

AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE PASSIVAÇÃO USADO EM TUBOS DE AÇO CARBONO DE TROCADORES DE CALOR OPERANDO EM SISTEMA DE ÁGUA DE RESFRIAMENTO ¹

Paulo Moura Bispo de Santana ²
Paulo Mario Machado de Araújo ³

Resumo

A água é utilizada em diversas aplicações como agente de resfriamento, absorvendo calor de uma grande variedade de equipamentos e processos, das mais diferentes indústrias. Em função dos requisitos ambientais cada vez mais exigentes estes sistemas de resfriamento vêm sofrendo pressões crescentes para adoção de medidas que restrinjam os descartes de água. Tal condição vem provocando como consequência um aumento na concentração dos sais dissolvidos e impurezas, potencializado por isso a agressividade da água utilizada, quanto aos mecanismos de corrosão, incrustações e deposição. Uma das estratégias mais utilizadas para reduzir a taxa de corrosão neste sistema é realizar tratamento de pré-condicionamento, que consiste na circulação de uma combinação de inibidores de corrosão antes de o equipamento entrar em operação, buscando assim em condições específicas provocar a formação de filmes protetores na superfície de aço carbono, de modo que a dosagem do inibidor de corrosão durante a operação do sistema terá apenas a função de regenerar a camada protetora formada, aumentando assim a efetividade do combate ao processo corrosivo. Este trabalho apresenta o resultado da avaliação realizada na efetividade de dois procedimentos de passivação utilizados numa indústria petroquímica de grande porte.

Palavras-chave: Corrosão; Passivação; Trocador de calor; Água de resfriamento.

EVALUATION OF PASSIVATION PROCEDURE USED IN CARBON STEEL TUBES OF HEAT EXCHANGERS OPERATING IN COOLING WATER SYSTEM

Abstract

The water is used in various applications such as cooling agent, absorbing heat from a wide variety of equipment and processes, from the most different industries, in the light of the increasingly demanding environmental requirements for these cooling systems come under increasing pressures to adopt measures that restrict the water drops. Such a condition is causing as consequence an increase in the concentration of dissolved salts and impurities, powered by the aggressiveness of the water used, the mechanisms of corrosion, fouling and deposition. One of the most used strategies to reduce the rate of corrosion in this system is to perform preconditioning treatment, consisting of the movement of a combination of corrosion inhibitors before the equipment comes into operation, seeking in specific conditions cause the formation of protective films on the surface of carbon steel, so that the determination of corrosion inhibitor during system operation will only have the function of regenerating protective layer formed, thus increasing the effectiveness of the fight against corrosive process. This paper presents the results of the evaluation on effectiveness of two passivation procedures used in the petrochemical industry.

Keywords: Corrosion; Passivation; Heat exchanger; Cooling water.

¹ *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro Mecânico. Mestre. Coordenador do Curso Técnico Mecânica. Instituto Federal da Bahia – IFBA, Campus, Simões Filho, Bahia, Brasil.*

³ *Engenheiro Mecânico. Dr. Professor/Pesquisador. Universidade Federal de Sergipe – UFS. São Cristóvão, Sergipe, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sistema de Água de Resfriamento

De um modo geral, os sistemas de resfriamento utiliza um tipo específico de água, na sua alimentação e na reposição das perdas, identificado neste artigo por Água Clarificada (AGC) esta denominação é proveniente do tratamento que esta água recebe para remoção dos sólidos suspensos e a água que circula neste sistema recebeu a identificação de Água de Resfriamento (AGR), nesta ultima, ocorre à adição de produtos químicos, tais como: dispersantes, biocidas e inibidores de corrosão, objetivando minimizar seu efeito corrosivo sobre o aço carbono. Cada um destes produtos contribui de modo específico na redução do processo corrosivo, sendo que o inibidor de corrosão possui o maior destaque, por atuar diretamente na formação de uma película protetora passiva na superfície do metal.⁽¹⁾ A taxa de desgaste desta película é função da agressividade do meio e por isso deve ser sistematicamente regenerada durante o ciclo operacional do sistema, a partir de uma dosagem continua do inibidor de corrosão.⁽²⁻⁴⁾

1.2 Corrosão em Sistemas de Resfriamento

O aço carbono é o material mais utilizado na confecção dos equipamentos e tubulações existentes nos sistemas de resfriamento. Quando este aço entra em contato com a água, em poucos minutos áreas anódicas e áreas catódicas são formadas devido à heterogeneidade da superfície.^(2,3) Foi demonstrado por Boffardi,⁽¹⁾ que esse processo de corrosão é determinado por comportamento eletroquímico composto por três etapas principais:

1. Processo anódico - passagem dos íons para a solução;
2. Deslocamento de elétrons e íons - transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução;
3. Processo catódico - recepção de elétrons na área catódica pelos íons e moléculas existentes na solução.

Segundo Shoosmith,⁽³⁾ o processo corrosivo em meio aquoso pode ser esquematicamente mostrada pela Figura 1.

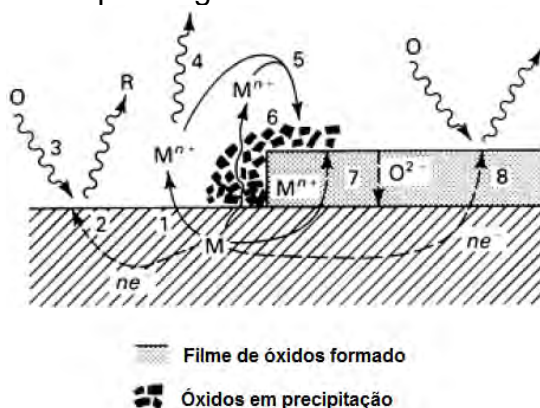
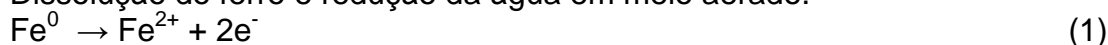


Figura 1 – Esquema do Processo corrosivo em meio aquoso.⁽³⁾

As reações eletroquímicas possíveis de ocorrer são indicadas a seguir.

- a. Dissolução do ferro e redução da água em meio aerado.





- b. Combinação do íon hidroxila com o íon ferroso gerado pela dissolução do metal.
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \quad (3)$

- c. Precipitação do hidróxido ferroso formado na interface metal/eletrólito devido sua baixa solubilidade e rápida oxidação para hidróxido férrico
 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \quad (4)$

- d. Formação de produtos de corrosão típicos encontrados sobre a superfície de materiais após a desidratação do hidróxido férrico.
 $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (5)$

1.3 Fatores que Afetam a Corrosão Provocada pela Água de Resfriamento

1.3.1 Efeito do pH

A faixa utilizada de pH para um sistema de água de resfriamento tipo semiaberto varia entre 6,5 a 9,0. Segundo Boffardi,⁽¹⁾ nesta faixa de pH as camadas de óxido ou hidróxido formadas tendem a permanecer na superfície. A dissolução destas camadas é determinada pelos ânions presentes na solução. Além disso, a cinética da corrosão torna-se independentes de pH e da redução dos íons de hidrogênio. De um modo geral a reação principal que determina o processo corrosivo é a redução do oxigênio presente na solução. Magnetita (Fe_3O_4) pode ser formada, que tenderá a passivar a superfície do metal.

Contudo esta faixa de pH pode afetar a solubilidade e o equilíbrio de outros íons e assim desempenhar um importante papel relevante na corrosão na água de refrigeração.⁽³⁾

1.3.2 Efeito da temperatura na corrosão da água de resfriamento

O efeito da temperatura é muito importante em sistemas de resfriamento, pois um aumento da mesma causará um incremento na taxa de corrosão.

Em sistemas abertos, nos quais o oxigênio pode ser desprendido do sistema, a corrosão irá aumentar a um máximo à temperatura de 80°C, onde a solubilidade do oxigênio é de 3 mg/L. Acima desta temperatura, o teor reduzido de oxigênio limita a reação de redução do oxigênio, reduzindo as reações de dissolução do ferro.⁽¹⁾

As outras propriedades físico-químicas afetadas pela temperatura são: a difusão do oxigênio na superfície do metal, a viscosidade da água e a condutividade da solução. Aumentando a temperatura, aumentará a taxa de difusão do oxigênio na superfície do metal, aumentando assim a taxa de corrosão porque mais oxigênio está disponível para a reação de redução catódica. Paralelamente, a viscosidade irá diminuir com o aumento da temperatura - o qual ajudará a difusão do oxigênio - e a mobilidade iônica também aumentará com a temperatura, aumentando a condutividade total da água.^(1,6)

Outro efeito importante da temperatura deve ser notado. Um aumento na temperatura diminuirá a solubilidade de muitos sais inorgânicos solúveis como, por exemplo, do carbonato de cálcio (CaCO_3) e do sulfato de cálcio (CaSO_4), precipitando e formando uma barreira espessa (isolante) de depósito nas áreas mais quentes.^(1,3)

1.4 Inibidores de Corrosão

Segundo Jambo⁽²⁾ a solução mais utilizada para minimizar os problemas de corrosão em sistemas de resfriamento envolve a aplicação de produtos químicos, denominados inibidores de corrosão, que formam películas protetoras sobre as superfícies metálicas. Entretanto, a utilização desta alternativa para o controle da corrosão deve ser baseada em avaliações particulares do sistema a inibir, para os quais devem ser considerados os parâmetros de operação, as características do sistema corrosivo, a compatibilidade do inibidor e a possibilidade de aplicação do mesmo.^(1,3,8)

Os inibidores atuam retardando ou impedindo as reações que ocorrem nas áreas anódicas e/ou catódicas das células de corrosão. Em geral, para que isto ocorra, os inibidores reagem com os produtos de corrosão inicialmente formados na área anódica ou com a alcalinidade catódica, resultando na formação de filmes aderentes e insolúveis que protegem os metais atuando como uma “pseudopassivação”.^(1,5,6)

O uso de inibidores de corrosão em sistemas de água de resfriamento continua sendo um tema intensamente estudado, como exemplos recentes podem ser citados: Souza⁽⁹⁾ avaliou o uso de inibidores de corrosão (MoO_4 / HEDP / PO_4 / Zn_{2+}) em sistemas de água de resfriamento com circulação fechada e ciclos de concentração elevados e demonstrou o sinergismo destes inibidores oferece uma performance mais favorável com custos mais baixo. Saremi⁽¹⁰⁾ estudou por ensaio eletroquímico com eletrodos rotativos o efeito da concentração do Molibdato e o efeito hidrodinâmico na inibição da corrosão em sistemas de água de resfriamento, demonstrando que o efeito hidrodinâmico aumenta a eficiência deste inibidor, através da movimentação entre o oxigênio e o Molibdato na superfície do eletrodo, contudo verificou que alta velocidade de rotação provocou um resultado negativo. Tourir⁽¹¹⁾ estudou o efeito do inibidor fosfanate (PHOS) com efeito hidrodinâmico e encontrou resultado semelhante.

1.5 Passivação

Diz-se que um metal está passivado quando forma na sua superfície uma fina camada de óxidos ou hidróxidos resistentes a meios corrosivos.^(5,6) Esta camada é transparente, compacta e tem a espessura variando entre 2 a 10 nm.⁽⁵⁾

O diagrama Pourbaix mostra, na condição de equilíbrio, a estabilidade dos óxidos de ferro formados em função da correlação dos valores de pH e potencial do meio, um exemplo é mostrado na Figura 2a para os óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .⁽⁶⁾ Este diagrama avalia se as reações químicas são termodinamicamente possíveis de ocorrer, contudo não informa sua velocidade. Neste caso as curvas de polarização anódicas e catódicas se constituem em poderosas ferramentas para o estudo da cinética eletroquímica. A Figura 2b mostra uma curva de polarização de um metal com comportamento ativo-passivo.

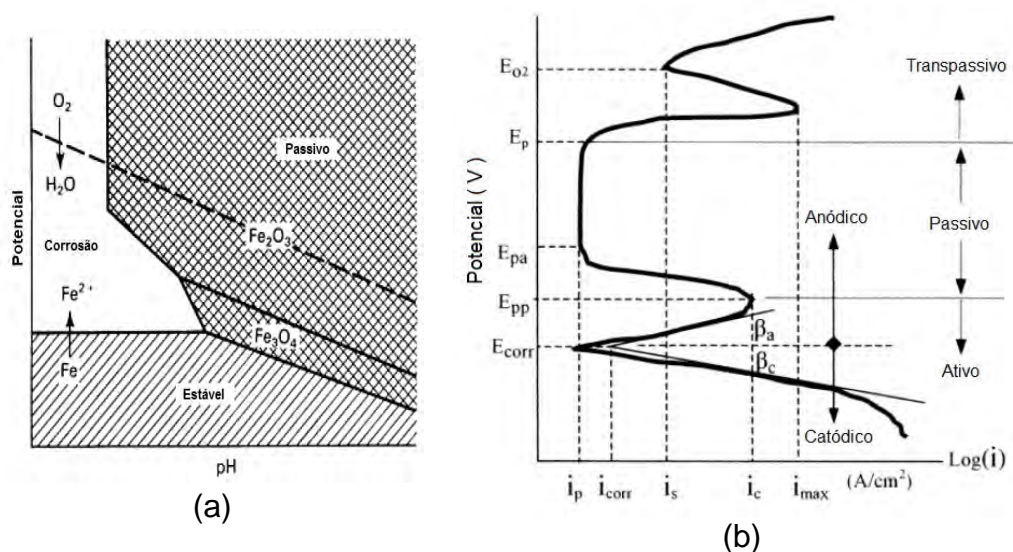


Figura 2 – (a) Vista simplificada do Diagrama Pourbaix (b) Curva de polarização típica indicando comportamento ativo- passivo.⁽⁶⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Análise Química da Água Utilizada como Eletrólito

A Tabela 1 apresenta o resultado da caracterização da água circulante no sistema de resfriamento e da água utilizada como reposição de suas perdas.

Tabela 1 – Resultado da análise da Água de Resfriamento (AGR) e da Água Clarificada (AGC)

ANÁLISE	AGR	AGC
pH	7,6	8,1
Dureza Cálcio (ppm CaCO₃)	82	10,0
Alcalinidade - M (ppm CaCO₃)	34	20,0
Cloreto (ppm Cl⁻)	432	60,7
Sulfato (ppm SO₄⁻)	300	11
Sólidos Suspensos (ppm)	22	1
Condutividade (uS/cm)	1.118	128,4

2.2 Procedimento de Passivação Avaliado

Por questão de confidencialidade, solicitada pela indústria petroquímica usuária dos procedimentos avaliados, não serão identificado neste artigo o nome comercial dos produtos utilizados e sim o nome de seu princípio químico.

Tabela 2 – Parâmetros do procedimento de passivação

Procedimento	Produto	Concentração	Faixa de pH	Duração
1	Nitrito	1000 ppm	7 - 8	12 horas
	PSO	50 ppm		
	Azol	15 ppm		
2	Fosfato	137 ppm	6 - 7	12 horas
	PSO	50 ppm		
	Azol	15 ppm		

2.3 Ensaios de Laboratórios (Eletroquímicos)

2.3.1 Eletrodos

Foram construídos três eletrodos de aço carbono SAE 1020, com formato retangular, embutido com resina poliéster. A composição química nominal do SAE 1020 é indicada na Tabela 3. O contato elétrico foi obtido por meio de um fio de cobre soldado ao aço carbono antes do embutimento. A Figura 3 mostra um eletrodo após montagem final.

Tabela 3 - Composição química do aço-carbono ASTM 1020

Elemento	C	Mn	P (max)	S (max)
% em peso	0,17 – 0,24	0,3 – 0,6	0,04	0,05



Figura 3 - Um dos Eletrodos de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Os eletrodos de trabalho foram numerados em 1, 2 e 3 e suas respectivas áreas em cm^2 são: 1,211- 1,209 – 1,425. Suas superfícies preparadas com lixas d' água utilizando a seguinte sequencia: 150-220-320-400-600-800-1200.

Como referência foi utilizado o eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) em meio de KCl saturada e como contra eletrodo foi utilizado um fio espiral de platina.

2.3.2 Célula eletroquímica

Como mostrado na Figura 4, foi construída uma célula eletroquímica com o uso de um becker de 500 ml com tampa de isopor contendo furos para entrada dos três eletrodos: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referencia (ER) e contra eletrodo (CE).

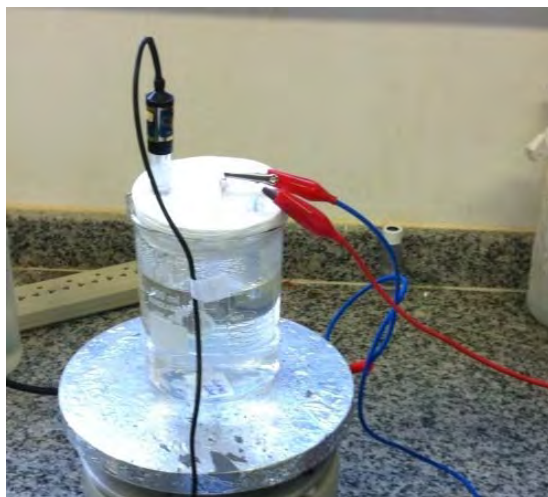


Figura 4 – Célula eletroquímica utilizada.

2.3.3 Procedimento do ensaio eletroquímico

No ensaio foram utilizados os eletrólitos AGC e AGR. A medição do potencial de circuito aberto foi efetuada após o tempo de imersão de 1800s. As curvas de Polarização foram feitas através da técnica potencioestática, utilizando um potenciostato da Autolab modelo 302N, com incremento de 30 mV até o potencial final de 1 V.

2.4 Teste em Sistema Piloto Experimental

Foi montado em laboratório, um sistema piloto que pela instalação de um tubo de trocador de calor e circulação de água interna simulou sua condição real de operação. Neste sistema foram realizados os dois procedimentos de passivação avaliados pelo ensaio eletroquímico descrito no item anterior.

As Figuras 5 e 6 apresentam o esquema e a foto do sistema montado, respectivamente.

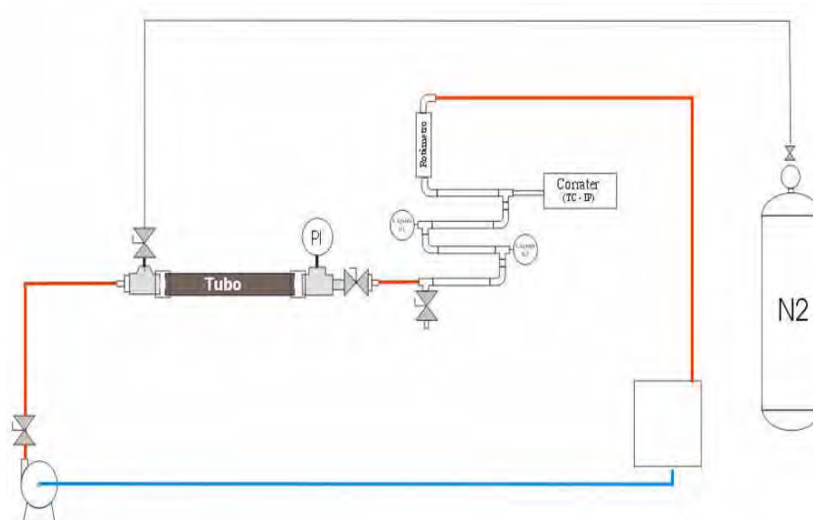


Figura 5—Esquema do sistema montado para simular o procedimento no trocador de calor.



Figura 6 – Foto mostrando o sistema montado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Ensaios Eletroquímicos - Curvas de Polarização

A Figura 7 apresenta as curvas de polarização típicas do comportamento anódico e catódico, obtidas nos ensaios dos procedimentos avaliados. Onde se observou para os dois procedimentos avaliados a condição de formação da película passiva, em função do deslocamento para esquerda e da inclinação das curvas, quando se compara com o comportamento das curvas dos meios AGC e AGR.

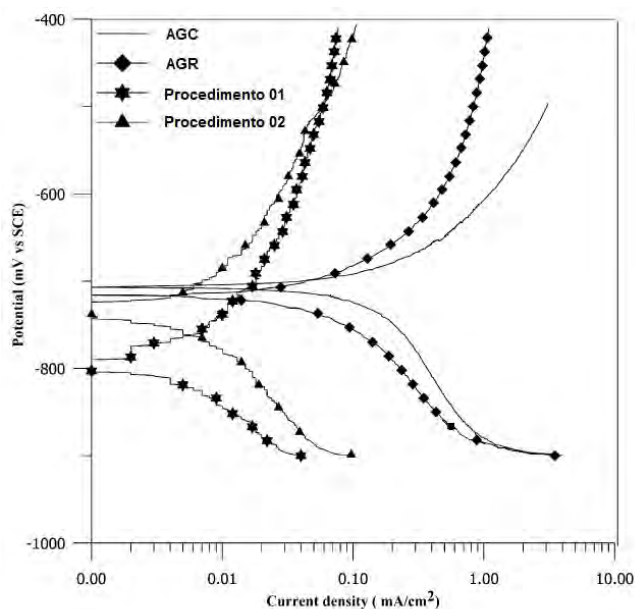


Figura 7 – Curvas de polarização típicas do comportamento anódico e catódico obtidas nos ensaios.

3.2 Avaliação Visual

Foi realizada uma criteriosa avaliação visual na superfície interna dos tubos instalados no sistema piloto, antes e após a circulação dos produtos de passivação, utilizando um videoscópio Olympus modelo ILV-C6 verificou-se que apesar dos ensaios eletroquímicos indicar que os procedimentos de passivação formaram uma camada passiva nos eletrodos, tal condição não foi verificada de forma contínua nas superfícies dos tubos avaliados. Como pode ser observado na sequência de fotos mostradas na Figura 8.

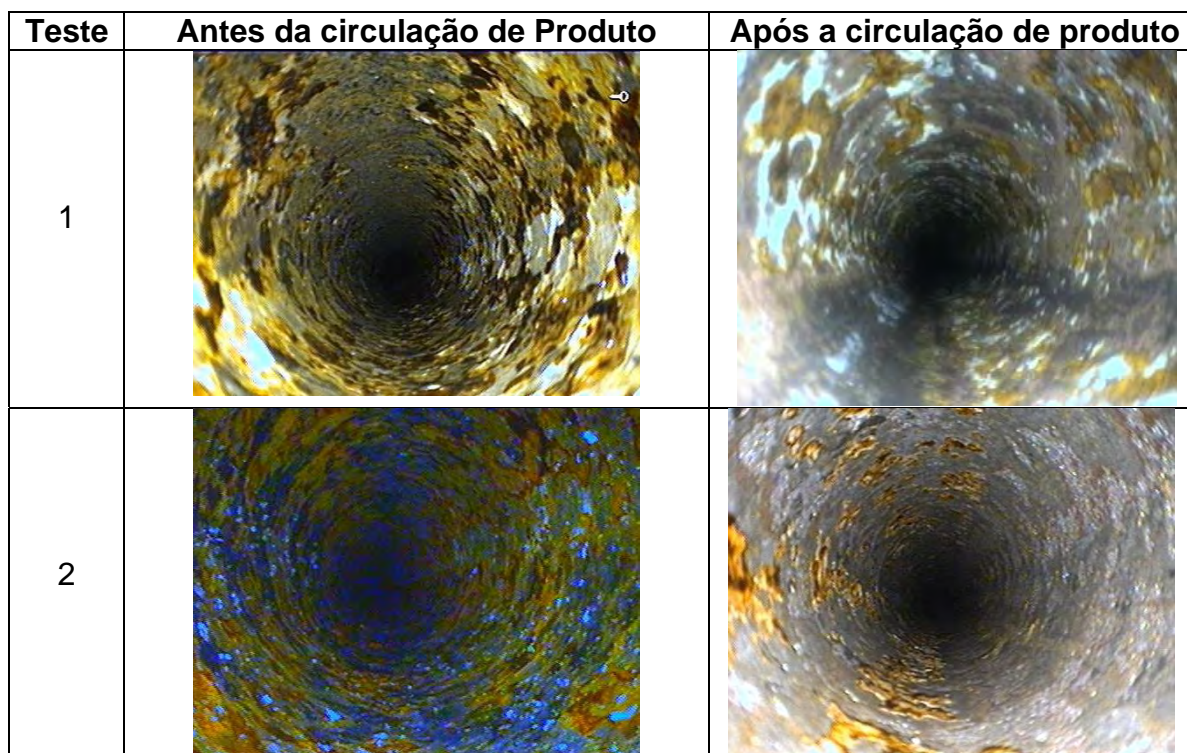


Figura 8 – Foto mostrando as superfícies internas dos tubos avaliados, com o uso do videoscópio.

4 CONCLUSÃO

- No ensaio eletroquímico os procedimentos avaliados indicaram a ocorrência de passivação no eletrodo de trabalho.
- A deficiência observada na continuidade da camada de óxidos passivos na superfície dos tubos indicou a necessidade de reavaliação dos procedimentos utilizados, quanto a influência da presença de alvéolos e óxidos hidratados, além do tipo de escoamento a ser utilizado na execução do procedimento.

5 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

A literatura relata a eficácia de vários inibidores de corrosão na passivação do aço carbono, tais como Molibdato, Fosfato, Cromato, etc. Porém ficou evidente a necessidade de continuação deste estudo com inclusão de outros parâmetros tais como: pH de saturação, temperatura, combinação do uso dos inibidores anódicos e catódicos, existência de alvéolos e tipo de escoamento no sistema piloto que é reproduz a condições de serviço.

REFERÊNCIAS

- 1 BOFFARDI, B. "Corrosion of Environmental Variables in Water-Recirculating Systems". ASM Handbook, v.13, pp 891–906 , 2003
- 2 JAMBO, H.C. *Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle*, 2 ed. Rio de Janeiro, Moderna, 2008
- 3 SHOESMITH, D.W "Kinetics of Aqueous Corrosion", ASM Handbook, v.13A, pp 42-51, 2003
- 4 MAREK. M. I. "Fundamentals of Corrosion – introduction". ASM Handbook, v.13, pp 16-49, 1992
- 5 GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua caracterização*, 2 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2001.
- 6 JONES, D.A. *Principles and prevention of corrosion*, 2 ed. USA, Prentice Hall, 1996
- 7 WOLINEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em corrosão*, 2 ed. São Paulo, USP, 2003
- 8 RAMESH S. , RAJESWARI S. "Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives". *Electrochimica Acta* n.49 pg 811–820 2011.
- 9 SOUZA E. A. "Avaliação de corrosão para sistema de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração", Tese de M Sc. Coppe/UFRJ Rio de Janeiro, 2007
- 10 SAREMI M. , DEGHANIAN C." The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water", *Science Direct* 48, 2006
- 11 TOUIR, R, DKHIRECHE, N, "Study of phosphate addiction and hydrodynamic conditions on ordinary steel corrosion inhibition in simulated cooling water", *Materials Chemistry and Physics*, 2010