâncias produtoras de odor e sabor [37].

Após a coagulação e floculação, a água é enviada para tanques de sedimentação, onde ocorre a separação dos sólidos ou partículas presentes na água por decantação. Na sedimentação é realizada a separação dos sólidos mais densos que a água e que tenham uma velocidade de queda relativamente rápida. Os sólidos que possuem densidade próxima a da água não são removidos na sedimentação, sendo separados no processo de filtração. Os filtros de areia são os mais utilizados em sistemas de filtração [37],[41].

Após essa etapa, a água filtrada é enviada para ser utilizada como água de reposição de torres de resfriamento de unidade, água de processo e água de serviço [41]. Outra parte da água parte sofre um tratamento adicional de osmose reversa e

desmineralização em resinas de troca iônica para utilização em equipamentos de geração de vapor (caldeiras) [37].

Os sólidos retirados nos processos de clarificação e filtração são enviados a um espessador e, posteriormente, a um sistema de filtros prensa ou centrífugas para remoção da maior parte da água presente. A água retirada, quando reutilizada, retorna para o clarificador e os sólidos são destinados a aterros [41].

Mais recentemente, os processos de clarificação e filtração vêm sendo substituídos por membranas de ultra ou micro filtração que apresentam como vantagens a diminuição: do uso de produtos químicos; da área ocupada; da geração de sólidos, além de produzir água de melhor qualidade no tocante ao teor de sólidos suspensos. O uso de membrana tem como desvantagem o seu maior custo de implantação e sua vida útil variando entre três e cinco anos [41]. Estes processos utilizam membranas sintéticas, porosas ou semipermeáveis para separar da água, partículas sólidas de pequenos diâmetros, moléculas e compostos iônicos dissolvidos. Para que ocorra o processo de separação é necessário um gradiente de pressão hidráulica e um campo elétrico. Basicamente, os processos de separação por membranas são divididos em cinco categorias: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise. De forma grosseira, o que difere cada categoria é o diâmetro dos poros das membranas e o tipo e intensidade da força motriz utilizada para que seja promovida a separação dos contaminantes. As características físico-químicas e o grau de purificação que se deseja obter determinam o tipo de membrana a ser utilizada [42].

2.7. Monitoração e acompanhamento

Monitoração em sistemas de água de resfriamento abrange duas grandes categorias [13]. A primeira é relacionada à monitoração e controle de forma a garantir que os parâmetros da água sejam mantidos dentro de especificações definidas. Isso inclui os componentes introduzidos juntamente com a água de reposição e aqueles adicionados para controle de incrustação, corrosão e atividade microbológica. A segunda atividade de monitoração inclui medidas para avaliação e estimativa da severidade dos processos de incrustação, corrosão ou microbológicos durante a operação dos equipamentos. Os dados obtidos nessa segunda atividade de monitoração servem como subsídio para refinar as estratégias de tratamento de água de resfriamento.

Controle químico, monitoração dos resultados e ações corretivas são necessários para um programa efetivo de tratamento de água de resfriamento. Muitas ferramentas analíticas e dispositivos de monitoração estão disponíveis, objetivando o

desenvolvimento e a manutenção de um programa de tratamento químico que irá determinar uma operação eficiente. As principais ferramentas de diagnóstico incluem [18]:

- a) Análise da água (no campo e em laboratório);
- b) Análise de depósitos (orgânico, inorgânico ou microbiológico);
- c) Dispositivos de monitoração de corrosão e deposição;
- d) Análise microbiológica;
- e) Análise metalográfica.

2.7.1. Principais parâmetros controlados em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação

O programa de tratamento de água é definido com base na qualidade da água de reposição e da água de resfriamento, e nas condições operacionais, como ciclos de concentração e temperatura da água. Especialmente, os métodos de controle de corrosão e incrustação variam com a qualidade da água de resfriamento [16].

A composição da água de reposição (*make up*) é monitorada para verificar o controle correto da operação do sistema de água de resfriamento e para verificar e controlar a injeção de produtos químicos [13].

Monitoração de rotina raramente é baseada em técnicas padrão e tende a utilizar métodos de campo colorimétricos, com reagentes específicos e equipamentos analíticos portáteis. A frequência de monitoração depende da qualidade da água de reposição e suas variabilidades, juntamente com os aspectos críticos do sistema de água de resfriamento (tempo de residência, confiabilidade do equipamento de injeção de produtos químicos, etc.) e os sistemas disponíveis de monitoramento em tempo real. Por exemplo, para uma água de reposição limpa de qualidade constante, é suficiente monitorar [13]: pH; dureza total e dureza cálcica; condutividade; metais (ferro, cobre, zinco, alumínio, manganês, etc.); cloretos; fosfato e sílica.

A água de resfriamento circulante é monitorada para checar as concentrações de produtos químicos (inibidores de corrosão e de incrustação, biocidas oxidantes, etc.) e níveis de contaminação microbiológica (atividade microbiológica, bactérias reductoras de sulfato, etc.) [13].

Na Tabela 10 são indicados os padrões recomendados pela Environmental Protection Agency (EPA) [43] para água de reposição em sistemas de resfriamento aberto com recirculação.

Dependendo da qualidade da água de reposição, da metalurgia utilizada e da tecnologia empregada para controle dos processos de corrosão, incrustação e

deposição, os parâmetros exigidos da água de circulação variam. Na Tabela 11 são mostrados parâmetros e respectivos limites de controle da água de circulação, referentes a um exemplo de programa tradicional de tratamento de água [44].

As periodicidades de análise são definidas em função da qualidade da água de reposição, do tipo de tratamento e características operacionais, podendo ser ajustadas ao longo do tempo [16].

Os dados de análise são ferramentas fundamentais para a monitoração e controle efetivo da operação do sistema de resfriamento. Para uma análise mais efetiva, os parâmetros analisados podem ser incluídos em planilhas eletrônicas, de forma que possam ser realizados cálculos, gráficos (por exemplo, de tendência) e análises estatísticas. Baseado nas análises periódicas destas informações, as equipes responsáveis pelo tratamento de água irão tomar as medidas corretivas necessárias.

Tabela 10 – Qualidade de água de reposição de sistemas de resfriamento [43].

Parâmetro¹	Limite recomendado²
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 ³	1,0
NH ₄ -N	1,0
PO ₄	4,0
SiO ₂	50
Al	0,1
Fe	0,5
Mn	0,5
Ca	50
Mg	0,5
HCO ₃	24
SO ₄	200

¹Valores em mg/L, exceto o pH

²Water Pollution Control Federation, 1989

³Substâncias ativas ao azul de metileno

Tabela 11 – Qualidade da água de recirculação [44]

Parâmetro	Programa tradicional
Turbidez (ppm SiO ₂)	< 30
pH	6,5 a 8,5
Condutividade (µS/cm)	< 5.000
Alcalinidade Total (ppm CaCO ₃)	> 30
Dureza Total (ppm CaCO ₃)	Sem Restrição
Dureza Cálcica (ppm CaCO ₃)	< 300
Cloreto (ppm Cl ⁻)	< 500
Sulfato (ppm SO ₄ ⁻²)	< 500
Sílica (ppm SiO ₂)	< 180
Alumínio Total Teórico (ppm Al)	< 2,5
Ferro Total (ppm Fe)	< 4,0
Amônia (ppm NH ₃)	< 20,0
Sólidos Suspensos (ppm)	< 30
Sulfetos (ppm S ²⁻)	< 4,0
Matéria Orgânica (ppm)	< 15
Carbono Orgânico Total (ppm)	< 30
Tempo de Residência (h)	50 a 150
Cloro Livre (ppm Cl ₂)	< 1,5
População Bacteriana (UFC/ml)	< 10.000
Temp.de Película Trocador (°C)	< 70
Óleos e Graxas (ppm)	< 10
Zinco Total (ppm Zn)	1,0 a 2,0
Zinco Ionizado (ppm Zn)	> 0,9
Fosfato Total (ppm PO ₄)	5,5 a 7,0

Os significados dos parâmetros da água são descritos a seguir [12],[15],[16],[36],[37],[45],[46]:

a) pH - é medido para confirmar a corrosividade da água de resfriamento e a tendência incrustante da água, já que a solubilidade de muitos compostos é dependente do pH.

b) Condutividade - medida para determinar a concentração de sólidos dissolvidos na água. Como quase todos os sólidos dissolvidos são eletrólitos, então a condutividade é aproximadamente proporcional à quantidade de sólidos totais dissolvidos na água. Sendo assim, a concentração de sólidos dissolvidos pode ser controlada de forma apropriada por meio de análise da condutividade.

Água com alta condutividade tende a causar problemas de corrosão. O aumento dos sólidos dissolvidos com baixas solubilidades favorece a deposição e incrustação na superfície de troca térmica.

c) Turbidez - medida para examinar a quantidade de sólidos suspensos na água. É devida à presença de sólidos em suspensão e em estado coloidal, oriundo de matéria orgânica (microrganismos, óleos, despejos industriais, etc.) e matéria inorgânica (lama, argila, etc.). A turbidez, juntamente com a cor ajuda a determinar se os processos de clarificação e filtração foram eficientes. A adesão e acúmulo de sólidos suspensos no trocador de calor reduz a eficiência de troca térmica e causa corrosão por sob depósito.

d) Alcalinidade - existem impurezas na água que reagem com ácidos e os neutraliza, conferindo às águas características de alcalinidade.

A alcalinidade da água é devida à presença de bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e hidróxidos, principalmente de sódio, cálcio e magnésio, sendo que cada um destes compostos estará presente em determinadas faixas de pH.

A alcalinidade é uma avaliação quantitativa relacionada com a capacidade da água de neutralizar um ácido forte até um determinado valor de pH, sendo avaliada com auxílio de um indicador ácido-base. A alcalinidade do meio é expressa em ppm CaCO_3 .

Alcalinidade total é aquela relacionada a íons OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^- , conforme reações (35), (36) e (37), enquanto que a alcalinidade parcial está relacionada com íons CO_3^{2-} dividido por 2 e OH^- , conforme reações (35) e (37). A primeira é medida por meio de titulação de ácido forte e com indicador específico, sendo que a alteração de cor de amarelo para laranja é observado em valor de pH de 4,6. A segunda é medida por meio da titulação de ácido forte e com indicador fenolftaleína, sendo que a alteração de cor de vermelho para incolor ocorre em valor de pH de 8,3, ou seja, o ácido gasto até este valor de pH corresponde à soma de OH^- e CO_3^{2-} dividido por 2 (neutralização parcial).

As concentrações dos íons relacionados à alcalinidade (carbonato, bicarbonato e hidroxila) são importantes, em função do efeito tamponante (devido ao íon bicarbonato, que em concentração maior na água, tornará mais difícil a variação de pH por adição de ácidos ou bases) e para o controle da tendência corrosiva e incrustante de sistemas de resfriamento. Sendo assim, alcalinidade também pode ser usada para prever a incrustação de carbonato de cálcio.



e) Dureza - Dureza é definida como a concentração de todos os cátions presentes na água, excetuando-se o sódio e potássio, expressa em termos de quantidade equivalente de CaCO_3 . Os bicarbonatos de sódio e potássio contribuem para a alcalinidade sem influenciar a dureza; neste caso, a alcalinidade excederá a dureza. Os principais íons associados à dureza são o Ca^{2+} e Mg^{2+} , pois estão predominante presentes na forma de bicarbonatos e sulfatos. Porém, outros íons como os de ferro, manganês e zinco também contribuem de forma menos significativa para a dureza da água. A dureza temporária é aquela relacionada aos bicarbonatos de cálcio e de magnésio, que também são relacionados com a alcalinidade, sendo que na maioria dos casos, a dureza está relacionada ao cálcio que está associado ao bicarbonato e se transforma em carbonato, em função de aumento de temperatura ou elevação do pH, conforme reações (38) e (39). O bicarbonato de magnésio também pode se decompor com o aumento da temperatura, conforme reação (40).

A dureza total está relacionada a todos os íons de metais na água (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , etc.), mas em função da maior quantidade dos dois primeiros, em termos práticos, ela corresponderá à soma das durezas cálcio e dureza magnésio. A dureza permanente está relacionada a cátions associados a outros ânions (como sulfatos e cloretos) e, na maioria das vezes, é calculada pela diferença entre a dureza total e temporária.

A dureza é importante para prever incrustação de carbonato de cálcio, etc. e para monitorar os ciclos de concentração da água de resfriamento. O carbonato de cálcio irá precipitar em regiões mais quentes, particularmente em tubos de troca térmica. Quando a dureza da água é muito elevada, é necessária a realização de abrandamento, que consiste em um tratamento adicional à clarificação, com o objetivo de reduzir os sólidos dissolvidos totais e eliminar a dureza da água. A adição de cal (CaOH_2) ou carbonato de sódio (Na_2CO_3), realizada na etapa de abrandamento, reduz a quantidade de bicarbonato de cálcio e de bicarbonato de magnésio, pela precipitação de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio, respectivamente, conforme reações (41) e (42). Com a precipitação, ocorre também a clarificação. O abrandamento também pode ser realizado por meio de resinas de troca iônica.

- Decomposição do bicarbonato de cálcio em meio ácido



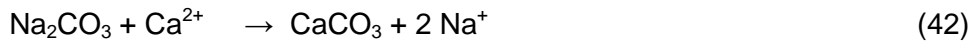
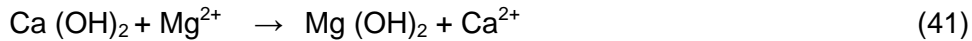
- Decomposição do bicarbonato de cálcio em meio básico



- Decomposição do bicarbonato de magnésio



- Reações na etapa de abrandamento



f) Íon cloreto - É geralmente usado com índice para controle dos ciclos de concentração da água de resfriamento. Cloretos aumentam a condutividade da água. Quando dissolvido aumenta a corrosão da maioria dos metais, incluindo aço carbono, aços inoxidáveis e ligas de cobre. Cloreto aumenta a propensão à corrosão uniforme e efeitos galvânicos, além de favorecer a corrosão localizada. Além disso, pode causar CST em aços inoxidáveis austeníticos.

g) Íon sulfato – Se combinado com íons de cálcio, pode formar o sulfato de cálcio, que possui solubilidade decrescente com o aumento de temperatura, causando incrustação nas superfícies de troca térmica.

h) Sílica - Sílica é um constituinte das águas naturais e, em combinação com a dureza da água, pode levar à incrustação aderente, de elevada dureza e difícil remoção em superfícies de troca térmica.

i) Amônia - Pode ser extremamente corrosiva para ligas de cobre, devido a formação de sais complexos de cobre-amônio, levando à perda generalizada de espessura e à corrosão sob tensão. Além disso, amônia pode ser um nutriente para microrganismos, reduzindo a efetividade do biocida.

j) - Demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO):

- São importantes porque refletem no aumento da proliferação microbiológica. Sistemas de resfriamento requerem controle efetivo para evitar a formação de biofilme e, conseqüentemente, para prevenir perda de eficiência de troca térmica e problemas de corrosão sob depósito. Níveis de DQO de 40 mg/L ou menores na água de reposição não são excessivos e podem ser efetivamente controlados mesmo com 5 ciclos de concentração.

k) Contagem de bactérias - É geralmente medido para determinar o efeito do biocida.

l) Ferro total - É um dos materiais que podem favorecer a formação de deposição. A adesão de hidróxidos de ferro em trocadores de calor causa corrosão local do aço carbono sob os depósitos. O ferro pode se combinar com o fosfato para formar depósitos indesejáveis ou pode se combinar e desativar alguns polímeros específicos usados para inibir incrustação de fosfato de cálcio.

m) Concentrador de inibidor de corrosão e inibidor de incrustação - As concentrações de inibidor de corrosão e de incrustação devem ser mantidas em níveis especificados. Uma flutuação significativa de concentração pode deteriorar o efeito do tratamento. O aumento do inibidor de corrosão a base de fosfato, juntamente com a elevação de cálcio, pH e temperatura, favorece a ocorrência de incrustação por fosfato de cálcio. Quando a incrustação é efetivamente controlada, o fosfato pode ser efetivo como inibidor de corrosão do aço carbono. Entretanto, em regiões do sistema onde há elevadas temperaturas (como superfícies de trocadores de calor) e/ou baixa vazão, irá ocorrer deposição se houver altos níveis de cálcio (maior do que 1000 mg/L como CaCO_3) e de fosfato (maior que 20 mg/L como PO_4^{3-}), caso não haja inibidores de incrustação apropriados. Fosfato também se combina com o ferro para formar um depósito de fosfato de ferro, requerendo inibidores de incrustação específicos. Além disso, fosfato é nutriente para crescimento de algas.

Monitoração e controle de corrosão e deposição em sistemas de resfriamento são complexos e deve levar em consideração todas as variáveis importantes (e seus efeitos sinérgicos), que podem estar afetando o tratamento da água. Como exemplo de uma análise resumida, relacionando os parâmetros descritos anteriormente, a dureza cálcica e magnésio definem a tendência incrustante da água. A alcalinidade, pH e temperatura definem a concentração de íons carbonato e bicarbonato na água, e também a solubilidade de carbonato de cálcio. Todos estes devem ser controlados dentro de ranges aceitáveis para cada sistema, de forma a garantir a operação livre de incrustação. Concentrações de sulfato e sílica também deve ser controladas em níveis aceitáveis, para prevenir a formação de incrustação de CaSO_4 e sílica. Muitos sistemas contêm sólidos em suspensão que irão se concentrar nas torres e causar deposição. Para evitar este problema, deverão ser utilizados dispersantes. Sólidos podem ser oriundos da água de reposição, carregados do ar, produtos de precipitação ou massas microbiológicas. Se houver grande quantidade de sólidos em suspensão, por exemplo, evidenciado por obstrução de tubos, pode ser realizada filtração lateral em uma parcela da água circulante, com aproximadamente a mesma taxa de evaporação na torre [18].

2.7.2. Monitoração da corrosão em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação

Os métodos de monitoração de corrosão têm como objetivo verificar se as estratégias para a manutenção da qualidade da água de resfriamento, incluindo injeção de inibidores de corrosão, de incrustação e biocidas estão adequadas.

Inspeção direta é normalmente o meio mais efetivo para avaliar os danos em sistema de água de resfriamento. Entretanto, não é possível a avaliação de componentes internos de equipamentos de sistemas de água de resfriamento, como tubos de permutadores de calor, durante a operação. Portanto, são utilizadas metodologias de monitoração da corrosão que consistem em medidas indiretas feitas por algum tipo de dispositivo de simulação ou provadores. Nesse caso, não é necessária interrupção da operação para coletar dados [13].

2.7.2.1. Técnicas não eletroquímicas

a) Cupons de corrosão

Monitoração da corrosão por meio de uso de cupons de corrosão é o método mais utilizado em sistemas de resfriamento.

O local de instalação dos cupons influencia de forma significativa nos resultados das taxas de corrosão. A instalação dos cupons diretamente na bacia da torre poderá conduzir resultados falsos, com valores elevados de taxa de corrosão. Em sistemas de água de resfriamento, geralmente cupons de corrosão são instalados em “árvores de teste” (montagem de tubulação contendo uma corrente representativa da água de resfriamento, circulando a uma taxa controlada), conforme Figura 7. Em alguns casos, podem ser inseridos diretamente em uma tubulação do sistema de água de resfriamento [13],[47],[48].

Os cupons de corrosão devem ser limpos, medidos para cálculo da área exposta e pesados com precisão de décimo de miligrama e devem possuir mesmo acabamento superficial [11],[48]. Após instalação e exposição pelo período determinado na água circulante, os cupons são removidos, examinados, pesados, limpos, decapados e pesados novamente, gerando valores de ganho e perda de massa que são referentes à medida de taxa de deposição e corrosão [13]. Adicionalmente, são avaliados tipos de corrosão e depósitos por inspeção, além de profundidade, distribuição e medidas taxas de penetração de pites de corrosão [13], [49]. Análise química de depósitos pode ser realizada de acordo com normas específicas, como o ASTM D2331, entretanto é opcional [49].

Normas específicas para limpeza e avaliação dos cupons incluem ASTM G1 e ASTM G46.

A norma ASTM D2688 [49] especifica as condições para a metodologia de monitoração por cupons de perda de massa em água na ausência de transferência de calor.

Para cálculo da taxa de corrosão, deve ser utilizada a fórmula (43) e para o cálculo da taxa de penetração de pite de corrosão, deve ser utilizada a fórmula (44).

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \times W) / (A \times T \times \rho) \quad (43)$$

$$\text{Taxa de penetração de pite} = \text{máxima profundidade de pite} \times 365 / T \quad (44)$$

Onde:

K = constante para conversão de unidade. Para (mm/ano) vale $8,76 \times 10^4$;

W = Perda de massa do cupom em gramas;

ρ = massa específica do metal em g/cm^3 ;

A = área do cupom exposta em cm^2 ;

T = tempo em horas.

Os principais fatores que influenciam os dados de cupons de perda de massa são material do cupom, temperatura, tempo de exposição e velocidade de escoamento da água de resfriamento. O material dos cupons deverá apresentar as mesmas características do permutador de calor em estudo. Cupons de aço carbono, liga de cobre, aços inoxidáveis, etc. poderão ser utilizados. A taxa de corrosão é fortemente influenciada pela temperatura. Portanto, cupons expostos à parte mais quente de um sistema de resfriamento apresentarão maiores taxas de corrosão quando comparados com cupons expostos à parte mais fria. Portanto, se apenas uma árvore de teste for instalada, deverá ser na água de retorno da torre, que é normalmente a região de maior temperatura. O tempo de exposição é outro fator importante, já que a taxa de corrosão tende a ser maior no início, quando o metal está decaído. Portanto, quanto maior o tempo de exposição, mais representativa será a taxa de corrosão. Geralmente, os cupons de corrosão ficam expostos por períodos superiores a 30 dias. A velocidade influencia de forma significativa na taxa de corrosão. Portanto, a vazão na árvore de teste deve ser ajustada para valores que forneçam uma velocidade de escoamento mais próxima possível à do equipamento. Normalmente, a velocidade de escoamento é na faixa de 0,4 a 1,8 m/s [13],[48],[49].

Para sistemas que utilizam inibidores de corrosão adequados, valores de taxas de corrosão em aço carbono, durante teste de 30 dias, menores do que 0,051 mm/ano

(2 mpy) são indicativos de ótimo controle da corrosividade da água. Taxas entre 0,051 e 0,076 mm/ano (2 a 3 mpy) em teste de 30 dias são consideradas satisfatórias, podendo ser aceitáveis em alguns casos. Taxas acima de 0,127 mm/ano (5 mpy) são consideradas excessivamente altas. Ataque localizado severo é um indicativo de que o tratamento para prevenção da corrosão não está alcançando os resultados desejados [47].

Uma das limitações do método de cupons de perda de massa é que não representa exatamente as mesmas condições hidrodinâmicas e térmicas dos equipamentos da planta. Por exemplo, o cupom pode estar exposto a uma condição mais turbulenta e ele por si só gera mais turbulência, podendo facilitar a transferência de inibidor de corrosão para a sua superfície, reduzindo a taxa de corrosão [47]. Portanto, é importante ressaltar que os resultados de taxas de corrosão dessa metodologia são referentes à corrosividade da água de resfriamento para o cupom de corrosão nas condições de teste e não correspondem à taxa de corrosão real do equipamento. A interpretação e a extrapolação dos resultados dependem também da experiência do analista.

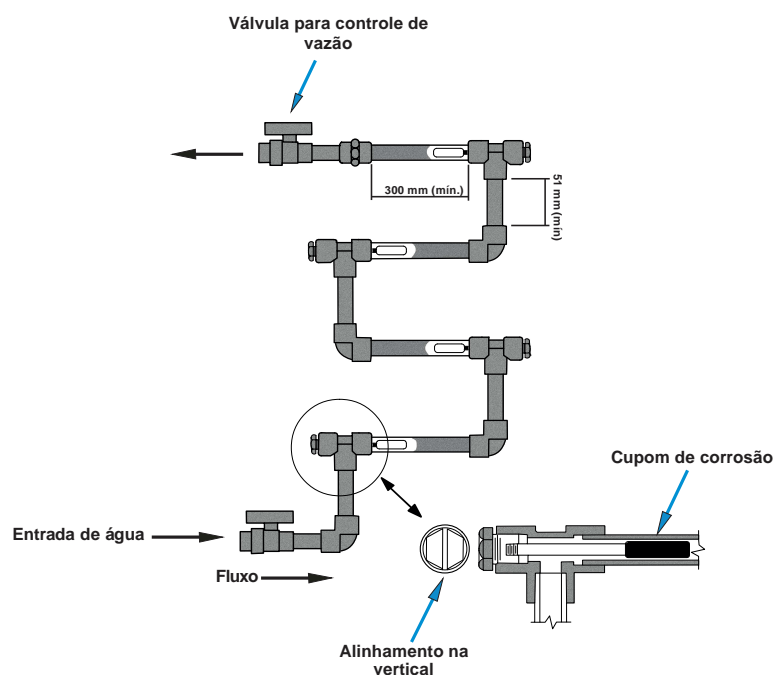


Figura 7 – Árvore de teste, indicando instalação de cupons de corrosão [49].

a) Sondas de resistência elétrica (RE)

Esta metodologia utiliza o princípio da variação de resistência de um elemento resistivo (fio, tubo ou tira) em função do decréscimo de espessura, ao longo do tempo, devido à corrosão [11].

Esse método apresenta como vantagem a aplicação em meios condutores e não condutores, assim como sistemas com fase vapor. As taxas de corrosão não são determinadas instantaneamente. O tempo necessário para determinar a taxa de corrosão é função do elemento sensor e da perda de metal [50].

Essa metodologia apresenta como desvantagens: possível formação de produtos na superfície do elemento que irá criar uma resistência em paralelo, alterando os valores da perda de massa; alteração da resistividade em função da temperatura, necessitando de um sensor isolado do meio corrosivo para compensação; e é válida somente para corrosão uniforme [11].

Corrosão em sistemas de resfriamento é predominantemente localizada, sendo assim, monitoração da corrosão por sondas de resistência elétrica não é indicada nesse caso [13]. Além disso, não fornece taxa de corrosão instantânea como as sondas de resistência de polarização linear (RPL). Portanto, RPL é a técnica de monitoração da corrosão instantânea indicada para sistemas de resfriamento [50].

2.7.2.2. Técnicas eletroquímicas

Também são utilizados para verificar a corrosividade da água de resfriamento e têm como grande vantagem a aquisição de dados em tempo real.

a) Resistência de polarização linear (RPL)

Envolvem basicamente a medida de potencial e corrente eletroquímicos. Apresenta como vantagem a análise contínua dos resultados em tempo real. Permitem assim, a detecção de alterações sensíveis na cinética do processo corrosivo em equipamentos industriais, através de sistemas de aquisição de dados informatizados [12].

A corrente medida em estado estacionário resultante da variação de um potencial é aproximadamente proporcional à taxa de corrosão. As equações teóricas da resistência de polarização são baseadas nas seguintes premissas: a corrosão é uniforme; o mecanismo de corrosão consiste de apenas uma reação anódica e uma reação catódica e o potencial de corrosão não é próximo do potencial redox de cada uma dessas reações; outras reações secundárias que não estão diretamente relacionadas com a corrosão, mas que envolvem transferência de carga, não são significantes; metais ou ligas devem atender a cinética de Tafel para ambas as reações catódica e anódica; medições são realizadas sobre uma faixa de polarização suficientemente pequena de tal forma que o gráfico potencial x corrente seja essencialmente linear [51].

A propensão de dissolução anódica é inferida pela razão entre uma pequena variação de potencial aplicada (tipicamente 10 a 20 mV) em relação ao potencial de circuito aberto e a mudança correspondente na densidade de corrente. O eletrodo é normalmente polarizado catódica e anodicamente e mantido no potencial polarizado até que uma densidade de corrente estável possa ser medida. A razão entre a variação de potencial e a mudança na corrente ($\Delta E/\Delta I_{app}$) está relacionada com a taxa de corrosão, por meio da equação (47) de Stern e Geary, descrita a seguir [52].

A equação (45) é observada experimentalmente entre a densidade de corrente aplicada e o potencial para um eletrodo sofrendo corrosão, na ausência de reações paralelas de oxidação e redução. Esta relação considera a presença de uma única reação catódica controlada pela transferência de carga e uma única reação anódica controlada pela transferência de carga [53].

$$i_{app} = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2,3(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[\frac{2,3(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right\} \quad (45)$$

Onde β_a e β_c são os parâmetros anódico e catódico de Tafel, dado pelas inclinações das curvas de polarização ($\delta E/\delta \log i_{app}$) anódica e catódica, respectivamente. E_{corr} é o potencial de corrosão. A variável E corresponde ao potencial aplicado, portanto $E - E_{corr}$ equivale a ΔE ; e i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão. A equação (45) fornece a base para técnica de polarização eletroquímica aplicada a um eletrodo sofrendo processo corrosivo no seu potencial de corrosão.

Foi observado experimentalmente que a corrente aplicada i_{app} é aproximadamente linear em relação ao potencial aplicado dentro da faixa de poucos milivolts de polarização em relação ao E_{corr} . Stearn e Geary simplificaram a equação (45) para a aplicação de pequenos sobrepotenciais em relação ao E_{corr} . Quando linearizada e simplificada matematicamente resulta na equação (46), que rearranjada resulta na equação (47).

$$R_p (\Omega \cdot cm^2) = \left. \frac{\Delta E}{\Delta I_{app}} \right|_{(E - E_{corr}) \rightarrow 0} = \left[\frac{\beta_a \beta_c}{2,303 \cdot i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right] \quad (46)$$

$$i_{corr} = \frac{1}{(2,303 R_p)} \cdot \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (47)$$

Onde, R_p equivale à resistência de polarização dada por $(\delta E / \delta i_{app})_{dE/dt \rightarrow 0}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) e B é a constante de proporcionalidade. O valor de R_p , obtido dos dados $E-i_{app}$, deve ser multiplicado pela área para obtenção da unidade em ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). Se a área do eletrodo for dobrada, então o valor medido de R_p será a metade, mas o valor intrínseco da resistência de polarização R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) será igual, já que a área foi dobrada. Isto resulta que a taxa de corrosão por unidade de área é independente da área do eletrodo. O fator B é dominado pela menor inclinação de Tafel (β_a, β_c), caso sejam diferentes. Sendo assim, se a reação for controlada por transporte de massa, de tal forma que $\beta_c/E \rightarrow \infty$, resulta em $B = \beta_a/2,3$. Similarmente, controle anódico por transporte de massa resultará em $B = \beta_c/2,3$ [53].

O valor da constante B pode ser obtido de diversas formas [54]:

- considerando os valores teóricos das inclinações de Tafel;
- obtendo os valores das inclinações de Tafel a partir de experimentos em condições idênticas;
- obtendo as inclinações de Tafel, por meio da mesma curva usada para determinação da resistência de polarização;
- utilizando valores de Tafel da literatura para o mesmo sistema ou um similar.

Aplicando logaritmo na equação (47), o resultado será a equação (48) [29]:

$$\log R_p - \log B - \log i_{corr} \quad (48)$$

Desta forma, o gráfico $\log R_p$ versus $\log i_{corr}$ será linear com coeficiente angular de -1 e um intercepto governado pela constante de proporcionalidade B . Stern e Weisert confirmaram esta relação, plotando taxas de corrosão experimentais e as resistências de polarização correspondentes com seis ordens de grandeza, conforme Figura 8 [55]. A linearidade aproximada nestas plotagens em relação ao grande número de dados contribuiu substancialmente para a aceitação do método de resistência de polarização linear. Os dados na Figura 8 formam uma banda de dispersão dentro de linhas retas, correspondentes à Equação (48), definidas pelos valores experimentais extremos das constantes de Tafel. Quando valores aproximados de $\beta_a = \beta_c = 0,1$ são utilizados, a linha reta de proporcionalidade correspondente fica posicionada no meio da banda de dispersão. Desta forma, mesmo que valores reais do coeficiente de Tafel sejam desconhecidos, a análise da Figura 8 indica que valores próximos de 0,1 Volts fornecem um erro constante na taxa de corrosão calculada de

um fator de apenas 2, no máximo. Tal erro geralmente está dentro da dispersão experimental em medições de corrosão realizadas na planta industrial [29].

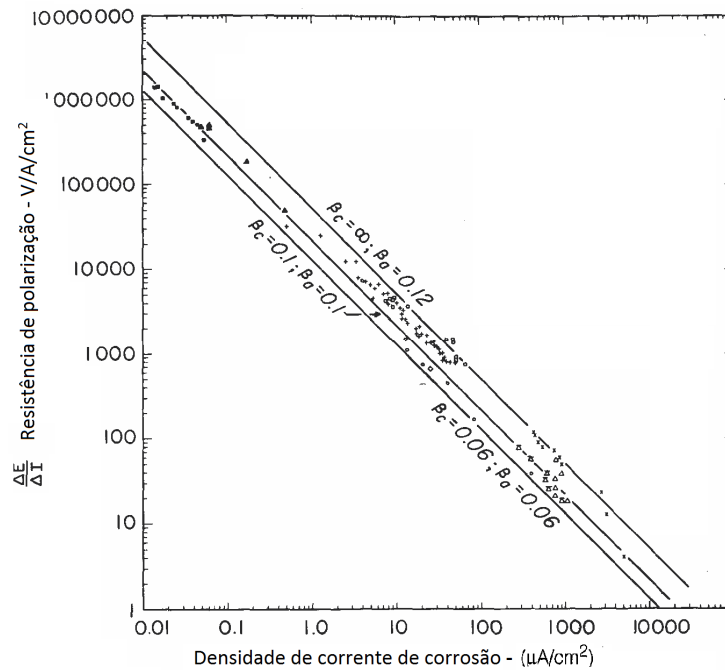


Figura 8 – Curvas experimentais. Relação entre taxa de corrosão (i_{corr}) e resistência de polarização [55].

A taxa de corrosão é inversamente proporcional à resistência de polarização. Para o seu cálculo, deve ser obtida a densidade de corrente de corrosão, baseada na equação de Stern e Geary, e a taxa de corrosão é calculada baseada na Lei de Faraday, conforme indicado nas equações (49), (50) e (51) [56].

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (49)$$

$$i_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad (50)$$

$$T.C. = 3,27 \times 10^{-3} \times \frac{i_{corr} \cdot M_{eq}}{\rho} \quad (51)$$

Onde:

β_a = inclinação de Tafel da reação anódica, plotada na escala logarítmica (V/dec);

β_c = inclinação de Tafel da reação catódica, plotada na escala logarítmica (V/dec);

B = constante de Stern-Geary (V);

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

R_p = resistência de polarização ($\Omega.\text{cm}^2$);

T.C. = taxa de corrosão (mm/ano);

M_{eq} = massa equivalente do material que está sofrendo dissolução anódica (g);

ρ = massa específica do material (g/cm^3).

Em função de o método de resistência de polarização linear ser rápido, remoto, semicontínuo e não destrutivo, foram desenvolvidos provadores para monitoração da corrosão, largamente utilizados na indústria química e em sistemas de água de resfriamento. Os provadores de resistência de polarização linear podem ser com dois ou três eletrodos, embutidos (*flush*) ou não e utilizam um circuito galvanostático, conforme indicado na Figura 9. No sistema de três eletrodos, são empregados três eletrodos idênticos e o potencial de corrosão de um serve como potencial de eletrodo de referência para a polarização dos outros dois. A taxa de corrosão de um dos eletrodos, denominado eletrodo de trabalho, é medida. Portanto os outros dois eletrodos poderiam, a princípio, ser de materiais diferentes. A curva de polarização é assumida como linear até a sobretensão de 10 mV e a corrente é ajustada automaticamente para obtenção de uma alteração de 10 mV no potencial do eletrodo de trabalho. A corrente necessária para obter essa alteração de 10 mV no potencial será proporcional à taxa de corrosão, conforme Equação (52), demonstrada anteriormente. O medidor de corrente pode ser calibrado para ler a taxa de corrosão diretamente e os instrumentos disponíveis realizam a leitura e gravam os dados periodicamente, em intervalos definidos [29]. Pode ser realizada leitura dos dados no local, ou então eles podem ser transmitidos via sinal analógico, digital ou sem fio (*wireless*).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (52)$$

Os provadores com dois eletrodos usam dois eletrodos idênticos e elimina o terceiro eletrodo de referência. O controle é galvanostático ou com corrente constante. Primeiramente, é medida e gravada a corrente de curto-circuito entre os dois eletrodos, por meio de um circuito de amperometria de resistência nula, com o objetivo de verificar corrosão preferencial de um dos eletrodos (devido a possível corrosão localizada ou falha do inibidor na superfície; ou ainda devido à diferença metalúrgica

entre os dois eletrodos ou mau funcionamento do provador). Em seguida, é realizada a medição e registro da diferença de potencial eletroquímico entre os dois eletrodos, denominada E_{dif} . É aplicada e gravada a densidade de corrente (i_f) necessária para impor uma alteração de potencial de +20 mV no E_{dif} . Uma corrente reversa (i_r), para impor uma diferença de -20 mV no E_{dif} , é aplicada e registrada. Para compensar a resistência ôhmica do eletrólito, é aplicado um sinal de alta frequência de 5 mV nos dois eletrodos, com a finalidade de medir a resistência da solução entre eles. Este ciclo geralmente é conduzido de forma automática em intervalos pré-estabelecidos, mas também pode ser realizado de tempos em tempos por meio de operação manual. O ciclo deve ser ajustado, de forma a fornecer os valores mínimos medidos de i_f e i_r e, assim, a taxa de corrosão mínima. Um minuto para cada etapa, totalizando cinco, é o típico. Para o cálculo da taxa de corrosão, é feita a média de i_f e i_r e substituída por Δi_{app} na equação (52), usando uma média de 10 mV para ΔE e um valor medido ou estimado para B. A contribuição da queda ôhmica ($E_{\Omega} = i_{app} \cdot R_{\Omega}$) entre os eletrodos é subtraída automaticamente de ΔE , usando o valor da resistência ôhmica medida no último ciclo [29].

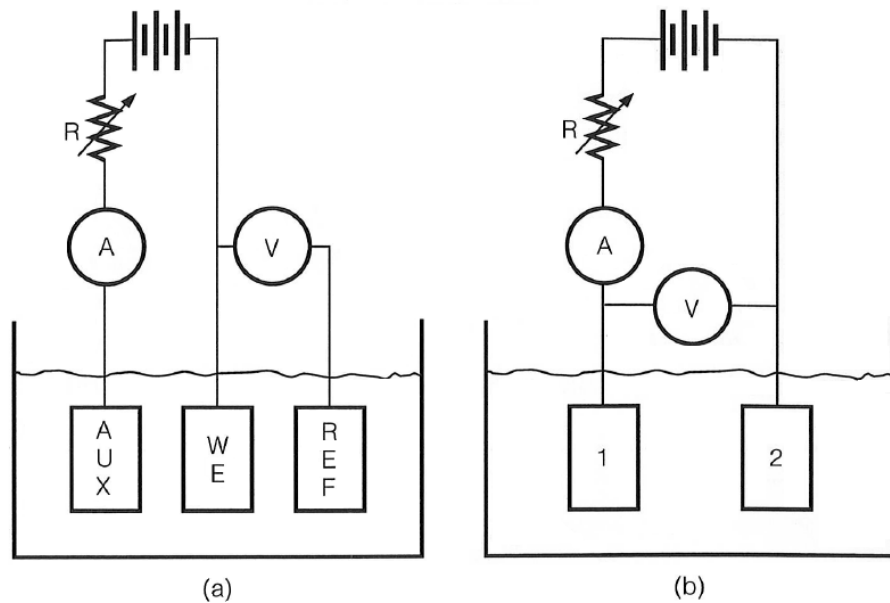


Figura 9 – Esquema da configuração de instrumentos para provadores de monitoração da corrosão com (a) três eletrodos e (b) dois eletrodos [29].

As limitações da técnica de resistência de polarização linear são [11]:

- só pode ser empregada em soluções com condutividade alta, conforme indicado na Figura 10 [51];

- depósitos podem diminuir o valor aparente de R_p e, dessa forma, indicar valores altos para taxas de corrosão;

- a taxa de corrosão durante as primeiras horas ou dias de exposição ao meio pode não representar a verdadeira taxa de corrosão do sistema, já que o estabelecimento das condições da superfície típica dos equipamentos da planta, como passivação, oxidação, depósitos, crescimento de filmes de inibidores, etc. pode variar de horas a semanas. Em função disto, pode ser realizado um pré-condicionamento do sensor, nas condições da planta antes do início do programa de leituras.

- A taxa de corrosão pode ser afetada pela velocidade de fluxo. Portanto, os sensores devem ser instalados em locais com velocidade típica da planta.

- Em condições de variação de fluxo ou formação de fases, é indicado o sensor tipo raso (*flush*) que consiste de sensor embutido em um material não condutor, de forma que só a superfície fique exposta ao meio corrosivo. Esses sensores permitem posicionamento tangente ao fluxo, simulando a própria parede do equipamento. Entretanto, tendem a ser mais caros e normalmente são menos precisos, devido a sua menor área de eletrodo.

- Em casos de corrosão-erosão somente a componente corrosão será medida. Nesse caso, o uso da técnica RPL tenderia a subestimar o processo corrosivo.

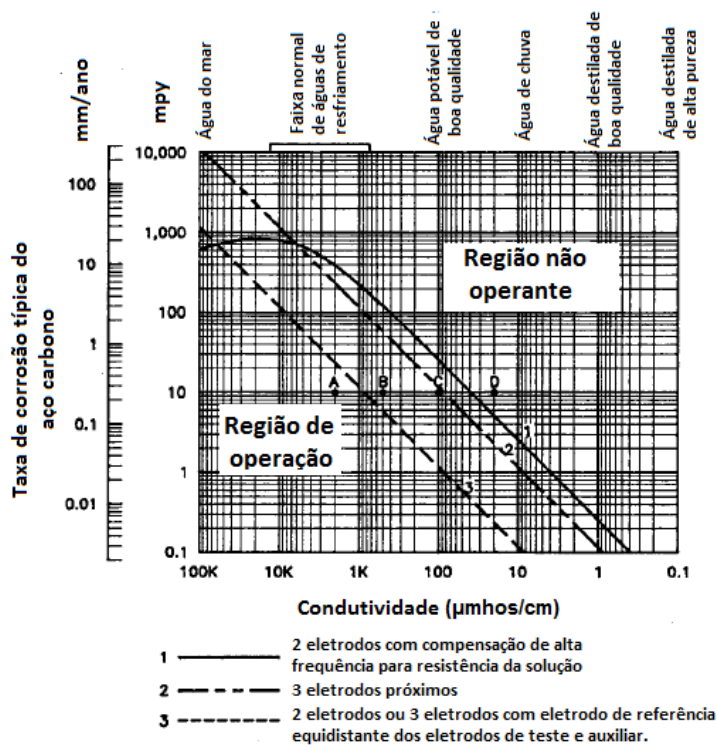


Figura 10 – Faixa de utilização de provadores RPL, em função da condutividade da água [51].

Portanto, as técnicas mais empregadas para medição de taxa de corrosão em sistemas de água de resfriamento são: cupons de perda de massa e resistência de polarização linear. Na Tabela 12 são indicadas as vantagens e desvantagens de cada método [52] [13].

Tabela 12 – Vantagens e desvantagens das técnicas de perda de massa e RPL [52].

Método	Vantagens	Desvantagens
Perda de Massa	<ul style="list-style-type: none"> - O princípio da técnica é facilmente compreensível. - Possibilidade de utilização de um grande número de cupons e de diferentes ligas (para comparação) em um pequeno espaço. - É uma técnica de baixo custo. - A precisão é independente das várias reações eletroquímicas de corrosão. - Mede a perda de metal resultante de erosão pura, em que técnicas eletroquímicas não medem. - Possibilidade de simular tensão aplicada, solda, frestas, etc. - Facilidade de examinar a superfície. - Possibilidade de analisar depósitos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Determina apenas a média da taxa de perda de metal no período de exposição. Medição de corrosão localizada é feita separadamente por meio de técnicas específicas (ex.: microscopia Confocal) - Curtos períodos de exposição normalmente fornecem taxas de perda de metal não representativas. - A taxa de corrosão só pode ser calculada após a remoção do cupom de corrosão, não sendo possível saber a magnitude e a evolução da corrosão ao longo o período de exposição. - Procedimentos para limpeza e decapagem dos cupons após a remoção necessitam de tempo e cuidados. - A taxa de corrosão calculada pode ser significativamente subestimada se a perda de massa for grande e o cupom for relativamente pequeno, caso a área inicial do cupom não corroído tenha sido alterada significativamente pela alta corrosão ao longo do período de exposição. - Não fornece informação sobre iniciação e propagação de pites.
RPL	<ul style="list-style-type: none"> - A técnica fornece diretamente um valor de taxa de corrosão em poucos minutos. - Resposta rápida em evento de mudança rápida de corrosividade, permitindo o emprego rápido de ações corretivas. - Geralmente apenas o eletrodo é substituído, fornecendo grande economia. A perda de massa de eletrodos usados pode ser determinada, podendo assim ser feita verificação da média da taxa de corrosão medida pelo sensor de RPL. - A configuração do eletrodo permite a combinação de RPL com outras medições eletroquímicas, como amperometria de resistência nula ou ruído eletroquímico, fornecendo uma indicação de estabilidade de um inibidor fórmico e/ou iniciação de um processo de corrosão localizada. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessita de um meio com alta condutividade. - As reações que ocorrem e os coeficientes de polarização são algumas vezes desconhecidos. Nesses casos, estimativas são utilizadas para conversão da resistência de polarização em taxa de corrosão, mas isso pode ser impreciso. Testes em paralelo de cupons de perda de massa ou medição da perda de massa do próprio sensor podem reduzir esse efeito. - Não utiliza um eletrodo de referência calibrado. A referência é o potencial de circuito aberto de um dos eletrodos. O deslocamento do potencial de circuito aberto durante o ciclo de medição pode ser uma fonte de erro. - Corrosão localizada significativa pode distorcer a taxa de corrosão uniforme. - Pode ocorrer uma ligação dos eletrodos em condições de elevada deposição, podendo causar um <i>by-pass</i> da medição do eletrodo para a solução de processo, fornecendo equivocadamente elevadas taxas de corrosão. Isso pode ser minimizado pela remoção e limpeza dos sensores em periodicidade dependente da limpeza do sistema. - Em sistemas onde as reações anódicas e catódicas são controladas pela difusão limitada, a taxa de corrosão calculada pode ser significativamente menor do que a taxa real.

2.7.2.3. Monitoração de corrosão localizada

Conforme citado no item 2.5.3, falhas em equipamentos de sistemas de resfriamento raramente são causadas por corrosão uniforme, sendo predominantemente consequências de corrosão localizada. Para monitoração de corrosão localizada podem ser realizadas [13]:

a) Medições diretas – Se baseiam na medição direta da profundidade de penetração dos pites nos tubos por exame micrográfico (ASTM G46) ou ensaios de ultrassom.

b) Medição de pite em sondas RPL – Neste modo de operação, as sondas medem a diferença na corrente direta entre dois eletrodos, quando a polaridade é invertida. A princípio, se houver mais corrosão localizada em um dos eletrodos, uma corrente diferencial será produzida. Esta técnica não é muito empregada em função de erros de medição, já que os sensores são expostos exatamente ao mesmo meio e, portanto, existe a mesma chance de ocorrência de pites em cada um deles.

c) Ruído eletroquímico – É baseado na flutuação do potencial de corrosão (ruído de potencial) ou da corrente eletroquímica (ruído de corrente) que ocorre quando os pites iniciam, propagam ou passivam. Análises estatísticas da magnitude e frequência destas flutuações podem fornecer informações sobre a extensão e severidade da corrosão localizada. Esta técnica é bastante utilizada em diversas aplicações. Entretanto, em sistemas de monitoração de água de resfriamento seu uso tem sido limitado a alguns projetos experimentais, devido à dificuldade de interpretação dos resultados.

d) Células oclusas – São criados dispositivos com células oclusas sintéticas e medido o diferencial de corrente entre um metal na célula oclusa e outro exposto a condições não restritas na água de resfriamento. O resultado serve como estimativa para corrosão localizada na fresta.

e) Células de fluxo diferencial – Consiste na exposição de corpos de prova a diferentes condições de fluxo. O corpo de prova exposto a uma condição de baixa vazão tende a formar uma camada mais espessa de produtos de corrosão. Uma vez criada essa situação, é medida a corrente diferencial entre a superfície com o filme de corrosão e a superfície mais limpa devido à exposição em alto fluxo, ambas do mesmo material. Essa informação é comparada com outras informações eletroquímicas e servem para

prever quantitativamente a taxa de penetração de pites. Este tópico será detalhado no item 2.7.4.1.

2.7.3. Monitoração de deposição, incrustação e biofilmes.

2.7.3.1. Permutadores de teste

A melhor forma para replicar as condições hidrodinâmicas e térmicas de equipamentos críticos é por meio de permutadores de teste, utilizando uma corrente lateral de água, a partir do circuito de água de resfriamento. Portanto, são os métodos mais confiáveis para monitoração da corrosão e deposição. Essa técnica possui instrumentação mais complexa, exige maiores cuidados operacionais e apresentam maior custo. Por essa razão, são pouco utilizadas quando comparadas com as técnicas convencionais. Em um trocador de teste, a vazão de água e o fluxo de calor podem ser controlados. Se o trocador de teste contiver múltiplos tubos, esses podem ser removidos em diferentes períodos para a quantificação do ataque [47].

Na Figura 11 é mostrado um esquema de um trocador de calor de teste. A água circulante passa através dos tubos do trocador de calor e é aquecida indiretamente por vapor. Algumas vezes água quente é utilizada como meio de aquecimento. Quando as condições de teste são parametrizadas de forma correta, como temperatura de entrada e saída do trocador de calor, temperatura do vapor e vazão de água, as condições de corrosão dos tubos do permutador de teste serão próximas àquelas do trocador de calor crítico real. A desvantagem desse teste é a dificuldade de observação da condição da superfície do tubo durante o período de teste de 1 a 3 meses [16].

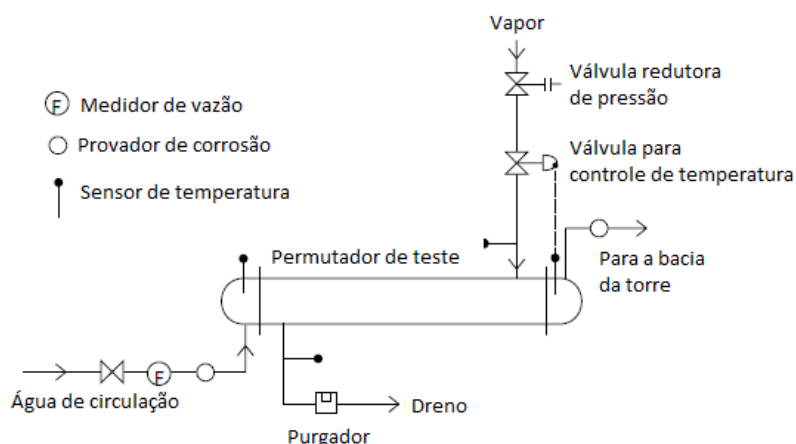


Figura 11 – Diagrama esquemático de um permutador de calor de teste [16]

As condições de teste podem ser baseadas nas de um trocador de calor crítico da planta de processo ou então nas condições mais severas da unidade de processo (baixa velocidade e alta temperatura do metal).

Para resultados confiáveis, a operação em condições razoavelmente constantes é essencial. É desejável que o controle seja automático. Os seguintes dados (que também serão utilizados para o cálculo dos parâmetros de transferência de calor) devem ser coletados em períodos de pelo menos 8 horas, conforme NACE TM0286-2001 [57]:

- Vazão de água
- Temperatura de entrada da água
- Temperatura de saída da água
- Pressão de vapor
- Temperatura do condensado
- Vazão de condensado.

Esses trocadores de teste multitubulares, com água passando internamente aos tubos, permitem o cálculo da média do coeficiente de transferência de calor global e fator de *fouling*, conforme detalhado na NACE TM0286-2001[57]. Após o período de exposição, remoção e corte longitudinal do tubo, é realizada inspeção visual de depósitos e do processo corrosivo. Também pode ser realizada estimativa de taxa de penetração de corrosão através da parede do tubo, sendo que a taxa de corrosão é derivada da medição da penetração por corrosão ao longo de vários períodos, a partir da coleta de tubos em períodos distintos. Análise de composição química e microbiológica nos depósitos pode ser efetuada. Tubos de ligas específicas podem ser analisados para observação de alterações metalúrgicas, por exemplo, dezincificação em latões, conforme NACE TM0286-2001 [57]. A espessura de incrustação, a quantidade de depósito aderido na superfície do tubo, etc. também podem ser medidas [16].

É difícil medir a taxa de corrosão uniforme [16], entretanto na norma NACE TM0286 [57] é permitida a realização de ensaio gravimétrico, pesando os tubos antes e após o período de exposição. Entretanto, a mesma norma cita que é mais relevante a medição de taxa de penetração de pites do que taxa de corrosão uniforme, já que o processo corrosivo em sistemas de água com pH próximo ao neutro é predominantemente localizado. Também é importante que sejam realizadas análises comparativas dos resultados do trocador de teste com metodologias como RPL e cupons de perda de massa [57].

A condição de incrustação real de um trocador de calor pode ser estimada por meio de um trocador de teste. A quantidade e taxa de incrustação podem ser calculadas pelas equações (53) e (54), respectivamente [16]:

$$W_S = W_1 - W_2 \quad (53)$$

$$V_S = (W_S / S) \times (30 / D) \quad (54)$$

Onde:

W_S = massa de incrustação (mg)

W_1 = massa do tubo com incrustação (mg)

W_2 = massa do tubo após remoção de incrustação (mg)

V_S = velocidade de incrustação (mg / cm².mês)

S = área superficial do tubo (cm²)

D = período de teste (dias)

A norma NACE TM0286 [57] era amplamente utilizada como referência para ensaio por meio de trocador de teste. Entretanto essa norma foi descontinuada pela NACE, não sendo indicada nenhuma outra para substituição [58]. A NACE não recomenda o uso de normas obsoletas, a não ser pesquisa [58].

2.7.3.2. Medidas de eficiência de trocadores de calor críticos

Alguns sinais observados durante a campanha podem ser indicativos da ocorrência de deposição em trocadores de calor, como a vazão de água estar muito menor do que a de projeto, indicando elevada deposição no lado da água e/ou baixa eficiência de tratamentos químicos contra corrosão e incrustação; ou permutador de calor estar operando com uma carga muito maior do que a projetada, o que poderia explicar taxas de transferência de calor inadequadas. Além disso, pode ser realizada a verificação de velocidade de escoamento nos tubos de algum permutador de calor crítico, devendo ser instrumentado tanto no lado do processo quanto no lado da água de resfriamento com medidor de vazão e sensores de temperatura de entrada e saída. Baixas velocidades variando de 0 a 0,6 m/s podem resultar em deposição (*fouling*) mais severa. Velocidades na faixa de 1 a 2 m/s irão resultar em uma taxa normal de deposição. Altas velocidades, entre 2 e 4 m/s irão resultar em menos deposição. Também pode ser realizada análise de fluxo de calor ao longo do tempo. Fluxos de calor de 0 a 6300 W/m² são considerados baixos. Fluxo de calor de 6300 a 15800

W/m² são considerados médios e de 15800 a 31500 W/m² são considerados altos [13],[47].

2.7.3.3. Monitoração microbiológica

É realizada por meio da monitoração da contagem de microrganismos no seio da solução da água de resfriamento (biomassa plantônica) ou por medição do depósito biológico (biofilmes ou biomassa sésil), utilizando um monitor de depósito biológico. Geralmente, o objetivo de qualquer programa de monitoramento microbiológico é assegurar que o biofilme no sistema de água de resfriamento seja prevenido ou minimizado. Podem ser utilizados os seguintes métodos de monitoração: tubo reto de aço inoxidável equipado com duas tomadas de pressão para medição de queda de pressão; monitores para medição de transferência de calor, expressa em termos de fator de *fouling*, que se baseia na resistência a transferência de calor causada pelo efeito isolante de biofilmes; cupons ou outros dispositivos removíveis para medição direta de depósitos de biofilmes (que apresenta a vantagem de inspeção visual qualitativa e estimativa quantitativa de biofilme); e métodos eletroquímicos para medição de atividade microbiológica, geralmente sendo utilizados dois eletrodos polarizados (aço inoxidável ou titânio) um em relação ao outro, de forma que aumentos na corrente possam indicar a presença de biofilmes ou então, de forma similar, são utilizados dois eletrodos não polarizados (técnica de ruído eletroquímico), de forma que inicialmente a corrente entre eles é zero e com o surgimento de biofilmes, ocorre a polarização dos eletrodos e uma corrente gerada é detectada [13].

2.7.3.4. Normas NACE SP0189-2013 e ASTM D4778

A norma NACE SP0189 [21] orienta sobre as tecnologias aplicáveis à monitoração em tempo real em sistemas de resfriamento. Essa norma foca nas tecnologias que fornecem dados em um curto período de tempo (minutos a horas) e que devem ser usadas pelo operador para lidar com condições de mudanças em tempo real. Os dispositivos descritos têm a função de medir as taxas de corrosão e determinar alterações no coeficiente de transferência de calor (fator de *fouling*) por meio da medição de parâmetros relevantes, sob condições em estado estacionário, que simulam condições críticas de um trocador de calor.

A norma abrange a simulação de trocadores de calor da planta que operam com água de resfriamento internamente aos tubos, sendo realizada monitoração por meio de uma superfície de teste aquecida por vapor de alta pureza ou por um

aquecedor elétrico; ou metodologia de queda de pressão, geralmente não aquecida, para avaliar crescimento microbiológico. Os dispositivos para monitoração de deposição incluem: monitores aquecidos eletricamente, monitores de queda de pressão, unidades de teste de trocadores de calor de dois tubos e monitores eletroquímicos para monitoração de biofilmes. Os dispositivos para monitoração da corrosão citados na norma incluem RPL, RE, ruído eletroquímico, e técnicas para simulação da corrosão localizada que utiliza a combinação de RPL com amperometria de resistência nula. A norma também cita os monitores em tempo real integrados que, além da determinação de deposição e da taxa de corrosão, realizam medição de outros parâmetros, como pH e condutividade [21].

A norma ASTM D4778-10 [59] também trata da determinação da tendência de corrosão e deposição (*fouling*) em águas de resfriamento sob condições de transferência de calor por meio de um tubo aquecido sob taxas constantes de vazão e fluxo de calor, sendo que a taxa de corrosão é determinada pela perda de massa, enquanto a tendência à deposição é determinada pela pesagem do depósito.

2.7.3.5. Outros

Outras formas de avaliação de deposição, incrustação e formação de biofilme incluem [13]:

- Queda de pressão: depósitos aumentam a resistência ao escoamento. Este efeito pode ser medido pela queda de pressão através de uma seção de teste (geralmente tubo de aço inoxidável austenítico, contendo duas tomadas de pressão).

- Cupons de deposição: o uso desses cupons é baseado no fato de que crostas e depósitos se precipitam, mais rapidamente, em regiões onde o fluxo é extremamente turbulento, com número de Reynolds elevado, acima de 40.000. Portanto são empregados cupons constituídos de placas perfuradas. O fluxo na tubulação, com velocidade linear adequada, ao passar nos orifícios tem a sua velocidade linear aumentada sensivelmente, passando de fluxo turbulento orientado para turbulento sem orientação. Com isso, inicialmente a deposição ocorre no interior dos furos e em seguida se propaga por toda a face da placa. Na medida da taxa de deposição do aço carbono, também está incluída a massa de produtos de corrosão, oriundos do ataque a esse metal. Se forem utilizados cupons de deposição de aço inoxidável austenítico, será medida apenas a taxa de deposição. É indicada também a realização de análise química dos depósitos [48].

- Instrumentos de vibração: são baseados em uma microbalança de cristal de quartzo que vibra em alta frequência. Com a deposição, a frequência de vibração é

reduzida e este decréscimo na taxa da frequência pode ser relacionado com a taxa de deposição e a deposição total.

- Balanço químico da água: É realizada a análise de concentração iônica na amostra não filtrada (total) e na amostra filtrada da água de recirculação. Se a taxa de concentração baseada na análise da amostra não filtrada for menor do que a taxa de concentração teórica, então há indicativo de deposição (*fouling*).

2.7.4. Monitoração da contaminação da água de resfriamento por fluidos de processo

Um aspecto importante na monitoração da qualidade da água de resfriamento é a detecção e a correção de vazamentos de fluidos de processo ou outros contaminantes. Esta monitoração é realizada, porque vazamentos no processo representam uma falha de equipamento que deve ser corrigida, mas também porque a contaminação com o fluido de processo pode levar a um acréscimo na corrosão, deposição ou, especialmente problemas relacionados à proliferação microbológica no sistema de água de resfriamento. Vários contaminantes são possíveis de estarem presentes, dentre os quais podemos citar [13]:

- amônia, amina, uréia e outras espécies nitrogenadas;
- hidrocarbonetos leves ou pesados;
- sulfetos, *mercaptans* ou outras contendo enxofre;
- ácidos ou bases.

Os problemas específicos causados por vazamentos variam com o tipo de contaminante. Por exemplo, contaminantes que reagem com ou destroem residuais de halogênios ou que fornecem nutrientes podem causar proliferação microbológica descontrolada e todos os problemas associados a isto. Ácidos ou bases podem levar a variações significativas no pH da água de resfriamento e acarretar em problemas de corrosão e incrustação. Óleos pesados podem causar deposição (*fouling*) [13].

É possível detectar contaminação no sistema, mas o método é específico para o fluido em particular. Se a contaminação for um problema recorrente, análises manuais ou automáticas podem ser utilizadas. Por exemplo, se o fluido de processo contém ácidos ou bases fortes, medição de pH em tempo real pode ser utilizado para detectar vazamentos. Medição de potencial redox, além de ser usada para controle da injeção de biocida, pode ser utilizada para detectar uma série de contaminantes. Além dos analisadores em tempo real, podem ser utilizados métodos manuais para detectar contaminantes na água de resfriamento [13].

2.7.4.1. Monitoração da contaminação da água de resfriamento por hidrocarbonetos

A presença de hidrocarbonetos acima de determinadas concentrações pode comprometer o tratamento da água de resfriamento. Proliferação microbiológica (e suas consequências) e aumento do consumo de cloro são decorrentes de contaminação da água de resfriamento por hidrocarboneto.

As metodologias para detecção de hidrocarbonetos em água de sistema de resfriamento podem ser baseadas em analisadores em tempo real e medições de amostras coletadas.

Para rápida detecção de vazamentos de hidrocarbonetos voláteis, um analisador adequado pode ser instalado na água de retorno. Hidrocarbonetos pesados solúveis em água geralmente são detectados por uma das seguintes técnicas: analisador de carbono orgânico total (COT), cromatografia gasosa destinada para um componente específico ou medição em tempo real do potencial de oxi-redução.

Quando analisadores em tempo real não estão disponíveis, métodos manuais podem ser empregados em amostras coletadas do sistema de resfriamento. Para hidrocarbonetos que permanecem pelo menos parcialmente solúveis na água de resfriamento, pode ser realizada coleta e injeção direta de uma amostra da água em um detector por cromatografia gasosa ou em um espectrômetro de massa. Para hidrocarbonetos que são insolúveis em água, pode ser avaliado o teor de óleos e graxas, a partir da extração da água de uma amostra coletada no retorno da torre. Quantidade significativa de óleo sugere um vazamento. Quando há várias fontes de vazamento, o óleo extraído pode ser analisado por cromatografia gasosa ou por ponto de ebulição verdadeiro (PEV). Para hidrocarbonetos voláteis, a amostra deve ser coletada e analisada por cromatografia gasosa [13].

Em muitas refinarias, é adotado o procedimento descrito a seguir para verificação de possível contaminação por hidrocarboneto (além de outros possíveis descontroles) no sistema de resfriamento aberto com recirculação. É coletada uma amostra de água da bacia e uma do retorno da torre de resfriamento para realização de análises. A análise inicial para detecção de contaminação por hidrocarboneto consiste principalmente de inspeção visual, avaliação do odor e verificação de turbidez destas amostras, logo após a coleta. Alterações nestas variáveis podem indicar contaminação por hidrocarboneto. Em seguida, são analisados os parâmetros da água de resfriamento. Aumento de turbidez e principalmente redução do cloro residual livre (ou outro biocida oxidante utilizado) são indicativos de contaminação por hidrocarboneto. A contaminação por hidrocarboneto é confirmada pela análise do teor de óleos e graxas. A análise de óleos e graxas (por gravimetria ou por infravermelho) é

amplamente empregada em sistemas de resfriamento da Petrobras. Eventualmente, pode ser realizada análise de carbono orgânico total. Após esta confirmação, deve ser realizada identificação do permutador de calor responsável pelo vazamento. É importante que esta ação seja rápida, pois o vazamento pode levar à contaminação de diversos outros permutadores de calor que fazem parte do mesmo sistema de resfriamento, podendo comprometer todo o tratamento da água de resfriamento e tornando mais difícil a identificação do equipamento causador da contaminação. Para esta identificação, deve ser realizada rapidamente coleta e análise da água nos limites de bateria (LB) das unidades, seguindo o mesmo procedimento. Aumento do odor, turbidez, redução do cloro residual livre e aumento do teor de óleos e graxas em um dos LBs indica que o permutador de calor responsável pelo vazamento faz parte da unidade de processo correspondente. Em seguida, são avaliados os permutadores críticos desta unidade, por meio da análise de amostras da água de resfriamento drenadas a jusante destes equipamentos. Após a identificação do equipamento responsável pelo vazamento, é realizado o seu isolamento (caso possível) para que seja efetuada limpeza e manutenção e, conseqüentemente, sejam minimizados danos ao tratamento da água de resfriamento. Caso o cloro residual livre da água da bacia/retorno da torre esteja zerado, a análise deste parâmetro no LB das unidades não auxilia na identificação do problema, pois estará zerado em todos os pontos de amostragem. Neste caso, os outros parâmetros das amostras podem fornecer algum indicativo, ou então, pode ser realizada uma superdosagem de biocida oxidante, seguida de análise de cloro residual livre nos limites de bateria. Para minimizar os efeitos deletérios da contaminação da água de resfriamento por hidrocarbonetos, são injetados biodispersantes, com o objetivo de remover biofilmes que possam ter se formado. Em caso de tratamentos que utilizam dosagem contínua de biodispersante, a formação de espuma na bacia da torre é indicativa de contaminação por hidrocarboneto. Entretanto, para a maioria das refinarias, os biodispersantes são injetados apenas em casos de contingência. Nestes casos, formação de espuma na bacia da torre é indicativo de contaminação severa por hidrocarboneto.

Técnicas eletroquímicas podem ser empregadas para detecção de contaminação por hidrocarboneto em água de sistemas de resfriamento. Entretanto, não há muitas referências bibliográficas sobre este tema em específico. Estudos mostram que a técnica de monitoração da corrosão localizada (LCM) foi capaz de detectar presença de hidrocarboneto na água, em determinados casos [19],[60]. A monitoração da corrosão localizada (LCM) é baseada na técnica de fluxo diferencial, onde são realizadas medições em tempo real da taxa de corrosão localizada, originadas por corrosão por pites, corrosão por frestas e corrosão sob depósito. A

técnica de LCM, indicada na Figura 12, mede a taxa de corrosão localizada, taxa de corrosão uniforme e a temperatura da água em tempo real.

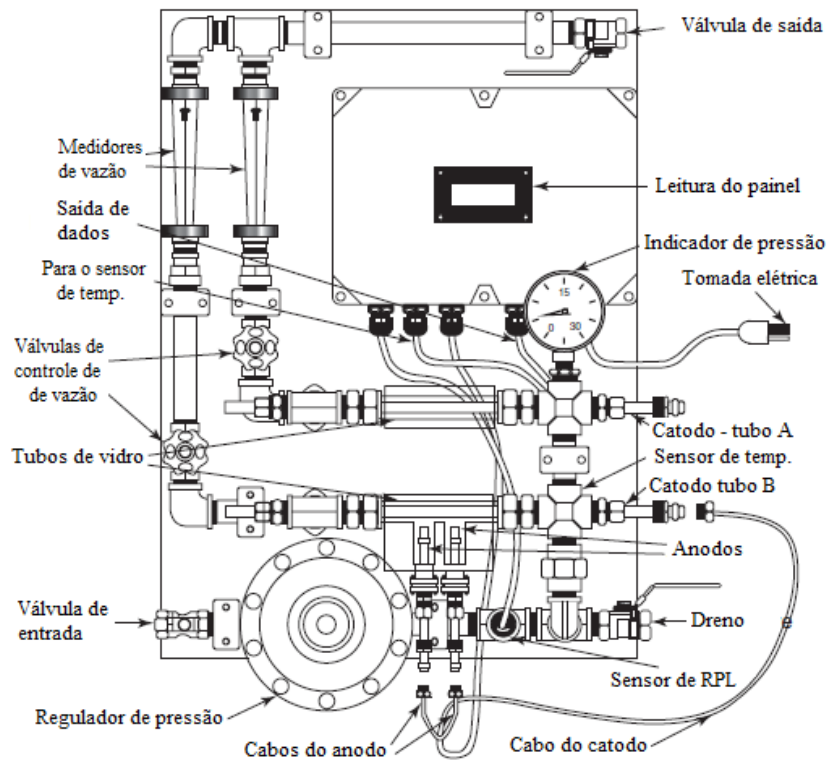


Figura 12 - Desenho esquemático de equipamento de monitoração da corrosão localizada, baseado na técnica de fluxo diferencial. Adaptado de YANG, L. [19].

As leituras são realizadas a cada 10 a 15 minutos. O sistema de instrumentação consiste basicamente de um amperímetro de resistência nula (ZRA), um equipamento de RPL com capacidade de compensação de queda ôhmica, instrumentos de controle e sistema de aquisição de dados. A densidade de corrente de corrosão localizada ($I_{corr.loc.}$) do anodo é calculada baseada na equação (55) [19].

$$I_{corr.loc} = I_{ZRA} + I_{RPL} \quad (55)$$

Onde I_{ZRA} representa a densidade de corrente do acoplamento galvânico medida entre o anodo e o catodo da célula de fluxo diferencial; I_{RPL} representa a densidade de corrente obtida no ensaio de RPL, sendo medida no anodo desconectado temporariamente do catodo. [19].

A célula de fluxo diferencial possui duas configurações básicas. Uma delas é utilizada para simular as condições de corrosão que existem no lado do casco (água circulando externamente aos tubos) de permutadores de calor. Neste arranjo, a célula utiliza dois

canais de fluxo paralelos com diferentes quedas de pressão (controlada por uma válvula) para criar diferentes condições de fluxo. Dois anodos são colocados em um canal e o catodo no outro canal. A outra configuração é utilizada para simular as condições de corrosão no lado dos tubos (água circulando internamente aos tubos) de trocadores de calor ou em tubulações. Neste arranjo, o catodo e os anodos são posicionados no mesmo canal e o fluxo do outro canal é interrompido. As condições de escoamento diferencial neste caso são geradas por oclusão (ou retração) dos anodos por uma pequena distância (tipicamente 1 a 3 cm). Os eletrodos e as outras partes do conjunto são os mesmos [60].

Na célula de fluxo diferencial indicada na Figura 12, duas taxas de corrosão localizadas podem ser obtidas em função do tempo, utilizando a equação (55). Em alguns equipamentos, as taxas de corrosão dos dois anodos são reportadas. Em outros equipamentos, é reportado apenas o máximo valor de duas leituras dos dois anodos em função do tempo. Além disto, os tempos médios da taxa de corrosão localizada e da taxa de corrosão uniforme (obtida por RPL) também são armazenados e mostrados. A equação (55) foi assumida, tomando-se em consideração duas hipóteses: o ataque corrosivo nos anodos é uniforme e o potencial de corrosão dos anodos separadamente não é muito diferente do potencial de corrosão dos anodos e catodo conectados. Para eletrodos de aço carbono, a primeira hipótese é válida na maioria dos casos [19].

Comparativamente às técnicas de resistência de polarização linear (RPL) e resistência elétrica (RE), a técnica de LCM possui como vantagem a determinação da taxa de corrosão localizada, já que as taxas de corrosão obtidas por RPL e RE são baseadas em toda área do sensor. Além disto, diversas técnicas, incluindo índice de pites de RPL (similar a ruído eletroquímico de corrente), técnicas de ruído eletroquímico, eletrodo vibratório, e amperometria de resistência nula baseada em célula oclusa, têm sido utilizadas para monitorar ou estudar corrosão localizada. Entretanto, nenhuma destas técnicas pode ser usada para obter taxa de corrosão localizada precisa sob condições normais, pois as reações de corrosão anódicas e catódicas não ocorrem em sítios e tempos bem separados [60].

O valor da taxa de corrosão localizada é calculada por meio das Equações (56) e (57). LCR_0 e LCR_1 correspondem à taxa de corrosão localizada (em $\mu\text{m}/\text{ano}$) para os Anodos 0 e 1; ZRA_0 e ZRA_1 (em μA) são leituras de amperometria de resistência nula entre o catodo e Anodos 0 e 1, respectivamente; I_{corr} corresponde à leitura da taxa de corrosão (em mpy) nos dois anodos a partir da taxa de corrosão uniforme obtida por RPL quando eles são desconectados do catodo; $5/A_{\text{se}}$ é utilizado para contabilizar as diferenças de área entre a definida na configuração do equipamento

para a taxa de corrosão uniforme obtida por RPL e a área real dos anodos. A_{se} é a área da superfície (em cm^2) dos anodos. $I\text{-corr} \times (5/A_{se})$ representa a contribuição das reações catódicas que ocorrem nos anodos, em relação ao processo corrosivo dos próprios anodos. $(0,46 \times \text{ZRA0})/A_{se}$ e $(0,46 \times \text{ZRA1})/A_{se}$ representam a contribuição das reações catódicas que ocorrem no catodo relativas à corrosão localizada no anodo 0 e anodo 1, respectivamente. O sensor de RPL é baseado no sistema de dois eletrodos para determinação da taxa de corrosão. Desta forma, é assumido que os valores $I\text{-Corr}$ para o anodo 0 e anodo 1 são idênticos. O fator 25,4 é utilizado para converter a taxa de corrosão para milésimos de polegadas por ano [60], [61].

$$\text{LCR0} = 25,4 \times [(0,46 \times \text{ZRA1}) / A_{se} + I\text{-Corr} \times (5 / A_{se})] \quad (56)$$

$$\text{LCR1} = 25,4 \times [(0,46 \times \text{ZRA2}) / A_{se} + I\text{-Corr} \times (5 / A_{se})] \quad (57)$$

Foi realizada validação da técnica, por meio da correlação das taxas de corrosão localizada obtidas por LCM com as taxas de corrosão baseadas nas profundidades de penetração das superfícies dos anodos instalados na mesma célula de fluxo diferencial, conforme Figura 13. A princípio, apenas a média das taxas de corrosão medidas ao longo do tempo poderia ser diretamente comparada com a taxa de corrosão determinada pelas medições de profundidade de penetração. Entretanto, em condições estacionárias bem controladas, as taxas instantâneas de corrosão se aproximam da média das taxas medidas ao longo do tempo [19], [62].

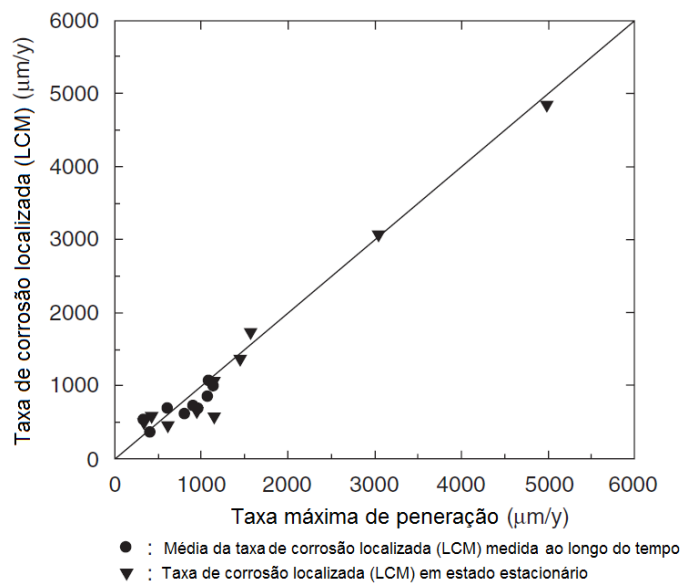


Figura 13 – Correlação entre taxas de corrosão localizadas obtidas por medições de profundidade de penetração e leituras a partir da técnica de LCM em célula de fluxo diferencial [62].

Foi realizada monitoração da corrosão localizada por meio da técnica LCM na refinaria de Midwest [60] na linha de retorno de uma das seis torres de resfriamento, conforme resultados indicados na Figura 14. Após a imersão, verificou-se elevada taxa de corrosão localizada. Entretanto, em cerca de um a dois dias, a taxa de corrosão foi reduzida drasticamente. Isto ocorreu devido à corrosão inicial no metal. A taxa de corrosão localizada se estabilizou durante um curto período, entretanto voltou a aumentar até o final do teste. A variação da taxa de corrosão obtida por meio do sensor de RPL foi similar à obtida por LCM, ou seja, a taxa foi reduzida após a imersão, seguida de um aumento estável. Entretanto, o aumento na taxa de corrosão uniforme ocorreu três dias após o aumento correspondente da taxa de corrosão localizada, mostrando que a técnica de monitoração da corrosão LCM é mais sensível do que a RPL. Na semana seguinte, o sensor de RPL do LCM falhou devido à ocorrência de curto-circuito causado por deposição de biofilmes. Isto ocorreu devido à proximidade dos eletrodos do sensor de RPL. Desta forma, não foi obtida taxa de corrosão uniforme após este período. Após duas semanas de teste, foi reportado vazamento de hidrocarboneto em um permutador de calor de aço carbono. O vazamento foi confirmado, devido à formação de espuma na torre. Portanto, conforme indicado na Figura 14, a técnica LCM foi capaz de indicar a falha no trocador pelo aumento da taxa de corrosão localizada dois ou três dias antes da técnica de RPL e 16 dias antes de ser confirmada por formação de espuma na torre. Além disto, os eletrodos do LCM não sofreram curto-circuito sob condições de elevada deposição, como os eletrodos de RPL, em função da separação física dos anodos. Outro ponto é que o LCM utiliza amperometria de resistência nula para medir a corrente galvânica entre os eletrodos. Portanto, mesmo em caso onde há baixa resistência entre os eletrodos, o instrumento de LCM ainda consegue detectar grande parcela da corrente de corrosão entre os anodos e o catodo [19], [60].

O monitoramento por LCM continuou, conforme indicado na Figura 15, entretanto sem os dados de RPL, devido à ocorrência de curto circuito no sensor. O pico que ocorreu no 24º dia foi devido à mudança na configuração do anodo, com o objetivo de simular melhor diferentes condições operacionais encontradas na planta. Entretanto, a taxa de corrosão localizada continuou a aumentar estavelmente, após o pico referente à mudança do eletrodo. Foi verificado aumento significativo de taxa de corrosão localizada no 55º dia. Foi sentido um leve odor na água de retorno e na torre de resfriamento e houve suspeita de novo vazamento. Mais tarde, foi confirmado vazamento de outro permutador de calor de processamento gás úmido. Portanto, a técnica LCM detectou os efeitos do vazamento de um segundo permutador de calor 25 dias antes de ser confirmado por outros métodos. Por meio de análise do biofilme, a

partir de amostra localizada na torre de resfriamento, foi verificada elevada quantidade de bactérias aeróbicas ($2,9 \times 10^8$ CFU/mL) e de bactérias redutoras de sulfato ($3,9 \times 10^5$ CFU/mL), indicando que a alta taxa de corrosão localizada verificada foi devido à presença de elevada quantidade de bactérias redutoras de sulfato. Um terceiro vazamento de permutador de calor ocorreu 30 dias depois e também foi confirmado antecipadamente por LCM, sendo detectada taxa de corrosão localizada tão alta quanto 10,2 mm/ano (400 mpy). A taxa de corrosão uniforme detectada pelo LCM foi de 0,25 a 0,30 mm/ano (10 a 12 mpy) durante o mesmo período. Foi verificada que a frequência de vazamento observado neste caso estava consistente com os resultados de taxas de corrosão localizada obtidos por LCM, ou seja, com taxas de corrosão de 7,6 a 10,2 mm/ano (300 a 400 mpy), o vazamento de tubos de aço carbono (mesmo para tubos novos, com espessura de 2,08 mm) é previsto de ocorrer a cada 2 a 3 meses. Altas pressões do fluido de processo circulando externamente aos tubos favoreceram a ocorrência de vazamento prematuro do permutador de calor. Vários outros vazamentos de permutadores de calor ocorreram dentro dos dois meses seguintes [19], [60].

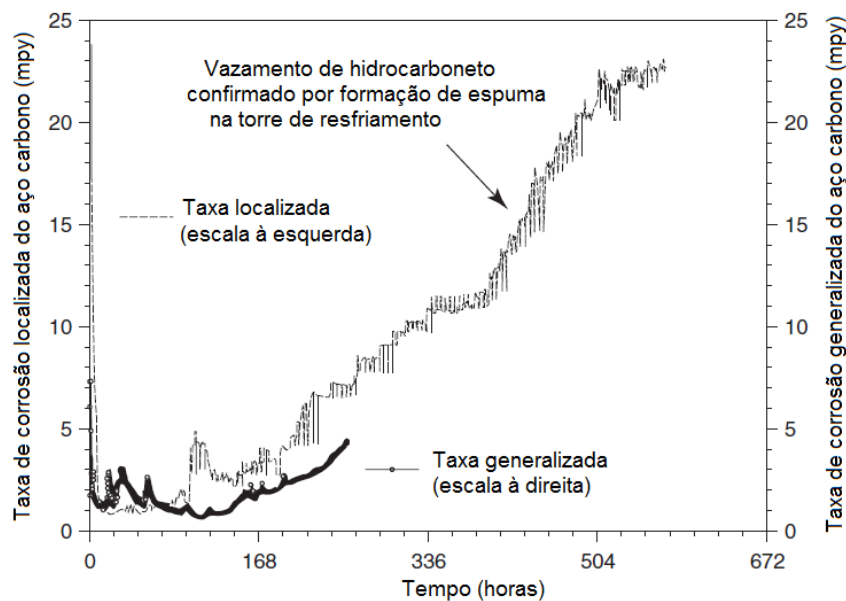


Figura 14 – Estudo de caso, indicando efeito de vazamento de hidrocarboneto na corrosão do aço carbono [60].

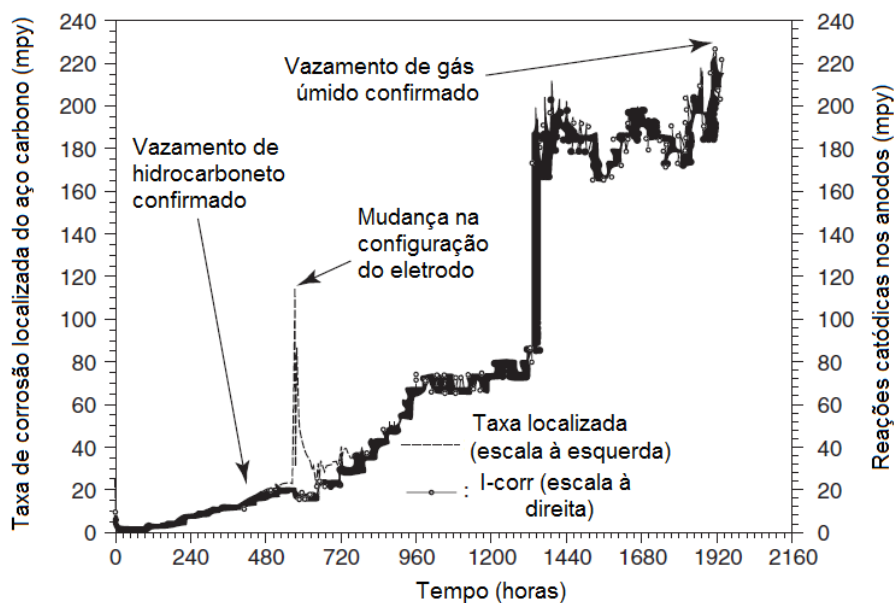


Figura 15 – Estudo de caso, indicando efeito de vazamentos de hidrocarboneto na corrosão de água de sistema de resfriamento [19],[60].

2.8. Medidas para controle da corrosão e deposição em sistema de água de resfriamento aberto com recirculação

As medidas para controle da corrosão e deposição em sistemas de água de resfriamento aberto com recirculação envolvem injeção de produtos químicos (inibidores de corrosão, anti-incrustantes e biocidas) e monitoração da contaminação do processo. É importante escolher as metodologias que forneçam benefício satisfatório com baixo custo, levando-se também em consideração os possíveis materiais utilizados. Além disso, conforme descrito anteriormente, a estratégia de controle envolve a manutenção dos parâmetros da água dentro de limites estabelecidos para evitar corrosão e deposição. Portanto, os ciclos de concentração devem ser controlados com o objetivo de manter a qualidade da água de resfriamento e os produtos químicos, como inibidores de corrosão e de incrustação, em níveis constantes. Esse controle das concentrações de espécies químicas é realizado pela operação de purga que pode ser manual ou automática. Portanto essa operação é de grande importância para o controle da corrosão e deposição. Geralmente a purga é controlada pelo acompanhamento da condutividade da água que é aproximadamente proporcional aos sólidos totais dissolvidos [13],[16].

Inibidores, dispersantes e biocidas adicionados a sistemas de água de resfriamento para controlar corrosão, deposição e atividade microbológica devem ser utilizados em faixas de concentração dentro das quais sejam efetivos e ao mesmo

tempo econômicos. Além disto, flutuações significativas nas concentrações desses produtos podem levar à perda de eficiência do tratamento. [16], [18].

2.8.1. Métodos para controle de deposição

Existem vários métodos disponíveis para controle de deposição, incluindo incrustação. Deve ser realizado controle de composição química da água e também devem ser empregados inibidores de incrustação e deposição (*fouling*) [17]. Um programa de controle adequado deve empregar todas estas medidas para minimizar deposição em sistema de água de resfriamento.

O controle da composição química da água e da operação da torre de resfriamento pode ser realizado, por exemplo, por meio de [16], [17], [24]:

- controle de alcalinidade e pH para minimizar a formação de incrustação. Controle de pH por meio de injeção de ácido pode ser aplicado para evitar formação de incrustação de carbonato de cálcio, fosfato de cálcio e outros. A solubilidade destes componentes aumenta com o redução do pH. Entretanto, redução de pH apresenta desvantagens, por exemplo, favorecer a corrosão em pH abaixo de 6,5.
- limitação da concentração de íons críticos para prevenir a formação de incrustação e minimizar íons corrosivos como cloreto e sulfato;
- clarificação e abrandamento da água de reposição para reduzir as espécies formadoras de incrustação ou materiais que favoreçam a deposição. É difícil prevenir incrustação em águas de reposição com dureza elevada (acima de 250 mg CaCO₃/L), em sistemas que operam com ciclo de concentração elevado, como 5 ou mais [16]. Nestes casos, tratamento da água deve ser realizado por meio de clarificação, abrandamento ou desmineralização.
- revisão de fatores de projeto que afetam a velocidade da água, regime de fluxo, temperatura da água, fluxo térmico, ou rugosidade superficial de permutadores de calor podem afetar incrustação e deposição. A redução da temperatura de saída da água pelo aumento da velocidade de escoamento em trocadores de calor reduz a possibilidade de incrustação e melhora o efeito dos inibidores. Entretanto, a mudança da condição operacional é limitada a uma faixa em que não ocorra influência significativa nas condições operacionais do lado do fluido de processo do permutador de calor.
- remoção de sólidos suspensos; etc.

O método mais direto para inibir a formação de incrustação é a operação em condições de subsaturação, para que sais formadores de incrustação fiquem solúveis. Para alguns sais, é suficiente operar com baixos ciclos de concentração e/ou controle

de pH. Entretanto, na maioria dos casos, altas taxas de purga e baixo pH são requeridos para que as solubilidades não sejam excedidas na superfície de troca térmica. Além disto, é necessário manter um controle preciso do pH e dos ciclos de concentração. Mesmo uma pequena flutuação na composição química da água ou na transferência de calor pode resultar em incrustação [24].

Para minimizar deposição (*fouling*) causada por partículas em suspensão insolúveis, pode ser realizada remoção de particulados por filtração e/ou sedimentação da água de reposição e por filtração da água circulante. Este tipo de deposição também pode ser controlado, mantendo-se uma elevada velocidade de escoamento. Entretanto, esta solução pode não ser viável, em função de considerações econômicas e da possibilidade de ocorrência de corrosão-erosão. Além disto, são utilizados dispersantes e surfactantes [24].

2.8.1.1. Inibidores de deposição

Em relação aos aditivos químicos para evitar deposição, podem ser adicionados inibidores de incrustação (divididos em agentes complexantes e agentes de superfície) e surfactantes [17], [48].

Os agentes complexantes, também chamados de quelantes ou sequestrantes, são utilizados em sistemas de pequeno tamanho e preferencialmente em sistemas fechados. Estes compostos são capazes de formar complexos solúveis com íons metálicos. As propriedades de precipitação destes complexos não são as mesmas do que as dos íons metálicos. Exemplos clássicos deste tipo de composto são o ácido etilenodiaminatetracético (EDTA), que é utilizado principalmente como quelante da dureza cálcica, e polifosfatos para ferro. A EDTA complexa Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} em diferentes valores de pH, na razão de uma molécula-grama do produto para uma molécula do cátion sequestrado. Para a utilização destes produtos é necessário que as espécies químicas estejam equilibradas estequiometricamente. Portanto, seu uso é limitado a águas contendo baixas concentrações de metal [24], [48].

Os agentes de superfície são chamados de agentes antinucleantes, agentes dispersantes ou agentes *thresholds* [48]. Os agentes *thresholds* inibem a precipitação em dosagens bem abaixo do nível estequiométrico para sequestro ou quelação. Estes materiais afetam a cinética de nucleação e de crescimento do cristal de sais formadores de incrustação, e permite a supersaturação sem a formação de incrustação. Estes inibidores agem por um mecanismo de adsorção. Eles previnem a precipitação por meio da absorção de novos cristais que estão se formando, bloqueando sítios ativos de crescimento. Isto inibe o crescimento e favorece a reação

de dissolução. O precipitado dissolve e libera o inibidor, que então fica livre para repetir o processo [25]. Outra possível ação de agentes de superfície é a distorção de cristais. Quando os cristais de carbonato de cálcio são formados, aditivos químicos poderão ser incorporados ao seu núcleo. Os cristais arredondados nucleados podem distorcer-se com tal intensidade que as partículas não podem mais se reagrupar para formar uma incrustação contínua. Ainda, como agente de superfície, podem ser empregados os dispersantes poliméricos naturais ou sintéticos. Alguns polímeros, como as ligninas sulfonadas, possuem ação anti-incrustante satisfatória e também atuam como inibidor de corrosão. Entre os polímeros sintéticos mais utilizados, podem ser citados os poliácridatos, polihidroxiacrilatos, polimaleatos, poliestireno sulfonados, ácido fosfínico carboxílico, poliacetato de vinila e o hidróxi-alilóxi-propano sulfonado. Estes polímeros podem funcionar separadamente, homopolímero, ou associados, formando os copolímeros e os terpolímeros [48].

Alguns produtos naturais como ligninas e taninos são inibidores naturais de incrustação conhecidos. Entretanto, estes produtos naturais apresentam inibição instável e insuficiente. Polifosfatos apresentam boa eficiência na inibição de incrustação por carbonato de cálcio. Entretanto, o efeito de inibição se torna ineficiente em sistemas de água de resfriamento com longo tempo de retenção ou elevada temperatura, devido a sua hidrólise e transformação em ortofosfatos. Recentemente alguns produtos orgânicos sintéticos como polímeros, fosfonatos e ésteres de fosfatos têm sido eficientes na prevenção de incrustação de carbonato de cálcio, fosfato de cálcio, etc. O tipo de inibidor a ser utilizado depende do tipo de incrustação. Na Tabela 13 são indicados alguns inibidores efetivos para alguns tipos de incrustação [16]. Os fatores que influenciam a eficiência dos inibidores de incrustação são [16]:

- qualidade da água: concentração de íons formadores de incrustação, pH, etc.;
 - temperatura da água: em geral, a solubilidade destes compostos é reduzida com o aumento da temperatura;
 - velocidade de escoamento: com o aumento da velocidade, a taxa de incrustação diminui;
 - fluxo térmico e temperatura de parede do tubo: a redução de incrustação por meio de aumento da velocidade de escoamento também resulta em redução da temperatura de parede do tubo, o que por sua vez, também favorece a redução de incrustação.
 - tempo de residência: inibidores reduzem a incrustação por meio da diminuição da taxa de crescimento dos cristais e pela dispersão de microcristais de incrustação.
- Portanto, cada inibidor de incrustação possui um tempo de residência adequado que depende da qualidade de água, temperatura, etc. Geralmente é na ordem de 150 a 300 horas sob condições normais do sistema de resfriamento aberto com recirculação.

Para evitar deposição (*fouling*) causada por partículas em suspensão insolúveis, também podem ser empregados dispersantes, constituídos de polímeros sintéticos, que impedem que pequenas partículas se aglomerem para formar massas maiores, evitando que se fixem facilmente em superfícies. Neste grupo se incluem compostos organofosforados e polieletrólitos. Se o dispersante aplicado é uma molécula carregada, como um polieletrólito, ele irá dispersar sólidos suspensos por meio de adsorção de suas superfícies, desta forma adicionando carga eletrostática para cada partícula, causando repulsão mútua. Em outras palavras, dispersantes agem de forma oposta aos coagulantes, aumentando a carga de sólidos suspensos ao invés de neutralizá-la [18].

Surfactantes podem ajudar a prevenir ou evitar a formação de depósitos causados por hidrocarbonetos insolúveis. Moléculas surfactantes possuem uma extremidade hidrofílica (atraída pela água) e uma extremidade hidrofóbica (repelida pela água). Estes compostos emulsionam hidrocarbonetos através da formação de microgotas contendo o surfactante. A parte hidrofóbica do surfactante é dissolvida dentro da gota de óleo, enquanto que a parte hidrofílica é forçada a ficar na superfície da gota. Desta forma, o surfactante reduz a tensão superficial da água. A menor tensão superficial reduz a energia necessária para mover uma partícula na fase aquosa. Com isto, material particulado e matéria orgânica são atraídos pela extremidade hidrofóbica da molécula surfactante e transportados pela água recirculante. Além disto, a carga eletrostática transmitida pelos grupos hidrofílicos causa a repulsão de uma gota em relação a outra, prevenindo o coalescimento [17], [24]. Os surfactantes (agentes ativos de superfície) são espécies orgânicas e podem ser aplicados como biodispersantes, dispersantes de óleo e aplicações de limpeza. Eles agem aumentando a molhabilidade (redução da tensão superficial); aumentando a detergência (quebra da adesão, levando à dispersão e suspensão de particulados); e favorecendo a emulsificação (homogeneizando óleos e graxas em partículas menores e mantendo-os dispersos na fase líquida). Existem quatro tipos de surfactantes: aniônicos (carga negativa), catiônicos (carga positiva), não iônicos (sem carga) e anfóteros (carga negativa e positiva). Os surfactantes podem ser úteis em casos de vazamento de óleo, favorecendo a sua emulsificação e consequente dispersão. Surfactantes que reduzem a tensão interfacial entre água de camadas de biofilme podem ajudar a remover estes depósitos e tornar a cloração mais efetiva. Estes compostos geralmente não são utilizados continuamente, mas devem fazer parte de um programa periódico de limpeza. Entretanto, a dosagem é importante, em função da possibilidade de formação de espuma. Por esta razão, é importante possuir um anti-espumante em caso de necessidade [17].

Tabela 13 – Tipos de inibidores para alguns tipos de incrustação [16].

Incrustação	Inibidor efetivo
Carbonato de cálcio	Fosfonatos
	Homopolímeros de anidrido maleico
	Homopolímeros de ácido acrílico
Fosfato de cálcio	Copolímeros de ácido acrílico e terpolímeros
Fosfato de zinco	Copolímeros de anidrido maleico
Silicato de magnésio	Copolímeros de ácido acrílico
	Homopolímeros de acrilamida
	Copolímeros de anidrido maleico
Sulfato de cálcio	Polifosfatos
	Fosfonatos
	Homopolímeros de ácido acrílico

2.8.2. Métodos para controle de corrosão

A corrosão em sistemas de resfriamento depende de uma série de variáveis e, portanto, é necessário conhecer todas as possíveis formas de controle. Uma solução adequada envolve a combinação de possíveis medidas para minimizar a corrosão. Alguns métodos de controle incluem [17]:

- utilização de materiais mais resistentes à corrosão, como aço inoxidável, liga de cobre-níquel e materiais poliméricos. A taxa de corrosão do aço carbono em sistemas de resfriamento aberto com recirculação é da ordem de 0,24 a 0,72 mm/ano, caso não sejam empregados inibidores de corrosão. Ligas de cobre e aços inoxidáveis apresentam maior resistência à corrosão uniforme, pois eles são passivados pelo oxigênio dissolvido, levando à formação de óxidos protetores. Portanto, suas taxas de corrosão médias são geralmente bem baixas em sistemas de resfriamento, mas há risco de ocorrência de corrosão por pites, especialmente em condições de deposição [16];
- aplicação de revestimentos metálicos ou não metálicos, como *clad*, pintura e epóxi, objetivando proteger o substrato metálico da água;
- proteção catódica por corrente impressa ou por anodos de sacrifício;
- dosagem de inibidores de corrosão como parte do programa de tratamento da água de resfriamento.

2.8.2.1. Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são produtos naturais ou sintéticos que efetivamente reduzem a taxa de corrosão quando adicionados no meio. Podem ser classificados de maneiras distintas [17], [24], [63]:

- pela natureza do composto, como orgânico ou inorgânico;
- pelo mecanismo de ação, ou seja, como afetam a célula de corrosão: anódico, catódico, misto (anódico e catódico) e adsorção ou formadores de filme;
- como oxidantes ou não oxidantes.

Alguns autores ainda classificam os inibidores de corrosão em relação as suas funções [24]:

- *remoção de um composto corrosivo*: por exemplo, desaeração mecânica ou química para remoção de oxigênio;
- *inibidores de passivação (anódicos)*: formam um filme protetor na superfície metálica. Estes são vantajosos, pois podem ser usados em concentrações econômicas e seus filmes apresentam proteção satisfatória e tendem a ser reparados rapidamente, caso danificados.
- *inibidores de precipitação (catódicos)*: são produtos químicos que formam precipitados insolúveis que cobrem e protegem a superfície. Filmes de precipitação não são tão protetores quanto os filmes de passivação e, portanto, demoram mais tempo para serem reparados, caso danificados.
- *inibidores de adsorção*: possuem propriedade polares, o que faz com que sejam adsorvidos na superfície do metal. Geralmente são orgânicos.

Na Tabela 14 é indicada a classificação dos inibidores de corrosão, baseada nas características dos filmes protetores [16], sendo similar à classificação relacionada à função dos inibidores.

Tabela 14 – Classificação e características de inibidores de corrosão [16]

Tipo de inibidor de corrosão		Exemplo de inibidor de corrosão	Característica do filme protetor
Filme de passivação		Cromatos, nitritos, molibdatos	Filme fino (30-200 Å), íntima adesão ao metal, excelente proteção contra a corrosão
Filme de precipitação	Produtos químicos que formam sais insolúveis com íons de cálcio, etc. na água	Polifosfatos, ortofosfatos, fosfonatos, sais de zinco	Filme relativamente poroso e relativamente espesso, razoável adesão ao metal, boa proteção contra corrosão.
	Produtos químicos que formam sais insolúveis com íon do metal protegido	Mercaptobenzotiazol, benzotriazol, toliltriazol	Filme relativamente fino, com íntima adesão ao metal, boa proteção contra corrosão.
Filme de adsorção		Aminas, surfactantes	Formação de uma camada de adsorção uniforme sobre a superfície limpa do metal em solução ácida ou não aquosa e formação de uma camada de adsorção não uniforme sobre a superfície não limpa em água fresca.

Os inibidores anódicos incluem cromato, nitrito, molibdato e ortofosfato. Todos são oxidantes e promovem a passivação devido ao aumento do potencial eletroquímico do ferro, favorecendo a formação de óxido de ferro cúbico ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) que é aderente, protetor e de alta resistividade. Sem inibidores de corrosão, o produto de corrosão do ferro formado é hematita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), que é poroso, pouco aderente, de baixa resistividade e de formação irregular na superfície metálica [24], [48]. A desvantagem do uso de inibidores de passivação é que, se dosados em quantidade insuficiente ou baixa concentração, tendem a favorecer ocorrência corrosão localizada [16]. Cromato e nitrito não requerem oxigênio para a passivação, ou seja, atuam em meios aerados e não aerados. Por esta razão, tendem a ser mais eficientes [24], [48]. O cromato é um excelente inibidor e de custo relativamente baixo. Utilizando este inibidor, o filme de corrosão também contém o produto de redução Cr_2O_3 [16]. Como o filme de óxido é fino e aderente, raramente afeta a eficiência térmica dos permutadores de calor. Entretanto, este inibidor não tem sido mais empregado em sistemas de resfriamento aberto com recirculação, devido a questões ambientais (descarte) e de saúde (altamente tóxico) [16]. O nitrito é um inibidor anódico que possui grande eficiência. Sua concentração é função da presença de íons agressivos, como cloretos e sulfatos. Geralmente são empregados em sistemas fechados, que são muito pouco aerados. Sistemas abertos com recirculação podem conter bactérias nitrificantes e desnitrificantes, que poderão oxidar o nitrito para nitrato ou reduzi-lo para amônia, respectivamente, sendo que estes compostos não possuem efeito

inibidor [16], [48]. Molibdatos, vanadatos e tungstatos são inibidores que atuam somente em meios aerados, ou seja, favorecem excelente passivação na presença de oxigênio [24], [48]. Os molibdatos possuem atuação similar aos cromatos, ou seja, formam um filme protetor sobre a área anódica de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ com pH superior a 7. Os molibdatos podem ser inibidores muito eficientes, especialmente se forem dosados com outros inibidores. Em sistemas abertos ou fechados, eles podem ser usados em baixas concentrações, em misturas sinérgicas com nitrito, borato, zinco, cálcio, fosfatos, fosfonatos e azóis. Apresentam como desvantagem o seu elevado custo. Os ortofosfatos favorecem a formação de um filme de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ com traços de FePO_4 . Estes inibidores favorecem uma proteção eficiente com baixo custo. Entretanto, na área catódica pode haver uma precipitação maciça de fosfato de cálcio, devido à dureza cálcica naturalmente presente nas águas. Portanto, o sucesso deste tratamento está relacionado com o uso de agentes que evitem a deposição, como copolímeros ou terpolímeros. As concentrações de uso estão em torno de 10 ppm em PO_4^{3-} [24], [48]. Os silicatos são os únicos inibidores anódicos, cujo mecanismo de proteção sobre estas áreas é o de barreira. A proteção ocorre em função da formação de colóides que possuem cargas negativas e que são atraídos para as áreas anódicas, precipitando ferrossilicatos e formando um filme contínuo [48].

Os inibidores catódicos ou inibidores de precipitação possuem como ação o efeito barreira, pois formam com íons cálcio e zinco produtos coloidais com carga elétrica positiva que, migrando para os microcatodos, neles se precipitam de forma aderente, contínua e sem porosidade. O filme protetor reduz o potencial catódico e restringe o suprimento de oxigênio para a superfície. Sais de zinco, ortofosfato, polifosfatos (tripolifosfato, hexametafosfatos, polimetafosfatos), fosfonatos e ésteres de fosfatos são exemplos de inibidores de corrosão catódicos [24], [48]. O ortofosfato exibe um mecanismo duplo como passivador anódico e precipitador catódico [24]. Os polifosfatos, inibidores típicos de precipitação utilizados em sistemas de resfriamento, primeiramente formam um filme protetor composto de óxido de ferro e polifosfato de ferro na superfície do aço carbono. Em seguida, se combinam com íons de cálcio na água para formar fosfato de cálcio sobre a primeira camada. O filme composto por óxido de ferro e fosfato de ferro eleva o potencial eletroquímico até a região de passivação, inibindo a dissolução do ferro. A camada superior de carbonato de cálcio previne a redução de oxigênio, em função de dificultar a sua difusão até a superfície metálica. Esta camada superior também dificulta a difusão de íons cloreto e sulfato e, como resultado, a camada inferior permanece protegida dos possíveis danos causados por estes íons. Com a combinação de polifosfatos e sais de zinco, os principais componentes da camada superior passam a ser uma mistura de fosfato de

zinco e fosfato de cálcio, mas a composição da camada inferior raramente é alterada. Polifosfatos mostram inibição de corrosão insuficiente em águas abrandadas ou desmineralizadas. Como a camada rica em cálcio não é formada, a camada rica em óxido de ferro e fosfato de ferro se torna instável nestas águas. O filme de fosfato de cálcio tende a ser menos uniforme e mais poroso do que os filmes formados por inibidores de passivação (filme de óxido). Quando a dosagem de polifosfato é aumentada para melhorar a inibição da corrosão, o filme pode crescer e ter efeito de incrustação, dificultando a troca térmica [16]. A reversão dos polifosfatos para ortofosfatos é o principal problema existente na utilização destes inibidores, pois possibilita o aparecimento de grandes massas de fosfato de cálcio nos equipamentos. Esta reversão é função das seguintes variáveis: oscilações do pH fora da faixa de 6,0 a 7,5; temperaturas de películas acima de 40 °C; presença elevada do íon alumínio; tempo de residência elevada do produto no sistema; presença de matéria orgânica e ciclo de concentração elevado [48]. O uso combinado de fosfatos com polímeros de baixo peso molecular é bastante efetivo para tornar o filme de fosfato de cálcio não poroso na superfície e prevenir o seu crescimento excessivo. A adsorção de polímeros no fosfato de cálcio reduz a sua taxa de crescimento e o torna um precipitado amorfo. Como resultado, o filme de fosfato de cálcio se torna fino e não poroso. Como os polímeros adsorvidos na superfície do filme previnem a deposição de fosfato de cálcio e sedimentação de sólidos suspensos na água de resfriamento, o crescimento excessivo e contaminação do filme são prevenidos. Tratamento realizado com polifosfato, zinco e polímero tem se mostrado bastante eficiente. Estudos realizados mostraram que o filme é composto por cálcio, zinco e fósforo e a composição química, possivelmente composta por fosfato de zinco e de cálcio. Também foi verificado um baixo teor de ferro no filme e praticamente nenhum cloreto, indicando excelente eficiência na inibição da corrosão e a prevenção de concentração de íons cloreto no filme [16].

Os inibidores de adsorção devem ter propriedades polares, de forma a serem adsorvidos e bloquearem a superfície contra novas adsorções. Geralmente são compostos orgânicos contendo grupos nitrogenados, como amina e compostos orgânicos contendo enxofre ou grupos hidroxílicos. Tamanho, orientação, forma e distribuição de carga elétrica das moléculas são fatores importantes. Geralmente estas moléculas são surfactantes. Elas contêm um grupo hidrofílico que é adsorvido na superfície metálica e um grupo hidrofóbico que previne o contato da água com a superfície metálica. Derivativos de glicina e sulfonatos alifáticos são exemplos destes compostos. O uso destes inibidores em sistemas de resfriamento é limitado pela sua

biodegradabilidade e toxicidade, além de poderem formar um filme de óleo espesso na superfície, reduzindo a eficiência de troca térmica [24].

Existem inibidores específicos a base de azol que são empregados para o cobre e ligas de cobre: os sais de benzotriazol, toliltriazol e mercaptobenzotiazol. O provável mecanismo de proteção é a possível complexação dos íons de cobre em solução, redepositando-os nas superfícies do cobre e suas ligas por adsorção, gerando um produto altamente protetor [48]. Estes inibidores formam um filme protetor nas áreas anódicas, onde o metal sofre dissolução anódica e a concentração de íons se torna elevada. Neste caso, o crescimento do filme protetor é interrompido após a sua formação, pois o filme previne qualquer nova dissolução anódica. Portanto, o filme não é trocado por óxido mesmo se o inibidor for aplicado em excesso. Ainda não foi desenvolvido um inibidor deste tipo para o aço carbono [16].

Os efeitos dos inibidores de corrosão são significativamente afetados pela qualidade da água, como pH, concentração de sais dissolvidos e dureza, e também pelas condições operacionais, como temperatura e vazão da água, conforme descrito a seguir [16], [18]:

- pH: a inibição da corrosão geralmente é estável em pH de 6,5 a 9,0. Entretanto, inibidores de incrustação devem ser aplicados conjuntamente com o inibidor de corrosão em água com pH acima de 8,0, pois carbonato de cálcio, fosfato de cálcio, etc. tendem a precipitar em água de elevado pH.
- dureza cálcica: fosfatos e fosfonatos possuem efeitos estáveis de inibição da corrosão em presença de íons de cálcio. Em água de baixa dureza, deve ser realizada maior dosagem destes inibidores.
- concentração de ânions agressivos: íons cloreto e sulfato em elevadas concentrações podem atacar os filmes protetores formados pelos inibidores de corrosão e causar degradação dos seus efeitos. A influência do ânion depende do tipo de inibidor de corrosão. Em geral, os inibidores formulados com sais de zinco são menos influenciados pelos ânions.
- concentração de cloro residual: a corrosão do cobre e ligas de cobre é acelerada proporcionalmente em relação à concentração de cloro residual. Apesar de esta corrosão ser inibida pela adição de um inibidor de corrosão para o cobre, a taxa de corrosão tende a aumentar se a concentração de cloro exceder 1 mg/L. A corrosão do aço carbono é dificilmente influenciada pela concentração de cloro residual até 5 mg/L em água de resfriamento com tratamento adequado, empregando inibidor de corrosão.
- temperatura da água: na ausência de inibidor de corrosão na água de resfriamento e na faixa de temperatura de 25 a 50 °C, a taxa de corrosão do aço carbono aumenta proporcionalmente à elevação de temperatura. Foi verificado que inibidores de

corrosão de base zinco-polifosfato apresentaram inibição de corrosão estável entre 30 e 80 °C [16]. Outro estudo [11] evidenciou degradação de inibição de corrosão, por meio de realização de polarização anódica em temperatura ambiente e a 55 °C, em água de resfriamento inibida com polifosfato. Em temperatura ambiente foi verificada passivação do metal, a partir de um determinado potencial eletroquímico e a 55 °C houve dissolução ativa em toda a faixa de potencial aplicado. Normalmente, com o aumento da temperatura diminui-se a tendência de adsorção dos inibidores, principalmente com os inibidores formadores de precipitados, que possuem a solubilidade aumentada com a temperatura. Além disto, os polifosfatos, por exemplo, são hidrolisáveis, podendo formar ortofosfatos que não possuem eficiência de inibição adequada.

- velocidade de escoamento da água: a velocidade da água irá exercer influência na tensão de cisalhamento na parede do componente e no transporte de massa no meio corrosivo e, conseqüentemente, na taxa de corrosão. A taxa de difusão do inibidor de corrosão aumenta com a velocidade. Portanto, na presença de inibidores de corrosão, o efeito benéfico de inibição, geralmente aumenta com a velocidade. Entretanto, deve ser empregada uma faixa de velocidade adequada, para garantir o efeito benéfico do inibidor de corrosão. Geralmente, velocidades acima de 0,5 m/s são adequadas para obtenção do efeito desejável na presença de inibidor de corrosão em concentração adequada.

- controle microbiológico: é realizado para evitar problemas de deposição. Deposição causada por proliferação microbológica não controlada pode contribuir para ocorrência de corrosão por um ou mais mecanismos.

- pré-tratamento: graxa, óleo ou produto de corrosão de tratamentos prévios devem ser removidos e o sistema deve ser tratado com elevado nível de um bom inibidor de corrosão antes da operação normal [24]. No início da operação da unidade, a concentração do inibidor é geralmente aumentada de 3 a 10 vezes em relação ao valor que é usado durante a operação para que seja garantida a formação de um filme de proteção na superfície metálica. Esse tratamento inicial é chamado de passivação ou pré-tratamento. [18]

- contaminação: sulfeto, amônia e hidrocarbonetos são os contaminantes mais severos. Sulfeto é corrosivo ao aço e ligas de cobre. Amônia é corrosiva a ligas de cobre e promove proliferação microbológica. Hidrocarbonetos promovem deposição e proliferação microbológica [18].

2.8.3. Métodos para controle de proliferação microbiológica

Água de resfriamento é um excelente meio para proliferação microbiológica. Se não controlada adequadamente, atividade microbiológica pode causar corrosão e deposição [13]. A principal forma de evitar proliferação microbiológica é por meio de emprego de biocidas. Entretanto, existem outras formas de minimizar proliferação microbiológica, por exemplo, pré-tratamento da água de reposição, como filtração, coagulação e sedimentação, com o objetivo de reduzir os nutrientes e concentração de sólidos suspensos. Os fatores que influenciam os efeitos dos agentes de controle de biofilmes são [16]:

- pH: cada biocida empregado possui uma faixa ótima de pH para que forneça efeito desinfectante satisfatório.
- concentração de nutrientes: os nutrientes favorecem a proliferação microbiológica. Portanto, alta concentração de nutrientes reduz o efeito dos agentes de controle. Em água contendo alta concentração de matéria orgânica, ocorre redução do efeito de biocidas oxidantes, como compostos de cloro, porque são consumidos através da reação com a matéria orgânica.
- compostos que reagem com biocidas: alguns compostos que podem estar presentes na água de resfriamento podem reduzir o efeito dos biocidas em função de seu consumo ou pela formação de compostos com baixo poder biocida. Os mais comuns são compostos orgânicos que consomem biocidas oxidantes por reações de oxidação e redução; amônia que reduz o efeito da cloração, devido à formação de cloraminas; e dispersantes à base de polímeros aniônicos, que consomem biocidas catiônicos, como sais quaternários de amônio, pela formação de precipitados através da reação de neutralização elétrica entre os cátions e ânions.
- temperatura da água: a reação entre os biocidas e os microrganismos é um tipo de reação química. Portanto, os efeitos dos biocidas são geralmente amplificados com o aumento da temperatura da água.
- velocidade de escoamento: o aumento da velocidade de escoamento eleva a taxa de difusão dos biocidas na superfície do biofilme e fortalece o efeito do biocida. Especialmente, em caso de tratamento para remoção de limo, o efeito é bastante melhorado pelo aumento do esforço de cisalhamento, oriundo da elevação da velocidade de escoamento.
- resistência e sucessão: o efeito do biocida pode ser reduzido quando é aplicado continuamente por um longo tempo. Isto ocorre, porque os microrganismos adquirem resistência contra o biocida ou então somente os mais fortes sobrevivem e proliferam. Em sistemas de resfriamento aberto com recirculação, o agente biocida pode ser

utilizado de forma intermitente para minimizar a possibilidade de resistência e sucessão.

2.8.3.1. Biocidas

Para o controle de crescimento de microrganismos em sistemas de resfriamento, biocidas oxidantes, biocidas não oxidantes e biodispersantes devem ser empregados. Os biocidas oxidantes podem ser divididos em 5 tipos: cloro, bromo, dióxido de cloro, ozônio e peróxidos [64]. Também podem ser empregados biocidas não oxidantes. Alguns possuem efeito biocida de grande espectro (similar aos biocidas oxidantes) e alguns são efetivos apenas para um ou dois tipos de microrganismos. Biocidas não oxidantes são geralmente utilizados em conjunto com biocidas oxidantes como complemento ou em caso de contingência, ou são usados sozinhos ou em combinação para controle microbiológico. Metil cloro isotiazolinona, metil isotiazolinona e ditiocarbamato são exemplos de biocidas não oxidantes [64].

Os halogêneos oxidantes, como cloro e bromo, suas soluções ácidas ou alcalinas (por exemplo, soluções de hipoclorito) são os compostos mais comuns usados para controle de crescimento microbiológico em sistemas de água de resfriamento [65].

O cloro (gasoso) é um poderoso agente oxidante e um dos mais versáteis produtos químicos usados em tratamento de desinfecção, controle de microrganismos, remoção de amônia, controle de odor, redução de cor, destruição de matéria orgânica e oxidação de sulfeto de hidrogênio, de ferro e de manganês [25].

O hipoclorito de sódio (NaClO) hidrolisa na água, produzindo íon hipoclorito (e, conseqüentemente, ácido hipocloroso), conforme descrito pela Equações (58) e (59). A aplicação de cloro gasoso dissolvido em água forma ácido hipocloroso e ácido clorídrico, conforme Equação (60) [25], [48], [66].



O ácido hipocloroso que é formado se dissocia em H^+ e OCl^- . A polaridade do ácido hipocloroso faz com que ele seja o mais utilizado entre os agentes oxidantes, em função da grande facilidade em penetrar na membrana celular e inativar as enzimas,

por reação de oxidação com o seu grupo sulfidril. A baixa eficiência de desinfecção do OCl^- é devido a sua carga elétrica negativa, igual à carga elétrica da membrana citoplasmática. Como cargas elétricas iguais se repelem, o íon hipoclorito não atravessa essa membrana protetora. Em pH de 7,3 há cerca de 50% de HClO e cerca de 50% de OCl^- . Conforme o pH aumenta, predomina o íon hipoclorito e como resultado há menor capacidade de desinfecção [48], [67]. Na Figura 16 é indicado o percentual de ácido hipocloroso ou íon hipoclorito, em função do pH, em solução aquosa contendo cloro [68].

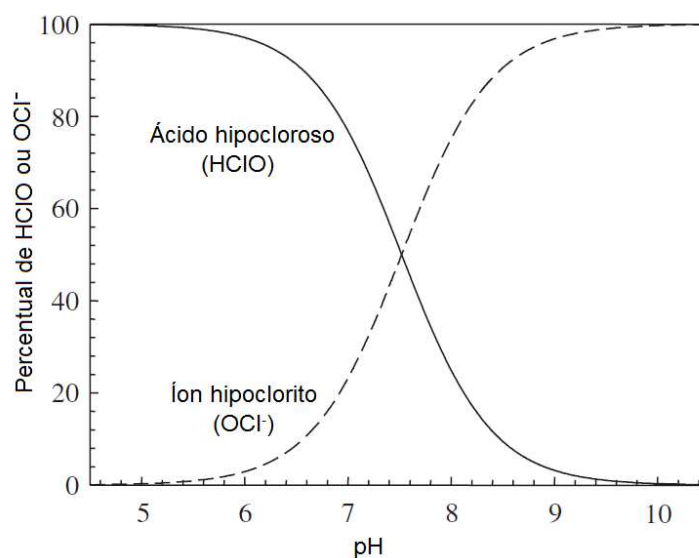


Figura 16 - Percentual de ácido hipocloroso (HClO) ou íon hipoclorito (OCl^-), em função do pH, em solução aquosa contendo cloro [68].

Tanto compostos inorgânicos (por exemplo, ferro, manganês, sulfeto de hidrogênio) quanto orgânicos (principalmente matéria orgânica) podem contribuir para demanda de cloro [67].

Demanda de cloro é definida como a diferença entre a quantidade de cloro dosado e a quantidade de cloro livre disponível ou cloro livre combinado no fim de um período específico. Em outras palavras, a demanda de cloro corresponde à quantidade de cloro consumida pela oxidação ou reações de substituição com compostos inorgânicos ou orgânicos, como H_2S , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_3 , fenóis, aminoácidos, proteínas e carboidratos. Cloro residual livre é a quantidade de cloro que existe em um sistema de água tratado como ácido hipocloroso e íon hipoclorito após a demanda de cloro ter sido liquidada. Cloração livre residual é a aplicação de cloro na água para produção de cloro residual livre disponível [25]. A adição de cloro em águas de resfriamento contendo amônia ou compostos amoniacais leva à formação de cloraminas, devido à

reação da amônia com o ácido hipocloroso. O cloro sob a forma de cloramina é denominado cloro residual combinado. Cloro combinado é importante, pois cloraminas não são detectáveis como cloro livre. Estes compostos possuem ação bactericida menor do que o cloro, porém persistem na água por um período de tempo mais longo. Cloro total (residual) é a quantidade de cloro total detectável por titulação. Se não houver matéria orgânica, fenóis ou nitrogênio orgânico presentes na água, nenhum composto de cloro estável é formado e o cloro residual total equivale à soma do cloro livre e cloro combinado [48], [66].

Na Figura 17 é indicado o que ocorre quando cloro (como cloro gasoso ou como hipoclorito) é adicionado à água. Primeiro (entre os pontos 1 e 2), a água reage com compostos redutores presentes, como sulfeto de hidrogênio. Estes compostos consomem o cloro e, como consequência, não resta cloro residual. Entre os pontos 2 e 3, o cloro reage com orgânicos e amônia encontrados naturalmente na água. Algum cloro residual combinado é formado (cloraminas). Entre os pontos 3 e 4, o cloro irá desestabilizar grande parte das cloraminas na água, reduzindo o cloro residual. Finalmente, a água atinge o *breakpoint*, indicado pelo ponto 4. O *breakpoint* é o ponto no qual a demanda de cloro foi totalmente satisfeita; o cloro reagiu com todos os agentes redutores, orgânicos e amônia na água. Então, mais cloro é adicionado após o breakpoint, o cloro reage com água e forma ácido hipocloroso em proporção direta ao cloro adicionado. Este processo, conhecido como cloração *breakpoint* é a forma mais comum de cloração, na qual cloro suficiente é adicionado à água para ultrapassar o *breakpoint* e criar cloro residual livre [69].

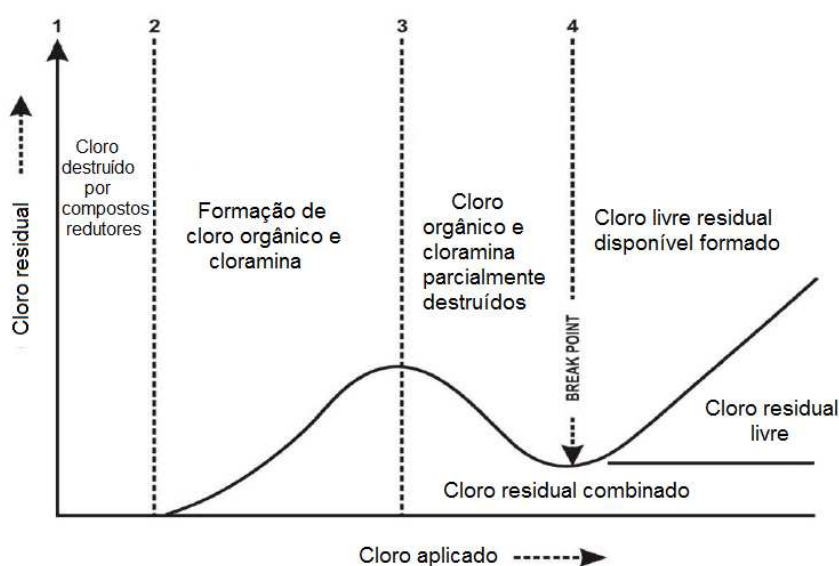


Figura 17 – Etapas que ocorrem durante o processo de cloração [69].

A reação de hipocloritos e água gera ácido hipocloroso e hidróxido de sódio ou hidróxido de cálcio. Isto causa uma pequena mudança no pH. Soluções com hipoclorito de sódio contêm pequenas quantidades de compostos cáusticos como estabilizadores, que aumentam a alcalinidade e elevam o pH no ponto de injeção. Isto pode favorecer a formação de incrustação causada por dureza. Adição de dispersante (fosfato orgânico/polímero) no sistema de água geralmente é suficiente para controlar este potencial de incrustação [24]. O hipoclorito de sódio sofre degradação natural e se transforma em cloreto de sódio, clorato de sódio e oxigênio. Este processo reduz a quantidade de cloro disponível e produz subprodutos indesejados. Esta degradação, que depende da concentração do produto, é lenta e demora alguns dias ou semanas para ocorrer em temperatura ambiente. Entretanto, a estabilidade de soluções de hipoclorito é afetada negativamente por aumento de temperatura, pH, luz ultravioleta, e contaminação de metal. A taxa de decomposição de soluções 5%-16% em massa aumenta com um fator de 3 a 4, a cada 10 °C de aumento na temperatura de armazenamento. Incidência de radiação ultravioleta reduz a meia vida da solução de hipoclorito de sódio 10-15% a um fator de 3 a 5, devido à ocorrência de fotólise. Se o pH da solução armazenada ficar abaixo de 11, a decomposição é mais rápida. Metais como ferro, níquel, cobre, cobalto e manganês catalisam a reação de decomposição do hipoclorito de sódio e, conseqüentemente, favorecem a degradação da solução. Concentrações de ferro, mesmo baixas, na ordem de 0,5 ppm, causam rápida degradação de soluções 10-15% [24], [70].

Triazóis (como toliltriazol e benzotriazol) são excelentes inibidores para corrosão de cobre e ligas de cobre em águas de resfriamento em diversas condições. Quando ligas de cobre, que foram previamente protegidas com azóis, são expostas a um halogênio oxidante, ocorre a quebra da proteção contra corrosão. O biocida oxidante mais comum, cloro, disponível como íon hipoclorito, pode desestabilizar o filme de inibidor de triazol se aplicado em concentração suficiente por um tempo longo de exposição. O filme de inibidor de triazol sobre o cobre não é uma barreira estática. Ele pode ser penetrado pela água e moléculas de cloro, assim como por cloreto e íons metálicos. Desta forma, uma alta dosagem de cloro durante um curto período pode resultar em um correspondente aumento na corrosão do cobre, mas não desestabiliza o filme de triazol. Entretanto, longo tempo de exposição e elevadas concentrações de hipoclorito podem causar enfraquecimento e, em seguida, destruição do filme de inibidor, resultando em uma perda definitiva de proteção da superfície do cobre. Análise de superfície mostra que o filme protetor é destruído, em função de ataque de halogêneos. Ao mesmo tempo, cloro reage com benzotriazol ou toliltriazol na água de resfriamento e reduz drasticamente a sua habilidade de formar novo filme de inibidor.

Quando cloro é aplicado em um sistema tratado com toliltriazol, análise mostra que apenas uma pequena porção da concentração original de azol fica disponível para proteção da corrosão. Como resultado pode haver aumento significativo da taxa de corrosão do cobre. Sob estas condições, a dosagem de azol em sistemas de resfriamento é geralmente aumentada, com o objetivo de tentar ultrapassar a reação com cloro e manter um elevado valor residual para proteger a superfície do cobre. Após a quebra do filme ou azol, se torna difícil formar um novo filme protetor no sistema de resfriamento que está sendo halogenado. Sistemas tratados com toliltriazol, que são clorados, são especialmente suscetíveis a esta perda na proteção do cobre. Elevadas dosagens de toliltriazol frequentemente são aplicadas para melhorar o desempenho, frequentemente com sucesso limitado. Além disto, há dificuldade em controlar e manter o cloro livre no sistema devido à reação do toliltriazol com cloro. Geralmente isto resulta em dosagem irregular de cloro e, conseqüentemente, possibilidade de proliferação microbológica. Além disto, aumentos na taxa de corrosão do cobre são geralmente acompanhadas por corrosão severa do aço carbono, na forma de pites, causada pelo aumento da concentração de cobre dissolvido e resultando em efeito galvânico entre o cobre e o aço [65], [71].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa foram executados ensaios eletroquímicos de curta duração em bancada, com o objetivo de adquirir informações para a realização dos ensaios realizados na segunda etapa. A segunda etapa foi realizada em loop de corrosão, com velocidade de escoamento adequada a um sistema de resfriamento, onde foram realizados ensaios de perda de massa e eletroquímicos, com duração total de 72 horas para cada rodada de teste.

3.1. Materiais utilizados

Os eletrodos de trabalho e cupons de perda de massa foram construídos a partir de tubos sem costura de permutadores de calor de $\frac{3}{4}$ de polegadas de diâmetro externo, fabricados em aço carbono ASTM A179 [72], latão alumínio ASTM B111 C68700 [73], aço inoxidável austenítico ASTM A213 Tp 304L [74], conforme Figuras 18 a 20.

Foi realizado ensaio de composição química pelo método de espectrometria de emissão ótica, utilizando o equipamento Foundry-Master Pro, Oxford Instruments, na superfície de uma amostra planificada de cada tubo, após preparação até a lixa #600.

Foi efetuada metalografia na seção transversal e longitudinal de uma amostra de cada tubo, com o objetivo de verificar possíveis descontinuidades ou alterações metalúrgicas, incompatíveis com o material especificado. As amostras foram preparadas até a lixa #600; polidas com pastas de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm ; lavadas com água deionizada; limpas com etanol e secadas com ar quente. O aço carbono foi atacado com Nital 2% e o latão foi atacado com a solução 26 do ASTM E407 [75], composta de 5 g de FeCl_3 , 10mL de HCl, 50 mL de glicerol, 30 mL de H_2O . Para o aço inoxidável austenítico foi realizado ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%. As amostras foram analisadas em microscópio ótico Olympus modelo GX51.



Figura 18 - Eletrodos fabricados a partir de tubos de permutador de calor para realização de ensaios eletroquímicos em bancada.



Figura 19 - Eletrodos fabricados a partir de tubos de permutador de calor para realização de ensaios eletroquímicos no loop de corrosão.

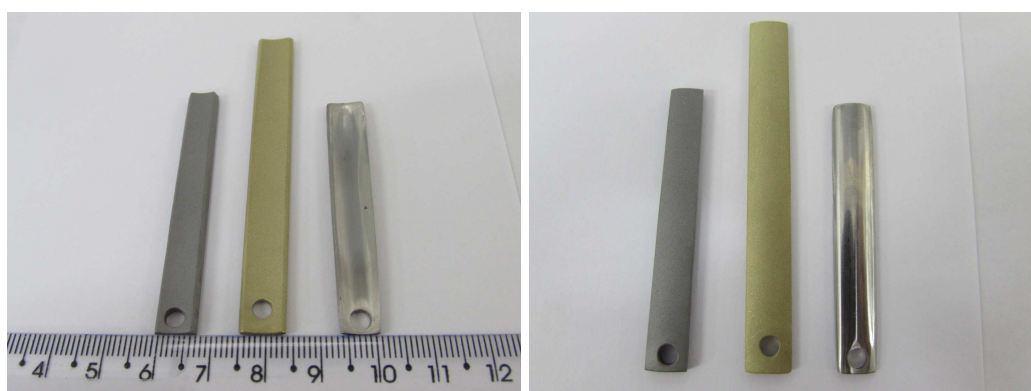


Figura 20 - Cupons de corrosão fabricados a partir de tubos de permutador de calor para realização de ensaios de perda de massa no loop de corrosão.

3.2. Soluções utilizadas

Foram utilizadas três soluções para os ensaios: água com sais (ACS); água com sais, inibidores de corrosão e dispersante (ACI); e água com sais, inibidores de corrosão, dispersante, com adição de diesel (ACD).

3.2.1. Água com sais (ACS)

A água com sais foi preparada com base nos parâmetros de uma água de resfriamento crítica de uma refinaria da Petrobras, conforme indicado na Tabela 15. Os limites superior e inferior são correspondentes à faixa de controle estabelecida para os parâmetros da água. Os valores utilizados, indicados na tabela, correspondem ao que foi empregado para elaboração da ACS e foram baseados nos valores médios dos principais parâmetros da água de resfriamento, medidos periodicamente entre 2012 e 2015.

Tabela 15 – Limite superior, limite inferior, média entre 2012 e 2015 dos principais parâmetros de um sistema de resfriamento de uma refinaria de petróleo e valores utilizados para elaboração da ACS.

<i>Parâmetro</i>	<i>pH</i>	<i>Turbidez (NTU)</i>	<i>Alcalinidade (mg/L)</i>	<i>Dureza – Ca (mg/L)</i>	<i>Dureza Total ((mg/L)</i>	<i>Cl (mg/L)</i>	<i>SiO₂ (mg/L)</i>
Limite superior	7	0	50	0	0	0	0
Limite inferior	8	60	250	700	900	1000	180
Média (2012 a 2015)	7,5	17,9	74,3	261,7	310,0	986,9	31,2
Valores utilizados	7,5	-	80	270	320	1000	-
<i>Parâmetro</i>	<i>Ferro total (mg/L)</i>	<i>Condutividade (µS/cm)</i>	<i>Demanda química de oxigênio (mg/L)</i>	<i>SO₄²⁻ (mg/L)</i>	<i>Al³⁺ (mg/L)</i>	<i>NH₃ (mg/L)</i>	<i>Contagem de bactérias (colônias/mL)</i>
Limite superior	0,0	0	0	0,0	0	0,0	10000
Limite inferior	5,0	5000	160	0,0	1,5	0,0	10000
Média (2012 a 2015)	0,4	3968,7	107,7	295,5	0,5	14,0	355,8
Valores utilizados	-	-	-	300	-	-	-

Para elaboração da ACS, foram ajustados os valores de dureza cálcica, utilizando CaCl₂.2H₂O; dureza total, por meio de adição de MgCl₂.6H₂O; cloreto, utilizando NaCl, considerando adição prévia de cloreto de cálcio e de magnésio, que são fontes de cloreto; alcalinidade total, a partir de NaHCO₃; e sulfato, por meio da adição de Na₂SO₄. Os valores de pH das soluções preparadas em todas as etapas de teste variaram entre 7,0 e 8,0, não sendo necessário adição de compostos para ajuste deste parâmetro. A condutividade da água com sais (ACS) foi medida com uso de um

condutímetro modelo Hanna HI 9126 e os valores variaram entre 3150 e 3900 $\mu\text{S}/\text{cm}$, estando próximos da média dos valores históricos. Para fins de verificação, foi realizada titulação da ACS, por meio do titulador modelo Titrando 905 da Metrohm, com o objetivo de verificar o teor de cloreto e dureza (método Ca^{2+} e Mg^{2+}). Foram encontrados valores de 957,4 mg/L de cloreto, 241,2 mg/L de Ca^{2+} e 46,0 mg/L de Mg^{2+} , estando próximos dos valores definidos para a ACS.

3.2.2. Água com sais, inibidores de corrosão e dispersante (ACI)

Para elaboração da ACI foi utilizada a água com sais (ACS) e foram adicionados inibidores de corrosão para o aço carbono (hexametáfosfato e cloreto de zinco), inibidor de corrosão para o latão (toliltriazol) e dispersante (terpolímero), conforme mostrado na Tabela 16. Os valores ativos dos inibidores de corrosão e dispersante foram definidos baseados nos parâmetros históricos da água de resfriamento da refinaria e determinados por meio do programa de simulação WaterCycle[®] Rx .

Tabela 16 – Inibidores de corrosão e dispersante utilizados

Produto (base)	Ativo (ppm)	% em solução	Quantidade adicionada (ppm)
Hexametáfosfato	9,5	20	47,5
Cloreto de zinco	2,5	24	10,4
Toliltriazol (TTA)	3,5	45-55	7,0
Dispersante - terpolímero	32,5	50	65

3.2.3. Água com sais, inibidores de corrosão e dispersante, contaminada com diesel (ACD)

Para simular contaminação com hidrocarboneto, foram adicionados 20 mL/L de diesel S10 (contendo no máximo de 10 mg/Kg de enxofre) na água contendo sais, inibidores de corrosão e dispersante (ACI). O valor de 20 mL/L foi definido em função da concentração limite estabelecida para início de execução do plano de contingência (20 ppm de óleos e graxas). O plano de contingência se baseia principalmente em ações relacionadas à identificação do equipamento responsável pelo vazamento e na dosagem de produtos para minimizar danos ao tratamento da água de resfriamento.

3.2.4. Injeção de biocida

Para as soluções de teste ACI e ACD, também foi empregado biocida, utilizando solução de hipoclorito de sódio 4-6% P.A., dosada em quantidade suficiente para atingir valores de cloro residual livre dentro do limite de controle (0,3 a 0,5 ppm). Foram realizados diversos testes para definição da quantidade de hipoclorito de sódio a ser injetada. Também foi verificado o decaimento do cloro residual livre após a injeção de hipoclorito em ensaios de bancada.

3.3. Ensaios realizados em bancada

3.3.1. Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos realizados em bancada, conforme Figura 21, foram utilizados potenciostatos e célula de corrosão, contendo eletrodos de trabalho, eletrodo de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina, conforme Figura 22. Os eletrodos de trabalho foram fabricados a partir da soldagem de um fio de cobre isolado e embutimento da seção transversal de um trecho de tubo, conforme Figura 18. Em uma etapa posterior, eles foram preparados até a lixa #600, lavados com água deionizada, em seguida limpos com etanol e secados com ar quente. Para evitar possibilidade de fresta, foi aplicado esmalte acrílico nas interfaces entre os eletrodos de trabalho e a resina de embutimento. Em seguida, foi calculada a área útil de cada eletrodo, sendo encontrados $0,83 \text{ cm}^2$ para o aço carbono, $0,62 \text{ cm}^2$ para o latão alumínio e $0,69 \text{ cm}^2$ para o aço inoxidável. A célula de corrosão foi preenchida com 500 mL de solução para realização dos ensaios eletroquímicos. Todos os ensaios foram realizados a $40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura típica da água de retorno da torre de resfriamento), com utilização de um banho termostático, conforme Figura 21. Os ensaios foram conduzidos com agitação, por meio de um agitador magnético e peixinho, empregando-se a máxima agitação possível sem que o peixinho perdesse a estabilidade, com o objetivo de maximizar a dispersão do diesel na solução ACD. Não foi realizada desaeração, para que os ensaios fossem representativos a um sistema de resfriamento aberto com recirculação.

Os ensaios eletroquímicos foram iniciados após a estabilização do potencial de circuito aberto, que teve duração de 1 hora, após a temperatura ter atingido $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizadas três rodadas de ensaio para cada material, sendo a primeira com solução ACS, a segunda com solução ACI (com e sem hipoclorito) e a terceira com solução ACD (com e sem hipoclorito), conforme indicado na Tabela 17.

Tabela 17 - Matriz de ensaios realizados em bancada

Material	Solução	Ensaio	Injeção de hipoclorito
Aço carbono (A179)	ACS	RPL, Anódica, Catódica	Não
	ACI	RPL, Anódica, Catódica	Não
		RPL, Anódica, Catódica	Sim
	ACD	RPL, Anódica, Catódica	Não
RPL, Anódica, Catódica		Sim	
Latão (B111 UNS C68700)	ACS	RPL, Anódica, Catódica	Não
	ACI	RPL, Anódica, Catódica	Não
		RPL, Anódica, Catódica	Sim
	ACD	RPL, Anódica, Catódica	Não
RPL, Anódica, Catódica		Sim	
Aço inoxidável (A213 Tp 304L)	ACS	EIE, Anódica	Não
	ACI	EIE, Anódica	Não
		EIE, Anódica	Sim
	ACD	EIE, Anódica	Não
EIE, Anódica		Sim	

Em cada rodada, os ensaios foram realizados em quatro eletrodos de aço carbono, em quatro eletrodos de latão e em três eletrodos de aço inoxidável austenítico. Cada rodada de teste foi realizada para cada material em separado, de modo a evitar possibilidade de formação de par galvânico. Na solução ACI houve injeção de hipoclorito de sódio e um procedimento específico foi aplicado. Após o tempo de estabilização de 1 hora, foram realizados ensaios eletroquímicos em cada um dos quatro eletrodos, sendo RPL para os eletrodos de aço carbono e latão; e EIE para os eletrodos de aço inoxidável. Em seguida, foi adicionado hipoclorito de sódio em quantidade suficiente (50 µL) para fornecer cloro residual livre inicial de cerca de 1,0 ppm (0,5 ppm acima do limite máximo estabelecido), com o objetivo de, 15 minutos após a injeção, o cloro residual livre estar próximo da faixa estabelecida (entre 0,3 e 0,5 ppm). Em seguida, foram realizados novos ensaios de RPL nos eletrodos de aço carbono e latão e EIE nos eletrodos aço inoxidável. Este procedimento teve o objetivo de comparar o comportamento dos mesmos eletrodos na solução com e sem hipoclorito de sódio. Os valores de cloro residual livre foram medidos após o término de 4 ensaios de resistência de polarização, após cada ensaio de impedância eletroquímica, após o levantamento de cada curva catódica e após o levantamento de cada curva anódica. Caso o valor de cloro residual livre estivesse abaixo de 0,3 ppm, era feita nova injeção de hipoclorito de sódio e medição de cloro residual livre, de forma a manter o valor entre 0,3 e 0,5 ppm antes do início de cada ensaio. Na solução ACD foram injetadas as mesmas quantidades de hipoclorito definidas na solução ACI e o mesmo procedimento foi adotado, com o objetivo de verificar o consumo de cloro residual livre devido à presença de diesel, além de comparar os resultados dos ensaios com e sem adição de hipoclorito de sódio.

Também foi realizado ensaio para verificar a variação do potencial de circuito aberto ao longo do tempo, com registro deste parâmetro a cada 30 segundos, durante 1 hora, para os três materiais e nas três soluções de teste. Para verificar a influência da presença de hipoclorito de sódio no potencial de circuito aberto, foram adicionados 50 μL deste composto, após 45 minutos de imersão dos eletrodos, nas soluções ACI e ACD.

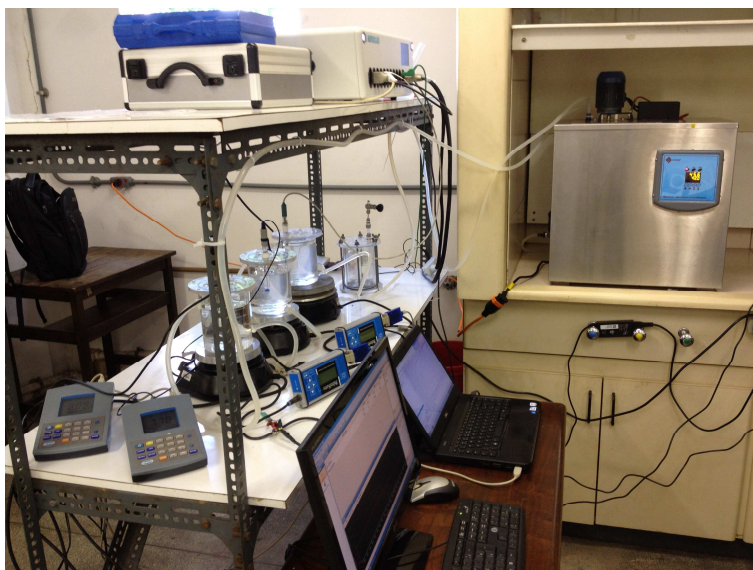


Figura 21 – Células de corrosão, potenciostatos, agitadores magnéticos, microcomputadores, pHmetros e banho termostático utilizados nos ensaios de bancada.

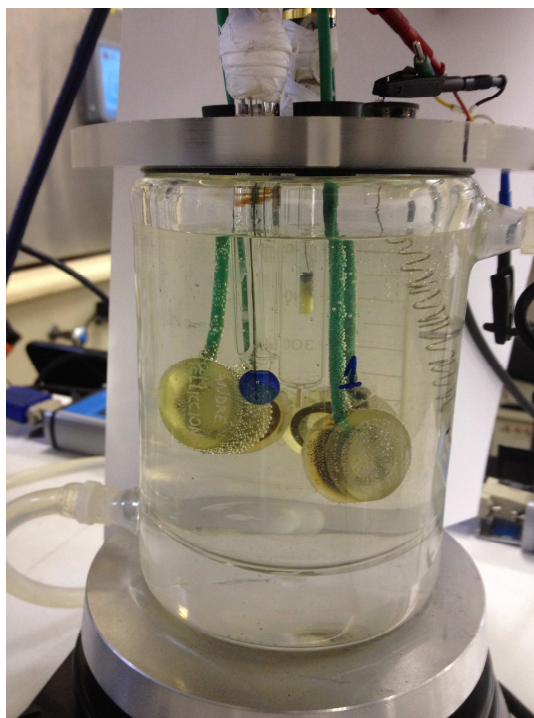


Figura 22 – Célula de corrosão utilizada nos ensaios de bancada, contendo eletrodos de trabalho, contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de calomelano saturado e sensor de pH.

3.3.1.1. Ensaios realizados para o aço carbono e latão alumínio

Para o aço carbono e latão foram realizados ensaios de resistência de polarização linear (RPL) em quatro eletrodos, por meio de polarização do eletrodo de trabalho, com variação do potencial eletroquímico de -10 mV até +10 mV em relação ao potencial de corrosão e velocidade de varredura de 20 mV/min. O valor da resistência de polarização (R_p) foi obtido por meio do coeficiente angular da linha de tendência com regressão linear para cada curva.

Após o término dos ensaios de RPL, foi realizado ensaio de polarização anódica (em duplicata), com variação do potencial eletroquímico de +500 mV a partir do potencial de corrosão. Também foi realizada polarização catódica, em outros dois eletrodos, com variação do potencial eletroquímico de -500 mV a partir do potencial de corrosão. A velocidade de varredura empregada foi de 20 mV/min.

3.3.1.2. Ensaios realizados para o aço inoxidável austenítico

Para os eletrodos de aço inoxidável austenítico, foi realizado ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em triplicata, no potencial de corrosão, com frequências entre 10 KHz e 10 mHz, amplitude de perturbação de 10 mV e taxa de aquisição de 8 pontos por década.

Os valores da resistência do eletrólito (R_e) e resistência de polarização (R_p) foram estimados por meio da ferramenta do software Nova 1.1 para extrapolação do arco capacitivo da representação de Nyquist.

Após os ensaios de EIE, foi realizado ensaio de polarização anódica (em triplicata), com variação do potencial eletroquímico de +1200 mV a partir do potencial de corrosão e velocidade de varredura de 20 mV/min. Foi considerado como potencial de pite, o valor de potencial eletroquímico correspondente à densidade de corrente de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Caso houvesse aumento significativo de densidade de corrente, a polarização anódica era interrompida.

Para realização dos ensaios de polarização, foi utilizado potenciostato PalmSens e para os ensaios de impedância eletroquímica foi utilizado o potenciostato AutoLab PGSTAT 302N.

3.3.1.3. Medição de cloro residual livre e monitoração do pH

Durante a realização dos ensaios eletroquímicos, foi efetuada injeção de hipoclorito de sódio em quantidade suficiente para manter o valor de cloro residual livre entre 0,3 e 0,5 ppm, conforme procedimento descrito no item 3.3.1. As medições de cloro residual livre foram realizadas com um fotômetro portátil. O objetivo foi avaliar a influência do hipoclorito de sódio nos parâmetros eletroquímicos medidos para cada material. Os valores de pH também foram registrados durante os testes.

Para verificar a influência da composição química dos materiais ensaiados no consumo de cloro residual livre, foi realizada imersão de seis eletrodos do mesmo material em 500 mL de solução ACI e mantido por 1 hora. Em seguida, foram injetados 50 μL de hipoclorito de sódio e realizada medição de cloro residual livre a cada 5 minutos. Também foi executado este mesmo procedimento para a solução ACI sem eletrodos imersos para verificar o decaimento da solução sem a interferência dos metais imersos.

3.4. Ensaios realizados em loop de corrosão

Foram fabricados dois loops de corrosão similares, sendo cada um composto por tubos de CPVC (cloreto de polivinila clorado), tanque de PP (polipropileno), bomba centrífuga, resistência elétrica, termostato, controlador de temperatura e medidor de vazão, conforme Figura 23. O sentido de escoamento de um dos loops está indicado na Figura 24, sendo a saída de água pela parte inferior do tanque e o retorno pela parte superior. Para cada rodada de teste, foram utilizados 25 litros de solução. A vazão medida foi 1,9 m³/h, resultando em velocidade de escoamento da água de 1 m/s. Este valor está dentro da faixa de velocidade recomendada para tubulações de aço carbono e de latão em sistemas de água de resfriamento, conforme indicado na Tabela 6. Baseado no diâmetro da tubulação do loop (0,0254 m), na velocidade de escoamento (1,0 m/s) e viscosidade cinemática da água a 40 °C (0,658 x 10⁻⁶ m²/s), o número de Reynolds calculado foi cerca de 38000, resultando regime de escoamento turbulento. Todos os testes foram conduzidos em temperatura de 40 ± 1 °C, baseada na temperatura típica de retorno da água para a torre de resfriamento. O tanque do loop de corrosão possuía aberturas na tampa e, além disto, não foi realizada desaeração, com o objetivo de ser representativo a um sistema de resfriamento aberto com recirculação. Para evitar possível corrosão galvânica, cada rodada de ensaio em um mesmo loop foi realizada sempre com o mesmo material. Os ensaios foram efetuados para cada material, com rodadas utilizando as soluções ACS, ACI, ACD, ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e ACD com dosagem de hipoclorito de sódio, conforme indicado na Tabela 18. Em cada rodada de teste foram realizados ensaios eletroquímicos em intervalos de tempo definidos (2, 14, 28, 42, 56 e 68 horas) e ensaio de perda de massa com tempo total de imersão de 72 horas. A medição de pH foi realizada a cada 12 horas.

Tabela 18 - Matriz de ensaios realizados nos loops de corrosão.

Material	Ensaio	Solução	Dosagem de hipoclorito de sódio	Rodada de teste
Aço carbono (A179)	RPL, Anódica, Catódica, Perda de massa	ACS	Não	1
		ACI	Não	2
			Sim	3
		ACD	Não	4
			Sim	5
Latão (B111 UNS C68700)	RPL, Anódica, Catódica, Perda de massa	ACS	Não	6
		ACI	Não	7
			Sim	8
		ACD	Não	9
Sim	10			
Aço inoxidável (A213 Tp 304L)	EIE, Anódica, Perda de massa	ACS	Não	11
		ACI	Não	12
			Sim	13
		ACD	Não	14
Sim	15			

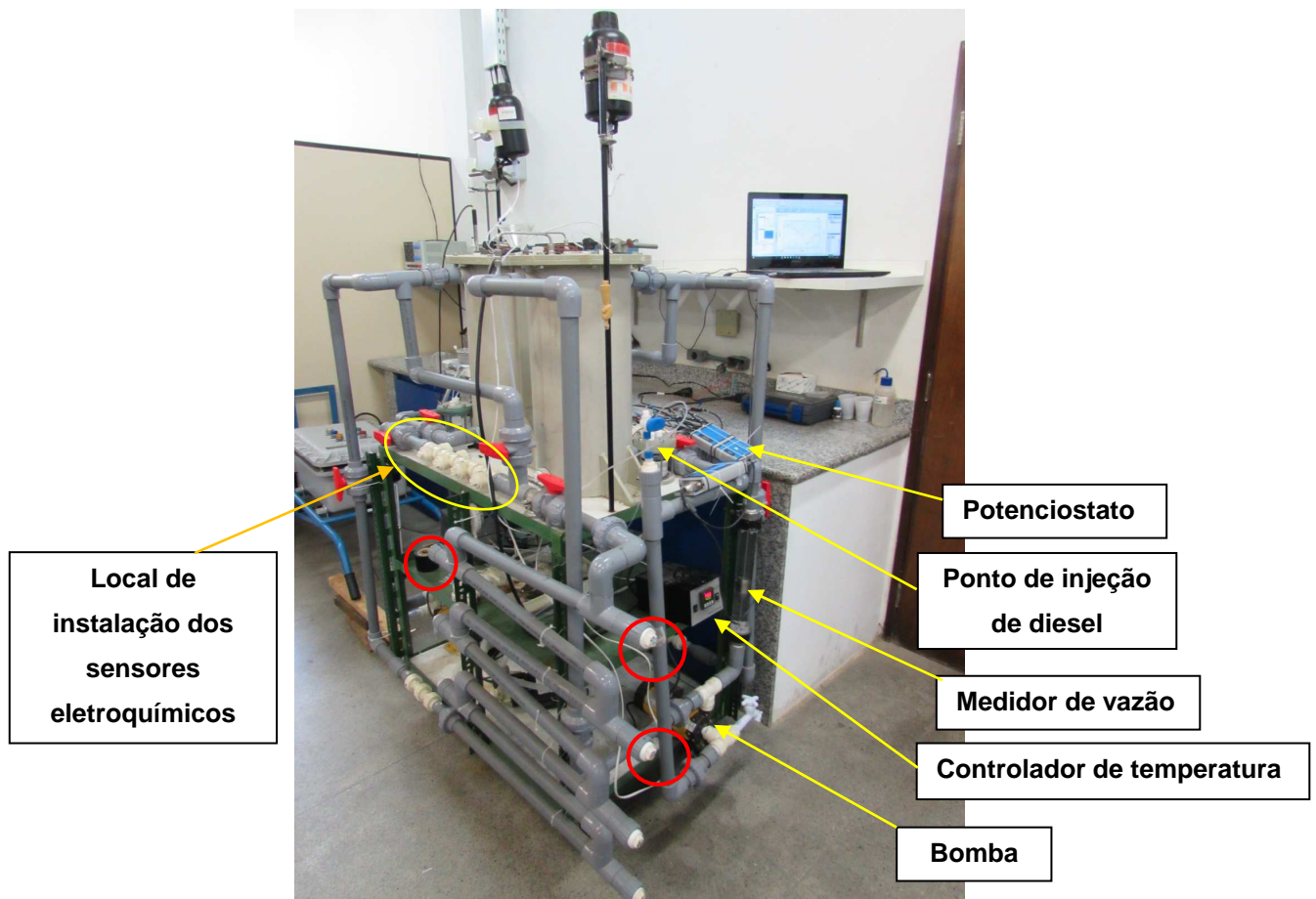


Figura 23 – Loops de corrosão. As regiões demarcadas pelos círculos vermelhos são correspondentes aos locais de instalação dos cupons de perda de massa.

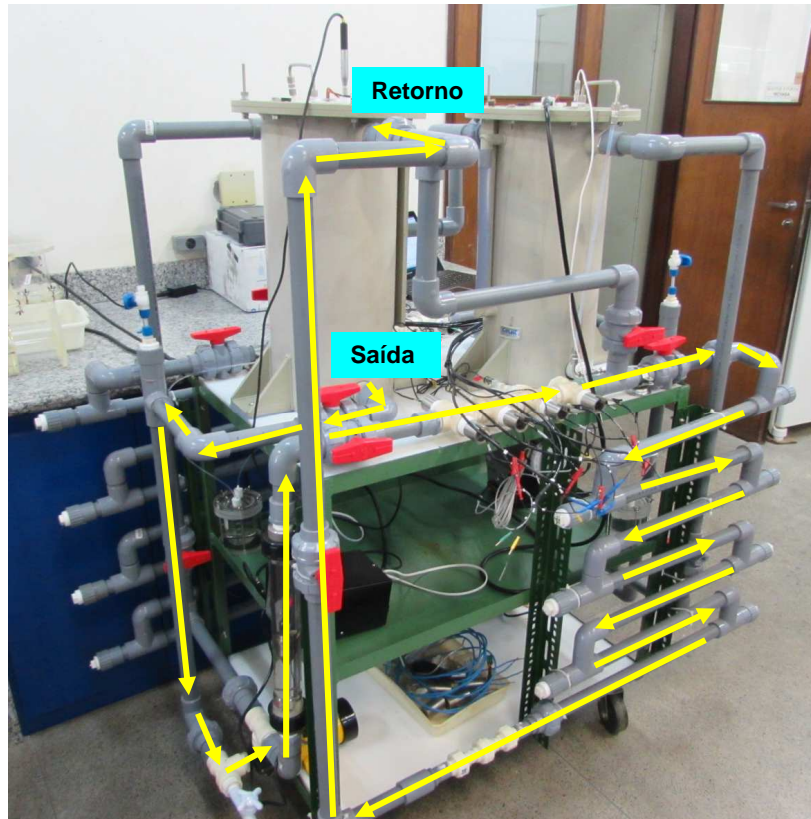


Figura 24 – Loops de corrosão. O sentido de escoamento de um dos loops está indicado pelas setas amarelas.

3.4.1. Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos conduzidos no loop de corrosão, foram fabricados sensores, compostos de eletrodo de trabalho e contra-eletrodo. Os eletrodos de trabalho utilizados no loop de corrosão foram construídos a partir da seção transversal dos mesmos tubos de aço carbono, latão e aço inoxidável, empregados nos ensaios em bancada. Cada eletrodo de trabalho foi soldado a um fio de cobre e embutido em um tubo de aço inoxidável AISI 316 (contra-eletrodo), conforme Figura 19, para instalação no loop de corrosão (Figura 25). Um eletrodo de referência de calomelano saturado foi instalado no loop de corrosão, próximo aos sensores, de forma a minimizar a queda ôhmica, conforme Figura 25.

Antes de cada ensaio, os sensores foram preparados até a lixa #600, lavados com água deionizada, em seguida limpos com etanol e secados com ar quente. Para evitar possibilidade de fresta, foi aplicado esmalte acrílico nas interfaces entre os eletrodos de trabalho e a resina de embutimento. Em seguida, foi calculada a área útil de cada eletrodo, sendo encontrados $0,83 \text{ cm}^2$ para o aço carbono, $0,62 \text{ cm}^2$ para o latão alumínio e $0,69 \text{ cm}^2$ para o aço inoxidável. Estes valores foram utilizados para o

cálculo da densidade de corrente e impedância a partir dos resultados dos ensaios eletroquímicos.

As rodadas de testes utilizando eletrodos de aço carbono ou latão foram baseadas em ensaios de RPL, com os mesmos parâmetros utilizados nos ensaios de bancada, conforme descrito no item 3.3.1.1, e medidas de EIE, seguindo os mesmos parâmetros descritos em item 3.3.1.2. Os testes realizados em eletrodos de aço inoxidável austenítico foram baseados em medidas de EIE. Como estas são técnicas não destrutivas, foi possível realizar aquisição de dados em diferentes intervalos de tempo. Após ser atingida a temperatura de 40 °C, ensaios de RPL e de EIE foram realizados em 2, 14, 28, 42, 56 e 68 horas. Ao término destes ensaios, foram efetuados ensaios polarização catódica e anódica para aço carbono e latão, seguindo os mesmos parâmetros descritos em 3.3.1.1; e ensaios de polarização anódica para o aço inoxidável, seguindo os mesmos parâmetros descritos em 3.3.1.2.

Para cada material, foi realizada uma rodada de teste com solução ACS, ACI, ACD, ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e ACD com dosagem de hipoclorito de sódio. Para as rodadas de ensaios utilizando solução ACD com e sem dosagem de hipoclorito de sódio, foram injetados 20 ppm de diesel após 21 horas de teste. Sendo assim, nestas rodadas de teste, as medidas eletroquímicas após a injeção de diesel foram realizadas em 28 horas (7 horas após a injeção de diesel).

Com o objetivo de verificar a influência da injeção de diesel e da dosagem de hipoclorito de sódio nos parâmetros eletroquímicos em curtos intervalos de tempo, foi realizada uma rodada de teste para o aço carbono, latão e aço inoxidável com medições de RPL e EIE em 1, 2, 4, 6, 8 e 16 horas na solução ACI. Após esta etapa, iniciou-se dosagem de hipoclorito de sódio e novos ensaios de RPL e EIE foram realizados em 1, 2, 4, 6, 10, 14, 18 e 22 horas. A dosagem de hipoclorito de sódio foi mantida e, em seguida, foram injetados 20 ppm de diesel na solução e novas medições foram realizadas em 1, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 18 e 22 horas.

Foi efetuada dosagem contínua de hipoclorito de sódio (com diluição de 15:1) diretamente no tanque do loop de corrosão, conforme dispositivo mostrado na Figura 26. Durante todo o ensaio, foram realizadas medições periódicas de cloro residual livre e, caso necessário, era efetuado controle da vazão por meio de uma válvula manual, de forma a manter o cloro residual livre dentro do limite de controle estabelecido (entre 0,3 e 0,5 ppm).

A injeção de diesel foi realizada diretamente com micropipeta, a partir de um tubo de pequeno diâmetro fabricado em material polimérico e contendo uma válvula de retenção, conforme Figura 27. Este conjunto foi acoplado ao tubo de PVC do loop, localizado próximo à saída do tanque e à montante da bomba. Desta forma, era

realizada abertura da válvula e, em seguida, injeção de diesel. Com isto, o escoamento na tubulação principal provocava um arraste do diesel para o sistema. Portanto, a solução contendo diesel escoava pelo trecho de tubo contendo os sensores de corrosão, em seguida escoava pelo trecho de tubo contendo os cupons de corrosão e retornava para o tanque (conforme indicado na Figura 24), garantindo o contato da solução contaminada com diesel com os sensores e com os cupons de perda de massa.

Para os ensaios eletroquímicos, foi utilizado um potenciostato multicanal, modelo PalmSens® 3, conectado a um computador com o programa de aquisição de dados PSTrace 4.7.

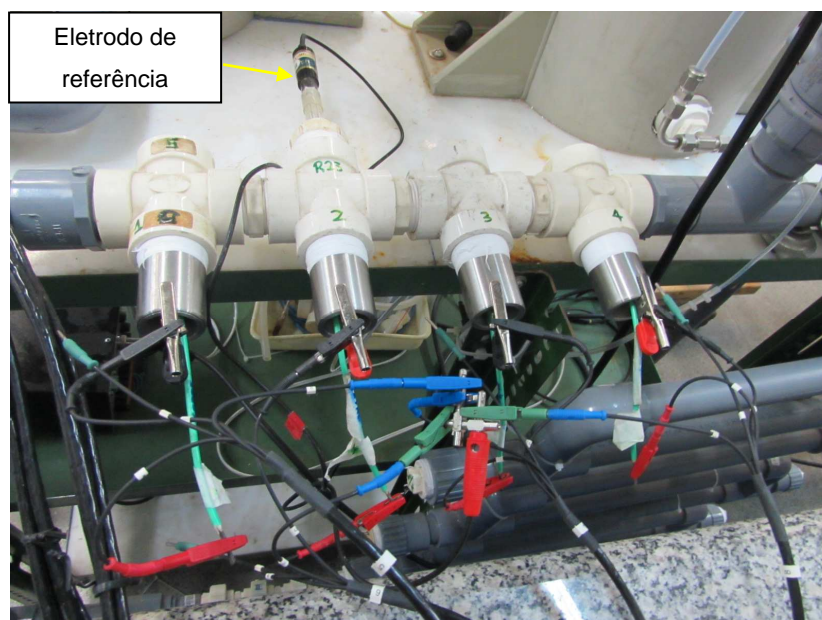


Figura 25 – Sensores eletroquímicos (contendo eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) e eletrodo de referência instalados no loop de corrosão.

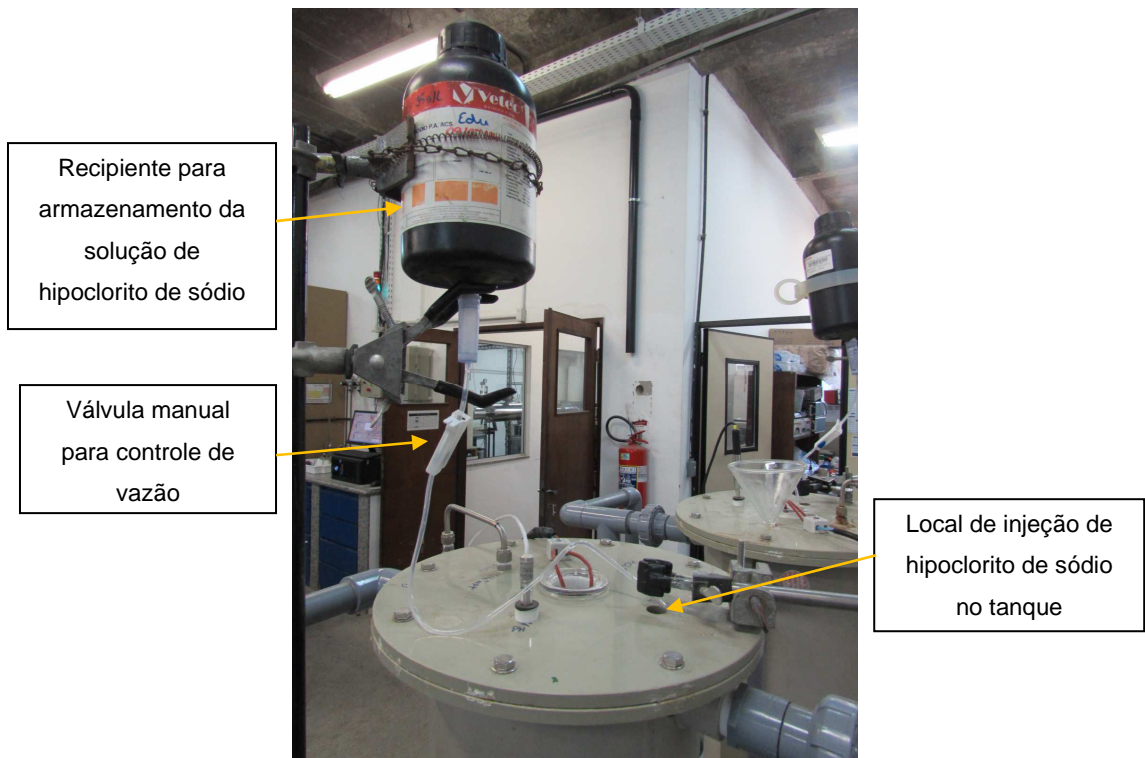


Figura 26 – Dispositivo para dosagem de hipoclorito de sódio



Figura 27 – Dispositivo para injeção de diesel

3.4.2. Ensaio de perda de massa

Para os ensaios de perda de massa, foram utilizados cupons de corrosão, usinados a partir dos tubos de aço carbono, latão alumínio e aço inoxidável austenítico. Foram preparados cupons de corrosão retangulares, com maior dimensão paralela ao eixo longitudinal dos tubos, conforme Figura 20. Para cada rodada de teste, foram utilizados 3 cupons de corrosão no loop de corrosão e 1 cupom de testemunho. O procedimento de preparação, limpeza e avaliação dos cupons de corrosão foi conduzido, conforme requisitos descritos no ASTM G1-03 [76]. Antes de serem instalados, os cupons de corrosão de aço carbono e latão foram submetidos a jateamento abrasivo. Como foi realizada análise superficial dos cupons de corrosão de aço inoxidável austenítico (para detecção e medição de pites de corrosão), não foi utilizado jateamento abrasivo na preparação, em função de gerar um acabamento superficial não satisfatório. Em função disto, os cupons de corrosão de aço inoxidável austenítico foram preparados até a lixa #600.

Após a preparação inicial, foi realizada limpeza dos cupons de corrosão por ultrassom durante 30 minutos em solução de etanol, seguida por secagem com ar quente. Após esta etapa, foram medidas as dimensões dos cupons de corrosão, com precisão de 0,01 mm, para cálculo das áreas expostas; e pesados com precisão de 0,0001 g.

Os três cupons foram fixados em hastes, por meio de abraçadeiras e as hastes foram fixadas ao loop de corrosão, de forma que, após a montagem, os cupons ficassem com a maior área paralela ao sentido de escoamento, conforme indicado na Figura 28. Após o tempo de imersão de 72 horas, os cupons de corrosão foram removidos, limpos e decapados.

Quando o ensaio era realizado em solução contaminada com diesel, uma etapa adicional de limpeza com xileno era efetuada antes da decapagem. Os cupons de aço carbono foram decapados com solução de HCl, Sb_2O_3 e $SnCl_2$, conforme designação C.3.1 do ASTM G1[76], durante 3,5 minutos a temperatura ambiente; os cupons de latão foram decapados com a solução de HCl, conforme designação C.2.1 do ASTM G1[76], durante 2 minutos a temperatura ambiente; e os cupons de aço inoxidável austenítico foram decapados com solução de HNO_3 , conforme designação C.7.1 do ASTM G1[76], durante 5 minutos a 60 °C.

Após a decapagem, os cupons de corrosão foram lavados em água e etanol, secados com ar quente e, em seguida, pesados. As taxas de corrosão foram calculadas, considerando a área inicial, a perda de massa, o tempo de exposição e a massa específica de cada material. Foi realizado o registro fotográfico dos cupons antes e após a decapagem. Para os cupons de corrosão de aço inoxidável austenítico,

além da perda de massa, foi realizada avaliação de pites por meio de microscópio ótico. Foram medidas as maiores profundidades dos pites mais representativos dos cupons. Para isto, foi efetuada medição da distância entre a superfície do cupom e o fundo do pite de corrosão analisado, por meio da diferença de foco entre estas regiões, utilizando a escala do parafuso micrométrico para movimentação da mesa do microscópio.

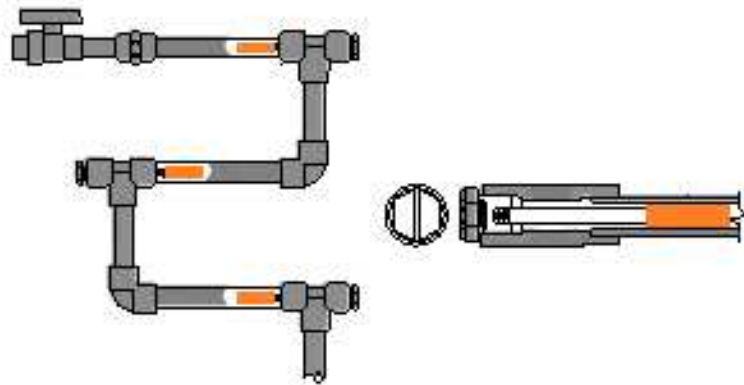


Figura 28 – Esquema de instalação dos cupons de perda de massa no loop de corrosão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Identificação de composição química

Os valores das médias de três leituras dos principais elementos químicos detectados por espectrometria de emissão ótica são mostrados na Tabela 19 para o aço carbono, latão alumínio e aço inoxidável austenítico. As composições químicas dos materiais analisados são compatíveis com as respectivas especificações ASTM, conforme indicado na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados do ensaio de identificação de composição química (%)

Elemento	Material do tubo	ASTM A179	Elemento	Material do tubo	ASTM B111 C68700	Elemento	Material do tubo	ASTM A213 Tp. 304L
Ferro	99,0	Balanço	Cobre	78,4	76,0 – 79,0	Ferro	67,9	Balanço
Carbono	0,09	0,06 – 0,18	Zinco	19,1	Balanço	Carbono	0,028	0,035 máx.
Manganês	0,46	0,27 – 0,63	Alumínio	2,1	1,8 – 2,5	Cromo	19,2	18,0-20,0
Enxofre	0,005	0,035 máx.	Chumbo	0,01	0,07 máx.	Níquel	10,2	8,0-12,0
Fósforo	0,007	0,035 máx.	Arsênio	0,02	0,02 – 0,06	Manganês	0,69	2,00
Silício	0,21	--	Ferro	0,05	0,06 máx.	Molibdênio	0,37	--

4.2. Metalografia

Foi verificada microestrutura de grãos de ferrita e perlita no aço carbono, conforme Figura 29. No latão, foi observada microestrutura de latão alfa, com alumínio em solução sólida, conforme Figura 30. No aço inoxidável austenítico foi verificada microestrutura contendo grãos equiaxiais de austenita, conforme Figura 31. Não foi verificada degradação microestrutural para nenhum destes materiais.

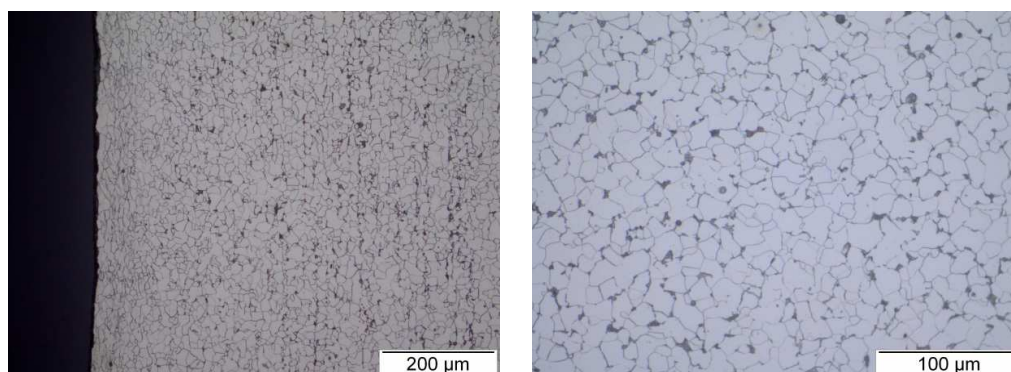


Figura 29 – Microestrutura da seção longitudinal (esquerda) e da seção transversal (direita) do tubo com especificação A179. Ferrita e perlita. Ataque com Nital 2%.

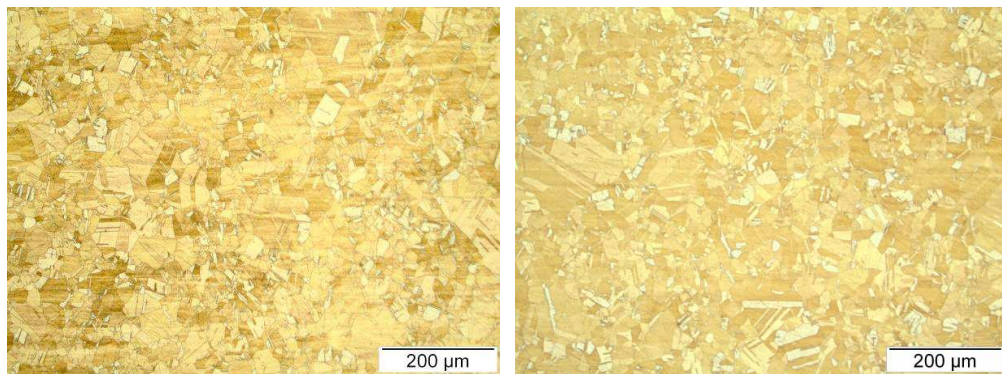


Figura 30 - Microestrutura da seção da seção longitudinal (esquerda) e da seção transversal (direita) do tubo com especificação B111 C68700. Microestrutura de latão alfa, com alumínio em solução sólida. Ataque com solução 26 do ASTM E407 [75], composta de cloreto férrico, ácido clorídrico, glicerol e água.

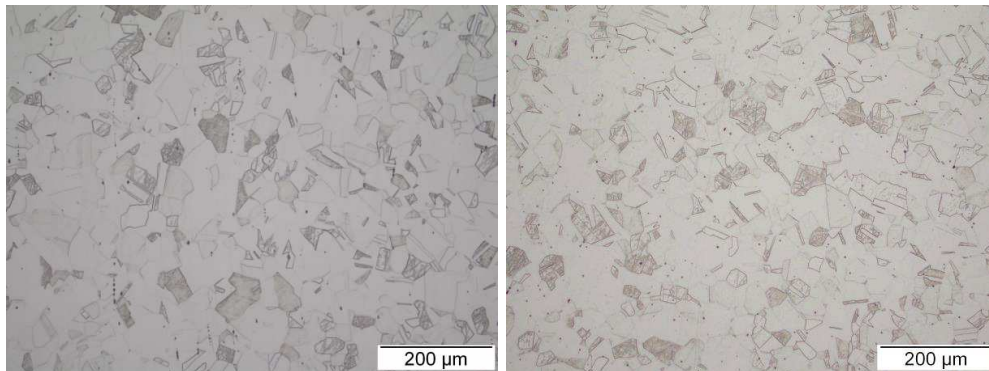


Figura 31 - Microestrutura da seção da seção longitudinal (esquerda) e da seção transversal (direita) do tubo com especificação A213 Tp 304L que foi utilizado nos ensaios de corrosão. Grãos equiaxiais de austenita. Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.

4.3. Ensaio realizados em bancada

4.3.1. Aço carbono

Os resultados dos ensaios de RPL na ACS, ACI e ACD são mostrados nas Figuras 32 a 34, respectivamente. Os valores dos potenciais de circuito aberto medidos ao longo do tempo na ACS, ACI e ACD são mostrados na Figura 35. Os valores do potencial de corrosão e Rp para cada rodada de teste são indicados na Tabela 20, sendo também calculados a média e o desvio padrão para cada condição.

Em todos os ensaios realizados, foram verificadas magnitudes de potenciais de corrosão distintas para cada solução, sendo os menores potenciais na ACS, seguidos pelos potenciais na ACI e os maiores na ACD. A adição de hipoclorito de sódio não

promoveu alteração significativa no potencial de corrosão e na R_p nas soluções ACI e ACD, conforme indicado na Figura 35. Para verificar se o filme de inibidores de corrosão na superfície metálica impediu os componentes gerados pelo hipoclorito de sódio de elevar o potencial de corrosão do aço carbono, foi realizado um novo teste. Foi medido o potencial eletroquímico deste material na solução sem inibidores de corrosão (ACS), em ensaio com agitação, a 40 °C. Após 30 minutos, foi efetuada injeção de 50 μL de hipoclorito de sódio e também não foi verificada variação do potencial eletroquímico, indicando que não houve influência dos inibidores de corrosão neste resultado.

Os valores de R_p obtidos na ACS corresponderam a cerca de 30% dos obtidos na ACI, sendo, portanto, significativamente menores. Baseado nestes resultados foi evidenciado o efeito benéfico dos inibidores de corrosão do aço carbono (hexametáfosfato e cloreto de zinco) na redução da taxa de corrosão deste material.

Os valores de R_p obtidos na ACD apresentaram variação significativa entre eletrodos, como se pode verificar pelo elevado valor do desvio padrão calculado, conforme Tabela 20, e também pelos resultados do ensaio de RPL, indicados na Figura 34. Entretanto, os menores valores de R_p medidos nesta solução de ensaio foram similares aos da solução sem diesel (ACI). Estes resultados sugerem que houve deposição de filme de diesel na superfície dos eletrodos de forma distinta, possivelmente em função da condição de agitação, posição dos eletrodos e outros parâmetros do experimento. Quando houve pouca ou nenhuma deposição de diesel, os valores de R_p foram menores e similares aos verificados na ACI e quando houve maior deposição, os valores de R_p foram maiores.

A adição de hipoclorito de sódio causou um aumento muito pequeno nos valores de R_p para ACI e ACD. Estes resultados evidenciam que os compostos gerados pelo hipoclorito de sódio não interferiram negativamente nos filmes de inibidores de corrosão do aço carbono, diferentemente do que foi observado nos ensaios realizados nos eletrodos de latão, descritos no item 4.3.2.

As curvas anódicas e catódicas dos ensaios nas três soluções de teste são mostradas na Figura 36. Fixando-se um valor de potencial catódico (por exemplo, $-750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) e um valor de potencial anódico (por exemplo, $-450 \text{ mV}_{\text{ECS}}$), é possível observar que as densidades de corrente catódica e anódica são menores na ACD, em função da deposição de diesel na superfície metálica, o que dificultou a polarização do eletrodo. Na ACS, a máxima corrente catódica (corrente limite) foi aproximadamente o dobro da observada na ACI e cerca de uma ordem de grandeza acima da observada na ACD. Estes resultados evidenciam a eficiência dos inibidores de corrosão na supressão das reações catódicas e anódicas para as soluções ACI e ACD.

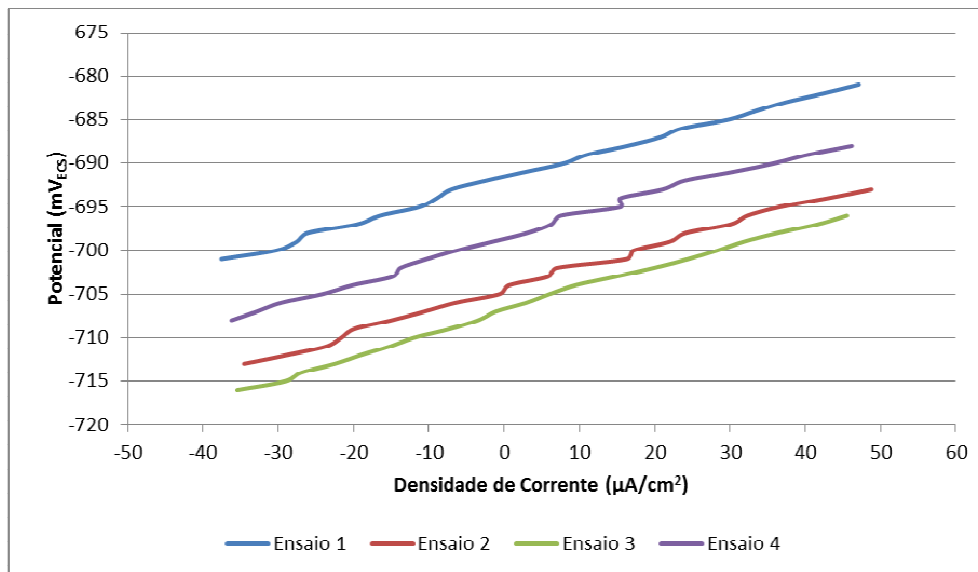


Figura 32 - Ensaio de resistência de polarização linear para o aço carbono na ACS.

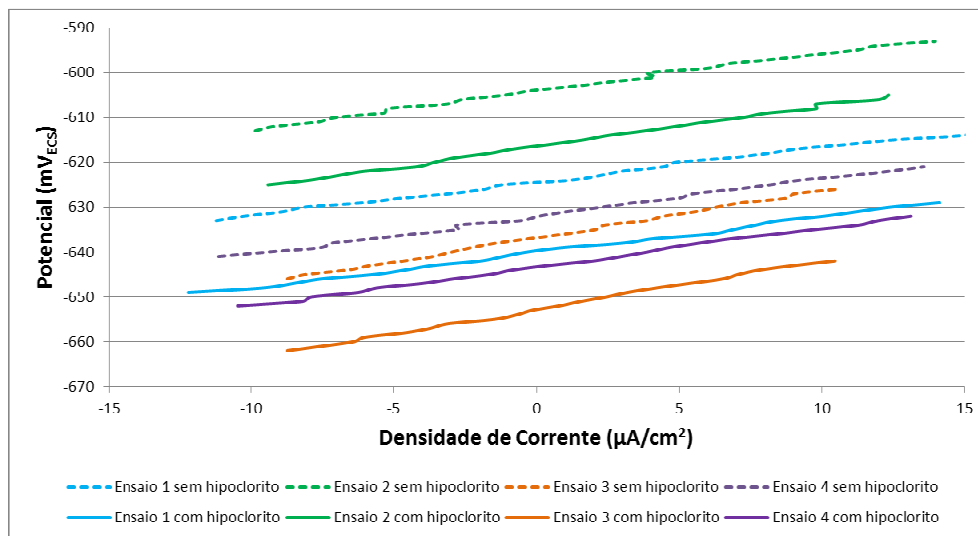


Figura 33 - Ensaio de resistência de polarização linear para o aço carbono na ACI.

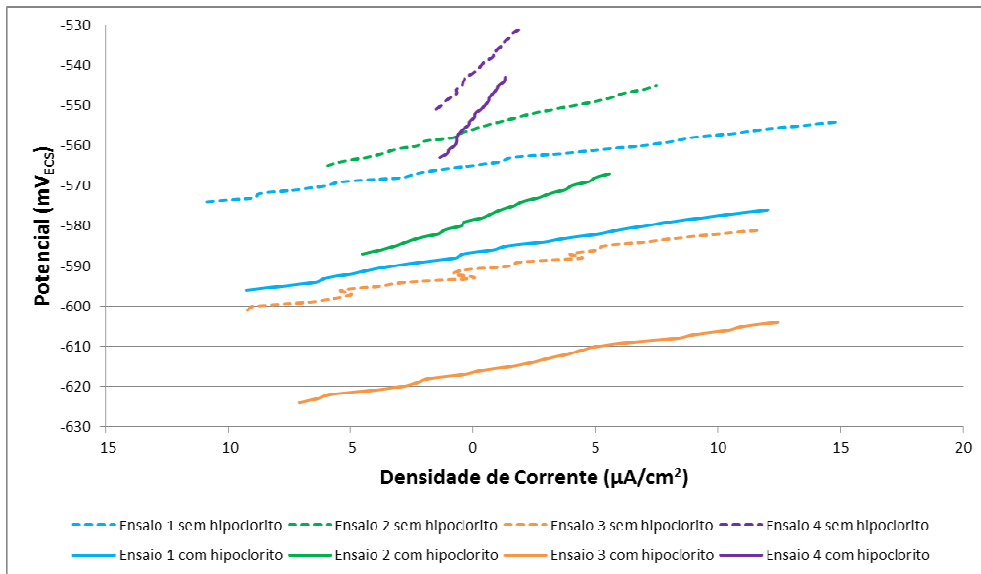


Figura 34 – Ensaios de resistência de polarização linear para o aço carbono na ACD.

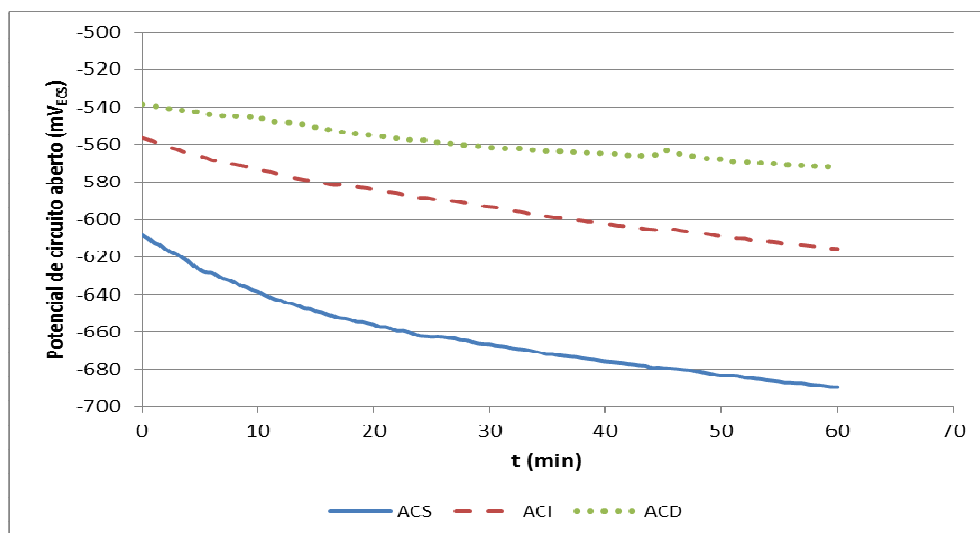


Figura 35 – Potencial de circuito aberto ao longo do tempo, para o aço carbono, nas três soluções de teste. Na ACI e na ACD foi efetuada injeção de hipoclorito de sódio após 45 minutos de imersão.

Tabela 20 - Resultados dos ensaios de resistência de polarização para o aço carbono

Solução		Ensaio	E_{corr} (mV _{ECS})	Desvio padrão (mV _{ECS})	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	Desvio padrão ($\Omega \cdot cm^2$)	
ACS		Ensaio 1	-692	6,5	0,24	0,005	
		Ensaio 2	-704		0,25		
		Ensaio 3	-707		0,25		
		Ensaio 4	-699		0,25		
				Média / Desvio Padrão	-700		0,25
ACI	Sem hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-624	14,3	0,75	0,127	
		Ensaio 2	-604		0,84		
		Ensaio 3	-637		1,05		
		Ensaio 4	-631		0,84		
				Média / Desvio padrão	-624		0,87
	Com hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-640	15,7	0,79	0,122	
		Ensaio 2	-616		0,92		
		Ensaio 3	-653		1,08		
		Ensaio 4	-643		0,87		
				Média / Desvio padrão	-638		0,91
ACD	Sem hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-565	21,1	0,78	2,47	
		Ensaio 2	-556		1,50		
		Ensaio 3	-592		0,99		
		Ensaio 4	-542		6,00		
				Média / Desvio padrão	-564		2,32
	Com hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-587	25,2	0,98	3,2	
		Ensaio 2	-578		2,04		
		Ensaio 3	-615		1,04		
		Ensaio 4	-554		7,63		
				Média / Desvio padrão	-583		2,92

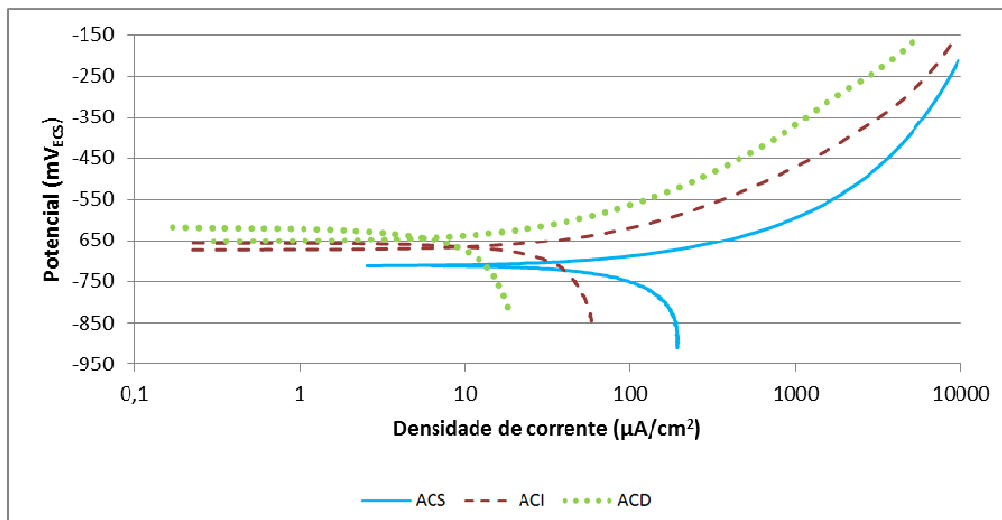


Figura 36 - Curvas correspondentes aos ensaios de polarização catódica e anódica para o aço carbono nas três soluções de teste.

4.3.2. Latão

Os resultados dos ensaios de RPL nas três soluções de teste são mostrados nas Figuras 37 a 39. Os valores dos potenciais de circuito aberto ao longo do tempo para ACS, ACI e ACD são mostrados na Figura 40. Na Tabela 21 são indicados os valores do potencial de corrosão e R_p para cada rodada de teste, sendo também calculados a média e o desvio padrão para cada condição.

O potencial de corrosão foi menor na ACS do que na ACI e ACD, conforme Figura 40 e Tabela 21. Os potenciais de corrosão na ACI e ACD apresentaram valores próximos. O maior potencial de corrosão obtido na ACI, quando comparado com a ACS, deve ter ocorrido em função de um dos possíveis efeitos do toliltriazol, que é inibição anódica. Triazóis aromáticos (ex.: toliltriazol) se ligam diretamente ao óxido de cobre na superfície metálica, formando um filme. O plano da molécula de triazol se orienta paralelamente à superfície metálica e com isto cada molécula cobre uma área relativamente extensa. O mecanismo exato de inibição não é conhecido, podendo ser de inibição anódica, inibição catódica ou combinação das duas. Ainda pode haver a formação de uma camada isolante entre a superfície metálica e a água. Como mecanismo de inibição anódica, pode ser que ocorra estabilização eletrônica, evitando que a camada protetora de óxido de cobre se oxide para um óxido não protetor. Entretanto, o filme de triazol exibe algum comportamento catódico [24],[25]. Ensaios eletroquímicos realizados em solução de 3,5% de NaCl mostraram que houve aumento do potencial de corrosão em cerca de 100 mV para amostras ensaiadas na mesma solução, contendo toliltriazol [77]. Além disto, os inibidores de corrosão empregados para o aço carbono, presentes na solução ACI, podem favorecer o aumento do potencial de corrosão do latão.

Na Figura 40 é possível observar que, após a injeção de hipoclorito de sódio, o potencial de circuito aberto aumentou em cerca de 40 mV para as soluções de teste em que houve injeção (ACI e ACD). Este aumento de potencial também foi observado nos ensaios de resistência de polarização linear. Com o objetivo de verificar a influência de possível desestabilização do filme de inibidores de corrosão na superfície metálica para o aumento do potencial de corrosão do latão, foi realizada medição de potencial de circuito aberto de um eletrodo de trabalho na solução sem inibidores de corrosão (ACS), a 40 °C, com agitação. Após 30 minutos, foi efetuada injeção de 50 μ L de hipoclorito de sódio, sendo também verificado aumento instantâneo do potencial eletroquímico. Estes resultados indicaram que, componentes gerados pelo hipoclorito de sódio, presentes na faixa de potencial eletroquímico do latão e pH da solução, levaram ao aumento do potencial eletroquímico deste material, independentemente da presença de inibidores de corrosão.

Os valores de R_p obtidos na ACS corresponderam a cerca de 10% dos obtidos na ACI sem injeção de hipoclorito de sódio e cerca de 20% na ACI com injeção de hipoclorito de sódio, sendo, portanto, muito inferiores. Isto evidencia o efeito benéfico do inibidor de corrosão do latão (toliltriazol) na redução da taxa de corrosão, mesmo com injeção de hipoclorito de sódio.

A injeção de hipoclorito de sódio levou a uma redução significativa na resistência de polarização (de cerca de 116 para 57 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) nos ensaios realizados na ACI. Este resultado sugere a interação dos compostos gerados pelo hipoclorito de sódio com a superfície metálica e/ou com o filme de inibidor de corrosão à base de triazol, favorecendo a redução da resistência de polarização. De acordo com HUYNH [71], o filme de inibidor de triazol sobre o cobre não é uma barreira estática. Ele pode ser penetrado pela água, moléculas de cloro, íon cloreto e íons metálicos. Desta forma, uma alta dosagem de cloro durante um curto período pode resultar em um correspondente aumento na corrosão da liga de cobre, mas não desestabiliza o filme de triazol. Entretanto, o cloro, disponível como íon hipoclorito, se aplicado em concentração suficiente por longo tempo de exposição, pode desestabilizar o filme de inibidor de triazol, resultando em perda definitiva de proteção da superfície do cobre. Análise de superfície mostrou que o filme protetor é destruído, em função de ataque de halogêneos [71]. Ao mesmo tempo, cloro reage com benzotriazol ou toliltriazol da solução e reduz drasticamente a capacidade para formar novo filme de inibidor [65].

Em relação ao efeito isolado do diesel, foi verificado que, sem injeção de hipoclorito de sódio, houve uma redução significativa de R_p na ACD quando comparada com a ACI, de cerca de 116 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para 68 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, exceto em um dos testes realizados, em que os valores foram similares (cerca de 105 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Estes resultados sugerem que o diesel possa interagir com o filme de inibidores formado na superfície metálica do latão, alterando a interface metal-eletrólito e, conseqüentemente, favorecendo a redução de R_p .

Após adição de hipoclorito de sódio, a resistência de polarização medida na ACD sofreu uma pequena redução, indicando que o diesel exerce maior influência na redução de R_p do que a presença de hipoclorito de sódio, para a ACD.

É importante ressaltar que todos estes parâmetros foram realizados em ensaios de curta duração. Os ensaios mais representativos foram conduzidos no loop de corrosão, onde foram efetuadas análises em períodos maiores e com escoamento, conforme descrito no item 3.4.

Os valores de R_p dos ensaios realizados na ACD apresentaram maiores variações entre eletrodos, como se pode verificar pelos elevados valores dos desvios

padrões calculados. Além disso, o maior valor de R_p medido ($108 \Omega \cdot \text{cm}^2$) sem injeção de hipoclorito de sódio foi similar aos valores da ACI também sem hipoclorito de sódio. Estes resultados sugerem que houve influência distinta do diesel em cada eletrodo, em função da condição de agitação, posição dos eletrodos e outros parâmetros do experimento. Quando houve pouca ou nenhuma interação de diesel na superfície metálica, os valores de R_p foram maiores (e similares aos verificados na ACI) e quando houve maior interação, os valores de R_p foram menores.

Na Figura 41 são mostradas as curvas anódicas e catódicas dos ensaios nas três soluções de teste. Fixando-se um valor de potencial catódico (por exemplo, $-250 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) e um valor de potencial anódico (por exemplo, $50 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) é possível observar que as maiores densidades de corrente catódica e anódica ocorreram na solução ACS. Este resultado evidencia a eficiência dos inibidores de corrosão, especialmente o toliltriazol (específico para cobre e suas ligas) na supressão das reações catódicas e anódicas para as soluções ACI e ACD. Conforme ALKHARAFI et al. [77], as correntes obtidas a partir de ensaios de polarização anódica e catódica realizados em solução contendo 3,5% de NaCl com toliltriazol foram inferiores às obtidas a partir de ensaios realizados na mesma solução sem toliltriazol, indicando o efeito benéfico da inibição da corrosão na superfície do cobre. Este resultado está compatível com o que foi observado nos ensaios de polarização, conforme Figura 41.

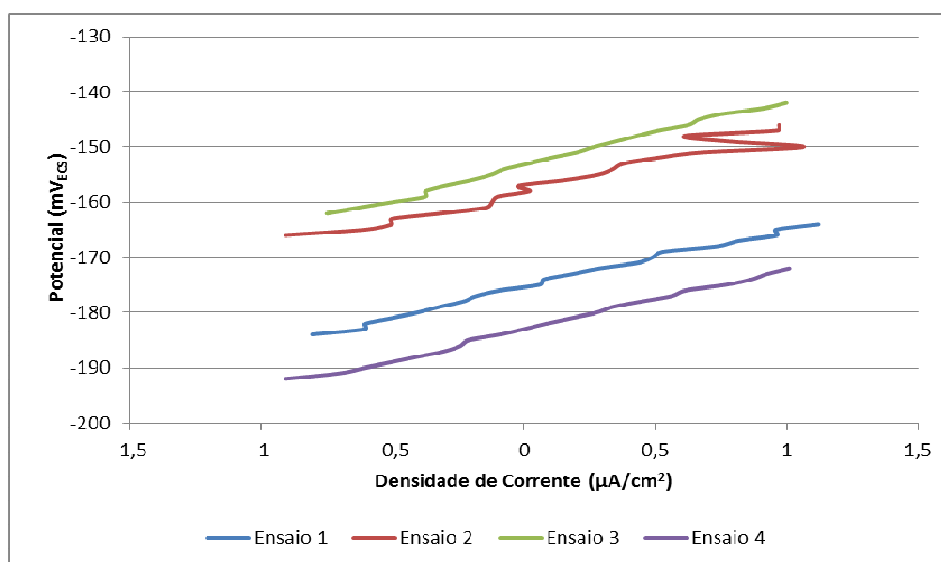


Figura 37 - Ensaios de resistência de polarização linear para o latão na ACS.

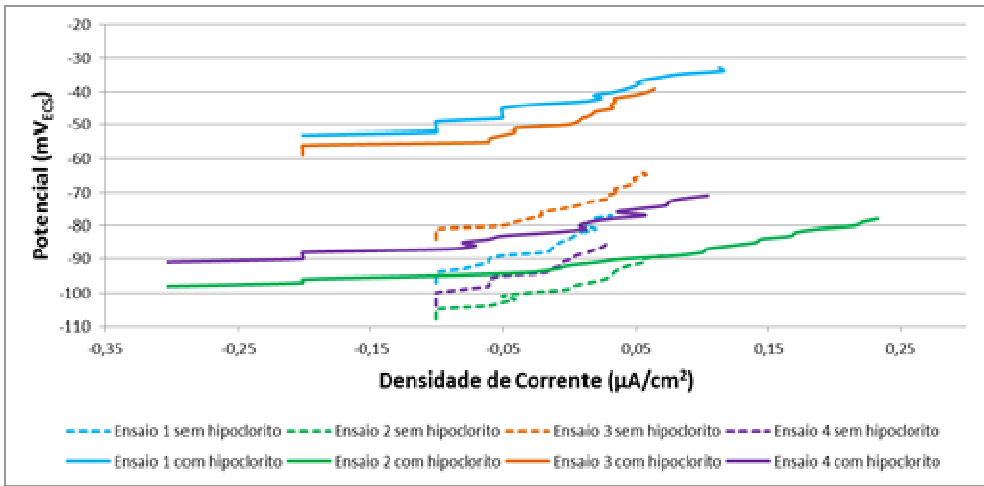


Figura 38 - Ensaio de resistência de polarização linear para o latão na ACI.

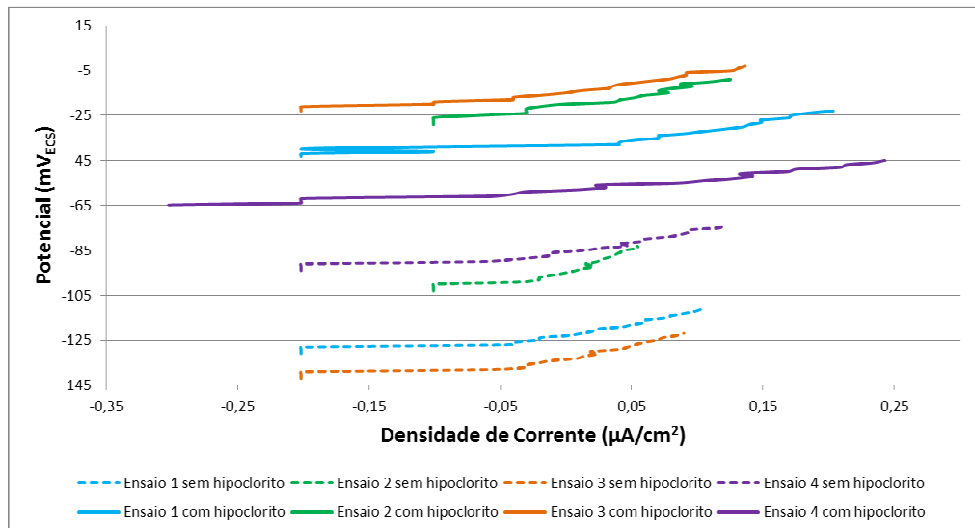


Figura 39 – Ensaio de resistência de polarização linear para o latão na ACD.

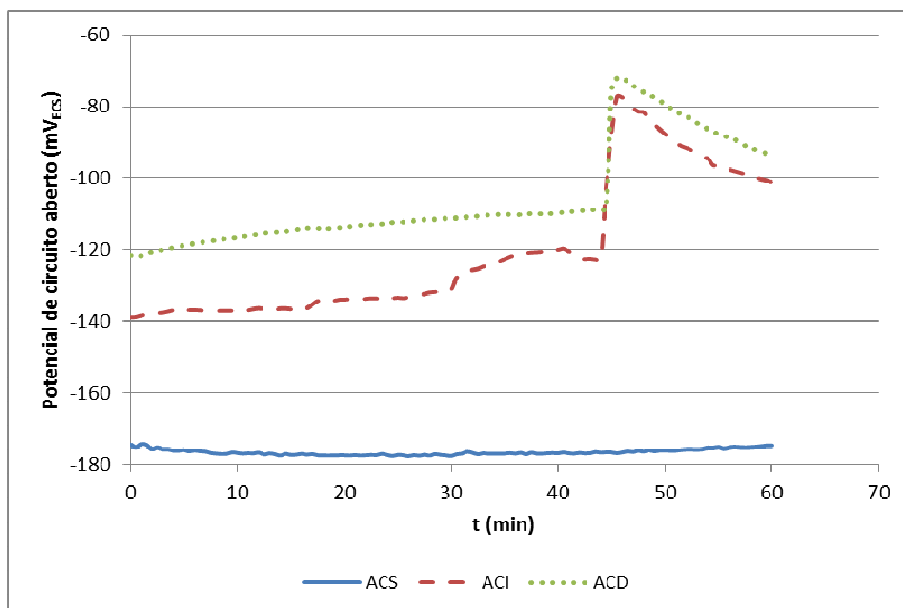


Figura 40 - Potencial de circuito aberto ao longo do tempo, para o latão, nas três soluções de teste. Na ACI e na ACD foi efetuada injeção de hipoclorito de sódio após 45 minutos de imersão.

Tabela 21 - Resultados dos ensaios de resistência de polarização para o latão

Solução		Ensaio	E_{corr} (mV _{ECS})	Desvio padrão (mV _{ECS})	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Desvio padrão ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
ACS		Ensaio 1	-175		10,8	
		Ensaio 2	-157		10,8	
		Ensaio 3	-153		12,1	
		Ensaio 4	-183		10,9	
		Média / Desvio Padrão	-167	14	11,1	0,7
ACI	Sem hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-88		129,4	
		Ensaio 2	-99		101,3	
		Ensaio 3	-75		107,5	
		Ensaio 4	-95		124,1	
		Média / Desvio padrão	-89	10,5	115,6	13,3
	Com hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-44		73,0	
		Ensaio 2	-89		39,2	
		Ensaio 4	-82		52,2	
Média / Desvio padrão	-66	22,5	56,6	14,3		
ACD	Sem hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-122		54,5	
		Ensaio 2	-94		108,7	
		Ensaio 3	-133		56,7	
		Ensaio 4	-85		52,9	
		Média / Desvio padrão	-108	22,7	68,2	27,0
	Com hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-34		43,0	
		Ensaio 2	-20		79,6	
		Ensaio 3	-14		55,0	
		Ensaio 4	-56		37,2	
Média / Desvio padrão	-31	18,6	53,7	18,8		

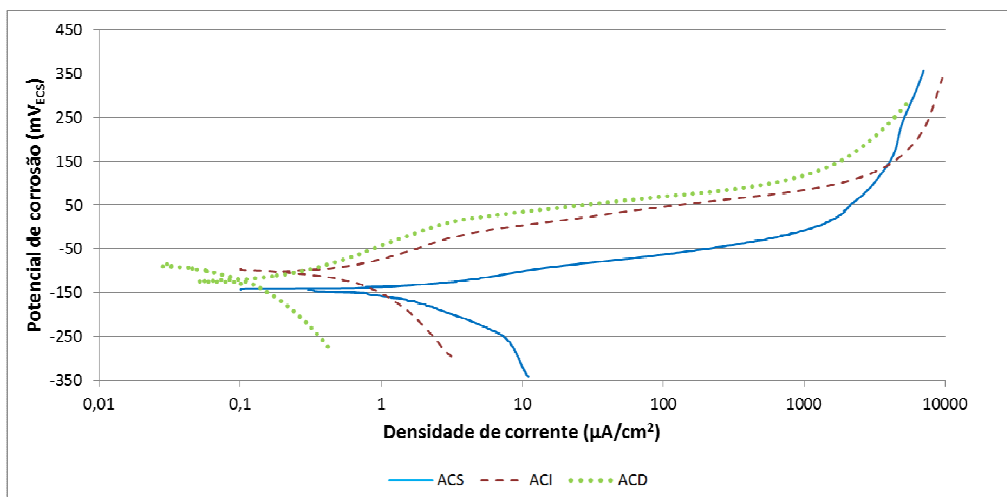


Figura 41 – Curvas correspondentes aos ensaios de polarização catódica e anódica para o latão nas três soluções de teste.

4.3.3. Aço inoxidável austenítico

Os valores dos potenciais de circuito aberto ao longo do tempo para as três soluções são mostrados na Figura 42. Após a injeção de hipoclorito de sódio, o potencial de corrosão aumentou em cerca de 170 mV para as soluções de teste em que houve injeção (ACI e ACD). Assim como para o latão, também foi realizada medição do potencial de circuito aberto de um eletrodo de trabalho de aço inoxidável austenítico na solução sem inibidores de corrosão (ACS), com agitação, a 40 °C e, após 30 minutos, foram injetados 50 µL de hipoclorito de sódio e realizada nova medição de potencial. Assim como na ACI e ACD, também houve aumento do potencial de circuito aberto na ACS, imediatamente após a injeção. Este resultado indicou que, componentes gerados pelo hipoclorito de sódio, presentes na faixa de potencial eletroquímico do aço inoxidável austenítico e pH da solução, aumentaram o potencial de circuito aberto deste material, independentemente da presença de inibidores de corrosão.

Nas Figuras 43 a 45 são mostrados os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica (EIE) realizados nas três soluções. Foi verificado comportamento essencialmente capacitivo no intervalo de frequências investigado para todos em todos os diagramas de Nyquist, com valores de impedância similares.

Na Tabela 22 são mostrados os valores de resistência de polarização (R_p) e de resistência do eletrólito (R_E), obtidos a partir do ajuste da extrapolação dos arcos capacitivos, sendo também calculadas a média e desvio padrão para cada condição. Os valores da resistência do eletrólito em todos os ensaios variaram entre 41 e

59 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando elevada condutividade da solução. As médias dos valores de resistência de polarização dos ensaios realizados na ACI e ACD foram similares, variando entre 1,56 e 1,98 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Os valores de R_p obtidos na ACS corresponderam a cerca de 50% dos obtidos na ACI e ACD. Este resultado poderia sugerir um efeito benéfico dos inibidores de corrosão no aço inoxidável austenítico. Entretanto, estes dados não são relevantes, pois além de serem de elevada magnitude (ocasionando em taxas de corrosão desprezíveis), estão relacionados com taxa de corrosão uniforme. Os parâmetros de pites descritos a seguir são mais representativos, já que corrosão por pites é o mecanismo típico de corrosão de aços inoxidáveis austeníticos em sistemas de resfriamento.

Nas Figuras 46 a 48 são mostradas as curvas de polarização anódica nas três soluções de teste. Na Tabela 23 são indicados os potenciais de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_{pite}), sendo também calculadas a média e desvio padrão para cada condição. Os potenciais de pite obtidos na ACS foram superiores aos potenciais de pite resultantes dos ensaios realizados nas demais soluções, com exceção de um caso na ACI. Os menores potenciais de pite na ACI e ACD indicam uma possível competição entre a formação do filme de passivação (após o seu rompimento por íons cloreto) e os inibidores de corrosão na superfície metálica, dificultando a repassivação e, conseqüentemente, favorecendo a ocorrência de corrosão localizada nas soluções contendo inibidores de corrosão.

O potencial de pite de 726 mV_{ECS} para o ensaio 2, realizado na ACD com injeção de hipoclorito, foi muito superior aos demais potenciais de pite observados. Este resultado pode ter ocorrido devido a maior deposição de filme de diesel no eletrodo correspondente, dificultando a interação do eletrólito com a superfície metálica.

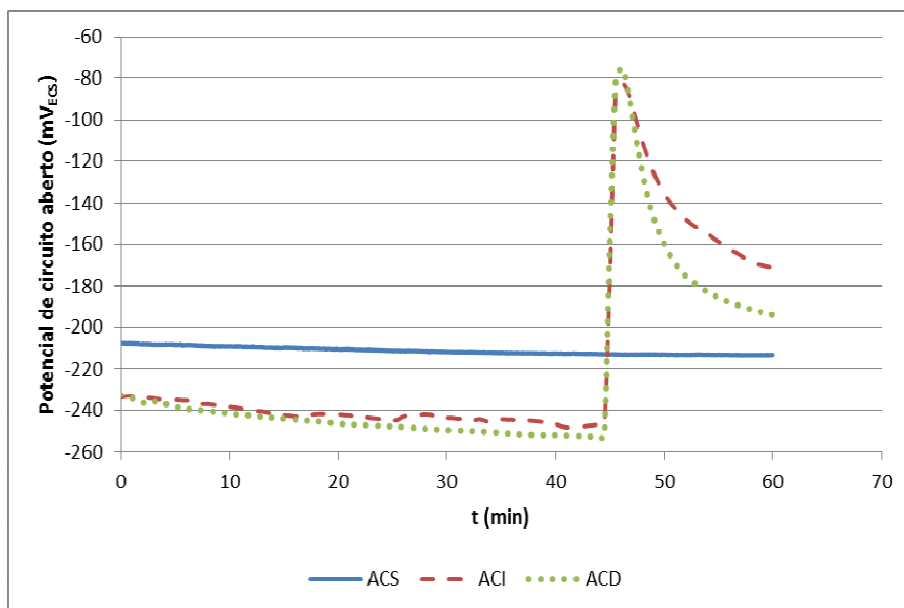


Figura 42 – Potencial de circuito aberto ao longo do tempo, para o aço inoxidável austenítico, nas três soluções de teste. Na ACI e na ACD foi efetuada injeção de hipoclorito de sódio após 45 minutos de imersão.

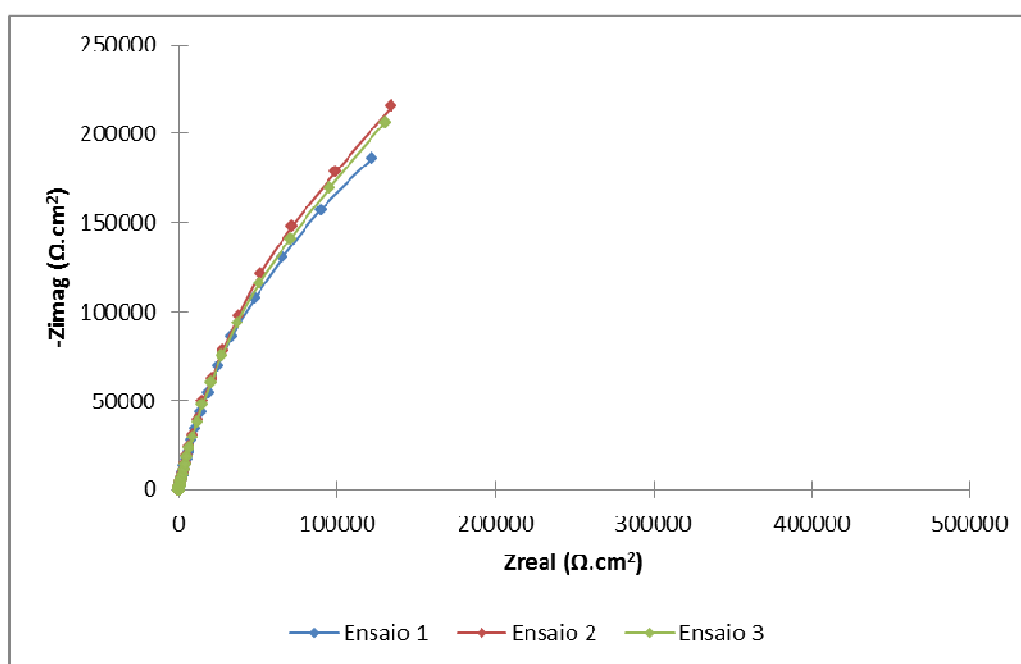


Figura 43 - Ensaios de impedância eletroquímica para o aço inoxidável austenítico na ACS.

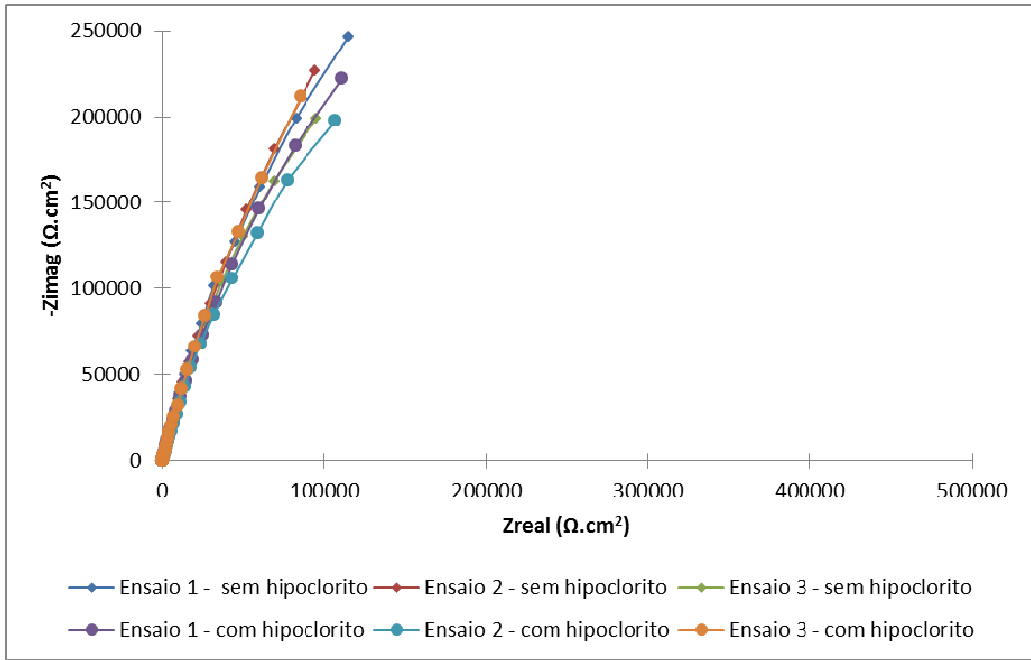


Figura 44 - Ensaios de impedância eletroquímica para o aço inoxidável austenítico na ACI.

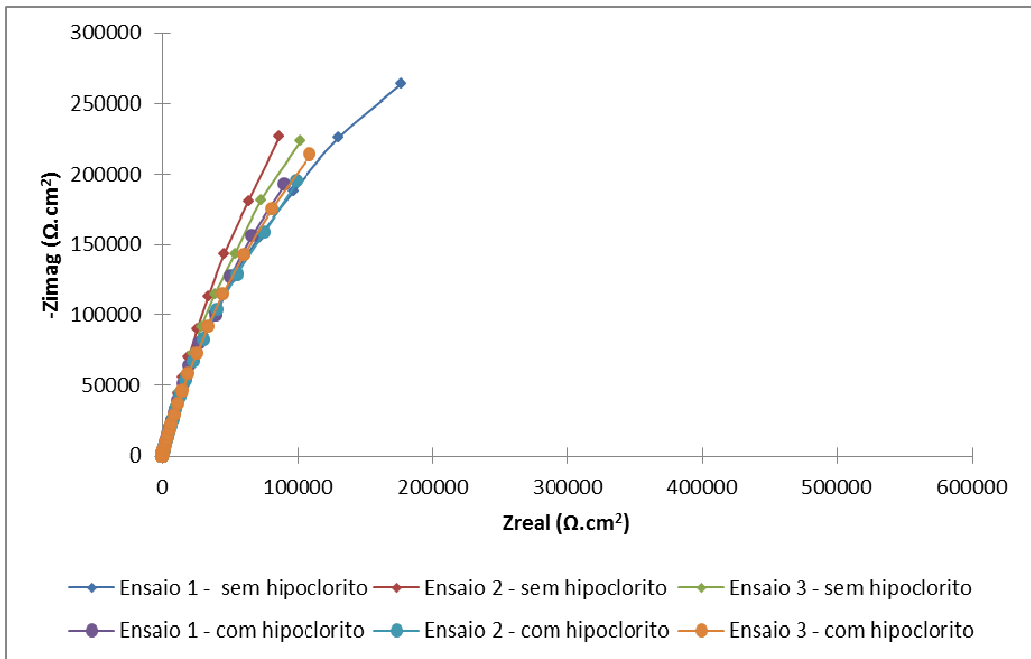


Figura 45 - Ensaios de impedância eletroquímica para o aço inoxidável austenítico na ACD.

Tabela 22 - Parâmetros obtidos a partir dos ensaios de impedância eletroquímica

Solução		Ensaio	R_E ($\Omega.cm^2$)	S ($\Omega.cm^2$)	R_p ($M\Omega.cm^2$)	S ($M\Omega.cm^2$)
ACS		1	47,91		0,85	
		2	52,50		1,06	
		3	49,71		0,94	
		Média / Desvio padrão	50,04	2,31	0,95	0,11
ACI	Sem hipoclorito de sódio	1	50,99		1,79	
		2	50,85		2,43	
		3	58,58		1,70	
		Média / Desvio padrão	53,48	4,42	1,98	0,40
	Com hipoclorito de sódio	1	48,68		1,76	
		2	48,31		1,46	
3		40,78	2,31			
Média / Desvio padrão	45,92	4,46	1,84	0,43		
ACD	Sem hipoclorito de sódio	1	58,16		1,25	
		2	45,81		2,38	
		3	54,97		1,83	
		Média / Desvio padrão	52,98	6,41	1,82	0,56
	Com hipoclorito de sódio	1	44,60		1,54	
		2	42,87		1,41	
3		45,02	1,72			
Média / Desvio padrão	44,16	1,14	1,56	0,15		

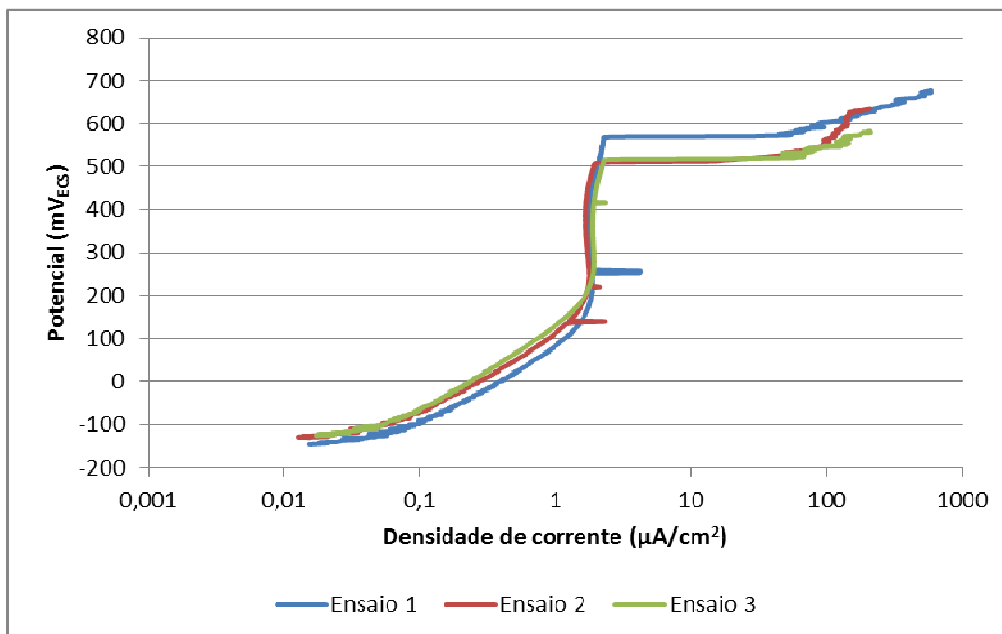


Figura 46 - Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável austenítico na ACS.

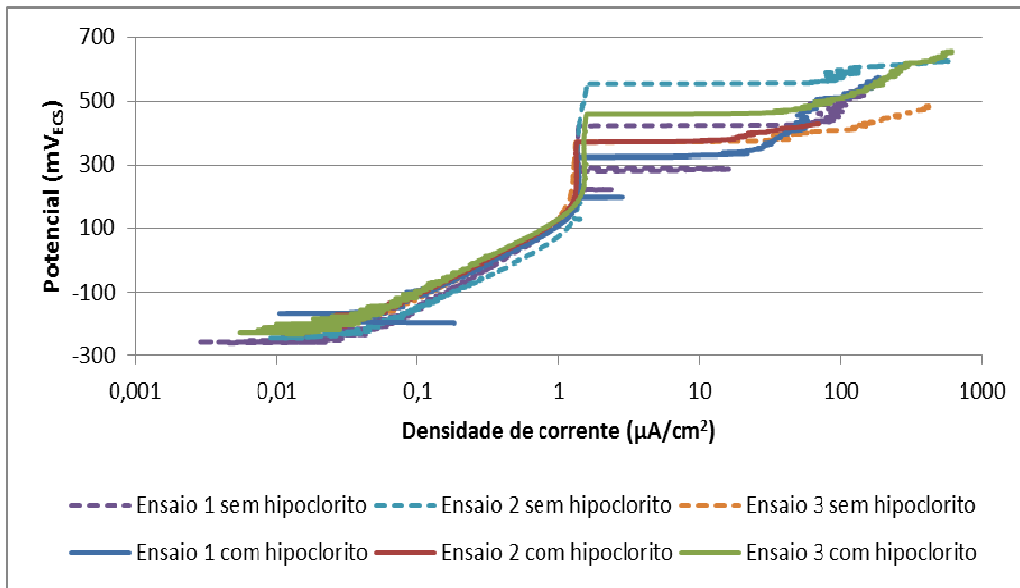


Figura 47 - Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável austenítico na ACI.

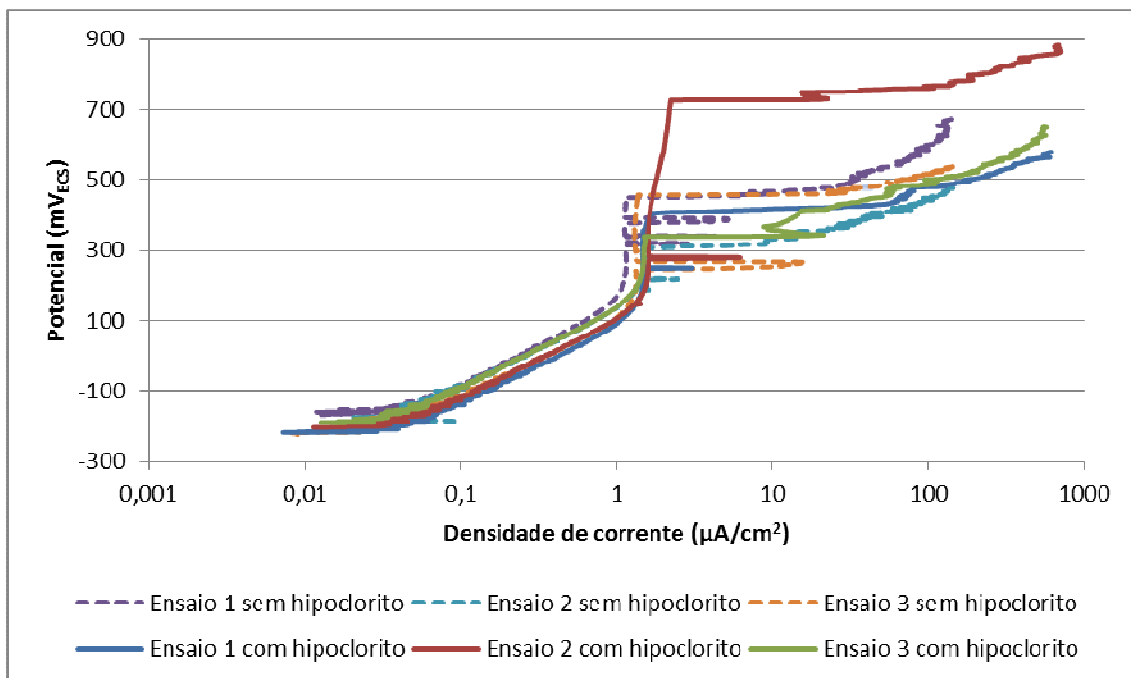


Figura 48 - Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável austenítico na ACD.

Tabela 23 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização anódica

Solução		Ensaio	E_{corr} (mV _{ECS})	S (mV _{ECS})	E_{PITE} (mV _{ECS})	S (mV _{ECS})
ACS		Ensaio 1	-156		570	
		Ensaio 2	-140		512	
		Ensaio 3	-135		519	
		Média / Desvio Padrão	-144	11	534	32
ACI	Sem hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-272		286	
		Ensaio 2	-256		555	
		Ensaio 3	-220		372	
		Média / Desvio padrão	-249	27	404	137
	Com hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-200		329	
		Ensaio 2	-241		372	
		Ensaio 3	-244		459	
		Média / Desvio padrão	-228	25	387	66
ACD	Sem hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-177		460	
		Ensaio 2	-187		331	
		Ensaio 3	-228		256	
		Média / Desvio padrão	-197	27	349	103
	Com hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-228		418	
		Ensaio 2	-208		726	
		Ensaio 3	-199		340	
		Média / Desvio padrão	-212	15	495	204

4.3.4. Medição de cloro residual livre e monitoração do pH

Nas Tabelas 24 a 26 são indicados os valores de pH e de cloro residual livre durante a realização de cada etapa de ensaio para aço carbono, latão e aço inoxidável austenítico, respectivamente. Foi verificado leve aumento de pH com a injeção de hipoclorito de sódio. Este efeito era esperado, já que o hipoclorito de sódio é fortemente alcalino. Para o aço inoxidável austenítico foi verificado menor decaimento de cloro residual livre ao longo do tempo. Para os três materiais ensaiados foi verificada tendência de maior redução de cloro residual livre nas soluções contendo diesel, indicando que este contaminante contribui para o consumo do cloro residual livre.

Na Figura 49 são indicadas as curvas de decaimento de cloro residual livre na ACI para cada material e na mesma solução sem nenhum material, conforme procedimento descrito no item 3.3.1.3. Foram verificadas taxas de decaimento similares de cloro residual livre para o aço carbono e latão, e taxa de decaimento bem menor para o aço inoxidável austenítico. Baseado nestes resultados e sabendo que as áreas imersas dos três materiais eram similares, foi possível concluir que o maior decaimento de cloro livre do aço carbono, quando comparado com o aço inoxidável, deve ter sido causado pela presença de íons metálicos oriundos de dissolução anódica. No caso do latão, o maior decaimento de cloro livre, quando comparado com

o aço inoxidável, deve ter ocorrido em função de íons metálicos oriundos da dissolução anódica e da reação do cloro residual livre com o filme a base de toliitriazol formado na superfície dos eletrodos, levando a sua desestabilização. No caso do aço inoxidável, como a dissolução anódica foi bem menor, o cloro residual livre não foi consumido tão rapidamente, possivelmente devido à menor quantidade de íons metálicos em solução. No teste realizado com a solução sem eletrodo imerso, a taxa de decaimento foi ainda menor. A estabilidade de soluções de hipoclorito é afetada negativamente pelo calor, luz ultravioleta, pH e contaminação com metais [24], [70].

Tabela 24 - Valores de pH e cloro residual livre medidos durante a realização dos ensaios para o aço carbono

Etapa de ensaio	ACI			ACD		
	Quantidade injetada de hipoclorito de sódio (µL)	Cloro residual livre (ppm)	pH antes / pH após a injeção	Quantidade injetada de hipoclorito de sódio (µL)	Cloro residual livre (ppm)	pH antes / pH após a injeção
Antes da injeção	-	-	7,67	-	-	7,66
	50	0,7	7,67 / 7,74	50	0,54	7,66 / 7,72
Após 15 minutos	-	0,18		-	0,07	
	10	0,59	7,74 / 7,77	10	0,46	7,68 / 7,71
Após ensaios de RPL	-	0,32		-	0,14	
Após catódica 1	-	0,06		-	0	
	10	0,57	7,77 / 7,79	10	0,45	7,72 / 7,75
Após catódica 2	-	0,26		-	0,22	
	5	0,77	7,79 / 7,82	5	0,43	7,76 / 7,79
Após anódica 1	-	0		-	0	
	15	0,51	7,78 / 7,79	15	0,43	7,77 / 7,79
Após anódica 2	-	0	7,84	-	0	7,80

Tabela 25 - Valores de pH e cloro residual livre medidos durante a realização dos ensaios para o latão

Etapa de ensaio	ACI			ACD		
	Quantidade injetada de hipoclorito de sódio (µL)	Cloro residual livre (ppm)	pH antes / pH após a injeção	Quantidade injetada de hipoclorito de sódio (µL)	Cloro residual livre (ppm)	pH antes / pH após a injeção
Antes da injeção	-	-	7,45	-	-	7,47
	50	0,72	7,70/7,77	50	0,37	7,82/7,88
Após 15 minutos	-	0,12		-	0,07	
	5	0,3	7,77/7,79	5	0,28	7,89/7,91
Após ensaios de RPL	-	0,1		-	0,05	
	7	0,39	7,79/7,82	7	0,37	7,92/7,94
Após catódica 1	-	0,14		-	0,12	
	7	0,47	7,83/7,85	7	0,5	7,95/7,97
Após catódica 2	-	0,32		-	0,27	
	-	-	7,87	-	-	7,99
Após anódica 1	-	0		-	0	
	10	0,35	7,99/8,09	10	0,53	7,96/8,10
Após anódica 2	-	0	8.11	-	0	8.12

Tabela 26 - Valores de pH e cloro residual livre medidos durante a realização dos ensaios para o aço inoxidável austenítico

Etapa de ensaio	ACI			ACD		
	Quantidade injetada de hipoclorito de sódio (µL)	Cloro residual livre (ppm)	pH antes / pH após a injeção	Quantidade injetada de hipoclorito de sódio (µL)	Cloro residual livre (ppm)	pH antes / pH após a injeção
Antes da injeção	-	-	7,54	-	-	7,58
	50	1,02	7,72/7,81	50	1,1	7,75/7,81
Após 15 minutos	-	0,65		-	0,47	7,82
Após Impedância 1	-	0,45	7,82	-	0,26	7,85
Após impedância 2	-	0,34	7,84	-	0,15	7,87
Após impedância 3	-	0,23	7,86	-	0,08	
	4	0,43	7,86/7,89	4	0,27	7,89 / 7,90
Após anódica 1	-	0,13		-	0,05	
	5	0,41	7,92 / 7,94	5	0,29	7,95 / 7,96
Após anódica 2	-	0,19		-	0	
	4	0,4	7,97 / 7,98	4	0,2	8,02 / 8,03
Após anódica 3	-	0,19	8,01	-	0	8,04

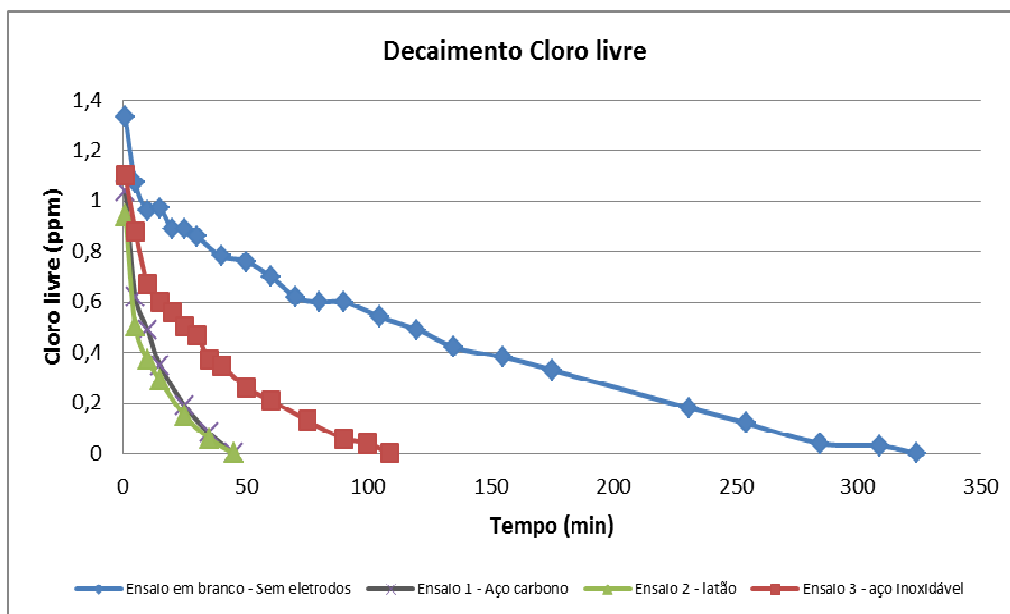


Figura 49 – Decaimento de cloro residual livre para ACI sem eletrodos, ACI com eletrodos de aço carbono, ACI com eletrodos de latão e ACI com eletrodos de aço inoxidável austenítico, após injeção de hipoclorito de sódio.

4.4. Ensaios realizados em loop de corrosão

4.4.1. Aço carbono – Ensaios eletroquímicos

Os valores dos potenciais de corrosão e das resistências de polarização, obtidos nos ensaios de RPL, em 2, 14, 28, 42, 56 e 68 horas, na ACS, ACI, ACD, ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e ACD com dosagem de hipoclorito de sódio são mostrados na Tabela 27. Os valores de cloro residual livre medidos nas soluções em que houve dosagem de hipoclorito de sódio e os valores de pH estão exibidos nesta mesma tabela. Os valores de pH ficaram dentro da faixa estabelecida. Os ensaios de RPL foram realizados em duplicata, ou seja, em dois eletrodos distintos para cada rodada de teste. Foi verificada tendência de estabilização dos potenciais de corrosão após 28 horas de ensaio para todas as soluções de teste.

Os potenciais de corrosão medidos na ACS para os dois eletrodos foram significativamente menores do que os potenciais de corrosão medidos nas soluções contendo inibidores de corrosão (ACI e ACD com e sem dosagem de hipoclorito de sódio). Este mesmo resultado foi verificado nos ensaios realizados em bancada. Como os inibidores de corrosão do aço carbono (hexametáfosfato e cloreto de zinco) são catódicos, então era esperado que os potenciais de corrosão, medidos nas soluções contendo inibidores, fossem menores. Conforme HOSOKAWA et al. [16], o emprego de inibidor de sais de zinco e polifosfato leva à formação de um filme na superfície do

aço carbono composto por óxido de ferro e polifosfato de ferro, que eleva o potencial eletroquímico até o campo de passivação e inibe a dissolução do ferro. A segunda camada (superior) é formada por fosfato de cálcio e de zinco e geralmente previne a redução de oxigênio sobre a primeira camada, pois dificulta a difusão. Uma possível explicação para o potencial mais anódico observado na solução contendo inibidores de corrosão é devido à interação do meio com esta camada de óxido de ferro e polifosfato de ferro, em função, por exemplo, de formação incompleta da segunda camada.

Também foi verificado que os valores de R_p (obtidos por RPL) na ACS foram significativamente menores do que os medidos na ACI. Estes resultados confirmam o efeito benéfico dos inibidores de corrosão empregados para o aço carbono na redução da taxa de corrosão. Não houve alterações significativas nos valores da resistência de polarização após a injeção de diesel (valores de R_p a partir de 28 horas) na ACD sem dosagem de hipoclorito de sódio e ACD com dosagem de hipoclorito de sódio.

As variações entre os valores de R_p dos ensaios realizados em duplicata estão relacionadas à configuração do ensaio (posição do eletrodo no loop, regime de fluxo sobre a superfície do eletrodo, etc.).

Conforme explicitado no item 3.4.1, com o objetivo de verificar a influência da injeção de diesel e da dosagem de hipoclorito de sódio nos parâmetros eletroquímicos em curtos intervalos de tempo, foi realizada uma rodada de teste com medições de RPL na ACI (primeira etapa de teste). Em seguida, foi dosado hipoclorito de sódio e novos ensaios de RPL foram realizados (segunda etapa de teste). Finalmente, foram injetados 20 ppm de diesel na solução e novas medições foram realizadas (terceira etapa de teste). Os resultados dos potenciais de corrosão e resistências de polarização destas três etapas de teste estão indicados na Tabela 28. Não foram verificadas alterações significativas nos valores de R_p após a injeção de diesel, conforme também observado nos testes anteriores (Tabela 27), indicando que RPL não é uma técnica eletroquímica apropriada para detecção de vazamento de diesel em sistema de água de resfriamento. Além disto, também não foi verificada alteração nos valores de R_p após a injeção de hipoclorito de sódio, sendo este mesmo resultado observado nos ensaios de bancada. Conforme HOSOKAWA et al. [16], a taxa de corrosão do aço carbono raramente é influenciada por concentrações de cloro residual livre até 5 mg/L, em água de resfriamento com tratamento adequado, empregando inibidores de corrosão.

Os resultados dos ensaios de EIE para todas as soluções de teste obtidos em 2, 14, 28, 42, 56 e 68 horas estão indicados nas Figuras 50 a 54. A análise dos diagramas de Nyquist em todos os testes revelou comportamento essencialmente

capacitivo no intervalo de frequências investigado. Na solução ACS foram observados três arcos capacitivos, com os valores de impedância aumentando com o tempo e estabilizando a partir de 42 horas de ensaio, conforme Figura 50.

O valor da resistência de polarização (R_p) poderia ser obtido por meio de ajuste das curvas de Nyquist para um circuito equivalente. Ou então, a R_p poderia ser estimada pela extrapolação do arco capacitivo até a interceptação com o eixo da parcela real de impedância. Como o objetivo foi realizar uma análise qualitativa entre os intervalos de tempo de medição para cada solução de teste, a R_p foi inferida comparativamente entre as condições de cada ensaio, baseada em possível extrapolação do arco capacitivo. Portanto, as análises das curvas de Nyquist realizadas neste trabalho foram baseadas em possível extrapolação do arco capacitivo para análise comparativa entre as resistências de polarização.

Não houve variação significativa entre as resistências de polarização das soluções ACI e ACD com o tempo (Figuras 51 e 52). No entanto, constatou-se que os valores de impedância destas soluções e, conseqüentemente as resistências de polarização, foram significativamente maiores, quando comparados com a ACS, estando associado ao efeito protetor do filme de inibidores de corrosão para o aço carbono.

Na ACI com dosagem de hipoclorito de sódio (Figura 53) foi observada redução das resistências de polarização ao longo do tempo de ensaio. Na ACD com dosagem de hipoclorito de sódio (Figura 54) foi observado comportamento similar. Portanto, para os intervalos de tempo em que foram realizados os ensaios, não foi detectado transiente significativo nas curvas de impedância após a injeção de diesel (a partir de 28 horas).

Os resultados das medidas de EIE para os testes realizados em curtos períodos estão indicados nas Figuras 55 a 57. As variações entre as resistências de polarização (considerando possível extrapolação dos arcos capacitivos) na primeira etapa de teste (ACI) não foram significativas, conforme Figura 55. Após a dosagem de hipoclorito de sódio (segunda etapa de teste) foi observada pequena redução dos valores de impedância (e, conseqüentemente, de R_p) ao longo do tempo, conforme Figura 56. Após a injeção de diesel (terceira etapa de teste) também foi observada pequena redução dos valores de impedância ao longo do tempo e, conseqüentemente, redução dos valores de R_p , conforme Figura 57. Também foram plotados os diagramas de Bode para a terceira etapa de teste (após a injeção de diesel), conforme Figuras 58 e 59, sendo verificado transiente similar ao observado nos diagramas de Nyquist. Ou seja, houve uma pequena redução do módulo de impedância e do ângulo de fase com o aumento do tempo de ensaio, para a faixa de frequência investigada.

As maiores diferenças entre os módulos de impedância e entre os ângulos de fase, para os diferentes intervalos de tempo, ocorreram em baixa frequência. O ruído observado na faixa de frequência de 50 a 250 Hz ocorreu devido a alguma fonte externa ou ao próprio equipamento, não estando relacionado com transientes da interface metal-meio oriundos do ensaio. Os diagramas apresentaram uma única constante de tempo para o intervalo de frequência investigado.

As maiores diferenças entre os valores da impedância imaginária, obtidos na mesma frequência, a partir dos diagramas de Nyquist nos diferentes intervalos de tempo, ocorreram em 0,02 Hz, conforme indicado pelos pontos vermelhos na Figura 57. Baseado nisto, foram plotados os valores do módulo de impedância e do ângulo de fase (obtidos na frequência de 0,02 Hz) em relação ao tempo de ensaio, conforme Figura 60. O tempo zero é correspondente à última medida realizada em 0,02 Hz na segunda etapa de teste (22 horas após dosagem de hipoclorito de sódio) e teve como objetivo comparar o transiente antes e após a injeção de diesel. Os tempos subsequentes são correspondentes à terceira etapa de teste (após injeção de diesel). Não houve variação significativa entre os valores de impedâncias, conforme Figura 60. Além disto, caso fossem monitorados os parâmetros do ensaio de impedância unicamente neste valor de frequência para detectar presença de hidrocarboneto em água resfriamento, cada leitura duraria 50 segundos, estando sujeita a flutuações do sistema de resfriamento causadas por outros fatores. Estes resultados sugerem que EIE efetuada em eletrodo de aço carbono não é uma técnica satisfatória para detecção de vazamento de diesel em sistema de água resfriamento.

As curvas de polarização anódica e catódica para todas as soluções de teste estão indicadas na Figura 61. Foi observado que houve dissolução ativa durante todos os testes, conforme indicado pelo aumento de densidade de corrente. O potencial de corrosão na ACI foi cerca de 80 mV maior do que o potencial de corrosão da ACS. As maiores densidades de corrente anódica e catódica ocorreram na ACS. Portanto, baseado nestes resultados, mais uma vez foi evidenciado o efeito benéfico dos inibidores de corrosão para os eletrodos de aço carbono na redução da taxa de corrosão.

Tabela 27 – Potencial de corrosão (mV_{ECS}) e R_p ($\Omega.cm^2$) versus tempo (horas) de testes realizados para o aço carbono.

Tempo	ACS					ACI					ACD ¹				
	Eletrodo 1		Eletrodo 2		pH	Eletrodo 1		Eletrodo 2		pH	Eletrodo 1		Eletrodo 2		pH
	E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p		E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p		E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p	
2	-680	0,2	-692	0,3	7,1	-564	4,6	-570	4,4	7,4	-585	3,8	-597	3,6	7,5
14	-701	0,4	-693	0,4	7,0	-574	7,2	-598	5,1	7,6	-633	5,6	-598	4,0	7,5
28	-700	0,4	-693	0,4	7,0	-596	5,5	-601	6,0	7,6	-582	6,5	-602	4,1	7,7
42	-695	0,5	-686	0,6	7,1	-595	6,0	-597	6,1	7,2	-582	6,6	-606	4,0	7,5
56	-693	0,5	-680	0,7	7,0	-592	6,0	-596	6,3	7,5	-579	6,4	-602	4,3	7,6
68	-690	0,5	-678	0,8	7,0	-600	6,3	-607	6,1	7,3	-579	5,9	-597	4,0	7,7

Tempo	ACI com dosagem de hipoclorito de sódio						ACD com dosagem de hipoclorito de sódio ¹					
	Eletrodo 1		Eletrodo 2		Cloro livre	pH	Eletrodo 1		Eletrodo 2		Cloro livre	pH
	E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p			E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p		
2	-563	25,2	-566	31,0	0,7	7,4	-529	12,1	-537	13,5	0,8	7,5
14	-593	10,6	-554	23,8	0,3	7,7	-580	10,8	-566	35,4	1,2	7,6
28	-622	11,4	-592	39,7	0,7	7,8	-637	7,7	-596	26,0	0,5	7,9
42	-638	13,8	-624	30,3	0,3	7,6	-620	6,3	-581	16,2	0,5	7,7
56	-646	16,1	-637	22,8	0,9	7,5	-635	6,4	-595	20,6	0,5	7,7
68	-656	17,9	-651	21,4	0,8	7,5	-629	5,8	-591	18,9	0,3	7,9

¹Injeção de diesel efetuada após 21 horas.

Tabela 28 - Potencial de corrosão (mV_{ECS}) e R_p ($\Omega.cm^2$) versus tempo (horas) para testes conduzidos no aço carbono, com o objetivo de verificar alterações em curtos intervalos de tempo. Cloro residual livre em ppm.

Etapa de teste	Tempo	E_{corr}	R_p	Cloro residual livre	pH
ACI (primeira etapa)	1	-562	8,0	-	7,5
	2	-560	9,7	-	
	4	-553	10,1	-	
	8	-557	11,1	-	
	16	-598	21,2	-	
Após dosagem de hipoclorito de sódio (segunda etapa)	1	-596	23,5	0,73	8,0
	2	-598	23,7	0,79	
	4	-602	23,1	0,57	
	6	-608	19,7	0,48	
	10	-610	19,1	0,33	8,0
	14	-619	21,5	entre 0,33 e 0,62	
	18	-622	22,2	entre 0,33 e 0,62	
	20	-624	19,3	entre 0,33 e 0,62	
Após injeção de diesel (terceira etapa)	22	-625	21,3	0,62	8,0
	1	-625	21,1	0,82	
	2	-625	22,7	0,83	
	4	-625	20,1	0,84	
	6	-625	21,5	0,60	8,0
	8	-625	22,0	0,75	
	10	-627	21,9	entre 0,75 e 0,05	
	14	-629	22,1	entre 0,75 e 0,05	
18	-631	22,7	entre 0,75 e 0,05	8,0	
22	-635	23,6	0,05		

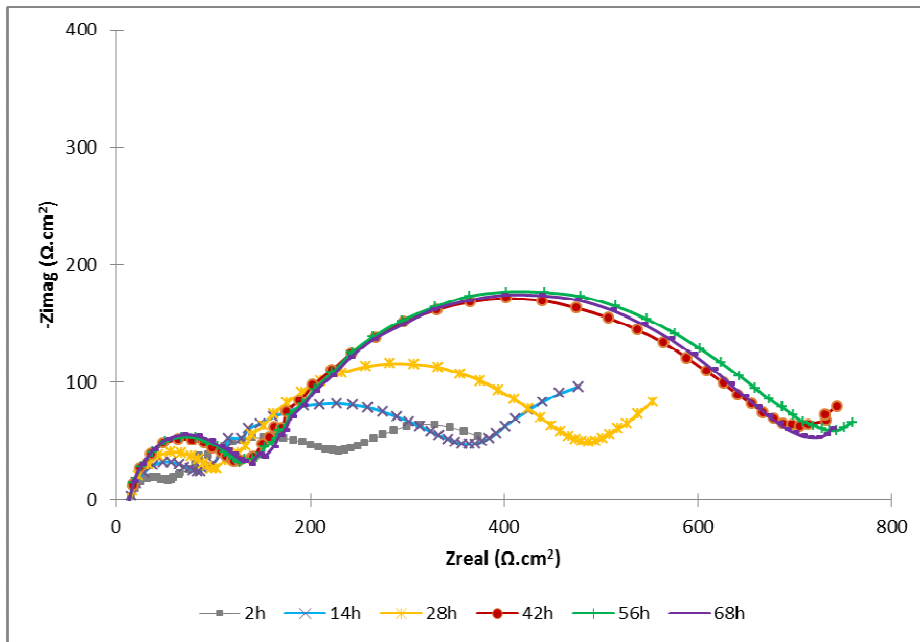


Figura 50 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACS e eletrodo de aço carbono.

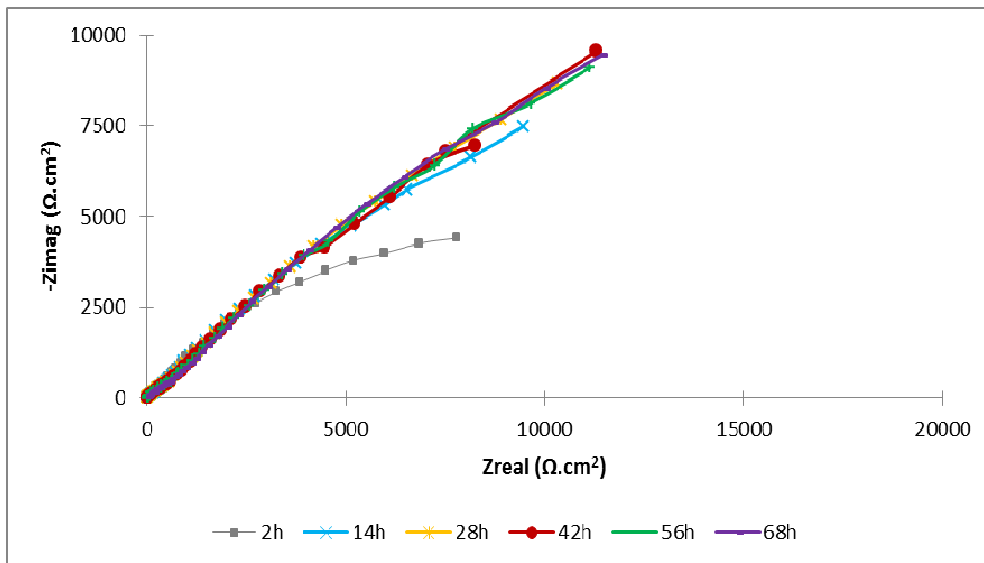


Figura 51 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACI e eletrodo de aço carbono.

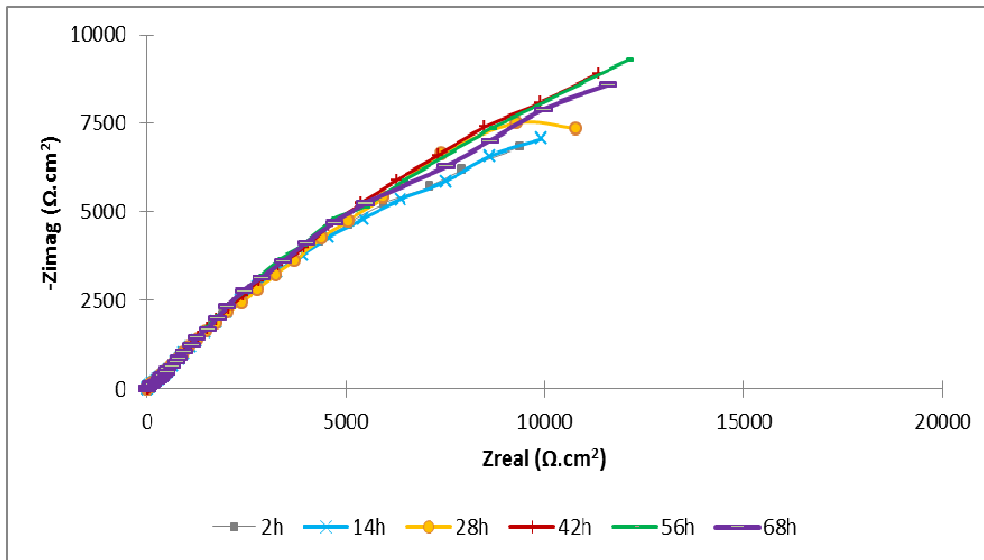


Figura 52 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACD e eletrodo de aço carbono. A injeção de diesel foi efetuada após 21 horas de ensaio.

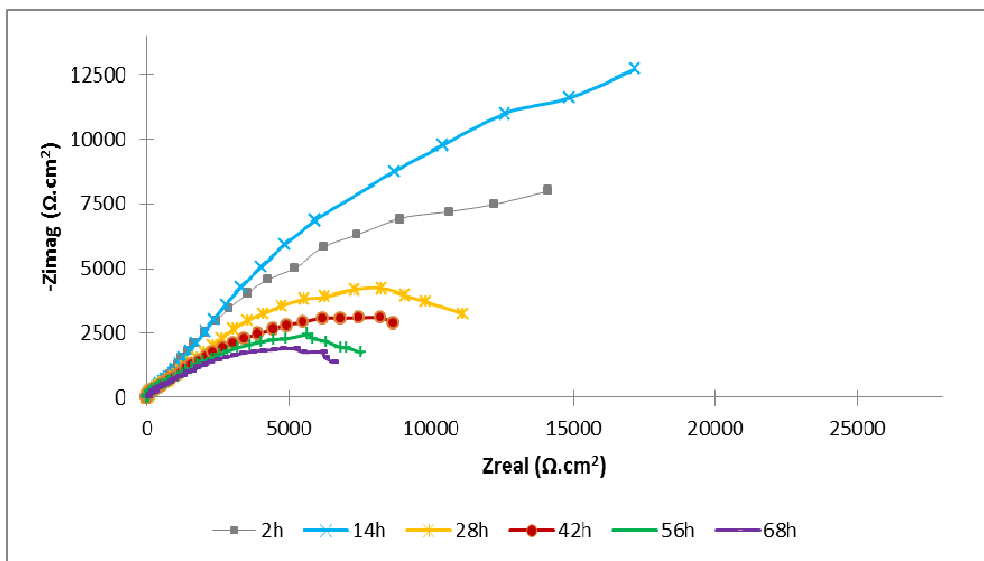


Figura 53 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos Solução de teste ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e eletrodo de aço carbono.

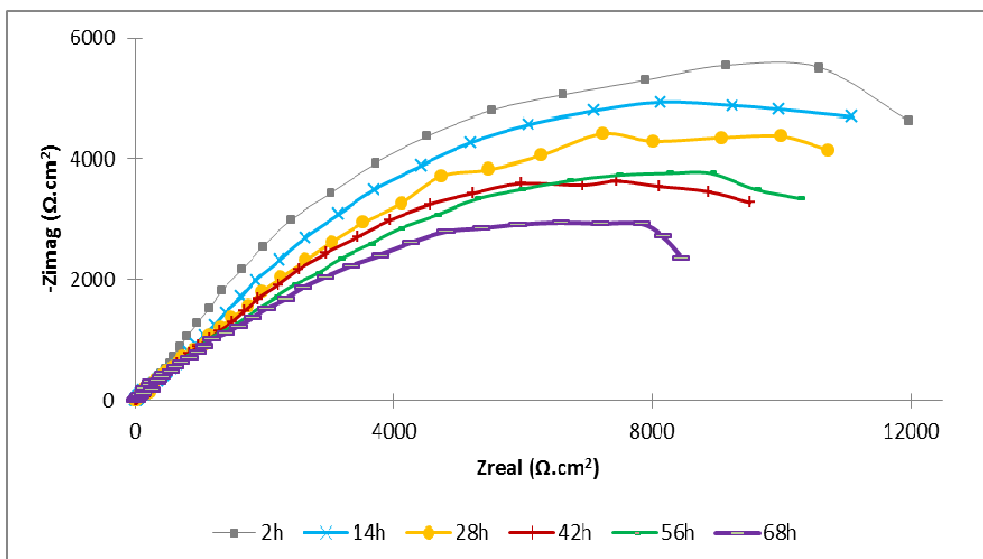


Figura 54 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACD com dosagem de hipoclorito de sódio e eletrodo de aço carbono. A injeção de diesel foi efetuada após 21 horas de ensaio.

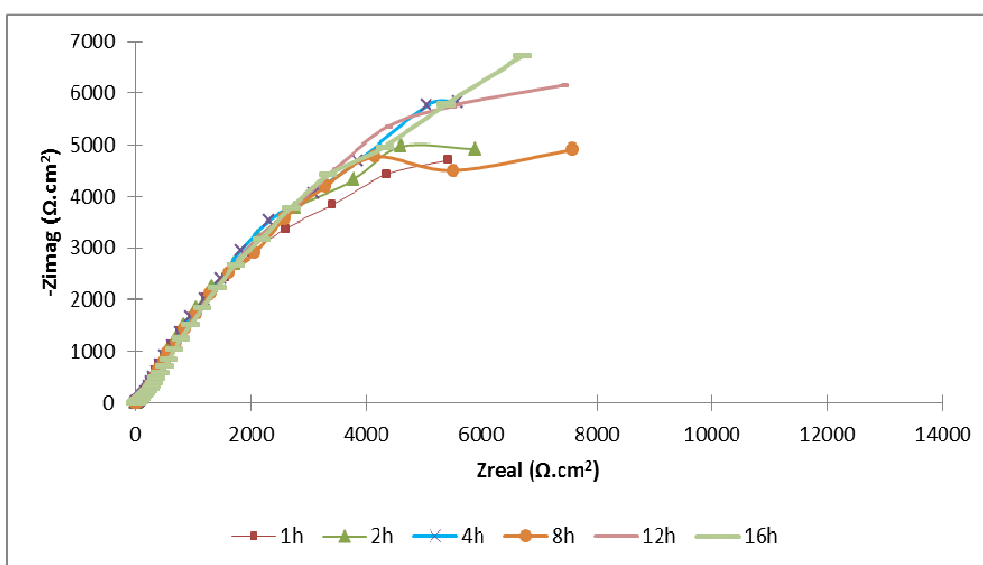


Figura 55 - Primeira etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos em curtos intervalos de tempo. Solução de teste ACI e eletrodo de aço carbono.

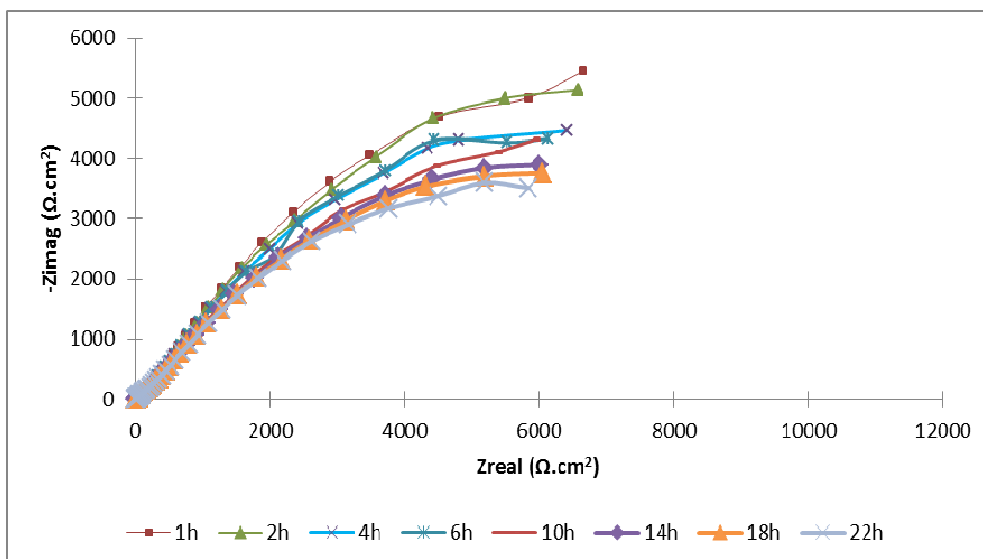


Figura 56 - Segunda etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos em curtos intervalos de tempo na ACI, após dosagem de hipoclorito de sódio.

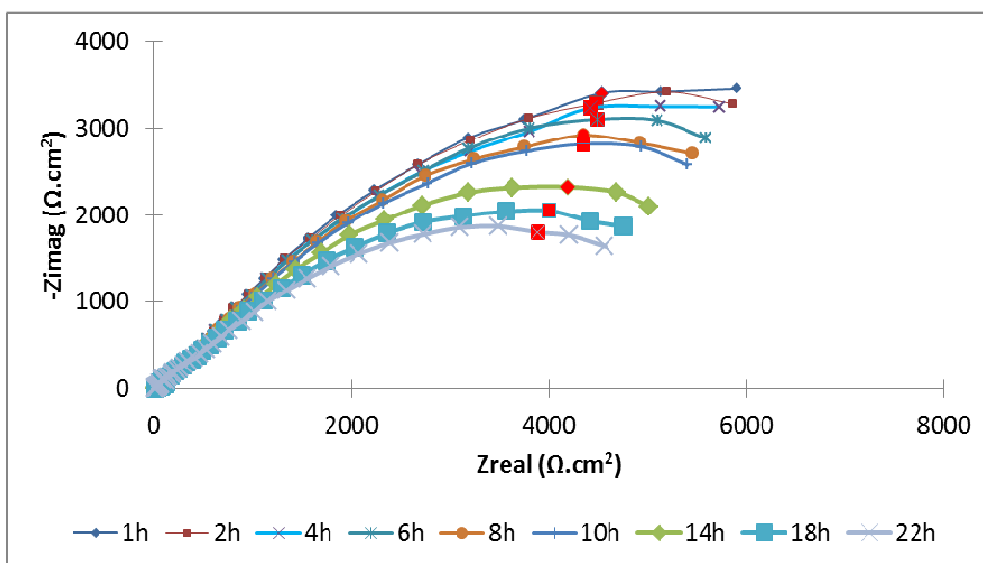


Figura 57 - Terceira etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos após a injeção de diesel. Solução ACI com dosagem de hipoclorito de sódio. Os pontos vermelhos indicados nas curvas são correspondentes às leituras efetuadas em 0,02 Hz.

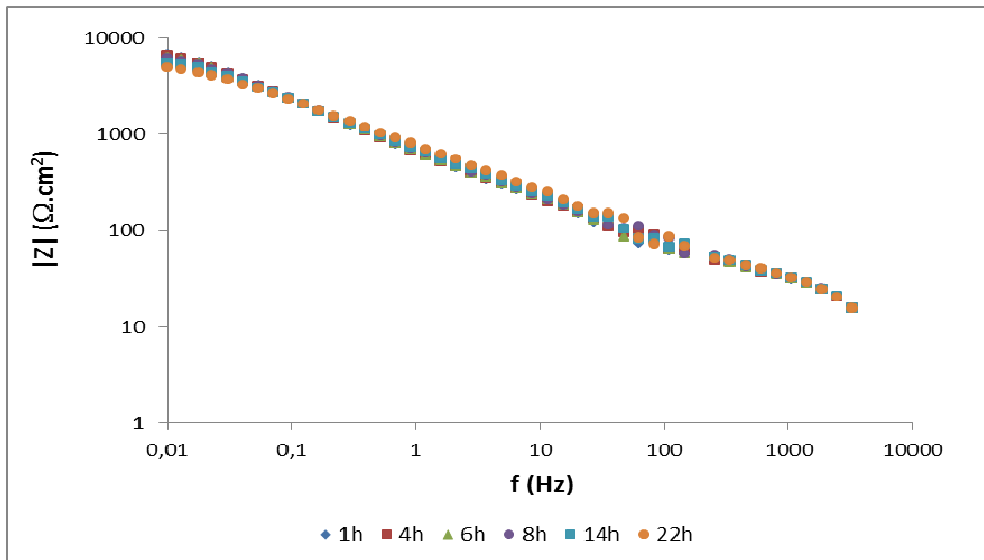


Figura 58 – Diagrama de Bode ($|Z|$ versus frequência) para os intervalos de tempo de 1, 4, 6, 8, 14 e 22 horas após a injeção de diesel.

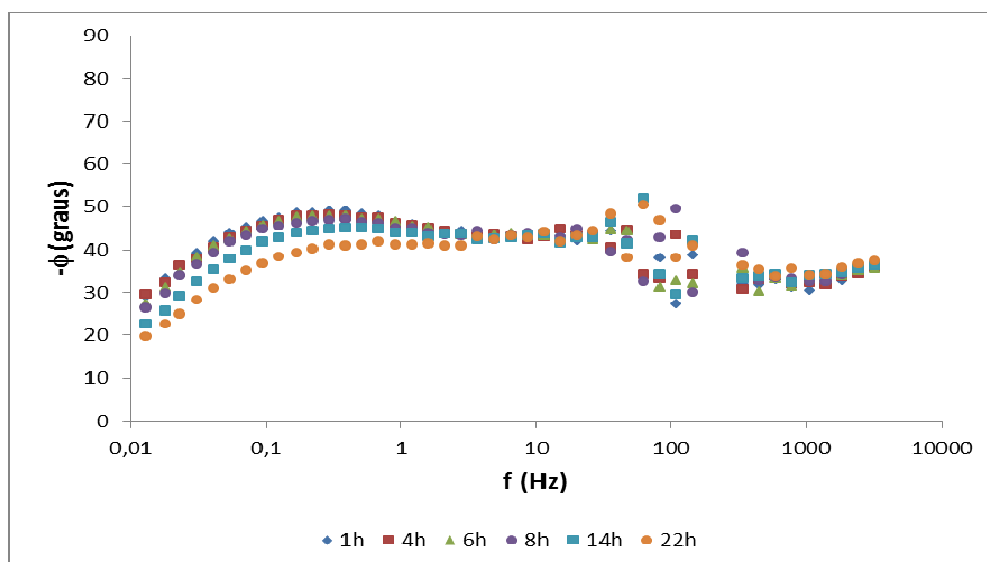


Figura 59 - Diagrama de Bode (ϕ versus frequência) para os intervalos de tempo de 1, 4, 6, 8, 14 e 22 horas após a injeção de diesel.

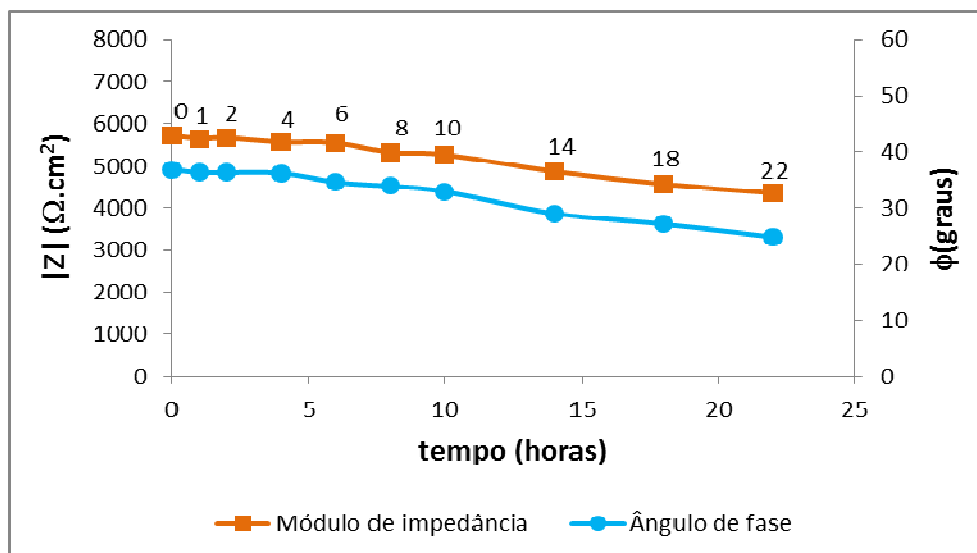


Figura 60 - $|Z|$ e ϕ versus tempo, obtidos na frequência de 0,02 Hz, após a injeção de diesel, para o aço carbono.

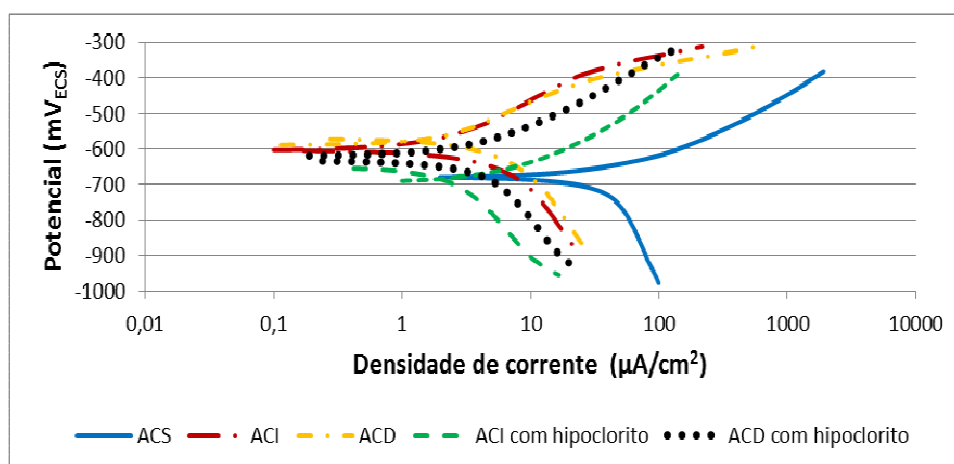


Figura 61 - Curvas de polarização anódica e catódica. Soluções de teste ACS, ACI, ACD, ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e ACD com dosagem de hipoclorito de sódio. Eletrodos de aço carbono.

4.4.2. Latão alumínio – Ensaio eletroquímicos

Os potenciais de corrosão e resistências de polarização, obtidos nos ensaios de RPL, na ACS, ACI, ACD, ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e ACD com dosagem de hipoclorito de sódio, em 2, 14, 28, 42, 56 e 68 horas, são indicados na Tabela 29. Os valores de pH para todas as rodadas de teste e os valores medidos de cloro residual livre nas soluções em que houve dosagem de hipoclorito de sódio também estão indicados nesta mesma tabela. Os valores de pH ficaram dentro da

faixa estabelecida. Os ensaios de RPL foram realizados em duplicata, ou seja, em dois eletrodos distintos para cada rodada de teste.

Na ACI, tanto sem dosagem de hipoclorito de sódio quanto com dosagem de hipoclorito de sódio, foram observados valores de R_p superiores aos medidos na ACS. Estes resultados confirmam o efeito benéfico dos inibidores de corrosão na redução da taxa de corrosão do latão.

Na ACD e ACI, ambas sem dosagem de hipoclorito de sódio, foram observadas variações nos valores de R_p ao longo do tempo, com tendência a estabilização dos valores a partir de 42 horas de ensaio. Na ACD sem hipoclorito de sódio verificou-se redução nos valores de R_p após a injeção de diesel. Isto possivelmente ocorreu devido à interação do diesel com filme de inibidor a base de triazol na superfície dos eletrodos, levando a sua desestabilização e favorecendo o processo corrosivo. Os resultados dos ensaios de bancada (conforme Tabela 21) e dos ensaios de perda de massa (conforme Tabela 33) indicaram redução da resistência de polarização e aumento da taxa de corrosão, respectivamente, nas soluções contendo diesel, o que ratifica esta hipótese.

Na ACD com dosagem de hipoclorito de sódio houve aumento significativo nos valores de R_p a partir de 28 horas de ensaio, ou seja, após a injeção de diesel. Em seguida, houve tendência de estabilização dos valores a partir de 42 horas de ensaio. Na ACI com dosagem de hipoclorito de sódio, foi observado comportamento similar, ou seja, aumento de R_p com tendência de estabilização em 42 horas de ensaio. Portanto, não foi possível determinar a influência do diesel na ACD com dosagem de hipoclorito de sódio, em relação à alteração da resistência de polarização para os intervalos de tempo de medição indicados na Tabela 29. Nos ensaios realizados em curtos intervalos de tempo, descritos a seguir, foi possível verificar o transiente causado tanto pela dosagem de hipoclorito de sódio quanto pela injeção de diesel.

Os resultados dos potenciais de corrosão e das resistências de polarização com medições em curtos intervalos de tempo, objetivando verificar a influência da injeção de diesel e da dosagem de hipoclorito de sódio nos parâmetros eletroquímicos em curtos períodos, estão indicados na Tabela 30. Após a dosagem de hipoclorito de sódio houve uma redução dos valores de R_p , em função da interação de compostos gerados pelo hipoclorito de sódio com o filme de inibidor base de azol (toliltriazol) na superfície metálica, conforme também ocorreu nos ensaios de bancada (testes de curta duração). Conforme descrito no item 4.3.2, uma elevada dosagem de hipoclorito de sódio durante um curto período pode causar um aumento correspondente na taxa de corrosão, mas sem desestabilizar o filme a base de triazol. Além disto, dosagens com concentração e tempo suficientes podem desestabilizar o filme de triazol da

superfície, resultando em perda definitiva da proteção [71]. Ao mesmo tempo, compostos derivados do cloro reagem com benzotriazol ou toliltriazol da solução, reduzindo drasticamente a capacidade de formar novo filme de inibidor [65].

Ainda conforme a Tabela 30, após a dosagem de hipoclorito de sódio e antes de injeção de diesel, houve variação nos valores de R_p , mas em 22 horas houve tendência de estabilização em valor próximo a $40 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Após a injeção de diesel, houve redução de R_p em 2 horas de ensaio. Em seguida, a partir de 4 horas, houve uma inversão e os valores de R_p aumentaram continuamente até o final do ensaio. Este transiente nos valores de R_p poucas horas após a injeção de diesel indica que a resistência de polarização linear (RPL), efetuada com eletrodos de latão, é uma técnica eletroquímica com potencial para detectar vazamento de diesel em água de sistema de resfriamento. Além disto, ficou mais uma vez evidenciado o efeito da contaminação com diesel na redução da resistência de polarização (e, conseqüentemente, aumento da taxa de corrosão) nos eletrodos de latão.

Nas Figuras 62 a 66 estão indicados os diagramas de Nyquist, correspondentes aos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica realizados em todas as soluções de teste, obtidos em 2, 14, 28, 42, 56 e 68 horas. Foi verificado comportamento essencialmente capacitivo no intervalo de frequências investigado para todos em todos os diagramas de Nyquist. Para as soluções ACI com dosagem de hipoclorito e ACD com dosagem de hipoclorito foi verificada tendência no aumento na R_p (baseado na possível extrapolação dos arcos capacitivos) ao longo do tempo, mas tendo a ocorrer a estabilização a partir de 42 horas, conforme também observado nos ensaios de RPL.

As variações dos valores de R_p obtidos nos ensaios de RPL e as variações dos resultados dos ensaios de impedância eletroquímica para as várias soluções de teste estão relacionadas à configuração do ensaio (posição do eletrodo no loop, regime de fluxo sobre a superfície do eletrodo, etc.).

Nas Figuras 67 a 69 são indicados os resultados das medidas de EIE (diagramas de Nyquist) para os testes realizados em curto período. Houve rápida estabilização (arcos capacitivos similares) na ACI, conforme Figura 67. Após dosagem de hipoclorito de sódio, houve variação da R_p , com a menor ocorrendo em 10 horas de teste, conforme Figura 68. Após este período, houve aumento da R_p com o tempo até o final desta etapa de teste, conforme Figura 68. Em seguida, foi realizada injeção de diesel, sendo verificada redução significativa da R_p até as quatro primeiras horas de teste, seguido por aumento da R_p até o final do teste, conforme Figura 69. Estes resultados são compatíveis com o que foi verificado no ensaio de RPL, com leituras em curtos intervalos de tempo (Tabela 30), ou seja, após a injeção de diesel, ocorreu

redução de R_p até as quatro primeiras horas de teste, seguido de aumento deste parâmetro até o final do ensaio. Também foram plotados os diagramas de Bode para a terceira etapa de teste (após a injeção de diesel), conforme Figuras 70 e 71, sendo verificado transiente similar ao observado nos diagramas de Nyquist. Ou seja, houve redução do módulo de impedância e do ângulo de fase até as quatro primeiras horas após a injeção de diesel, seguido de aumento até o final do ensaio. As maiores diferenças entre os módulos de impedância e entre os ângulos de fase, para os diferentes intervalos de tempo, ocorreram em baixa frequência. O ruído observado na faixa de frequência de 50 a 250 Hz ocorreu devido a alguma fonte externa ou ao próprio equipamento, não estando relacionado com transientes da interface metal-meio oriundos do ensaio. Os diagramas apresentaram uma única constante de tempo para o intervalo de frequência investigado.

Para melhor visualização das curvas de Nyquist após a injeção de diesel, foi realizada ampliação da Figura 69, conforme indicado na Figura 72. É possível verificar que as maiores diferenças entre os valores da parcela imaginária da impedância obtidas na mesma frequência, para os diferentes intervalos de tempo, ocorreram em cerca de 0,13 Hz, conforme indicado pelos pontos vermelhos na Figura 72. Baseado nisso, foram plotados os valores do módulo de impedância e do ângulo de fase (obtidos na frequência de 0,13 Hz) em relação ao tempo de ensaio, conforme Figura 73. O tempo zero é correspondente à última medida realizada em 0,13 Hz na segunda etapa de teste (22 horas após dosagem de hipoclorito de sódio) e teve como objetivo comparar o transiente antes e após a injeção de diesel. Os tempos subsequentes são correspondentes à terceira etapa de teste (após injeção de diesel). É possível verificar redução significativa do módulo de impedância e do ângulo de fase até as quatro primeiras horas, seguido de aumento até o final do ensaio. Portanto, baseado nestes resultados, foi possível verificar variação significativa nos valores dos parâmetros dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica após injeção de diesel. Estes resultados indicam que espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), realizada em eletrodos de latão, é uma técnica que possui potencial para detecção de vazamento de diesel em água de resfriamento. Para o sistema analisado, poderiam ser realizadas medidas de parâmetros de impedância, por exemplo, na frequência de 0,13 Hz (o que implicaria em leituras a cada 7,7 segundos), estando menos sujeitas a flutuações causadas por fatores existentes no sistema de resfriamento. Também foi plotado um gráfico, indicado na Figura 74, relacionando o módulo de impedância (na frequência de 0,13 Hz) com a resistência de polarização (obtida por meio dos ensaios de RPL), registrados em intervalos de tempo similares aos indicados na Figura 73.

Foi verificada tendência de redução de R_p e do módulo de impedância até cerca de 4 horas de ensaio, seguido por aumento destes parâmetros até o final do ensaio. Este resultado indica consistência entre as variações dos resultados de R_p e de impedância.

O transiente nos valores de R_p e de impedância deve estar relacionado a alterações na interface metal-eletrólito após a injeção de diesel, possivelmente devido à interação deste hidrocarboneto com inibidores de corrosão na superfície do eletrodo de latão.

Conforme estudos realizados por YANG [19],[60], foi possível identificar contaminação da água de resfriamento por hidrocarbonetos por meio da técnica LCM (*Localized Corrosion Monitoring*) que emprega uma célula de fluxo diferencial para medidas de corrente, baseadas nas técnicas de amperometria de resistência nula e resistência de polarização linear para cálculo da taxa de corrosão localizada, conforme descrito no item 2.7.4.1. Entretanto, é importante ressaltar que o aparato e instrumentação para a técnica LCM não é simples. A técnica depende da ocorrência de corrosão localizada ao longo do tempo que, no caso de vazamento de hidrocarboneto, pode estar associada à deposição (causada pela formação de biofilme), à corrosão microbológica, entre outros fatores, conforme descrito no item 2.5.4. Nos ensaios realizados neste trabalho, as técnicas de RPL e EIE, efetuadas em eletrodos de latão, foram capazes de identificar contaminação por diesel em um curto período, mesmo sem ter havido influência de proliferação microbológica (pois foi realizada dosagem de hipoclorito de sódio, de forma a manter o cloro residual livre dentro da faixa estabelecida, e também não foi observada formação de biofilme na superfície dos eletrodos de trabalho).

As curvas de polarização anódica e catódica para as cinco soluções de teste são indicadas na Figura 75. Ocorreu dissolução ativa em todos os ensaios, conforme indicado pelo aumento de densidade de corrente. Assim como nos ensaios de bancada, as maiores densidades de corrente de corrosão anódicas ocorreram na ACS, confirmando o efeito benéfico dos inibidores de corrosão para eletrodo de latão.

Tabela 29 - Potencial de corrosão (mV_{ECS}) e R_p ($\Omega.cm^2$) versus tempo (horas) para testes realizados nos eletrodos de latão.

Tempo	ACS					ACI					ACD ¹				
	Eletrodo 1		Eletrodo 2		pH	Eletrodo 1		Eletrodo 2		pH	Eletrodo 1		Eletrodo 2		pH
	E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p		E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p		E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p	
2	-128	13,3	-131	11,1	7,1	-40	107,7	-40	121,2	7,5	-136	80,5	-131	134,7	7,5
14	-20	25,4	-17	21,6	7,1	-26	72,6	-16	153,6	7,8	-37	100,3	-35	155,8	7,5
28	-40	21,7	-32	23,5	7,0	-30	77,4	-18	189,3	7,8	-22	71,3	-20	126,3	7,4
42	-50	18,7	-36	34,4	7,0	-30	115,6	-21	217,6	7,9	-20	59,9	-28	50,6	7,6
56	-60	22,3	-45	38,4	7,0	-32	95,5	-19	240,2	7,9	-26	51,1	-32	48,9	7,6
68	-62	24,5	-49	47,5	7,0	-54	127,3	-47	250,0	8,0	-23	49,6	-32	46,7	7,6

Tempo	ACI com dosagem de hipoclorito de sódio						ACD com dosagem de hipoclorito de sódio ¹					
	Eletrodo 1		Eletrodo 2		Cloro livre	pH	Eletrodo 1		Eletrodo 2		Cloro livre	pH
	E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p			E_{corr}	R_p	E_{corr}	R_p		
2	-32	13,3	13	8,97	0,6	7,4	-25	10,8	-12	19,4	1,0	7,7
14	-70	86,4	-66	104,7	0,3	7,6	-38	83,8	-35	139,5	1,0	7,9
28	-48	65,0	48	Inválido	0,9	7,8	-101	219,1	-62	332,6	0,9	7,9
42	-105	279,6	-86	301,6	0,3	7,6	-141	290,4	-97	448,5	0,8	8,0
56	-104	227,6	-88	204,8	0,4	7,7	-147	325,0	-137	501,9	0,5	7,7
68	-130	235,4	-118	230,0	0,5	8,0	-158	381,0	-144	498,0	0,4	8,0

¹Injeção de diesel efetuada após 21 horas.

Tabela 30 - Potencial de corrosão (mV_{ECS}) e R_p ($\Omega.cm^2$) versus tempo (horas) para testes conduzidos no latão, com o objetivo de verificar alterações em curtos intervalos de tempo. Cloro residual livre em ppm.

Etapa de teste	Tempo	E_{corr}	R_p	Cloro residual livre	pH
ACI (primeira etapa)	1	-99	117,0	-	7,7
	2	-84	129,8	-	
	4	-63	135,2	-	
	8	-69	75,1	-	
	16	-65	96,0	-	
Após dosagem de hipoclorito de sódio (segunda etapa)	1	-63	41,4	0,77	7,9
	2	-68	42,8	0,60	
	4	-74	59,5	0,36	
	6	-56	29,9	0,30	
	10	-71	7,3	0,60	7,9
	14	-71	8,7	Entre 0,60 e 0,43	
	18	-76	15,8	Entre 0,60 e 0,43	
	20	-86	34,5	Entre 0,60 e 0,43	
22	-102	42,4	0,43		
Após injeção de diesel (terceira etapa)	1	-79	40,8	0,56	7,8
	2	-72	23,2	0,80	
	4	-64	34,4	1,21	
	6	-74	41,8	0,96	
	8	-81	54,1	0,90	8,0
	10	-90	75,2	Entre 0,90 e 0,10	
	14	-112	110,0	Entre 0,90 e 0,10	
	18	-138	141,3	Entre 0,90 e 0,10	
22	-148	150,9	0,10		

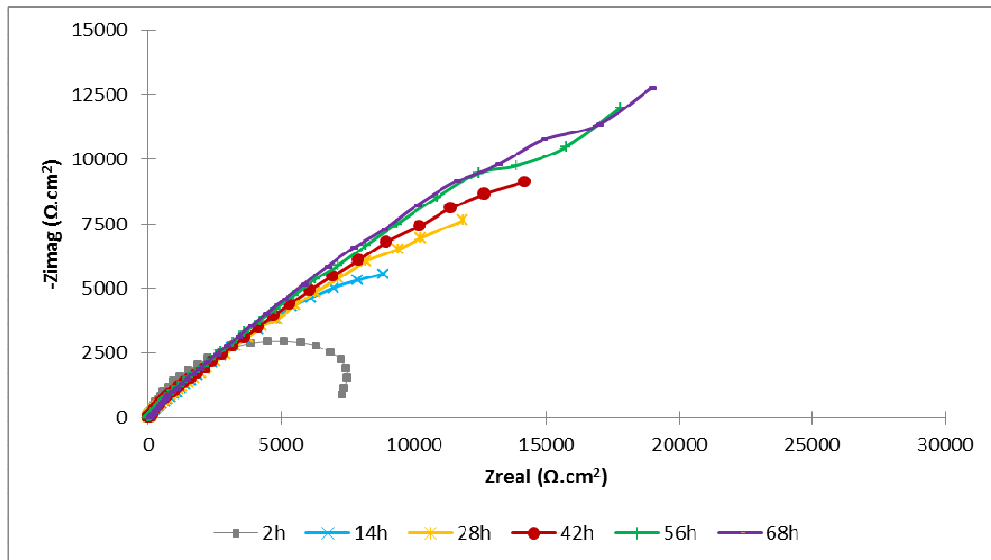


Figura 62 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACS e eletrodo de latão.

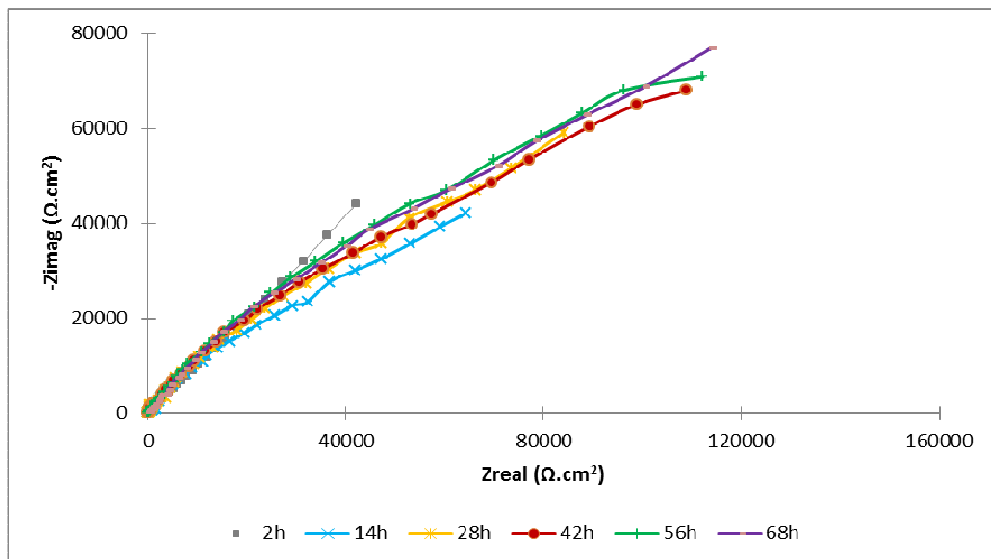


Figura 63 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACI e eletrodo de latão.

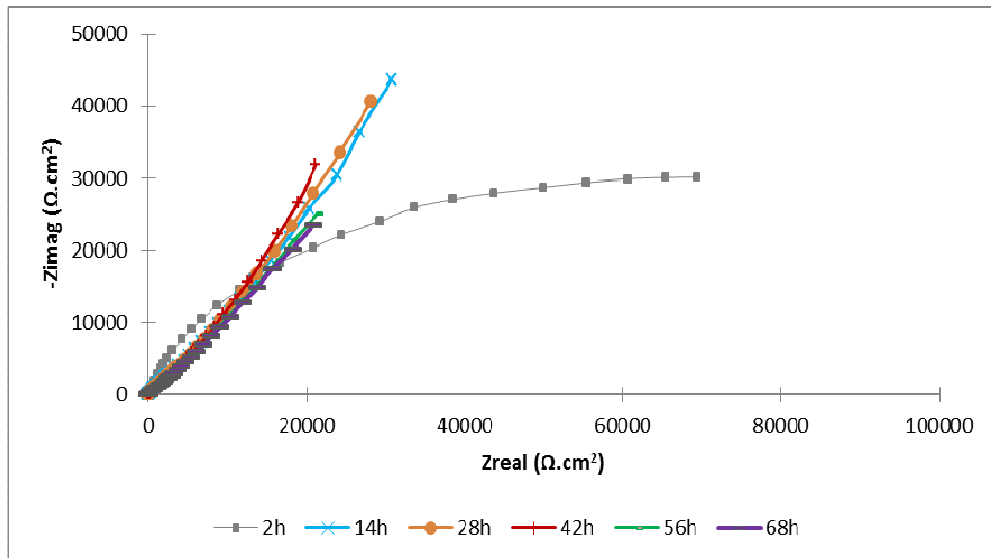


Figura 64 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACD e eletrodo de latão. A injeção de diesel foi efetuada após 21 horas de ensaio.

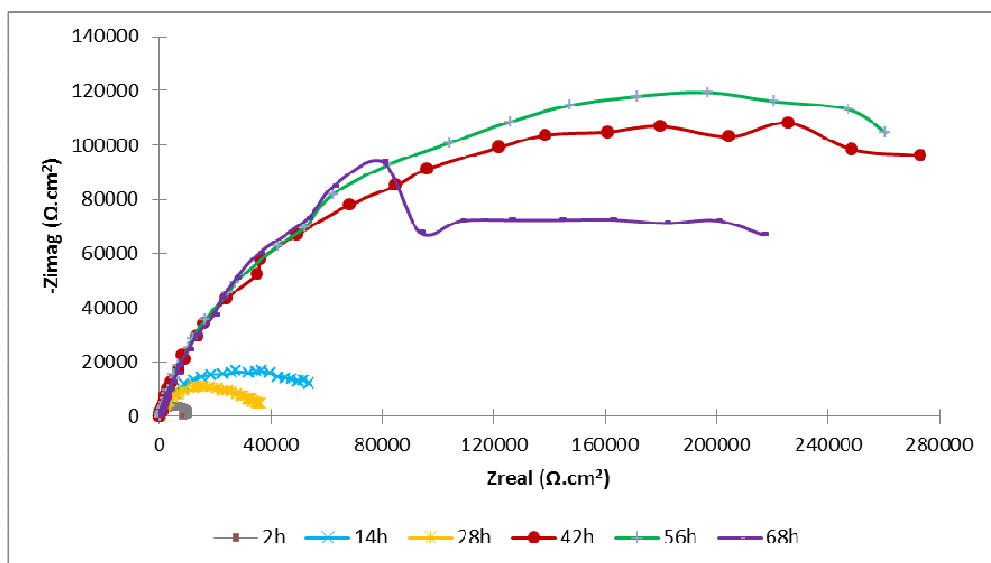


Figura 65 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos Solução de teste ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e eletrodo de latão.

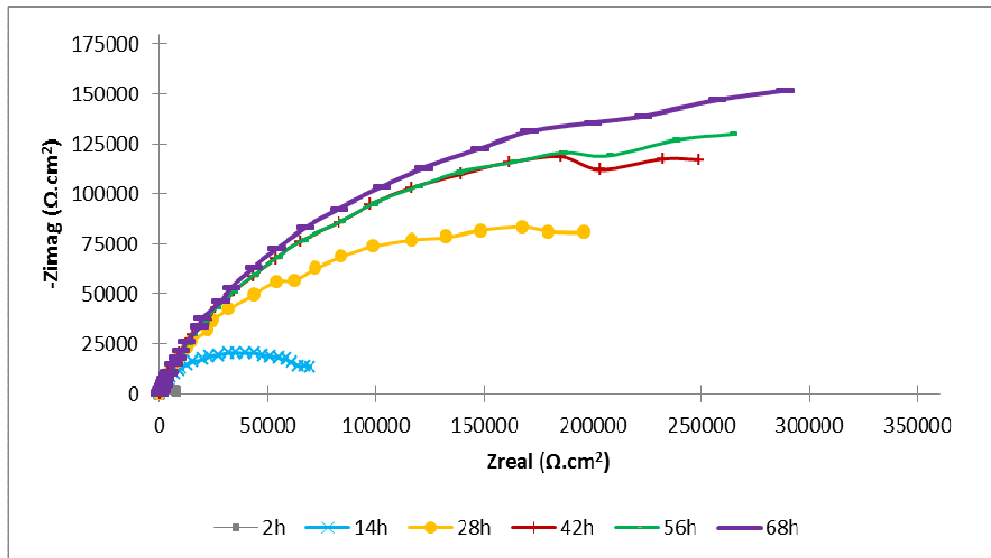


Figura 66 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACD com dosagem de hipoclorito de sódio e eletrodo de latão. A injeção de diesel foi efetuada após 21 horas de ensaio.

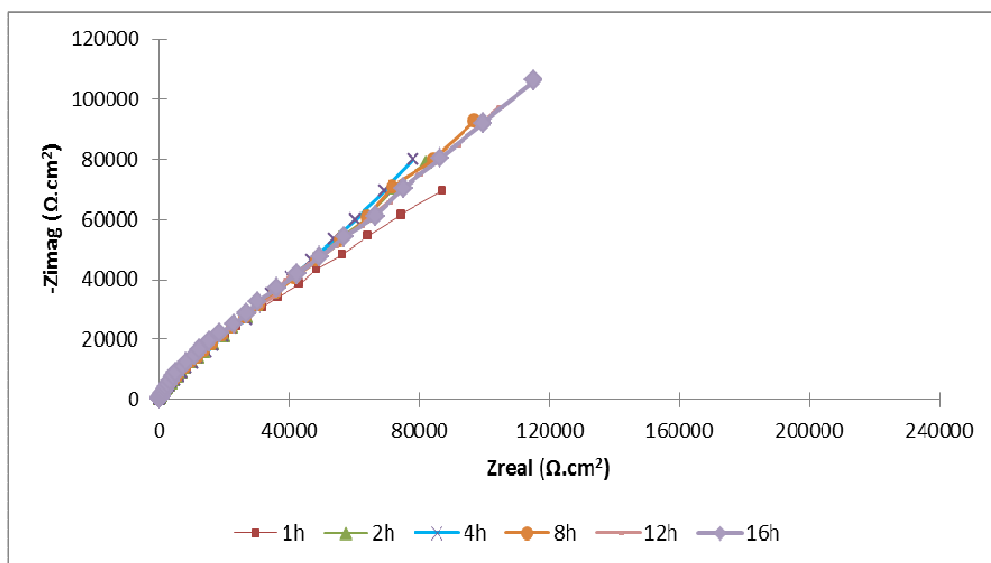


Figura 67 - Primeira etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos em curtos intervalos de tempo. Solução de teste ACI e eletrodo de latão.

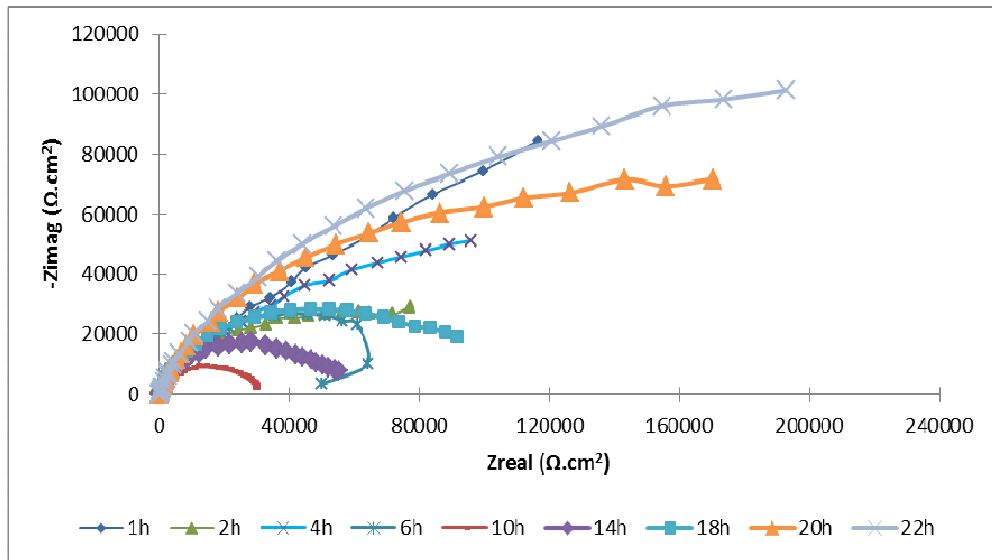


Figura 68 - Segunda etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos em curtos intervalos de tempo na ACI, após dosagem de hipoclorito de sódio.

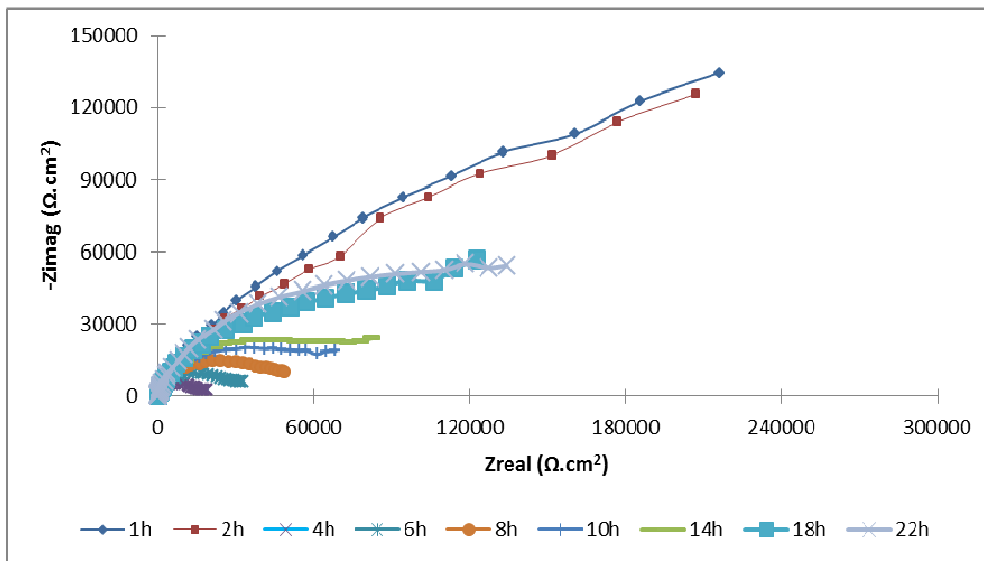


Figura 69 - Terceira etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos após a injeção de diesel. Solução de teste ACI com dosagem de hipoclorito de sódio.

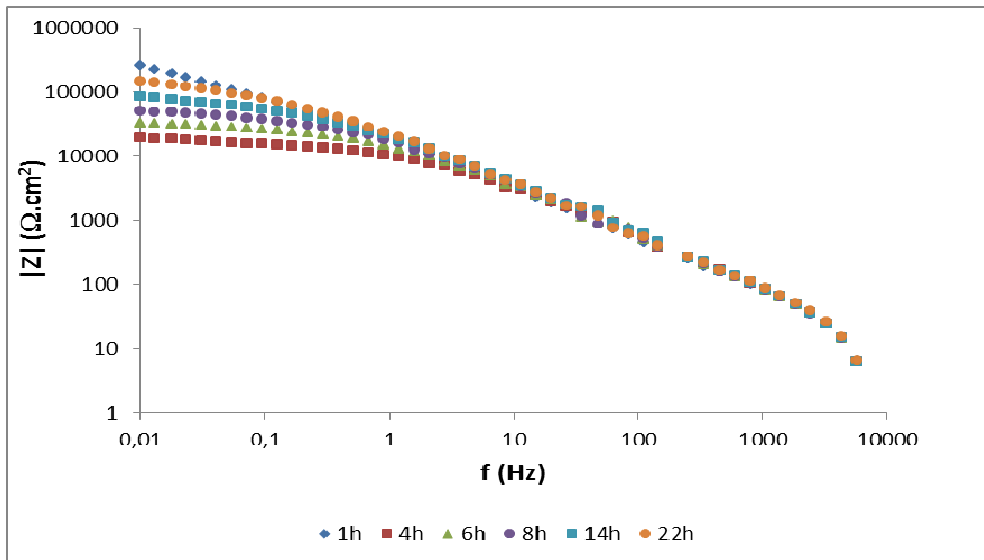


Figura 70 – Diagrama de Bode ($|Z|$ versus frequência) para os intervalos de tempo de 1, 4, 6, 8, 14 e 22 horas após a injeção de diesel.

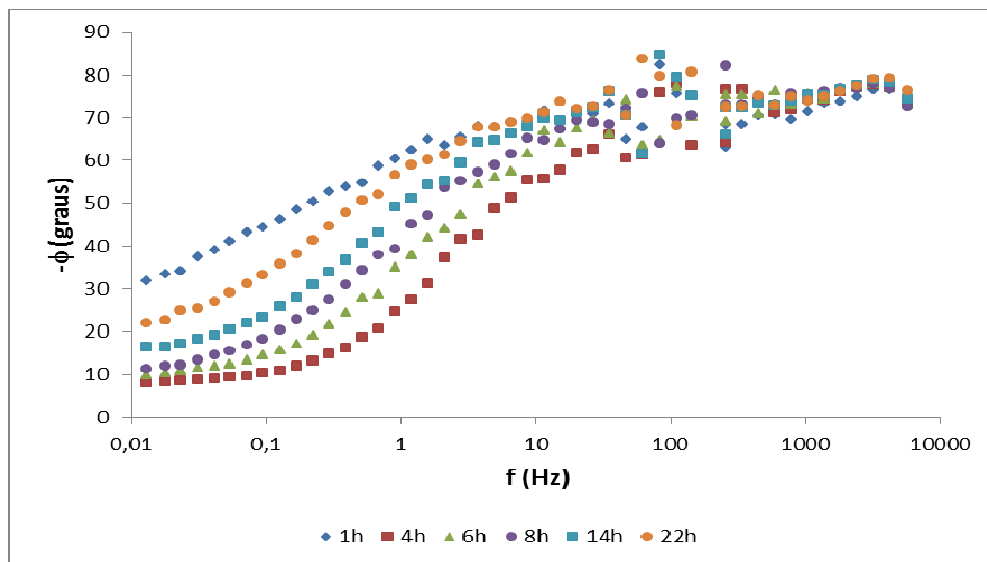


Figura 71 - Diagrama de Bode (ϕ versus frequência) para os intervalos de tempo de 1, 4, 6, 8, 14 e 22 horas após a injeção de diesel.

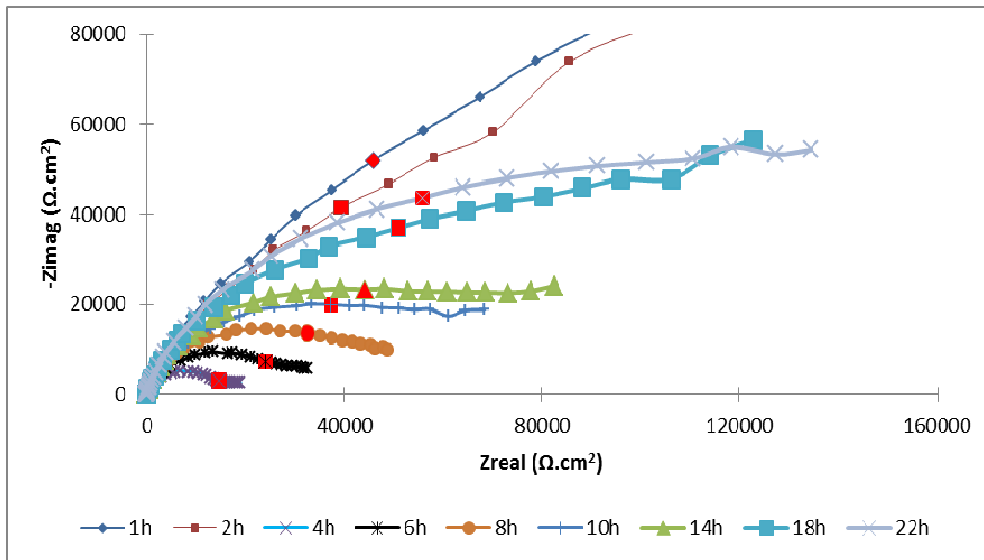


Figura 72 - Ampliação da Figura 69. Os pontos vermelhos indicados nas curvas são correspondentes às leituras efetuadas em 0,13 Hz.

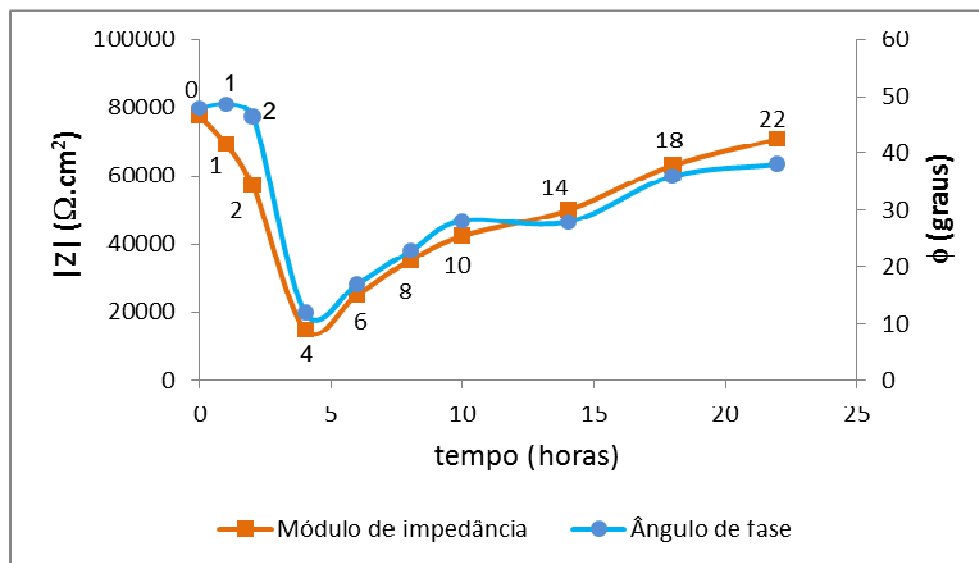


Figura 73 - $|Z|$ e ϕ versus tempo, obtidos na frequência de 0,13 Hz, após a injeção de diesel, para o latão alumínio.

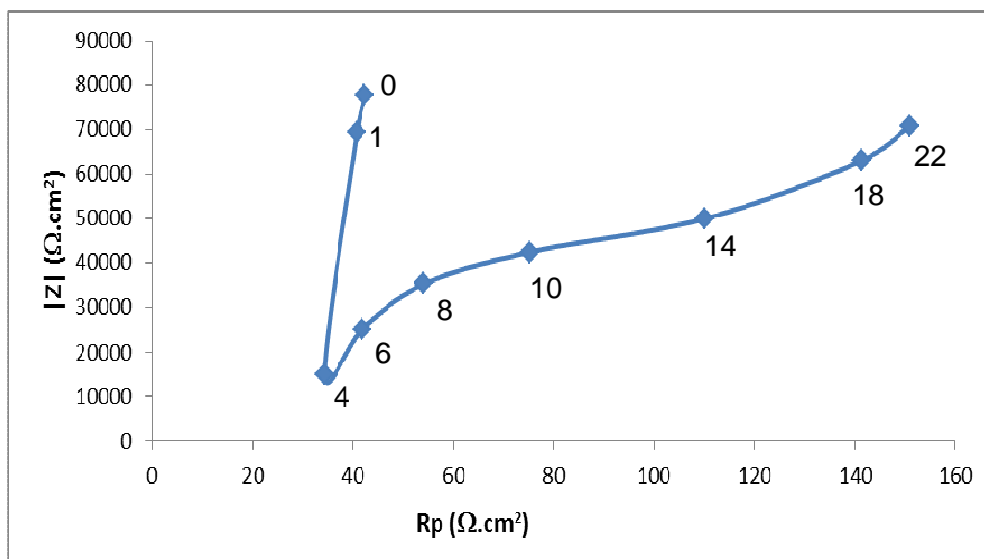


Figura 74 – Módulo de impedância (obtido na frequência de 0,13 Hz) versus R_p (obtida nos ensaios de resistência de polarização linear) registrados em intervalos de tempo similares aos indicados na Figura 73.

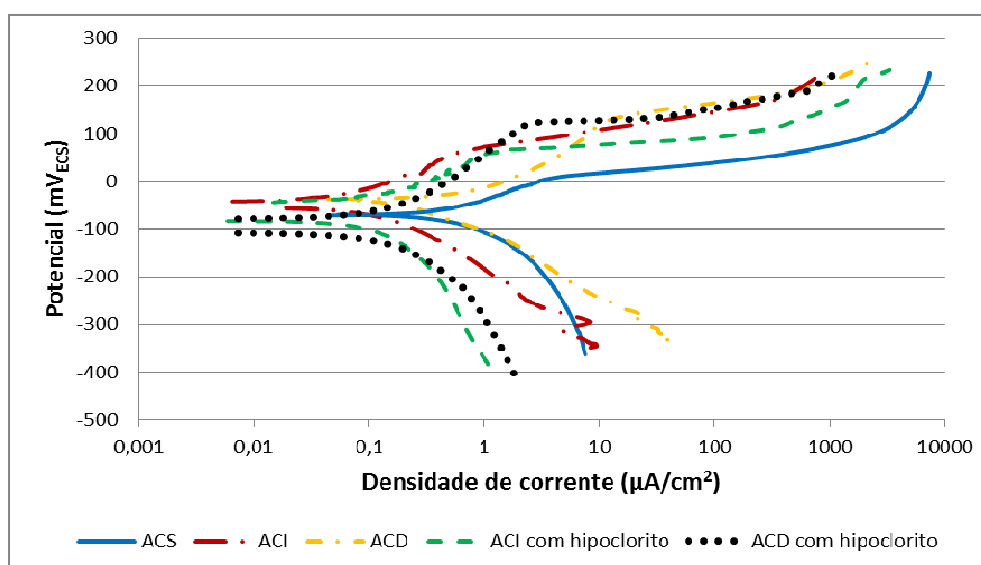


Figura 75 - Curvas de polarização anódica e catódica. Soluções de teste ACS, ACI, ACD, ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e ACD com dosagem de hipoclorito de sódio. Eletrodos de latão.

4.4.3. Aço inoxidável austenítico – Ensaio eletroquímico

Nas Figuras 76 a 80 são indicados os diagramas de Nyquist, correspondentes aos ensaios de EIE realizados em todas as soluções de teste, obtidos em 2, 14, 28, 42, 56 e 68 horas. Foi verificado comportamento essencialmente capacitivo no intervalo de frequências investigado para todos em todos os diagramas de Nyquist. Não houve

diferença significativa entre os arcos capacitivos (e, conseqüentemente, entre as resistências de polarização, baseadas em possível extrapolação dos arcos) para os diferentes intervalos de tempo de leitura em todas as cinco soluções de teste. Este mesmo comportamento foi verificado nas medidas de impedância para os testes realizados com medições em curtos períodos, conforme Figuras 81 a 83. Também não foram verificadas variações no ângulo de fase e nem no módulo de impedância, ao longo do tempo de ensaio, para a faixa de frequência investigada, em todos os testes realizados no aço inoxidável austenítico. Todos os diagramas apresentaram uma única constante de tempo.

Portanto, além do sistema atingir estabilidade em um curto intervalo de tempo, a dosagem de hipoclorito de sódio ou a injeção de diesel não causaram alterações na interface metal-eletrólito do aço inoxidável austenítico que levassem a variações significativas nas leituras de impedância. Baseado nestes resultados, o uso de eletrodos de aço inoxidável austenítico não parece ser adequado para monitoração de vazamento de diesel e outros possíveis hidrocarbonetos em água de resfriamento.

Na Tabela 31 são indicados os valores de pH e cloro residual livre para todos os ensaios realizados com eletrodos de aço inoxidável austenítico. Os valores de pH ficaram dentro da faixa estabelecida.

Os ensaios de polarização anódica foram efetuados em triplicada (três eletrodos distintos) para cada rodada de ensaio, ou seja, para cada solução de teste. Os potenciais de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_{pite}) estão indicados na Tabela 32. Foi considerado como potencial de pite, o valor de potencial eletroquímico correspondente à densidade de corrente de $10 \mu A/cm^2$.

As curvas anódicas são mostradas nas Figuras 84 a 88. Assim como nos ensaios de bancada, os potenciais de pite obtidos na ACS foram superiores aos potenciais de pite resultantes dos ensaios realizados nas demais soluções, com exceção de um caso. Os menores potenciais de pite na ACI e ACD indicam uma possível competição entre a formação do filme de passivação (após o seu rompimento por íons cloreto) e os inibidores de corrosão na superfície metálica, dificultando a repassivação e, conseqüentemente, favorecendo a ocorrência de corrosão localizada nas soluções contendo inibidores de corrosão.

O potencial de pite de 906 mV para o ensaio 2, realizado na ACD sem dosagem de hipoclorito de sódio, foi similar aos maiores potenciais de pite observados na ACS. Este resultado pode ter ocorrido devido a maior deposição de filme de diesel no eletrodo correspondente, dificultando a interação do eletrólito com a superfície metálica e/ou devido à interação do diesel com os inibidores de corrosão no seio da

solução, reduzindo o efeito deletério destes compostos na repassivação do filme do aço inoxidável austenítico.

Tabela 31 – Valores de pH e cloro residual livre para todos os ensaios realizados com eletrodos de aço inoxidável austenítico.

Tempo	ACS	ACI	ACD	ACI com hipoclorito de sódio		ACD com hipoclorito de sódio		Teste de resposta rápida	
	pH	pH	pH	pH	Cloro livre	pH	Cloro livre	pH	Cloro livre
2	7,6	7,5	7,5	7,4	0,5	7,4	0,6	7,7	0,4
14	7,7	7,6	7,7	7,5	0,3	7,7	1,0	7,9	0,5
28	7,6	7,5	7,6	7,8	0,4	8,0	0,6	7,9	0,4
42	7,6	7,4	7,6	7,9	0,7	7,9	0,7	7,8	0,5
56	7,7	7,5	7,6	8,0	0,8	8,0	0,3	8,0	0,5
68	7,7	7,7	7,7	8,0	0,9	7,0	1,0	8,0	0,4

Tabela 32 – Resultados dos ensaios de polarização anódica

Solução		Ensaio	E_{corr} (mV _{ECS})	S (mV _{ECS})	E_{pite} (mV _{ECS})	S (mV _{ECS})
ACS		Ensaio 1	-182		957	
		Ensaio 2	-165		832	
		Ensaio 3	-286		656	
		Média / Desvio Padrão	-211	65,5	815	151,2
ACI	Sem hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-123		593	
		Ensaio 2	-117		371	
		Ensaio 3	-134		387	
		Média / Desvio padrão	-125	8,6	450	123,8
	Com hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-122		526	
		Ensaio 2	-124		537	
		Ensaio 3	-92		445	
Média / Desvio padrão	-112	17,9	503	50,2		
ACD	Sem hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-123		592	
		Ensaio 2	-161		906	
		Ensaio 3	-190		347	
		Média / Desvio padrão	-158	33,6	615	280,2
	Com hipoclorito de sódio	Ensaio 1	-107		462	
		Ensaio 2	-106		480	
		Ensaio 3	-78		380	
Média / Desvio padrão	-97	16,4	441	53,3		

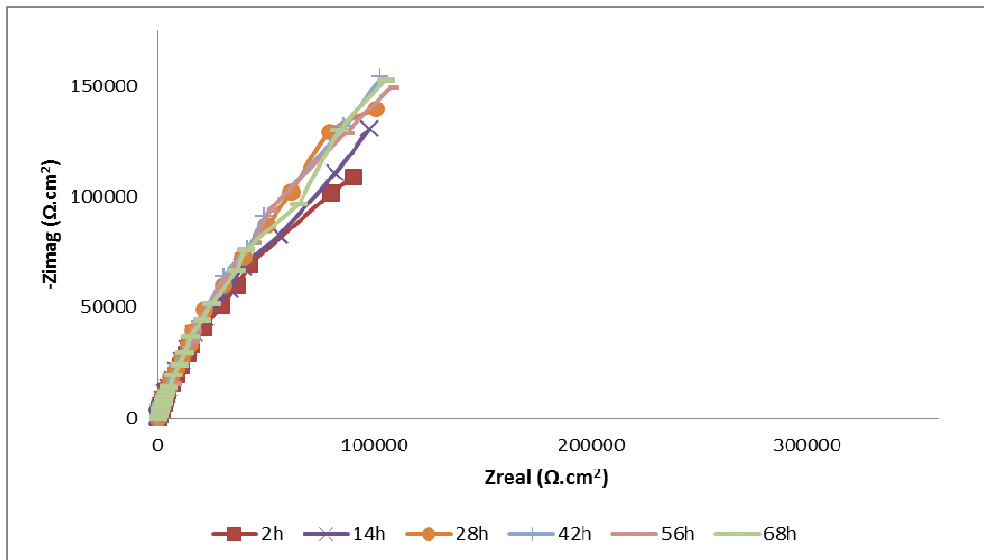


Figura 76 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACS e eletrodo de aço inoxidável austenítico.

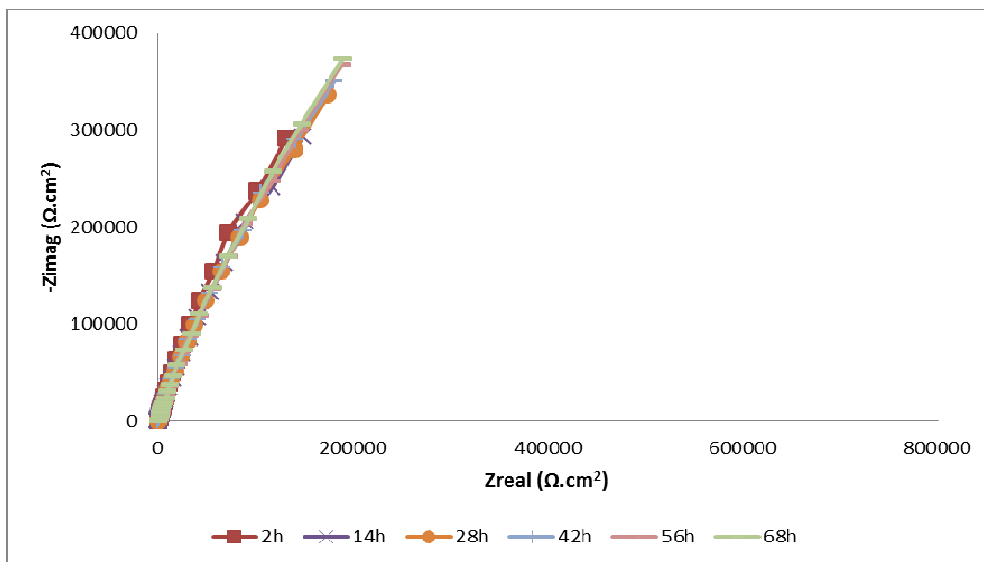


Figura 77 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACI e eletrodo de aço inoxidável austenítico.

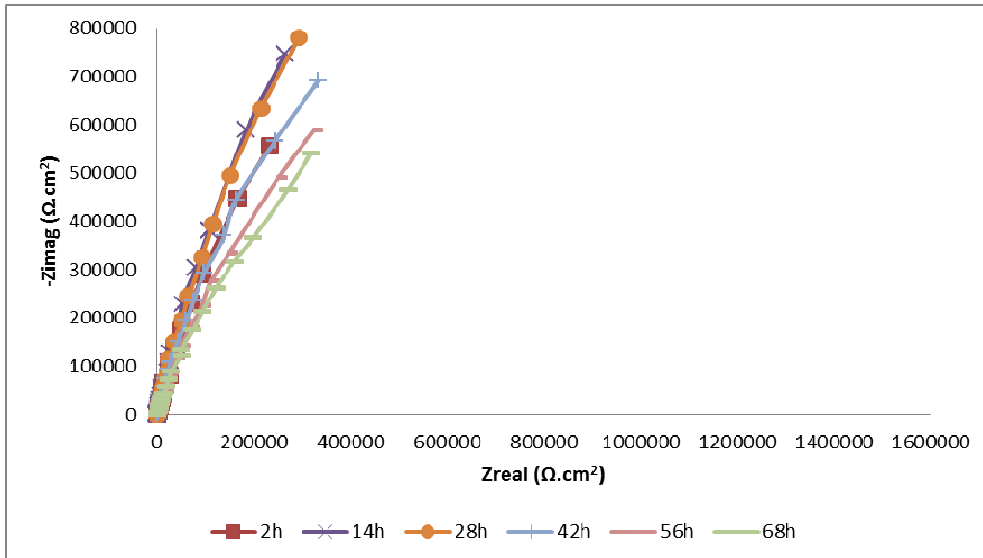


Figura 78 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACD e eletrodo de aço inoxidável austenítico. A injeção de diesel foi efetuada após 21 horas de ensaio.

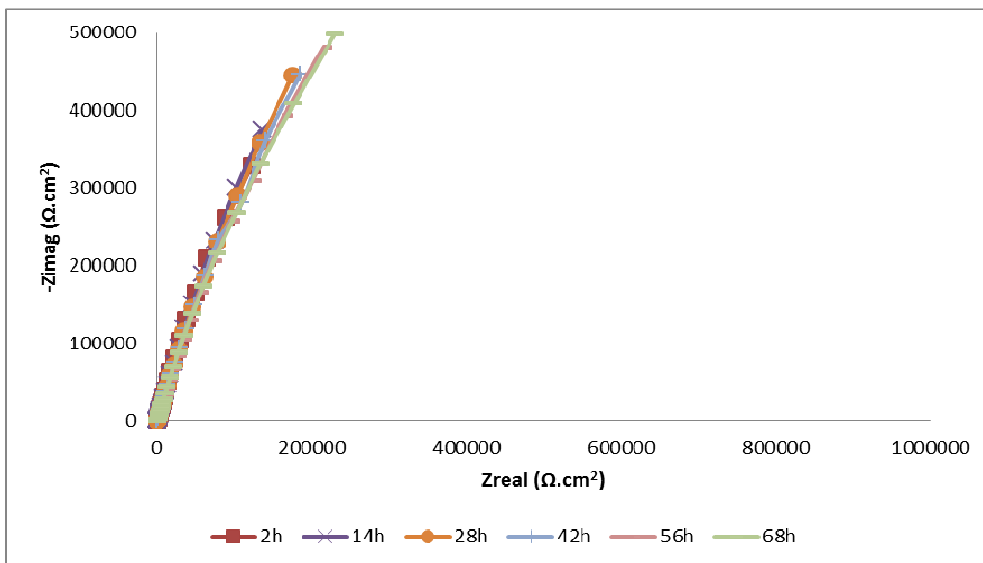


Figura 79 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos Solução de teste ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e eletrodo de aço inoxidável austenítico.

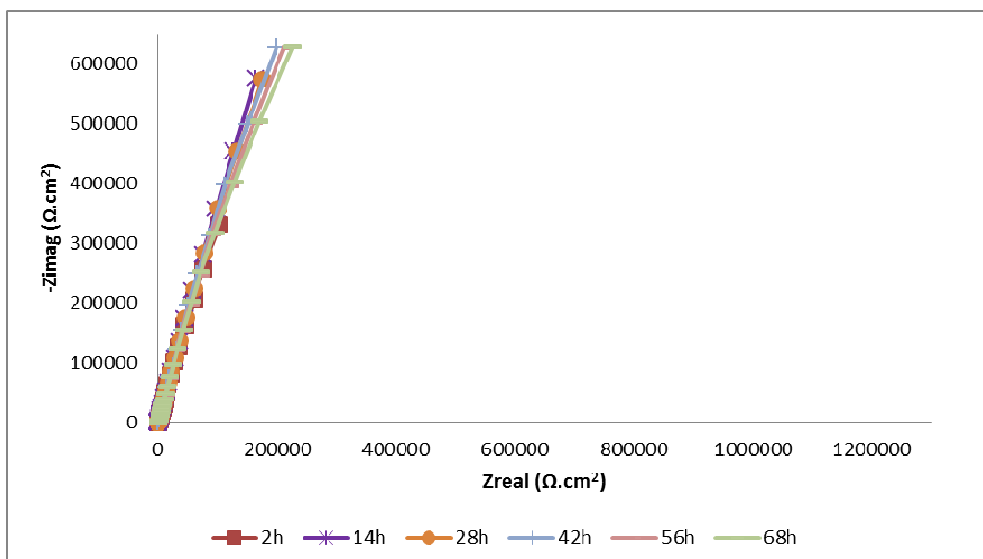


Figura 80 - Diagramas de Nyquist obtidos em diferentes períodos. Solução de teste ACD com dosagem de hipoclorito de sódio e eletrodo de aço inoxidável austenítico. A injeção de diesel foi efetuada após 21 horas de ensaio.

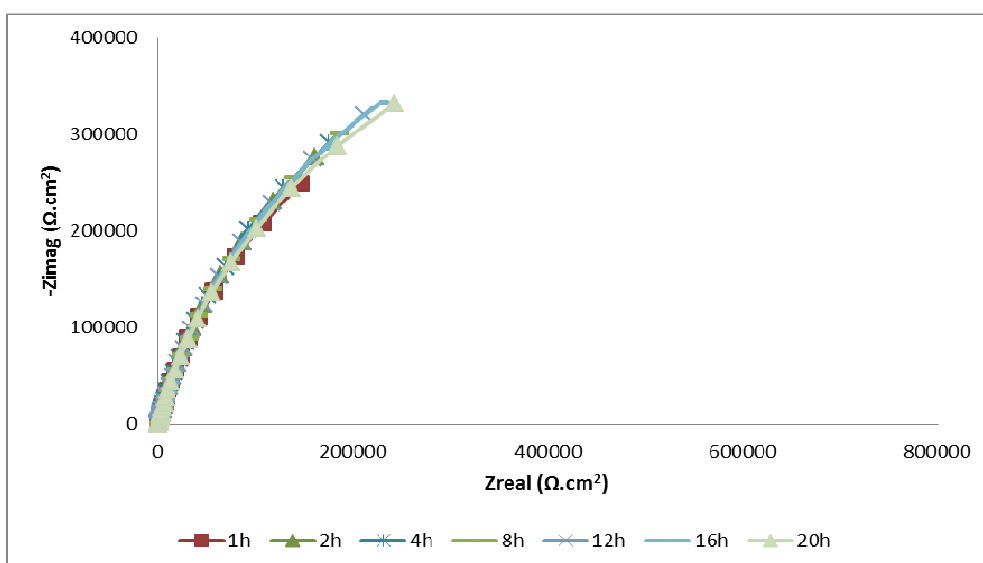


Figura 81 - Primeira etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos em curtos intervalos de tempo. Solução de teste ACI e eletrodo de aço inoxidável austenítico.

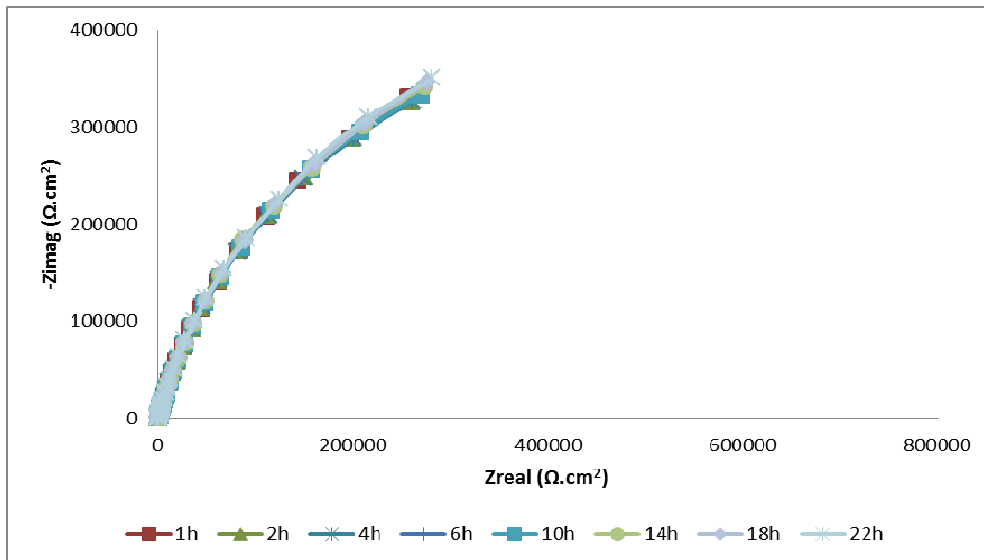


Figura 82 - Segunda etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos em curtos intervalos de tempo na ACI, após dosagem de hipoclorito de sódio.

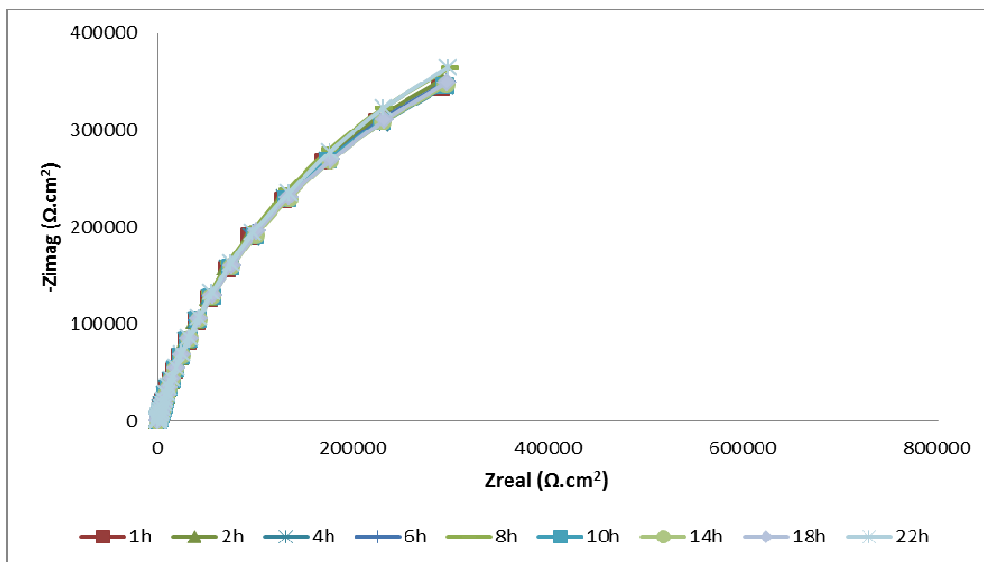


Figura 83 - Terceira etapa do ensaio. Diagramas de Nyquist obtidos após a injeção de diesel. Solução de teste ACI com dosagem de hipoclorito de sódio.

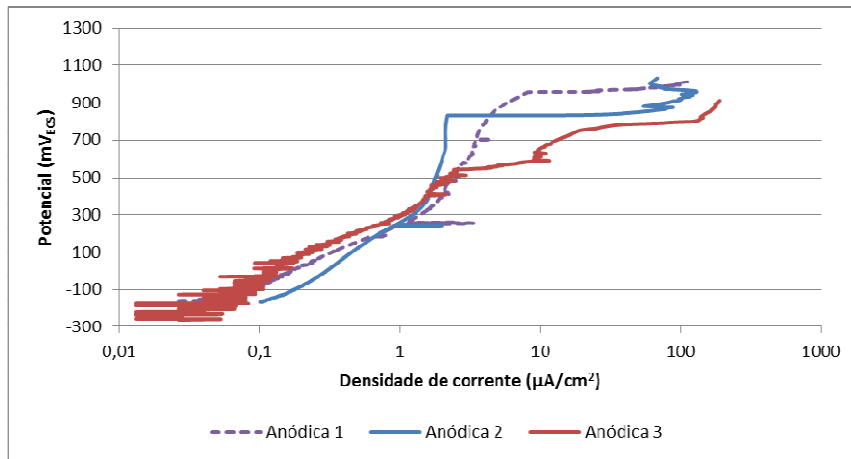


Figura 84 - Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável austenítico na ACS.

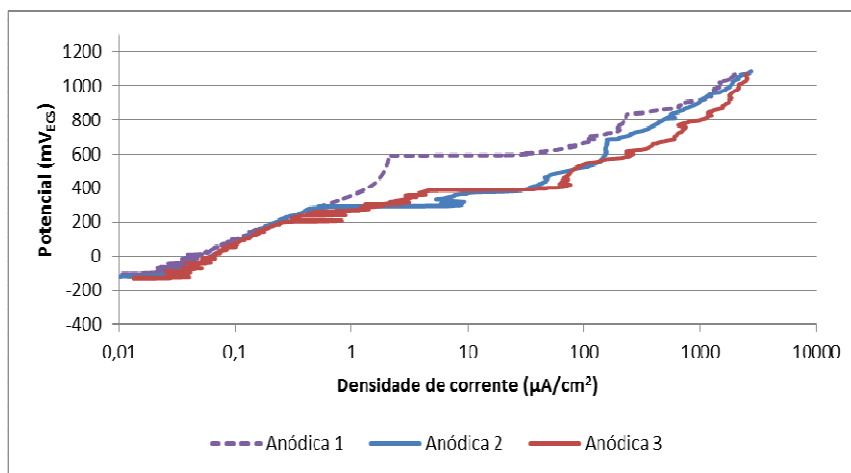


Figura 85 - Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável austenítico na ACI.

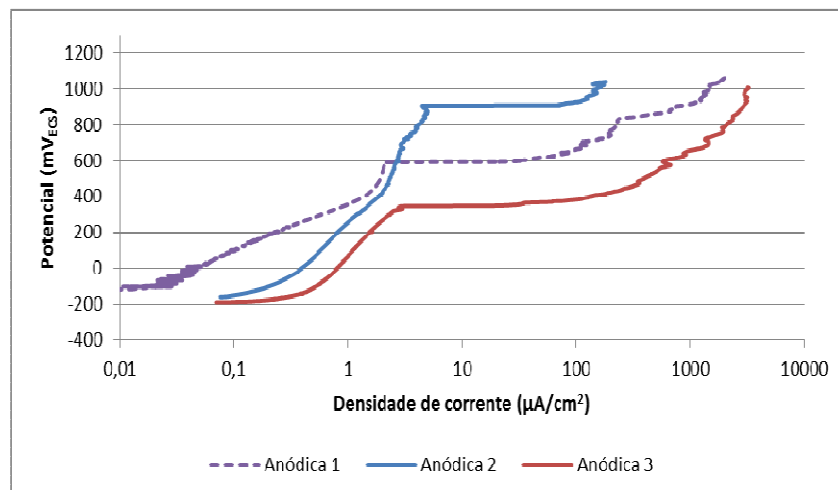


Figura 86 - Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável austenítico na ACD.

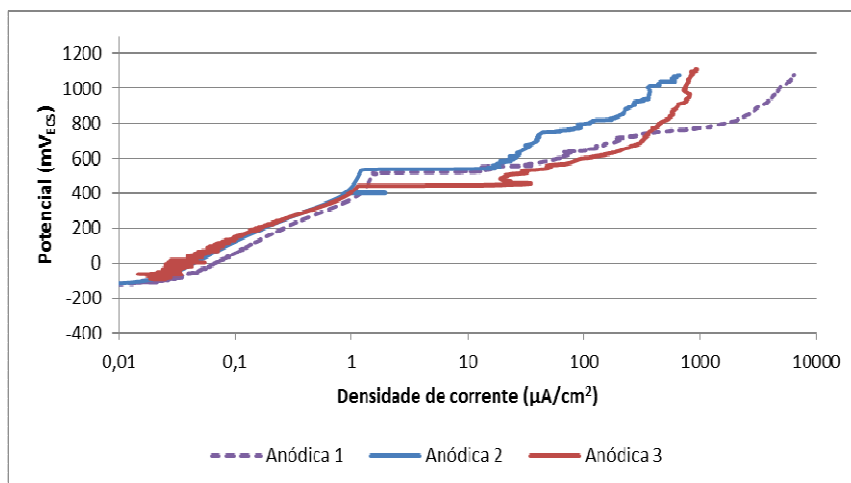


Figura 87 - Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável austenítico na ACI com dosagem de hipoclorito de sódio.

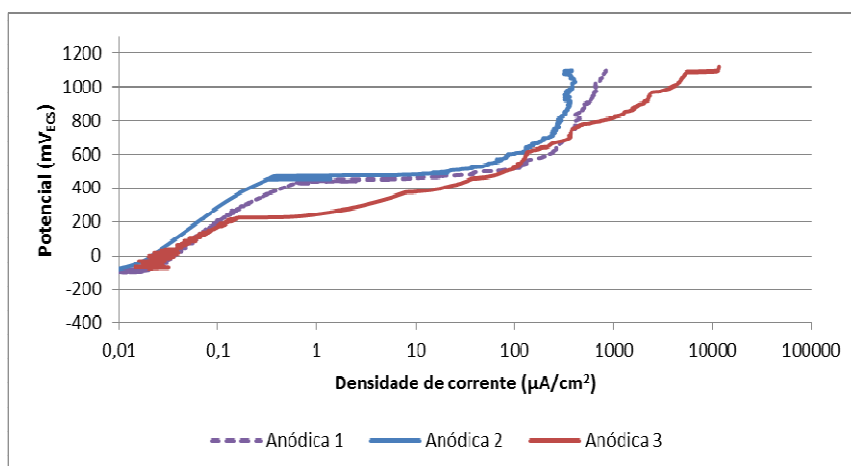


Figura 88 - Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável austenítico na ACD com dosagem de hipoclorito de sódio.

4.4.4. Aço carbono e latão – Ensaios de perda de massa

Os cupons de perda de massa de aço carbono e de latão, após a remoção do loop, e após a decapagem em cada rodada de ensaio, estão indicados nas Figuras 89 a 98. Os cupons de corrosão de aço carbono expostos na ACS sofreram dissolução anódica significativa com formação de produto de corrosão e deposição relevantes, conforme Figura 89(a). Os cupons de corrosão de aço carbono e de latão em todos os demais ensaios não sofreram corrosão significativa e também não foram verificados visualmente produtos de corrosão e/ou depósitos. As taxas de corrosão para o aço carbono e latão estão indicadas na Tabela 33. Os resultados são correspondentes à média das taxas de corrosão obtidas a partir das perdas de massa de três cupons de corrosão utilizados em cada solução. Tanto para o aço carbono, quanto para o latão, a

taxa de corrosão obtida ACI foi cerca de 10% da taxa de corrosão obtida na ACS, indicando eficiência dos inibidores de corrosão para redução da taxa de corrosão destes materiais, estando condizente com os resultados obtidos pelos ensaios eletroquímicos.

Para o aço carbono não foram verificadas alterações significativas nas médias das taxas de corrosão, em função da injeção de diesel ou em função da dosagem de hipoclorito de sódio.

Conforme estudos realizados por SPURREL e HARRIS [38] e BEARDWOOD [39] foi verificado aumento da taxa de corrosão de cupons de corrosão de aço carbono, em função da contaminação da água de resfriamento por hidrocarboneto, conforme indicado nas Tabelas 8 e 9. Entretanto, ambos os estudos mostram a influência da proliferação microbiológica na corrosão. Para os ensaios realizados no presente trabalho, a injeção de biocida (com manutenção do cloro livre dentro da faixa estabelecida) e o tempo de cada rodada de ensaio (72 horas) não permitiram ocorrência proliferação microbiológica e seus efeitos indesejados (formação de biofilme e corrosão microbiológica). Em função disto, não houve variação significativa das taxas de corrosão dos cupons de aço carbono devido à injeção de diesel, conforme resultados encontrados.

Para o ensaio realizado com cupons de perda de massa de latão na ACI, as taxas de corrosão foram similares na solução sem e com dosagem de hipoclorito de sódio, indicando que para ensaios de maior duração, o hipoclorito de sódio, injetado para obtenção de cloro residual livre entre 0,3 e 0,5 ppm, não resultou em aumento da taxa de corrosão. Ou seja, apesar de ter sido verificada redução de R_p (obtida por RPL) e dos valores de impedância (dos arcos capacitivos de Nyquist) após a injeção de hipoclorito de sódio (nos ensaios com medições em curtos intervalos de tempo), houve aumento e estabilização destes parâmetros após algum tempo. Estes resultados indicaram que, para a quantidade de hipoclorito de sódio dosada, ocorreu interação de compostos de cloro com o filme de inibidor e com a superfície metálica do latão, favorecendo o processo corrosivo durante um curto período, mas sem causar desestabilização permanente do filme e, conseqüentemente, sem afetar a taxa de corrosão após longo período de exposição. Este resultado está coerente com o descrito por HUYNH [71].

A taxa de corrosão do latão nas soluções contendo inibidores de corrosão e diesel triplicou em relação às soluções com inibidores de corrosão e sem diesel. Este resultado, que está compatível com o que foi observado nos ensaios eletroquímicos, sugere que houve interação do diesel com os inibidores de corrosão na superfície do latão. De acordo com SPURREL e HARRIS [38], contaminação da água por

hidrocarboneto favorece a proliferação de microrganismos, o que leva à corrosão microbiológica e formação de biofilme. O biofilme pode impedir o inibidor de corrosão de atingir a superfície metálica, favorecendo o processo corrosivo [38]. Entretanto, nos ensaios realizados em bancada e loop de corrosão, além de ter sido dosado hipoclorito de sódio em quantidade suficiente, os tempos de ensaio não permitiram ocorrência de proliferação microbiológica. Adicionalmente, não foram verificados indícios de formação de biofilme nos eletrodos e nem nos cupons de corrosão. Portanto, a hipótese de formação de biofilme, impedindo os inibidores de corrosão de atingirem a superfície metálica, pode ser descartada. SPURREL e HARRIS [38] também citam que hidrocarbonetos podem se acumular e se depositar na superfície metálica. Este depósito formado dificulta os inibidores de atingirem e passivarem a superfície metálica [38]. Entretanto, não foram verificados depósitos visualmente na superfície dos cupons de corrosão e nem dos eletrodos de trabalho após os ensaios no loop de corrosão, nas soluções contendo diesel e nem nas demais soluções contendo inibidores de corrosão.

Tabela 33 – Taxas de corrosão em milímetro por ano (mm/ano) para o aço carbono e latão obtidos no ensaio de perda de massa

Solução	Taxa de corrosão (mm/ano)	
	Aço carbono	Latão
ACS	0,508	0,048
ACI	0,051	0,005
ACD	0,051	0,015
ACI com dosagem de hipoclorito de sódio	0,051	0,005
ACD com dosagem de hipoclorito de sódio	0,070	0,015

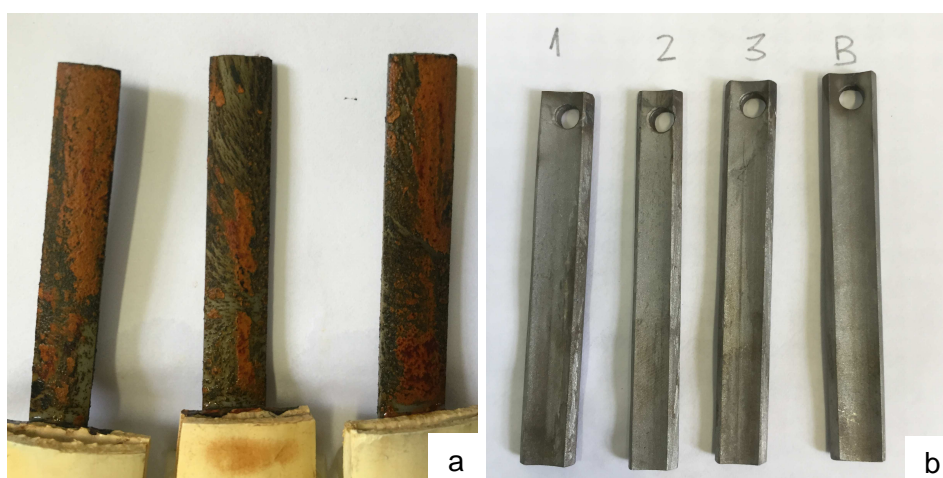


Figura 89 – Cupons de perda de massa de aço carbono ensaiados na ACS. a) após a remoção. b) após a decapagem

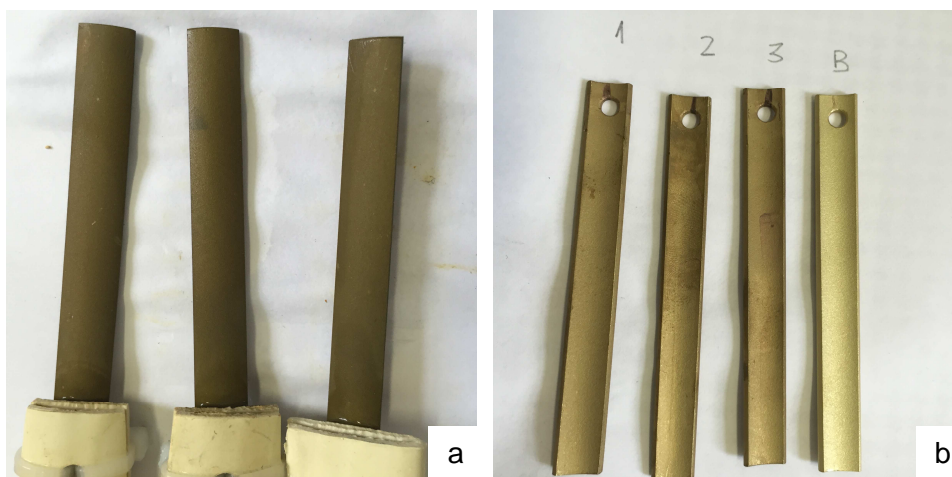


Figura 90 – Cupons de perda de massa de latão ensaiados na ACS. a) após a remoção. b) após a decapagem

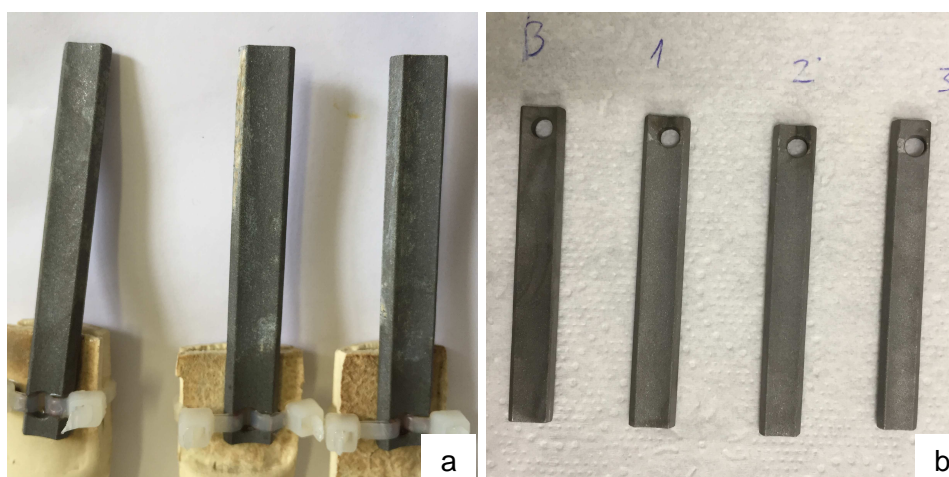


Figura 91 – Cupons de perda de massa de aço carbono ensaiados na ACI. a) após a remoção. b) após a decapagem

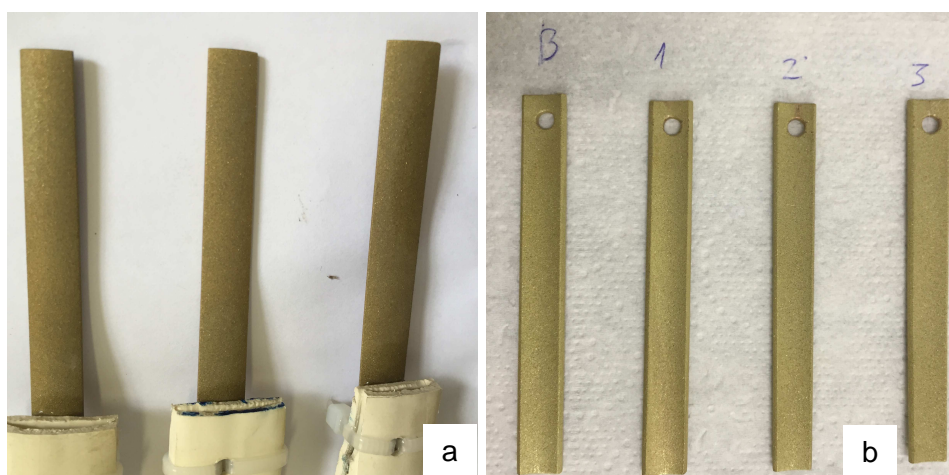


Figura 92 – Cupons de perda de massa de latão ensaiados na ACI. a) após a remoção. b) após a decapagem

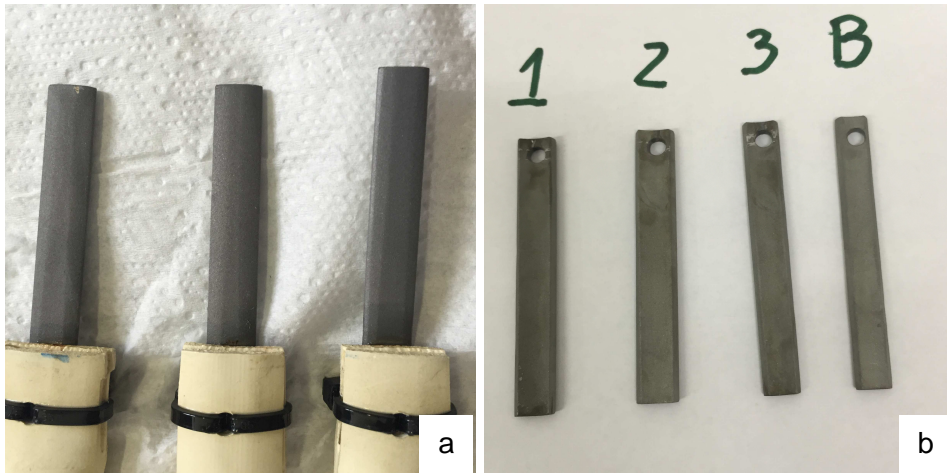


Figura 93 – Cupons de perda de massa de aço carbono ensaiados na ACD. a) após a remoção. b) após a decapagem

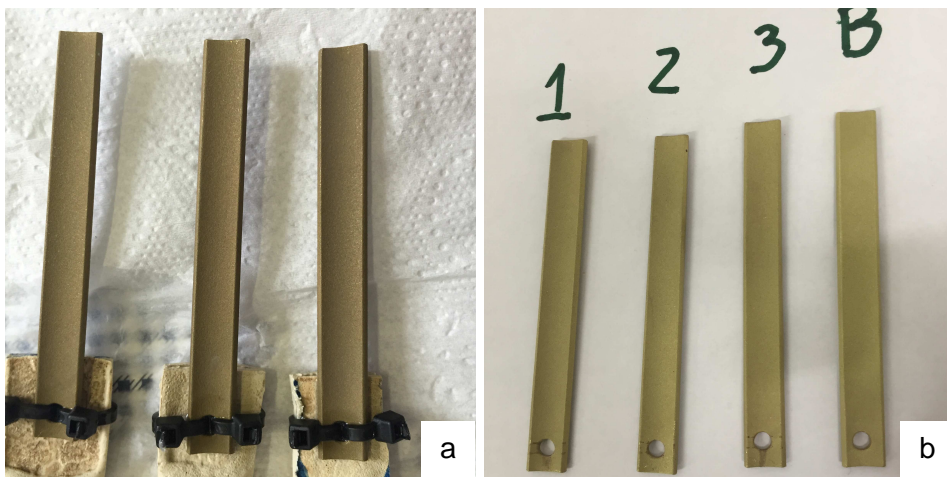


Figura 94 – Cupons de perda de massa de latão ensaiados na ACD. a) após a remoção. b) após a decapagem

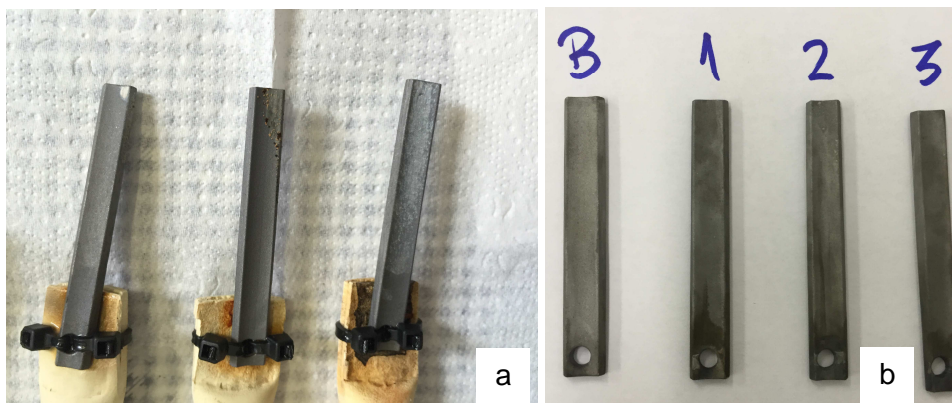


Figura 95 – Cupons de perda de massa de aço carbono ensaiados na ACI com dosagem de hipoclorito de sódio. a) após a remoção. b) após a decapagem

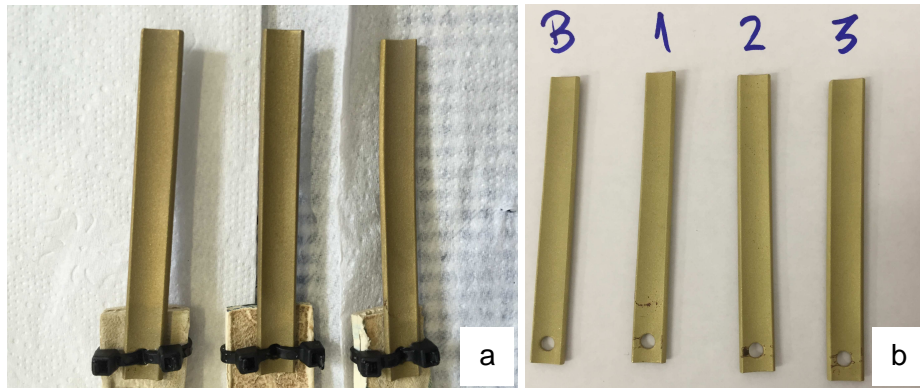


Figura 96 – Cupons de perda de massa de latão ensaiados na ACI com dosagem de hipoclorito de sódio. a) após a remoção. b) após a decapagem

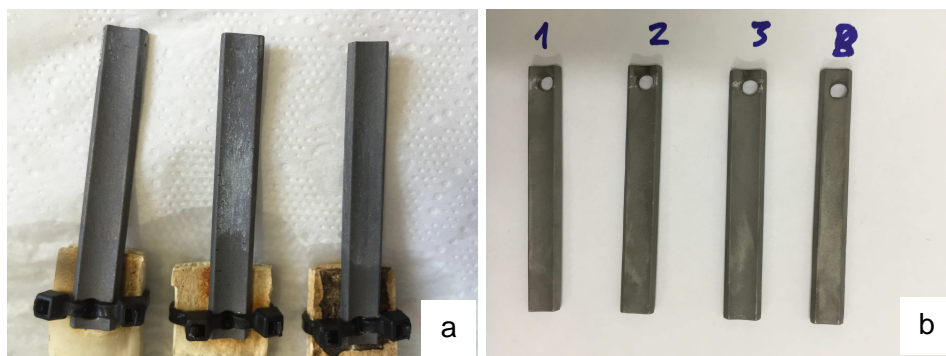


Figura 97 – Cupons de perda de massa de aço carbono ensaiados na ACD com dosagem de hipoclorito de sódio. a) após a remoção. b) após a decapagem

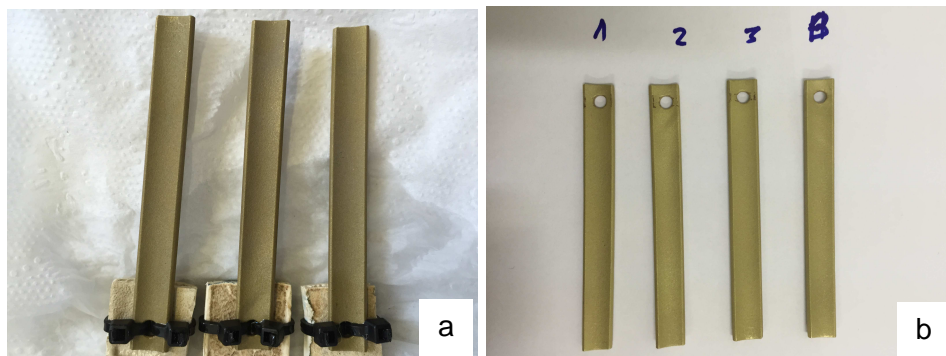


Figura 98 – Cupons de perda de massa de latão ensaiados na ACD com dosagem de hipoclorito de sódio. a) após a remoção. b) após a decapagem

4.4.5. Aço inoxidável austenítico – Avaliação de pites de corrosão em cupons

Foi realizada análise de perda de massa e avaliação de pites (por meio de utilização de microscópio ótico) em 3 cupons de corrosão para cada rodada de ensaio (ACS, ACI, ACD, ACI com dosagem de hipoclorito de sódio e ACD com dosagem de hipoclorito de sódio). Não houve perda de massa após o tempo de imersão de 72 horas e temperatura de 40 °C em todos os cupons analisados. Também não foram encontrados pites de corrosão relevantes nas amostras.

Como não houve ocorrência de pites de corrosão nas rodadas de ensaios realizadas a 40 °C, optou-se pela realização de duas novas rodadas de teste a 60 °C, durante 84 horas, para avaliação dos cupons de corrosão, sendo uma rodada utilizando a solução ACS e outra utilizando a solução ACI. O objetivo destes ensaios foi favorecer a corrosão por pites (em função da maior temperatura) e comparar as respostas dos cupons nas soluções ACI e ACS, pois conforme o item 4.4.1 foi verificada tendência de maior potencial de pite na ACI, quando comparada com a ACS, como resultado dos ensaios de polarização anódica. Os resultados dos ensaios são mostrados nas Figuras 99 a 106. Foi verificado que os cupons de corrosão da solução ACI apresentaram pites de corrosão dispersos, com profundidades variando entre 7 µm e 18 µm. O cupom nº 1 apresentou três pites relevantes, sendo que a maior profundidade medida de cada um foi 18 µm, 17 µm e 15 µm, conforme Figuras 99 a 101. O cupom nº 2 apresentou um pite relevante com maior profundidade de 12 µm e o cupom nº 3 também apresentou somente um pite relevante com maior profundidade de 7 µm, conforme Figuras 102 e 103, respectivamente. Em contrapartida, todos os três cupons ensaiados na ACS não apresentaram pites de corrosão relevantes, conforme Figuras 104 a 106. Os pites de corrosão observados nos ensaios realizados a 60 °C apresentaram profundidades pequenas. Contudo, a predominância de pites de corrosão nos cupons ensaiados na ACI indica maior propensão à corrosão localizada na solução contendo inibidores de corrosão, estando este resultado compatível com o que foi verificado nos ensaios de polarização anódica.

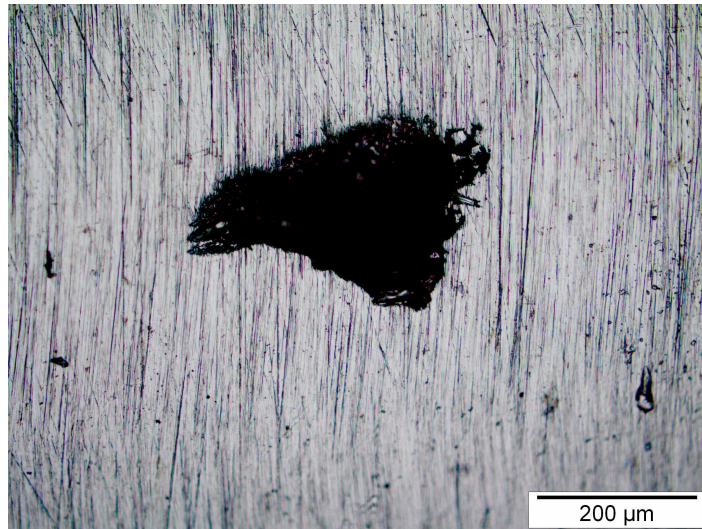


Figura 99 – Solução com inibidores de corrosão (ACI). Cupom de corrosão n° 1.
Ensaio realizado a 60 °C. Pite de corrosão com maior profundidade de 18 μm.

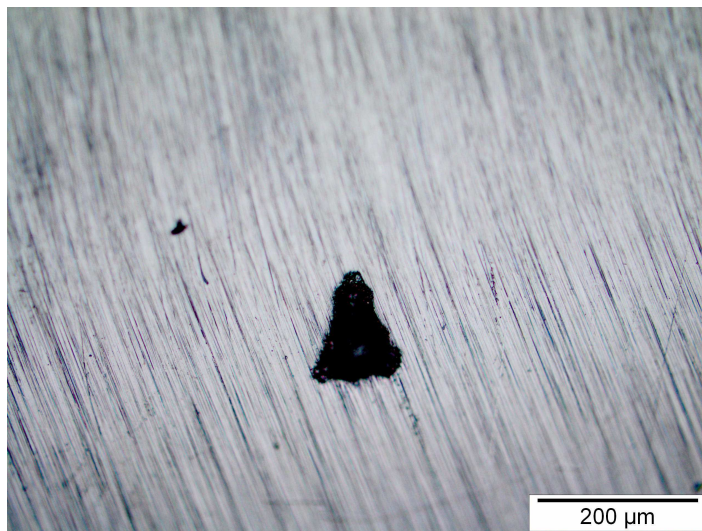


Figura 100 - Solução com inibidores de corrosão (ACI). Cupom de corrosão n° 1.
Ensaio realizado a 60 °C. Pite de corrosão com maior profundidade de 17 μm.

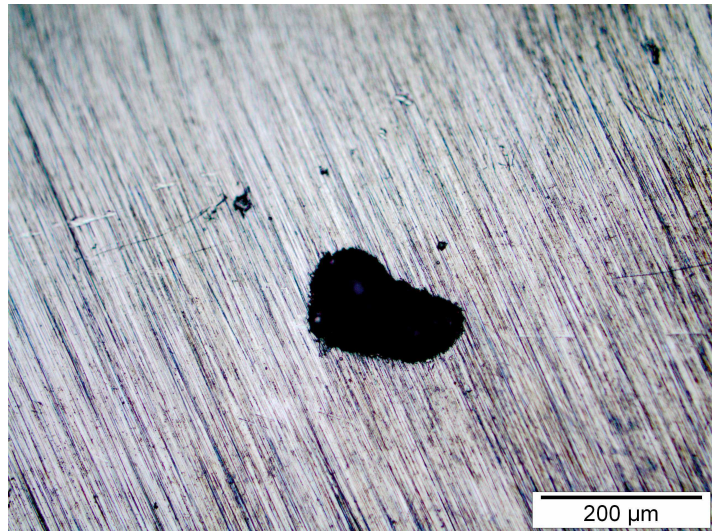


Figura 101 - Solução com inibidores de corrosão (ACI). Cupom de corrosão n° 1. Ensaio realizado a 60 °C. Pite de corrosão com maior profundidade de 15 μm.

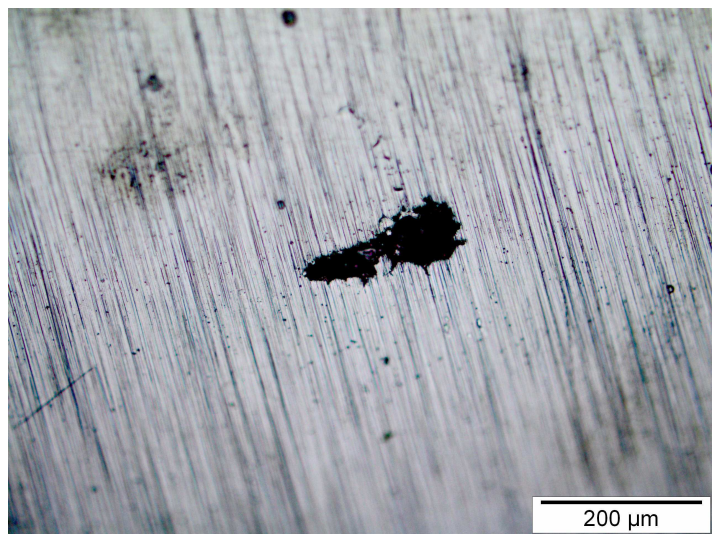


Figura 102 - Solução ACI. Cupom de corrosão n° 2. Ensaio realizado a 60 °C. Pite de corrosão com maior profundidade de 12 μm.

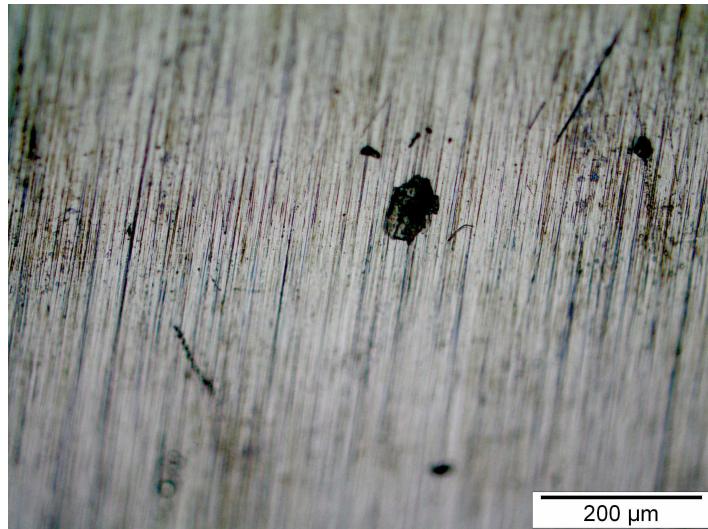


Figura 103 - Solução ACI. Cupom de corrosão n° 3. Ensaio realizado a 60 °C. Pite de corrosão com maior profundidade de 7 μm.

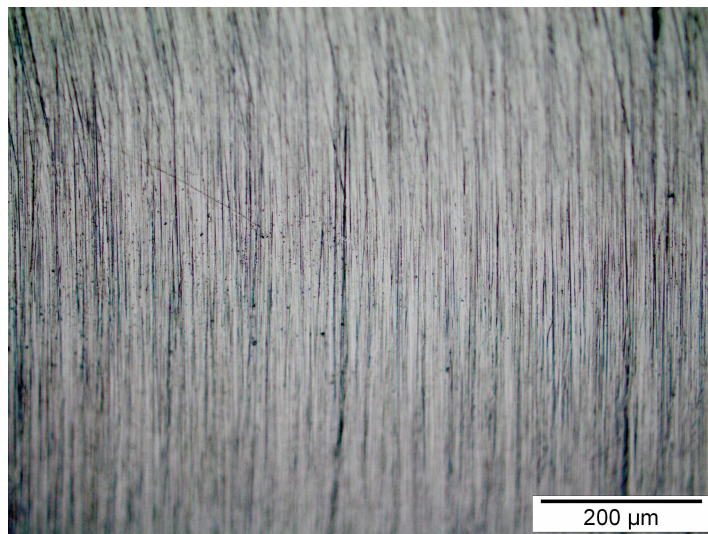


Figura 104 - Solução ACS. Cupom de corrosão n° 1. Ensaio realizado a 60 °C. Sem pites de corrosão relevantes.

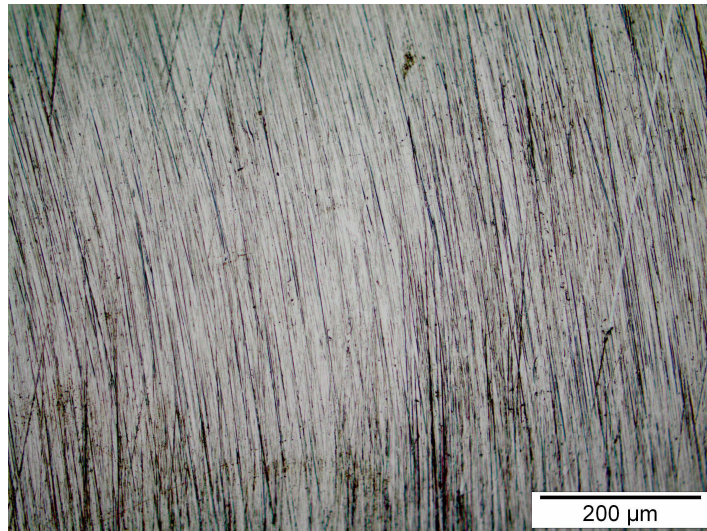


Figura 105 - Solução ACS. Cupom de corrosão n° 2. Ensaio realizado a 60 °C. Sem pites de corrosão relevantes.

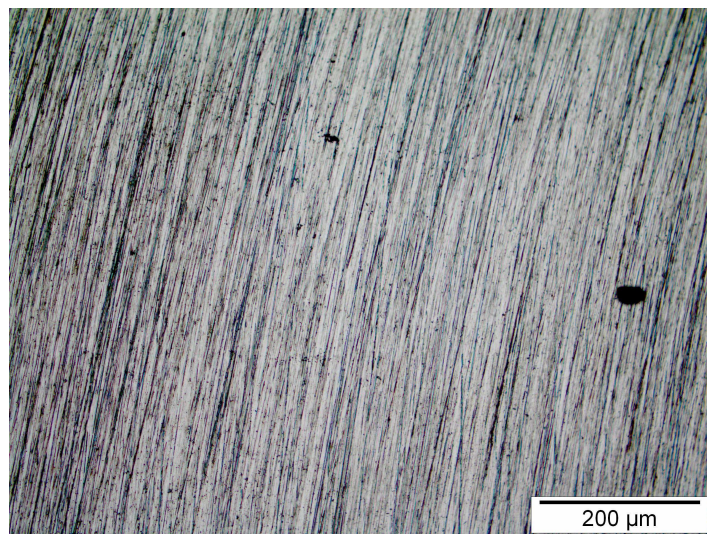


Figura 106 - Solução ACS. Cupom de corrosão n° 3. Ensaio realizado a 60 °C. Sem pites de corrosão relevantes.

5. CONCLUSÕES

- Nos ensaios realizados em bancada foi verificada redução na resistência de polarização (obtida nos ensaios de RPL) após a injeção de diesel para os eletrodos de latão. No loop de corrosão também foram verificadas redução de R_p (obtida nos ensaios de RPL) e redução do módulo de impedância e do ângulo de fase (obtidos nos ensaios de EIE) durante cerca de 4 horas, após a injeção de diesel, seguido de aumento até o final do ensaio. Estes resultados sugerem que o diesel pode estar interagindo com o filme de inibidores formado na superfície metálica do latão, alterando a interface metal-eletrólito. A influência deletéria da contaminação com diesel também ficou comprovada pelos ensaios de perda de massa, já que a taxa de corrosão do latão triplicou em relação às soluções com inibidores de corrosão e sem diesel.

- A técnica de resistência de polarização linear e, principalmente, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, efetuadas em eletrodos de latão, foram capazes de detectar a contaminação por diesel na água de resfriamento, mesmo sem ter havido influência de proliferação microbológica. Foi possível verificar claramente os transientes da resistência de polarização (obtida por RPL), do módulo de impedância e do ângulo de fase (obtidos na frequência de 0,13 Hz), após a injeção de diesel.

- A dosagem de hipoclorito de sódio e a injeção de diesel nos testes realizados com eletrodos de aço carbono, no loop de corrosão, não causaram variações significativas nos parâmetros obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos e nem nas taxas de corrosão obtidas a partir dos ensaios de perda de massa. Estes resultados indicaram que, para o tempo e condições de ensaio realizadas, não houve interação deletéria do diesel com o filme de inibidores formado. Além disto, os ensaios eletroquímicos (RPL e EIE) não foram capazes de detectar contaminação por diesel no sistema analisado.

- Os inibidores de corrosão (hexametáfosfato, cloreto de zinco e tolitriazol) apresentaram efeito benéfico esperado para o aço carbono e para o latão, conforme comprovado pela redução da taxa de corrosão de 0,508 para 0,051 mm/ano para os cupons de aço carbono e de 0,048 para 0,005 mm/ano para os cupons de latão. Este efeito benéfico dos inibidores na redução da taxa de corrosão também foi comprovado pelos ensaios eletroquímicos, com aumento dos valores de resistência de polarização

(obtido por RPL) em cerca de 10 a 14 vezes para o aço carbono e cerca de 3 a 10 vezes para o latão.

- A formulação e a dosagem dos inibidores de corrosão utilizados nos ensaios foram baseadas em um sistema de resfriamento, contendo equipamentos de aço carbono e de ligas de cobre. Estes sistemas de resfriamento também contemplam equipamentos de aço inoxidável austenítico. Para as condições da água normalmente utilizadas, a princípio não é necessário o emprego de inibidores de corrosão para este material. Entretanto, foi verificada uma interferência negativa dos inibidores de corrosão utilizados no processo de corrosão localizada do aço inoxidável austenítico. Este fato foi comprovado pelos menores potenciais de pite na solução com inibidores de corrosão, com valor médio correspondendo a cerca de 60% do obtido na solução sem inibidores de corrosão, medidos por meio de ensaios de polarização anódica no loop de corrosão. Além disto, nas rodadas realizadas a 60 °C, foram verificados pites de corrosão em cupons ensaiados na água com inibidores de corrosão com profundidade variando entre 7 e 18 μm . Nos cupons de corrosão ensaiados na água sem inibidores de corrosão, não foram observados pites de corrosão relevantes. Esta maior propensão à corrosão por pites no aço inoxidável austenítico, na solução contendo inibidores de corrosão, pode estar associada à competição entre a formação do filme de passivação (após o seu rompimento por íons cloreto) e de inibidores de corrosão na superfície metálica, dificultando a repassivação e, conseqüentemente, favorecendo a ocorrência de corrosão localizada.

- A dosagem de hipoclorito de sódio nos ensaios efetuados com eletrodos de latão causou redução nos valores de resistência de polarização (obtidos por RPL) e nos valores de impedância (dos arcos capacitivos de Nyquist) durante cerca de 10 horas, em função da interação de compostos gerados pelo hipoclorito de sódio com a superfície metálica e/ou com o filme de inibidor. Entretanto, para as quantidades de hipoclorito de sódio dosadas, não houve desestabilização definitiva do filme, pois os valores de R_p e de impedância voltaram a aumentar após algumas horas. Além disto, o valor médio da taxa de corrosão, obtido por meio de ensaio de perda de massa, na solução contendo inibidores sem dosagem de hipoclorito de sódio, não foi alterado em relação à mesma solução com dosagem de hipoclorito de sódio.

6. TRABALHOS FUTUROS

Sugestão para trabalhos futuros:

- Realização de ensaios em loop de corrosão com diferentes condições de escoamento;
- Utilização de outros hidrocarbonetos como fonte de contaminação e com diferentes concentrações na água de resfriamento;
- Realização de ensaios com diferentes dosagens e formulações de inibidores de corrosão para verificar alterações dos parâmetros eletroquímicos e da taxa de corrosão do latão alumínio e de outras ligas de cobre, em virtude de contaminação da água por hidrocarboneto;
- Avaliação de outras técnicas eletroquímicas, como ruído eletroquímico, para detecção de contaminação da água de resfriamento por hidrocarboneto;
- Realização de ensaios eletroquímicos e de imersão, com diferentes dosagens de inibidores de corrosão e temperaturas, para verificar a suscetibilidade à corrosão por pites de aços inoxidáveis, em comparação com solução sem inibidores de corrosão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HSU, C.S., ROBINSON, P.R., 2006, *Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 1*. 1ed. New York, Springer Science - Business Media, Inc.
- [2] *Balanço Energético Nacional: Ano base 2015: Relatório Final*, 2014, Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf. Acesso em: 14 abr. 2016.
- [3] *Nossas atividades – Áreas de Atuação – Exploração e Produção de Petróleo e Gás*, Site Petrobras. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/>. Acesso em 15 abr. 2016
- [4] *Quem Somos – Estratégia – Plano de Negócios e Gestão*, Site Petrobras. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia/plano-de-negocios-e-gestao/>. Acesso em 15 abr. 2016.
- [5] *Nossas Atividades – Áreas de Atuação – Refino*, Site Petrobras. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>. Acesso em: 14 abr. 2016.
- [6] CHAUDHURI, U.R., 2001, *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. 1ed. Florida, CRC Press - Taylor and Francis Group.
- [7] QUELHAS, A.D., PASSOS, C.N., LAGE, D.F.S., et al., 2011, *Processamento de Petróleo e Gás*. 1ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
- [8] SPEIGHT, J.G., BAKI, ÖZÜM, B., 2002, *Petroleum Refining Processes*. 1ed. New York, Marcel Dekker, Inc.
- [9] NOGUEIRA, D.M., 2007, *Balanço Hídrico na Refinaria de Paulínia e Alternativas para Reuso de Água: Construção de uma Ferramenta Auxiliar para o Gerenciamento dos Recursos Hídricos*, Dissertação de M.Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- [10] MARIANO, J.B., 2001, *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [11] JAMBO, H.C.M., FÓFANO, S., 2009, *Corrosão - Fundamentos, monitoramento e controle*, 1 ed. revisada. Rio de Janeiro. Ciência Moderna.
- [12] GENTIL, V., 2011, *Corrosão*, 6ed. Rio de Janeiro. LTC.
- [13] *Monitoring and Adjustment of Cooling Water Treatment Operating Parameters*, 2009, NACE/EFC Joint Publication, NACE International, Item No. 24238.

- [14] FÓFANO, S., 2000, *Avaliação de Técnicas Eletroquímicas na Monitoração de Corrosão por Sulfetos em Sistema de Água de Resfriamento Industrial*, Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil.
- [15] 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.
- [16] HOSOKAWA, T., IWASAKI, M., KOMATSUBARA, H., et al., 1999, *Kurita Handbook of Water Treatment*, 2ed. Tokyo, Japan. Kurita Water Industries LTD.
- [17] FLYNN, D.J., 2009, *The Nalco Water Handbook*, 3ed. United States of America. McGraw-Hill.
- [18] KEMMER, F.N., 1987, *The Nalco Water Handbook*, 2ed. United States of America. McGraw-Hill.
- [19] YANG, L., 2008, *Techniques for corrosion monitoring*, 1.ed. England. Woodhead Publishing Limited.
- [20] LYON, S.B., "Corrosion in Natural Waters". In: *Shreir's Corrosion*, v.2, Elsevier B.V., pp. 1095-1105, 2010.
- [21] NACE SP0189-2013, *Standard Practice: Online Monitoring of Cooling Water Systems*, 2013, NACE International, Item No. 21041, NACE SP0189-2013.
- [22] AMJAD, Z., 2010, *The Science and Technology of Industrial Water Treatment*, 1ed. Florida, CRC Press - Taylor and Francis Group.
- [23] ROBERGE, P.R., 2006, *Corrosion Basics an Introduction*, 2ed. United States of America. NACE International.
- [24] BETZ LABORATORIES, 1991, *Betz Handbook of Industrial water Conditioning*, 9ed.
- [25] *Cooling Water System*, In: General Electric Company, Handbook of Industrial Water Treatment, chapters 23-34, Disponível em: <http://www.gewater.com/handbook/index.jsp>. Acesso em: 16 abr. 2016.
- [26] *Corrosion of metals and alloys – Corrosion and fouling in industrial cooling water systems – Part 1: Guidelines for conducting pilot-scale evaluation of corrosion and fouling control additives for open recirculating cooling water systems*, 2006, NACE/ANSI/ISO, NACE International, NACE RP0300/ISO16784-1.
- [27] FONTANA, M.G., 1986, *Corrosion Engineering*, 3ed. United States of America. McGraw-Hill.
- [28] PELLICCIONE, A.S., MORAES, M.F., GALVÃO, J.L.R., et al., 2013, *Análise de Falhas em Equipamentos de Processo – Mecanismos de Danos e Casos*

- Práticos*, 2ª edição revista. Rio de Janeiro. Editora Interciência.
- [29] JONES, D.A. 1996, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2ed. New Jersey. Prentice-Hall.
- [30] HERRO, H.M., PORT, R.D., 1993, *The Nalco Guide to Cooling Water System Failure Analysis*, 1ed. United States of America. McGraw-Hill.
- [31] *API 571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in Refining Industry*, 2003, 1ed., Washington. American Petroleum Institute.
- [32] ADLER, T., AHMED, R., ALIYA, D., et al., 2002, *ASM Handbook V.11. Failure Analysis and Prevention*. United States of America. ASM International.
- [33] HOMBORG, A.M., MORALES, C.F.L., TINGA, T., WIT, J.H.W., MOL, J.M.C., 2014, "Detection of Microbiologically Influenced Corrosion By Electrochemical Noise Transients", *Electrochemical Acta* 136 (2014) 223-232.
- [34] ACKERMAN, H., ADOLPHSON, D.R., AGARWAL, D.C., et al., 1997, *ASM Handbook V.13. Corrosion*. United States of America. ASM International.
- [35] RAJA, V.S, SHOJI, T., 2011, *Stress Corrosion Cracking Theory and Practice*, 1ed. Cambridge, Woodhead Publishing Limited.
- [36] BUCHARD, T.J., 1979, *Princípios de Tratamento de Águas Industriais*, 1ed. São Paulo. Drew Produtos Químicos.
- [37] MARTINS, A.B., 2009, *Avaliação da utilização de ligas de cobre-zinco (latão) em permutadores de calor que trabalham com água de resfriamento na UN-RECAP/Petrobras*, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- [38] SPURREL, C., HARRIS, M., 1996, *A New Approach to Detect and Identify Hydrocarbon Leaks in Refinery Cooling Systems*, *Corrosion 1996*, Paper No. 610, NACE International.
- [39] BEARDWOOD, E.S., 2011, *Treatment and Performance Management for Cooling Waters*, *Corrosion 2011*, Paper No. 11388, NACE International.
- [40] COLLARES, S., 2004, *Avaliação do Uso de Recursos Hídricos em Refinarias de Petróleo: Um Estudo de Caso na Petrobras*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil.
- [41] AMORIM, R.S., 2005, *Abastecimento de Água de uma Refinaria de Petróleo: Caso REPLAN*, UFF, Niterói, RJ, Brasil.
- [42] MIERZWA, J.C., 2002, *O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria – estudo de caso da Kodak Brasileira*, Tese de D. Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

- [43] *Guidelines for Water Reuse*, U.S. Environmental Protection Agency, 1992, Washington D.C. Disponível em: nepis.epa.gov. Acesso em 16 abr. 2016.
- [44] MACHADO, M., 2004, *Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes - Reuso no sistema de refrigeração*. Em: *Efluentes Hídricos: Resultados em P&D*, N° 9, CENPES, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível em: http://www.tratamentodeagua.com.br/R10/Lib/Image/art_1935927974_InfoReuso%20n%C2%BA09%20-%20Reuso%20no%20Sistema%20de%20Refrigera%C3%A7%C3%A3o.pdf. Acesso em: 10 jan. 2014.
- [45] PUCKORIOUS, P.R., LORETITSCH, G.A., 2005, *Reuse Experiences With Boiler and Cooling Systems in Petroleum Refineries, Corrosion 2005*, Paper No. 05542, NACE International.
- [46] PUCKORIOUS, P.R., 1996, *Monitoring Requirements With Reuse Waters for Cooling Systems*, Corrosion 96, Paper No. 584, NACE International.
- [47] BABOIAN, R., et al., 2005, *Corrosion Tests and Standards: application and interpretation*, 2ed. United States. ASTM International.
- [48] DANTAS, E., *Geração de Vapor e Água de Refrigeração: Falhas, Tratamentos e Limpeza Química*.
- [49] ASTM D2688-11, *Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method)*, 2011. ASTM International.
- [50] BOFFARDI, B.P., *Corrosion and Fouling Monitoring of Water Systems*. Disponível em: <https://www.awt.org/pub/01287B4E-A98E-E857-DCD9-0AAD1F4F1FA2>. Acessado em: 16 abr. 2016.
- [51] ASTM G96 – 90 (Reapproved 2013), *Standard Guide for Online Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods)*, 2011. ASTM International.
- [52] *Techniques for Monitoring Corrosion and Related Parameters in Field Applications*, 2013, NACE/EFC Joint Publication, NACE International , Item No. 24203, NACE International Publication 3T199.
- [53] SCULLY, J.R., 2000, *Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates*, Corrosion-Vol.56, No.2.
- [54] GENESCA, J., MENDOZA, J., DURAN, R., GARCIA, E., “Conventional DC Electrochemical Techniques in Corrosion Testing”. Disponível em: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Keynote15ICC.PDF>. Acesso em: 16 abr. 2016.
- [55] STERN, M., WEISERT, E.D., 1959, *Experimental Observations on the Relation*

- Between Polarization Resistance and Corrosion Rate*, Proc. ASTM, Vol. 32, p.1280-1291.
- [56] ASTM G59-97(Reapproved 2014), *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, 2014. ASTM International
- [57] NACE TM0286-2001, *Cooling Water Test Unit Incorporating Heat Transfer Surfaces*, 2001, NACE International, Item No. 21219, NACE Standard TM0286-2001.
- [58] *Withdrawn NACE Standards*. Disponível em: [http://www.nace.org/uploadedFiles/Committees/WITHDRAWN%20STANDARD S.pdf](http://www.nace.org/uploadedFiles/Committees/WITHDRAWN%20STANDARD%20S.pdf). Acesso em: 14 abr. 2016.
- [59] ASTM D4778-10, *Standard Test Method for Determination of Corrosion and Fouling Tendency of Cooling Water Under Heat Transfer Conditions*, 2010. ASTM International.
- [60] YANG, B., *Minimizing Localized Corrosion Via New Chemical Treatments and Performance Based Treatment Optimization and Control*, *Corrosion* 1999, Paper No. 307, NACE International.
- [61] YANG, B., 2000, *Real-Time Localized Corrosion Monitoring in Industrial Cooling Water Systems*, *Corrosion-Vol.56*, No. 7., p. 743.
- [62] YANG, B., 1995, *Method for On-line Determination of Underdeposit Corrosion Rates in Cooling Water Systems*, *Corrosion-Vol.51*, No.2, p. 153.
- [63] ALIOFKHAZRAEI, M., 2014, *Developments in Corrosion Protection*, 1.ed. Intech. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection>.
- [64] *Biocide Monitoring and Control in Cooling Towers*, 2006, NACE International Publication 11206, NACE International, Item No. 24230.
- [65] CHENG, L., MAY, R.C., GIVEN, K.M., 1999, *A New Environmentally-Preferred Copper Corrosion Inhibitor*, *Corrosion* 1999, Paper No. 101, NACE International.
- [66] MORGANTI, L., 1999, *Sodium Hypochlorite Generation for Household Water Disinfection: a Case Study in Nepal*, Tese de MSc., MIT, Massachusetts, USA.
- [67] *White Paper on Disinfection With Hypochlorites*, 2007, AWWA Ohio Section Technology Committee. Disponível em: http://epa.ohio.gov/portals/28/documents/pws/Hypo_WhitePaper_FINAL.pdf. Acesso em 10 abr. 2016.

- [68] FENG, Y., SMITH, D.W., BOLTON, J.R., 2007, *Photolysis of Aqueous Free Chlorine Species (HOCl and OCl⁻) With 254 nm Ultraviolet Light*, Environ. Eng. Sci. Vol. 6, p. 277-284
- [69] KUMAR, L., 2013, *Study of Double Breakpoints During Chlorination of River Yamuna Water, Delhi, India*, International Journal of Water Resources and Environmental Engineering, Vol. 5(7), p. 370-379.
- [70] BLACK AND VEATCH CORPORATION, 2010, *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 5ed. United States of America. John Willey & Sons.
- [71] HUYNH, N.H., 2004, *The Inhibitor of Copper Corrosion in Aqueous Environments With Heterocyclic Compounds*, Tese de DSc., Queensland University of Technology, Queensland, Australia.
- [72] ASTM A179, *Standard Specification for Seamless Cold-Drawn Low-Carbon Steel Heat-Exchanger and Condenser Tubes*, 2012, ASTM International.
- [73] ASTM B111, *Standard Specification Copper and Copper-Alloy Seamless Condenser Tubes and Ferrule Stock*, 2011, ASTM International.
- [74] ASTM A213, *Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler, Superheater, and Heat-Exchanger Tubes*, 2015, ASTM International.
- [75] ASTM E407, *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*, 2015, ASTM International
- [76] ASTM G1, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens*, 2001, ASTM International
- [77] ALKHARAFI, F.M., EL-SHAMY, A.M., ATEYA, B.G., 2009, *Comparative Effects of Tolyltriazole and Benzotriazole Against Sulfide Attack on Copper*, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 4, p. 1351-1364.

ANEXO

Um trecho de tubo novo de aço inoxidável austenítico (especificação ASTM A213 Tp 304L) foi fornecido para realização dos ensaios de corrosão. Após preparação e análise por micrografia de uma amostra deste tubo, foi verificada precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos, conforme Figura 107. Nesta mesma amostra também foram observadas trincas superficiais intergranulares, conforme Figura 108. A precipitação de carbonetos de cromo ocorreu durante ciclos térmicos, na etapa de fabricação do tubo. As trincas intergranulares devem ter sido originadas em função de exposição a meio corrosivo propício, durante algum procedimento específico, por exemplo, decapagem, levando à corrosão intergranular, em função do material estar sensibilizado. Estas discontinuidades poderiam influenciar nos resultados dos ensaios.

Em função disto, este trecho de tubo foi descartado e um trecho de um tubo de outro lote, também especificado em A213 Tp 304L, foi utilizado para a execução dos ensaios, apresentando microestrutura com grãos equiaxiais de austenita, sem discontinuidades ou alterações metalúrgicas, conforme Figura 31.

Portanto, o ensaio metalográfico possui fundamental importância para avaliação prévia dos materiais a serem submetidos a ensaios de corrosão. Isto visa identificar discontinuidades e fatores metalúrgicos não especificados que podem influenciar nos resultados dos ensaios.

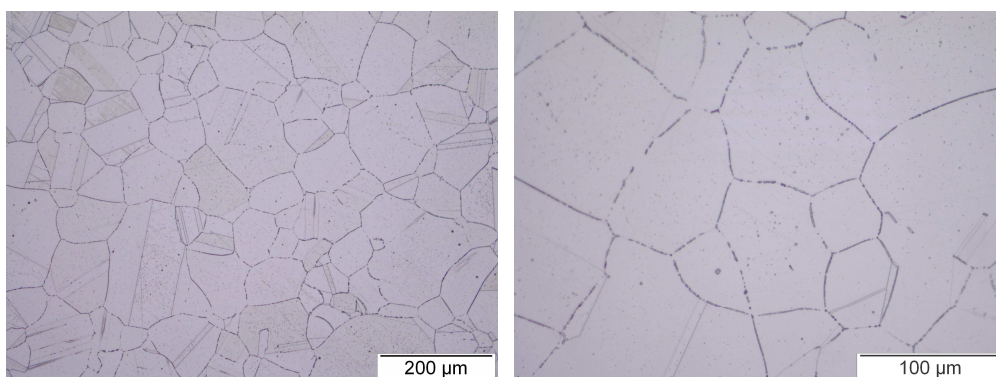


Figura 107 – Microestrutura do tubo de aço inoxidável austenítico que não foi utilizado nos ensaios de corrosão, com especificação A213 Tp 304L. Austenita com precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos

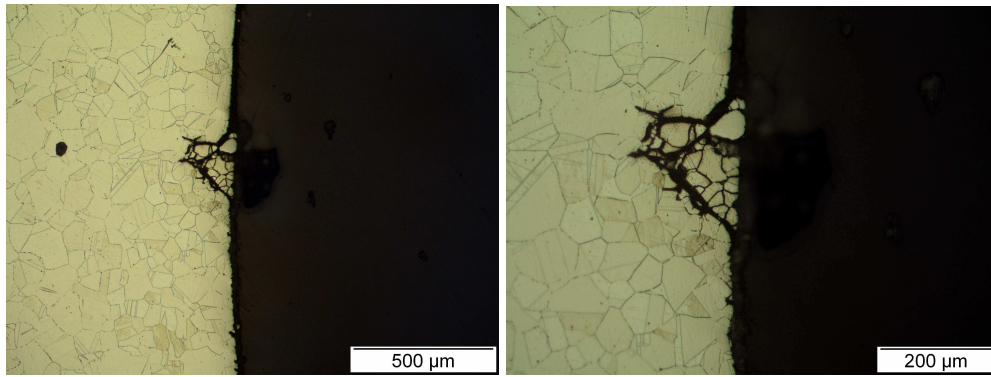


Figura 108 – Trincas intergranulares superficiais. Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.