

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE LIGAS DE COBRE-ZINCO (LATÃO) EM
PERMUTADORES DE CALOR QUE TRABALHAM COM ÁGUA DE
RESFRIAMENTO NA UN-RECAP/PETROBRAS

Alice Branquinho Martins

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
ESPECIALIDADE ENGENHARIA DE INSPEÇÃO DE EQUIPAMENTOS

Porto Alegre
2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE LIGAS DE COBRE-ZINCO (LATÃO) EM
PERMUTADORES DE CALOR QUE TRABALHAM COM ÁGUA DE
RESFRIAMENTO NA UN-RECAP/ PETROBRAS

ALICE BRANQUINHO MARTINS
Engenheiro de Materiais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

Porto Alegre
2009

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de Mestre em Engenharia, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira, PPGEM/UFRGS

Banca Examinadora:

Eng. Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo, PETROBRAS/AB-RE/ES/TIE

Eng. Dr. Luiz Antonio Bereta, PETROBRAS/UN-RPBC

Eng. Dr^a. Nara Guidacci Berry, PETROBRAS/ CENPES/PDP/TMEC

Prof. Dr. Carlos P. Bergmann
Coordenador do PPGEM

Dedico esta dissertação a meus pais, irmãos e amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira pela orientação e apoio técnico.

Agradecimento especial aos Eng. Elias Alves de Souza, e Eng. André da Silva Pelliccione pela orientação, apoio técnico e ensinamentos importantes para o desenvolvimento do trabalho.

Aos Eng. Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo e Eng. Murilo Fonseca Leal, PETROBRAS/AB-RE/ES/TIE, pela colaboração aos ensaios realizados.

Ao Eng. David Richetti e ao Químico Ambiental Cassius Mazzeus da empresa Clariant pela colaboração aos ensaios realizados e conhecimentos a cerca do tratamento de água na RECAP.

Ao Eng. Alexander Hiroshi Kasama pelo apoio aos ensaios realizados, em nome do CENPES/PDP/TMEC.

Aos Técnicos de Inspeção Jorge Luiz Rezende Galvão e Wallace Silva Carmona pelo apoio técnico em nome dos laboratórios da UN-REDUC/IE.

Às Eng. Dr. Heber Sivini Ferreira e Eng. Dr^a. Lizabeth Fernanda Araújo Campos pela colaboração aos ensaios realizados em nome da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

À coordenação do curso de formação do CEINSP 2009, em especial ao Eng. Márcio Humberto da Silva Siqueira por todo apoio e atenção.

À toda equipe de Inspeção de Equipamentos da UN-RECAP, pela amizade e ensinamentos transmitidos.

Aos amigos de turma do CEINSP, por toda ajuda, amizade e carinho oferecidos.

Aos meus pais, irmãos e amigos que sempre me acompanharam e ajudaram mesmo à distância.

A todos os professores, colegas e funcionários que colaboraram de alguma forma para realização deste trabalho.

À UFRGS pelo apoio.

À PETROBRAS pela oportunidade e apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo geral.....	2
1.2 Objetivos específicos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Água de resfriamento.....	3
2.2 Sistema de resfriamento	3
2.2.1 Sistema aberto sem recirculação de água.....	3
2.2.2 Sistema semi-aberto de recirculação.....	4
2.2.3 Sistema fechado	4
2.2.4 Balanços de materiais em sistemas semi-abertos com recirculação	5
2.3 Impurezas e problemas em águas de sistemas de resfriamento	6
2.3.1 Incrustações e depósitos	6
2.3.1.1 Turbidez.....	8
2.3.1.2 Alcalinidade e dureza	8
2.3.1.3 Ferro	11
2.3.1.4 Inibidores de depósitos e incrustações.....	11
2.3.2 Crescimento microbiano	12
2.3.3 Amônia.....	13
2.3.4 Influência do H ₂ S	13
2.3.5 Influência da temperatura da água e velocidade de circulação	14
2.4 Tratamento da água de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS	15

2.4.1	Pré-cloração.....	16
2.4.2	Coagulação e floculação.....	17
2.4.3	Decantação.....	19
2.5	Características do sistema de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS	21
2.6	Permutadores de calor.....	22
2.7	Cobre e ligas de cobre-zinco	24
2.8	Corrosão	29
2.9	Processos de deterioração de ligas cobre-zinco em água de resfriamento	32
2.9.1	Corrosão por diferença de potencial eletroquímico.....	32
2.9.1.1	Corrosão sob depósito.....	34
2.9.2	Corrosão por pite	35
2.9.3	Corrosão galvânica	36
2.9.4	Corrosão sob tensão.....	37
2.9.5	Corrosão pelo oxigênio	39
2.9.6	Corrosão em meio ácido.....	39
2.9.7	Corrosão em meio alcalino	40
2.9.8	Corrosão-erosão e corrosão-cavitação.....	41
2.9.9	Dezincificação.....	42
2.10	Inibidores de corrosão.....	45
2.10.1	Inibidores de corrosão para ligas de cobre	46
3	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	49
3.1	Materiais	49
3.2	Métodos	50
3.2.1	Análise da água de resfriamento	50
3.2.2	Análise das temperaturas de entrada e saída de água de resfriamento e fluido de serviço dos permutadores de calor.....	50
3.2.3	Composições químicas dos tubos de latão.....	51
3.2.4	Difração de raios X	52
3.2.5	Microestrutura das ligas de latão	52
3.2.6	Curvas de polarização	54
3.2.7	Avaliação dos resultados dos ensaios de IRIS dos permutadores de calor	56
3.2.8	Falhas dos permutadores de calor.....	57

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1	Análise da água de resfriamento	58
4.2	Temperaturas de entrada e saída de água de resfriamento e fluido de serviço dos permutadores de calor	65
4.3	Composições químicas dos tubos de latão	67
4.4	Difração de raios X.....	69
4.5	Microestruturas das ligas de latão.....	70
4.6	Curvas de polarização	73
4.7	Avaliação dos ensaios de IRIS dos permutadores de calor	77
4.8	Falhas dos permutadores de calor.....	80
5	CONCLUSÕES	91
6	SUGESTÕES.....	93
7	REFERÊNCIAS.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Sistema de captação de água da RECAP.....	16
Figura 2.2 – Pontos de adição de cloro, dióxido de cloro na cloração e policloreto de alumínio (PAC) na ETA I para a coagulação.....	17
Figura 2.3 – a) Chicanas para floculação na ETA I e b) tanques de agitação mecânica na ETA II.....	18
Figura 2.4 – Tanques de sedimentação das ETAs I e II da RECAP	19
Figura 2.5 – a) centrífuga e b) filtro-prensa para separação do lodo dos tanques de sedimentação.....	20
Figura 2.6 – a) aspecto da água <i>in natura</i> do rio Tamandateí e b) água após o processo de clarificação.....	20
Figura 2.7 – Esquema do sistema de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS ...	21
Figura 2.8 – Torres de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS	22
Figura 2.9 – Esquema de um permutador de calor casco e tubos.	23
Figura 2.10 –Diagrama de fases cobre-zinco.....	26
Figura 2.11 – Microestrutura de latão (Cu-Zn), trabalhado a frio e recozido, apresentando maclas de recozimento. (a) Cu 89.0-90.0%, Zn 8.9-11.0%, Fe 0.05%, Pb 0.05%; (b) Cu 68.5-71.5%, Zn 28.38-31.38%, Pb 0.07%, Fe 0.05%.	27
Figura 2.12 - Distribuição dos tipos de liga de cobre dos trocadores de calor por torre de resfriamento na UN-RECAP/PETROBRAS.....	28
Figura 2.13 – Estrutura química dos compostos de azol.....	47

Figura 2.14 - Mecanismo de atuação do inibidor de azol tolitriazol.	47
Figura 3.1 – (a) Prensa metalográfica e (b) politriz metalográfica (UN-REDUC).....	53
Figura 3.2 – Amostras para ensaio metalográfico após preparação de superfície. Da esquerda para direita: C68700, C44300, C44500.....	53
Figura 3.3- Amostras com eletrodos soldados e encapados com	54
Figura 3.4 – Amostra colocada em recipiente de plástico para vertimento da resina de embutimento a frio.....	55
Figura 3.5 - Corpos de prova para levantamento de curvas de polarização, da esquerda para direita: C44300, C44500, C68700.....	55
Figura 4.1 – Histórico de medidas de turbidez na água de retorno das torres de resfriamento. LSC = Limite Superior de Controle.....	58
Figura 4.2 - Histórico de medidas de dureza na água de retorno das torres de resfriamento.	59
Figura 4.3 - Histórico de medidas de pH na água de retorno das torres de resfriamento.	60
Figura 4.4 - Histórico de medidas do teor de íons cloretos na água de retorno das torres de resfriamento.	61
Figura 4.5 - Histórico de medidas do teor de cloro residual na água de retorno das torres de resfriamento.	61
Figura 4.6 - Histórico de medidas do teor de íons sulfatos na água de retorno das torres de resfriamento.	62
Figura 4.7 – Relação dos teores de bicarbonatos (dureza) pelo teor de íons sulfatos.	63
Figura 4.8 - Histórico de medidas do teor de íons amônia na água de retorno das torres de resfriamento.	64

Figura 4.9 – Resumo dos parâmetros físico-químicos da água de resfriamento.....	65
Figura 4.10 - Temperaturas de entrada de fluido de serviço dos permutadores de calor com feixes de latão mais críticos da Unidade.	65
Figura 4.11 - Temperaturas de saída de fluido de serviço dos permutadores de calor com feixes de latão mais críticos da Unidade.	66
Figura 4.12 - Temperaturas de saída de água de resfriamento dos permutadores de calor com feixes de latão mais críticos da Unidade.	67
Figura 4.13 – Difração de raios X das ligas C44300, C44500 e C68700.	69
Figura 4.14 – Microestrutura da seção longitudinal e transversal do tubo com liga de Cu-Zn C44300, com aumentos de 25x e 200x.....	70
Figura 4.15 - Microestrutura da seção longitudinal e transversal do tubo com liga de Cu-Zn C44500, com aumento de 25x e 200x.....	71
Figura 4.16 - Microestrutura da seção longitudinal e transversal do tubo com liga de Cu-Zn C68700, com aumento de 25x e 200x.....	72
Figura 4.17 – Curva de polarização anódica e catódica da liga C44300, em solução de inibidor azol Dodicor SA20®	73
Figura 4.18 - Curva de polarização anódica e catódica da liga C44500.	74
Figura 4.19 - Curva de polarização anódica e catódica da liga C68700.	75
Figura 4.20 - Porcentagem de tubos com: a) corrosão externa; b) corrosão interna e c) pites internos, de cada passe dos permutadores de calor mais críticos da Unidade.....	78
Figura 4.21 – Casco e posição dos bocais de entrada e saída de fluido de serviço e água de resfriamento do permutador de calor M-709.	79
Figura 4.22 – Disposição dos tubos no feixe e passes do permutador de calor M-709.	79

Figura 4.23 – Faixas de espessuras dos tubos do permutador M-709.....	80
Figura 4.24 – Condições físicas dos tubos de latão do permutador M-709 em 2004, (a) depósitos tipo lama internamente aos tubos, (b) processo de dezincificação nos tubos.....	82
Figura 4.25 - Processo de dezincificação no espelho de latão do permutador M-761 em 2005.	83
Figura 4.26 – Condições físicas dos tubos de permutador M-520: (a) depósitos externos, (b) incrustações internas.	84
Figura 4.27 - Condições físicas dos tubos de permutador M-704: (a) depósitos internos, (b) camada de carbonato de cobre formada sob depósito.	85
Figura 4.28 – Tubos do permutador M-704 abertos para análise em 2006.....	85
Figura 4.29 – Depósitos internos no permutador de calor M-709 em 2006.....	86
Figura 4.30 - Tubos do permutador M-709 abertos para análise em 2006.	87
Figura 4.31 - Condições físicas dos tubos de permutador M-703 em 2008: (a) depósitos internos, (b) camada de carbonato de cobre formada sob depósito. .	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Impurezas comuns encontradas na água.	7
Tabela 2.2 - Divisão das águas em quatro zonas distintas com respeito à acidez e alcalinidade.	9
Tabela 2.3 – Classificação da dureza das águas.	9
Tabela 2.4 – Velocidades recomendadas para água circulando em tubulações.	15
Tabela 2.5 – Composição química do cobre e suas ligas.	28
Tabela 2.6 - Classificação de alguns permutadores de calor mais críticos da Unidade.	29
Tabela 3.1 – Identificação dos medidores de temperatura dos permutadores de calor selecionados entre os mais críticos da Unidade.	51
Tabela 3.2 – Planejamento dos ensaios de polarização.	56
Tabela 4.1 – Composição química das ligas cobre-zinco (Cu-Zn).	68
Tabela 4.2 - Condições físicas de cada permutador anteriormente a 2003.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

®	Marca registrada
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio (alumina)
ASTM	American Society for Testing Materials
C	Ciclo de concentração
Ca(HCO ₃) ₂	Bicarbonato de cálcio
Ca(OCl) ₂	Hipoclorito de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CaSO ₃	Sulfato de Cálcio
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
Cl ₂	Gás cloro
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu ₂ O	Óxido de cobre
E _b	Potencial de pite
E _{prot}	Potencial de proteção (potencial de repassivação)
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETDI	Estação de Tratamento de Resíduos Industriais
ERA	Estação de Reuso de Águas
Fe(HCO ₃) ₂	Bicarbonato ferroso
Fe(OH) ₃	Hidróxido férrico
FeCl ₃	Tricloreto férrico
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
H ₂ O	Água
H ₂ S	Gás sulfídrico

HCl	Ácido clorídrico
HCO_3^-	Íon bicarbonato
HOCl	Ácido hipocloroso
IRIS	Internal Rotating Inspection System (Sistema de Inspeção Interna Rotatória)
LIC	Limite Inferior de Controle
LSC	Limite Superior de Controle
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	Bicarbonato de magnésio
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hidróxido de magnésio
MgCO_3	Carbonato de magnésio
Na_2CO_3	Carbonato de sódio
Na_2HPO_4	Fosfato difásico de sódio
Na_2PO_4	fosfato básico de sódio
NaOCl	Hipoclorito de sódio
NH_3	Amônia
NTU	Unidade Nefelométrica de Turbidez (<i>Nephelometric Turbidity Unit</i>)
O_2	Oxigênio
P_2O_5	Pentóxido de fósforo
PAC	Policloreto de alumínio
PI	Plant Information
SiO_2	Sílica
SO_4^{2-}	Íon sulfato
SO_2	Dióxido de enxofre
SO_3	Trióxido de enxofre
RE	Refinação
RACE	Rede de Água de Combate a Emergências
T	Temperatura (°C)
UN-RECAP	Refinaria de Capuava
UN-REDUC	Refinaria Duque de Caxias
ZnO	Óxido de zinco

RESUMO

Os permutadores de calor são equipamentos projetados para realizar a transferência de energia térmica entre dois fluidos, utilizando-se, geralmente, materiais metálicos como meio condutor e água de resfriamento para absorver calor desses equipamentos em processos industriais. Esta água quando não devidamente tratada, apresenta uma série de inconvenientes como depósito em tubulações e tubos, ocasionando perda de carga, e corrosão com conseqüentes perfurações nos tubos. Este trabalho visa avaliar a utilização de ligas de cobre-zinco (latão) em tubos de permutadores de calor que trabalham com água de resfriamento na UN-RECAP. Foram levantadas curvas de polarização das ligas de tubos latão C44300, C44500 e C68700 utilizadas nos permutadores de calor da Unidade, utilizando-se como eletrólito a água de resfriamento de uma torre de resfriamento da Unidade, com preparação de superfície das amostras com e sem passivação prévia em solução do inibidor de corrosão. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e à temperatura crítica dos permutadores de 60°C. Para avaliação dos mecanismos de falhas dos permutadores de calor mais críticos da Unidade, foram utilizados: o histórico das análises físico-químicas da água de resfriamento, os resultados dos ensaios de IRIS, as curvas de polarização e o histórico de inspeção dos equipamentos. Os resultados das curvas de polarização das ligas de latão apresentaram dissolução ativa sem passivação para todas as ligas na temperatura ambiente e na temperatura crítica, com indicativo de passivação para a amostra C44300 com passivação prévia ensaiada a temperatura ambiente. O processo de dezincificação foi identificado nos processos de falha dos permutadores de calor em operação.

ABSTRACT

Heat exchangers are equipment designed to accomplish the heat transfer between two fluids, using metallic materials as conductive middle and a cooling water to absorb heat in those equipments. This water, when not properly treated, presents a series of inconveniences as deposits on pipes, load loss and corrosion with consequent holes in the tubes. This study aims to evaluate the use of copper-zinc alloys (brasses) in tubes of heat exchangers that work with cooling water system of the UN-RECAP/PETROBRAS. There were lifted up polarization curves of brasses alloys tubes C44300, C44500 and C68700 used in heat exchangers being used cooling water as electrolyte, with samples surface preparation with and without prior passivation solution of a corrosion inhibitor. Tests were performed at room temperature and to the critical temperature at 60°C (the critical temperature). In order to evaluate the failure mechanisms of the most critical heat exchangers, physical and chemical analysis, historical of cooling water, IRIS test results, polarization curves and inspection data reports were used. The results of polarization curves of brasses alloys showed active dissolution without passivation for all alloys at room temperature and critical temperature, with an indication of passivation of the sample with prior passivation tested at room temperature. The process of dealloying was identified in the process failures of heat exchangers in operation.

1 INTRODUÇÃO

Os permutadores de calor são equipamentos muito utilizados em processos industriais com objetivo de resfriar fluidos de serviços podendo atuar de forma a colocar o fluido na temperatura desejada para a próxima etapa do processo, condensar vapores, vaporizar líquidos, recuperar calor para utilizá-lo no processo, rejeitar calor, entre outros. A água é o fluido de resfriamento mais comumente utilizado nestes permutadores de calor para absorver o calor do fluido de serviço.

São muitos os problemas relacionados à qualidade da água de resfriamento no que diz respeito à integridade física dos equipamentos de processo, como os permutadores de calor. A água é naturalmente corrosiva, necessitando sofrer tratamentos químicos e físicos de modo a garantir baixa corrosividade nas condições de utilização. Para atuar na prevenção das deteriorações dos equipamentos, torna-se essencial o conhecimento dos principais mecanismos de deterioração relacionados à qualidade da água e as condições de operação, bem como dos métodos de proteção e monitoração da corrosão.

Ligas de cobre como latão, bronze e cupro-níquel apresentam elevada resistência à corrosão em meios aquosos, sendo amplamente utilizados para tubos, válvulas e acessórios em sistemas de transporte de água potável, águas de processo, ou outros fluidos aquosos. O uso de ligas de cobre em tubos de permutadores de calor tem sido preferido em projetos industriais que utilizam água salgada ou com elevados teores de contaminantes. Porém, na prática tem ocorrido na UN-RECAP/PETROBRAS corrosão considerável destes tubos sob certas condições de processo, dependendo da temperatura dos fluidos de operação, vazão de água nos tubos dos permutadores e presença de determinados contaminantes na água, fatores ainda não totalmente

conhecidos. É questionável, portanto, a utilização de ligas de cobre devido ao seu elevado custo em relação à utilização de tubos de aços carbono.

1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar a utilização de ligas de cobre-zinco (latão) em tubos de permutadores de calor que trabalham com água de resfriamento na UN-RECAP, considerando os processos de deterioração dessas ligas e as características do tratamento de água da unidade.

1.2 Objetivos específicos

Esse trabalho visa especificamente:

- a. a caracterização eletroquímica da água de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS para os latões ASTM B111 C44300, C44500, C68700, com levantamento das curvas de polarização;
- b. o estudo da atuação e eficácia dos inibidores de corrosão em latões, verificando as curvas de polarização para ligas de latão com e sem a utilização de inibidores;
- c. a avaliação dos resultados das análises físico-químicas da água de resfriamento, realizadas pela empresa contratada e pela UN-RECAP/PETROBRAS, em relação à deterioração dos latões estudados;
- d. a análise dos relatórios de Inspeção dos trocadores de calor disponíveis nos arquivos da Inspeção de Equipamentos, UN-RECAP/PETROBRAS;
- e. o estudo da deterioração dos tubos (ASTM B111 C44500) do trocador de calor M-709 em serviço com água de resfriamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Água de resfriamento*

Na grande maioria dos processos industriais há necessidade do resfriamento de máquinas, fluidos e equipamentos que geram e recebem calor durante sua operação. A água é o fluido mais utilizado para este fim, consistindo num excelente meio de resfriamento devido, principalmente, a sua capacidade de absorver grandes quantidades de calor por unidade de volume, e por apresentar variações dimensionais desprezíveis na faixa de uso, baixa viscosidade, condutividade térmica elevada e grande estabilidade química¹.

2.2 *Sistema de resfriamento*

A utilização da água como fluido de resfriamento pode ocorrer por um ou mais dos seguintes sistemas: aberto sem recirculação de água, semi-aberto de recirculação e, sistema fechado. A utilização ou combinação destes sistemas depende de diversos fatores, tais como²:

- quantidade de água disponível;
- qualidade da água;
- temperatura da água;
- tipo de operação;
- tamanho do equipamento;
- limitação na qualidade do efluente industrial.

2.2.1 *Sistema aberto sem recirculação de água*

O sistema aberto sem recirculação é empregado quando existe suficiente disponibilidade de água, de qualidade satisfatória, e a temperatura de

operação é baixa. Neste sistema, a água é bombeada de sua fonte através do equipamento de troca térmica e retorna a esta fonte ao final. Este sistema apresenta desvantagens da impraticabilidade de tratamento químico da água devido ao custo excessivo, poluição térmica devido à descarga de água aquecida e incerteza da distribuição de água em longo prazo².

2.2.2 Sistema semi-aberto de recirculação

Este tipo de sistema é usado onde há necessidade de uma alta vazão de água e somente uma pequena disponibilidade de água existente. Utilizam, para dissipar o calor da água, torres de resfriamento, piscinas, lagos, com ou sem pulverizadores ou borrifadores, e condensadores evaporativos³. Ocorre entrada de água da fonte devido a perdas por evaporação e/ou para controle de qualidade da água. Este sistema requer investimentos iniciais elevados, mas permite a realização de um tratamento de água de forma adequada².

2.2.3 Sistema fechado

Sistema utilizado quando a água deve ser mantida a temperaturas maiores ou menores às obtidas no sistema semi-aberto, sendo a água aquecida ou resfriada num trocador de calor secundário onde o fluido de resfriamento não entra em contato com a água. O sistema fechado é empregado para resfriamento de compressores, turbinas de gás, motores diesel e sistema de ar condicionado².

Sistemas de resfriamento abertos e fechados experimentam diferentes formas de ataque relacionadas à quantidade de água adicionada ao sistema. Em sistemas fechados (não- evaporativo) onde a perda de água é baixa, o total de material a entrar no sistema é limitado. Assim, acumulam-se minerais depositados em uma taxa muito mais lenta do que nos sistemas em que grandes quantidades de água são adicionadas. Sistemas semi-abertos de recirculação (evaporativos) estão expostos à grandes quantidades de solutos, sólidos suspensos e materiais biológicos. Como consequência, incrustações e corrosão estão geralmente associadas mais significativamente em sistemas abertos que em sistemas fechados⁴.

2.2.4 Balanços de materiais em sistemas semi-abertos com recirculação

A água aquecida proveniente dos equipamentos de troca térmica é resfriada geralmente por torres de resfriamento, conforme descrito a seguir:

A água aquecida, que retorna dos equipamentos de troca térmica, é bombeada para a parte superior da torre de resfriamento, onde é pulverizada e cai em forma de gotas que, durante a queda, entram em contato com o ar, geralmente mais frio que a água. Como a umidade relativa do ar é menor que 100%, a água evapora; e para que ocorra esta mudança de estado, a água que se vaporiza absorve calor da água remanescente que, por conseqüência, tem sua temperatura reduzida: esta energia é chamada de calor latente de vaporização. À medida que a água cede calor ao ar, este se aquece e aumenta a capacidade de reter mais vapor de água, de forma que o processo de refrigeração se processa em toda altura da torre⁵.

O resfriamento por evaporação de água é responsável por cerca de 95% do resfriamento proporcionado por uma torre, o restante ocorre através de convecção natural. À medida que a água é perdida por evaporação e é repostada, os constituintes da água de resfriamento se concentram².

As perdas por respingos nas torres por tiragem mecânica são da ordem de 0,2 a 0,3% sobre a vazão de recirculação. Para cada 5,5°C de queda de temperatura da água através de uma torre de resfriamento, existe uma perda por evaporação equivalente a 0,85 a 1,25% da vazão de recirculação de água⁵.

O ciclo de concentração (C) indica o número de vezes que a água se concentra num sistema evaporativo⁵. Este parâmetro é calculado pela razão entre a concentração total de sólidos dissolvidos na água da torre de resfriamento e sua concentração na água de reposição, sendo normalmente determinado através da medida da concentração de íons cloretos de acordo com a Equação 2.1, ou mesmo da alcalinidade total (ou dureza,) conforme Equação 2.2¹.

$$C = \frac{\text{Íons cloretos (Cl}^{-}\text{) na água de resfriamento [ppm]}}{\text{Íons cloretos (Cl}^{-}\text{) na água de reposição [ppm]}} \quad (2.1)$$

$$C = \frac{\text{Alcalinidade (Alc) total na água de resfriamento [ppm]}}{\text{Alcalinidade (Alc) total na água de reposição [ppm]}} \quad (2.2)$$

2.3 Impurezas e problemas em águas de sistemas de resfriamento

A água é um ótimo solvente, porém no ciclo que realiza na natureza em contato com a atmosfera e superfície da terra, dissolve grande quantidade de substâncias que a tornam impura. Os tipos e os teores destas substâncias dependem da composição dos solos com os quais a água entra em contato, da poluição adicional por efluentes industriais, da poluição atmosférica por gases, etc. De acordo com sua aplicação, esta água deve ter uma qualidade específica, sendo desejável, na maioria das vezes, a eliminação ou condicionamento destas impurezas⁶.

Os problemas geralmente encontrados em sistemas de água de resfriamento consistem em corrosão, incrustação ou depósito, além de crescimento microbiano, que causam redução da vida útil dos equipamentos, aumento do consumo de energia, ou mesmo parada do processo produtivo². Estes problemas são provocados pelas impurezas presentes na água e pelas condições de operação dos equipamentos.

As impurezas mais comuns, o estado físico em que se encontram e seus principais efeitos são mostrados na Tabela 2.1⁷.

2.3.1 Incrustações e depósitos

Incrustações podem ser definidas como acúmulo de material inorgânico, duro e aderente, e depósitos como um material fracamente aderido à superfície metálica⁶. Um acúmulo de depósitos e incrustações reduz a área transversal de fluxo do sistema de distribuição de água e age como isolante térmico nas superfícies de troca de calor, diminuindo a troca térmica. Com isso, ocorre uma redução na eficiência do resfriamento, acarretando em aumento de temperatura que pode ocasionar modificações no processo, perda de produção ou necessidade de parada do equipamento para limpeza², bem como favorecer aos mecanismos de corrosão dos permutadores de calor os quais serão abordados adiante.

Um sistema de água de resfriamento está sujeito a vários depósitos diferentes, oriundos de diversas fontes como, por exemplo, materiais

suspensos, sais dissolvidos na água e produtos de corrosão. Os principais fatores causadores de incrustações e depósitos serão apresentados a seguir.

Tabela 2.1 - Impurezas comuns encontradas na água⁷.

Estado físico	Impureza	Problemas causados	
Em suspensão	Bactérias	Algumas patogênicas, outras prejudiciais às instalações	
	Microorganismos (principalmente algas e protozoários)	Podem causar cheiro, cor, turbidez	
	Areia, silte e argila	Turbidez, incrustações	
	Resíduos industriais e domésticos		
Em estado coloidal	Substâncias vegetais	Cor, acidez, sabor	
	Sílica	Turbidez, incrustações	
Dissolvidas	Bicarbonatos	Alcalinidade, dureza	
	Sais de cálcio e de magnésio	Carbonatos	Alcalinidade, dureza
		Sulfatos	Dureza
		Cloretos	Dureza, corrosividade
	Sais de sódio	Bicarbonatos	Alcalinidade
		Carbonatos	Alcalinidade
		Sulfatos	Ação laxativa, borbulhamento nas caldeiras
		Cloretos	corrosividade
	Ferro	bicarbonatos	Cor, acidez, corrosividade
		Manganês	Cor escura, acidez
	Gases	Oxigênio (O ₂)	Corrosão
		Dióxido de carbono (CO ₂)	Acidez e corrosividade principalmente nas linhas de vapor e de condensação
		Gás sulfídrico (H ₂ S)	Cheiro, acidez, corrosividade
Dióxido de enxofre (SO ₂)			
Trióxido de enxofre (SO ₃)			
Amônia (NH ₃)		Corrosão em ligas de cobre e zinco formando complexos solúveis	

2.3.1.1 Turbidez

O termo turbidez é definido como redução de transparência de uma amostra devido à presença de partículas sólidas⁶. A matéria suspensa que rapidamente precipita é denominada sedimento e não é responsável pela turbidez da água, já a matéria que precipita vagarosamente causa turbidez, como a sílica (SiO_2) e frações de argila que, em águas de superfície, podem atingir valores de até 2000ppm. A turbidez é ausente em águas subterrâneas; águas de lagos, lagoas ou açudes possuem baixa turbidez e variável em função dos ventos que revolvem seus fundos; e águas de rios e riachos apresentam elevada turbidez, que tende a aumentar com a precipitação de chuvas².

As partículas em suspensão podem se depositar nos tubos dos permutadores, reduzindo a eficiência térmica do equipamento e acarretando em corrosão sob depósito (devido à formação de pilhas de aeração diferencial) e podem acelerar o processo de erosão³. Os principais tratamentos para diminuição da turbidez são: coagulação, sedimentação e filtração⁶.

2.3.1.2 Alcalinidade e dureza

A alcalinidade das águas naturais é devida principalmente à presença de carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, fosfatos, boratos e silicatos. Frequentemente, a alcalinidade da água é devida somente aos bicarbonatos de cálcio e magnésio, de modo que a alcalinidade nesse caso é similar à dureza, tendo sempre em vista que a dureza é devida aos sais de cálcio e magnésio⁷.

Os bicarbonatos de sódio e potássio contribuem para a alcalinidade sem influenciar a dureza; neste caso, a alcalinidade excederá a dureza. O CO_2 dissolvido na água contribui para a acidez, valores de pH inferiores a 4 são devido aos ácidos minerais livres⁷. A Tabela 2.2 apresenta uma divisão das águas em quatro zonas distintas com respeito à acidez e alcalinidade⁷.

Tabela 2.2 - Divisão das águas em quatro zonas distintas com respeito à acidez e alcalinidade⁷.

pH	Zonas	
14		pH acima de 9,4
13		Alcalinidade de hidratos e carbonatos normais
12	<u>4^a</u>	Bicarbonatos = 0
11		CO ₂ = 0
10		Alcalinidade cáustica
9,4		pH de 8,3 a 9,4
9	<u>3^a</u>	Alcalinidade de carbonatos e bicarbonatos
8,3		Alcalinidade caustica = 0; CO ₂ livre = 0
8		pH entre 4,4 e 8,3
7		Alcalinidade devida inteiramente aos bicarbonatos
6	<u>2^a</u>	CO ₂ livre: presente
5		Carbonatos normais: ausentes
4,4		
4		
3	<u>1^a</u>	pH abaixo de 4,4
2		presença de acidez mineral
1		

A dureza das águas constitui a soma das concentrações de cálcio e magnésio, e pode ser classificada como mostrado na Tabela 2.3.

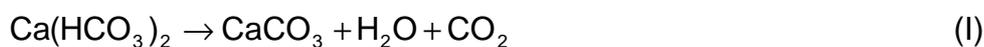
Tabela 2.3 – Classificação da dureza das águas⁷.

Classe	Dureza, ppm	Classificação
1	0 a 55	Mole
2	56 a 100	Levemente dura
3	101 a 200	Moderadamente dura
4	201 a 500	Muito dura

Os principais compostos de cálcio e magnésio encontrados nas águas industriais são⁷:

- a. Bicarbonatos de cálcio (solução de CaCO_3 , pedra calcária em água contendo CO_2);
- b. Bicarbonatos de magnésio (solução de magnesita, MgCO_3 , em águas contendo CO_2);
- c. Sulfato de cálcio (na forma de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conhecido como gypsum);
- d. Sulfato de magnésio (na forma de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, conhecido como sal de Epsom);
- e. Cloretos e nitratos de cálcio e magnésio.

Os bicarbonatos de cálcio e magnésio, solúveis, quando aquecidos se decompõem em carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio de acordo com as Reações I e II, respectivamente. Estes compostos formados possuem baixa solubilidade incrustando nas tubulações, e o CO_2 formado favorece a corrosão³.



A dureza, presente geralmente com teor de 10 a 200ppm, é a principal fonte de depósitos em equipamentos, com grande tendência à formação de incrustações, principalmente em superfícies aquecidas, causando queda de eficiência de troca térmica, entupimento de tubos de caldeiras e permutadores de calor, e corrosão localizada sob depósitos por aeração diferencial⁷.

A presença de sulfatos, presente nos teores de 5 a 200ppm, favorece o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato que geram produtos secundários altamente corrosivos. A presença de cloretos de cálcio, magnésio ou sódio, geralmente entre os teores de 10 a 150ppm, aumentam a corrosividade do meio, auxiliando na corrosão sob tensão, principalmente em aços inoxidáveis⁶.

Os principais tratamentos para diminuição da dureza são: abrandamento, destilação e desmineralização (troca iônica ou osmose reversa).

2.3.1.3 Ferro

O ferro é mantido em solução nas águas profundas no estado de bicarbonato ferroso, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, que só é solúvel na ausência de oxigênio. Na presença de oxigênio, o bicarbonato ferroso é rapidamente oxidado para hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que é altamente insolúvel. A presença de ferro nas águas é comum devido à larga distribuição do ferro como hematita, Fe_2O_3 , na natureza, e à sua solução pelas águas contendo CO_2 ⁷.

Os principais problemas causados pela presença dos compostos de ferro constituem a formação de depósitos em caldeiras, permutadores de calor, podendo provocar ruptura e/ou bloqueio de tubos. Os depósitos de ferro são porosos e sob eles ocorre a concentração de produtos altamente corrosivos, originando problemas de corrosão sob depósitos. Como principais tratamentos para remoção do ferro das águas tem-se: aeração, coagulação, abrandamento com cal, troca iônica, destilação e uso de agentes tensoativos para retenção do ferro⁶.

2.3.1.4 Inibidores de depósitos e incrustações

Além dos tratamentos convencionais para remoção da turbidez e dureza – como a clarificação que inclui a coagulação, floculação e sedimentação das impurezas, seguida da filtração – outros compostos podem ser adicionados à água de resfriamento para evitar a formação de depósitos e incrustações. Os principais inibidores de depósitos são: agentes poliméricos de controle de depósitos, dispersantes, quelantes lignossulfonatos, polifosfato, poliácridatos, polimetacrilatos, copolímero de anidrido maleico, ésteres fosfáticos e fosfanatos. Para controle de incrustações são utilizados alimentação de ácido, tensoativos, sequestrantes, quelantes e inibidores não-estequiométricos².

2.3.2 Crescimento microbiano

A proliferação de algas, fungos, bactérias formadoras de limo (*fouling*) e bactérias modificadoras do meio ambiente pode causar vários problemas em sistemas de água de resfriamento, tais como dificuldades no controle de depósitos e corrosão. Muitos microorganismos encontrados em águas de resfriamento utilizam hidrogênio em seus processos metabólicos e liberam hidrogênio e oxigênio para o meio favorecendo os processos corrosivos, devido à despolarização catódica da reação de corrosão. Bactérias anaeróbicas, como as redutoras de sulfatos, geram H₂S que ataca os metais gerando os sulfetos correspondentes³. Os microorganismos podem formar limos na superfície metálica ou uma massa de limo combinada com sais inorgânicos, que causam corrosão sob depósitos². Estes mecanismos de corrosão serão detalhados posteriormente.

O principal controle microbiológico é realizado pelo uso de biocidas no tratamento da água de resfriamento. Os principais são os biocidas oxidantes, como o cloro, dióxido de cloro, ozônio e compostos liberadores de cloro.

Quando o cloro gasoso entra em contato com a água, hidrolisa-se formando dois ácidos: hipocloroso (HOCl) e clorídrico (HCl), como mostra a Reação III. O ácido hipocloroso é um agente oxidante extremamente poderoso e sua quantidade é o fator que determina a eficiência biocida².



A determinação da quantidade de cloro necessária em um sistema aberto de água de resfriamento depende de diversos fatores, dentre eles têm-se o pH e a temperatura da água, o volume de água e a quantidade de cloro a ser perdida por aeração, à medida que a água passa pela torre de resfriamento. O pH da água é diretamente responsável pela eficiência do cloro como biocida, sendo que este se torna ineficiente como biocida com um pH igual ou maior que 9,5. Uma faixa de pH de 6,5 a 7 é considerada prática para os programas de controle microbiológicos baseados em cloro. O dióxido de cloro (ClO₂) é um biocida menos eficiente que o gás cloro, porém mais eficiente nas faixas mais altas de pH. Este não forma ácido hipocloroso na água como

faz o cloro, mas existe unicamente como dióxido de cloro dissolvido em solução.²

Os hipocloritos, sais de ácido hipocloroso, basicamente hipoclorito de sódio (NaOCl) e hipoclorito de cálcio (Ca(OCl)₂), são utilizados em sistemas de água de resfriamento e exercem a mesma função do gás cloro. Outros biocidas oxidantes são o ozônio e os clorocianatos. Os biocidas não-oxidantes são usados em conjunto com os biocidas oxidantes para controle mais amplo. Os mais utilizados são: fenólicos clorados, compostos organoestanosos, tensoativos aniônicos e catiônicos como os sais quaternários de amônio, compostos organossulfurosos, acroleínas, sais de cobre e aminas. Comumente estes biocidas são combinados e estas formulações apresentam atividade sinérgica no controle microbiano².

2.3.3 Amônia

A amônia apresenta-se dissolvida em concentrações que variam de traços a 10ppm, proveniente de metabolização de matéria orgânica por microorganismos. Pode vir também combinada na forma de compostos orgânicos.

Na presença de oxigênio, é corrosiva ao cobre e suas ligas pela formação de íons complexos solúveis, sendo que em concentrações muito elevadas, é corrosiva mesmo na ausência de O₂. Em sistemas de águas de resfriamento, origina aumento na demanda de cloro, aumentando os problemas de contaminação microbiológica. Os principais tratamentos para remoção da amônia são: cloração, desaeração, troca iônica e desgaseificação^{6,7}.

2.3.4 Influência do H₂S

O dióxido de enxofre (H₂S) pode estar presente nos sistemas de água de resfriamento devido principalmente à redução de íons sulfato por bactérias redutoras de sulfato e/ou devido à ocorrência de vazamentos (falha de vedação, ruptura de tubos) em permutadores de calor destinados ao resfriamento de correntes de hidrocarbonetos que apresentam níveis bastante

elevados de H_2S (inerentes ao tipo de produto processado) que operam com água de resfriamento, o que provoca a mistura desses fluidos⁸.

O H_2S promove a redução do pH da água, criando condições à evolução de hidrogênio, sendo que o ataque é intensificado em regiões sob depósito (tubérculos) como decorrência da aeração diferencial, em função do efeito despolarizante do oxigênio (reação catódica)⁸.

2.3.5 Influência da temperatura da água e velocidade de circulação

Um aumento da temperatura diminuirá a solubilidade de muitos sais inorgânicos solúveis como, por exemplo, o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e o sulfato de cálcio ($CaSO_4$), precipitando e formando uma barreira espessa (isolante) de depósitos nas áreas mais quentes⁹.

O aumento da velocidade de circulação da água geralmente ocasiona um aumento da taxa de dissolução metálica, devido à remoção das camadas de produtos de corrosão aderentes, e pode arrastar maior quantidade de oxigênio para a área catódica, funcionando como agente despolarizante, o que pode acelerar o processo corrosivo. Em contrapartida, para velocidades de circulação muito baixas, poderá ocorrer a formação de pilhas de concentração e/ou a deposição de sólidos, acarretando em um aumento da corrosão por diferencial eletroquímico⁹.

Para evitar os problemas descritos acima, procura-se estabelecer uma faixa aplicável de velocidade de circulação que vai depender da natureza do material metálico e da composição da água. Alguns valores mais indicados para velocidades em água doce são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Velocidades recomendadas para água circulando em tubulações³

Materiais Metálicos	Velocidades	
	Favoráveis (cm/s)	Limites (cm/s)
Aço carbono	120	80-180
Cobre	80	80-120
Latão almirantado	90	80-150
Cupro-níquel 70/30	230	150-300
Aço Inox AISI 316	300	250-450

2.4 Tratamento da água de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS

A UN-RECAP/PETROBRAS, localizada no pólo petroquímico em Capuava-SP, capta água do rio Tamandateí, cuja nascente se localiza no Município de Mauá, SP, que possui extensão de 35km, atravessando os Municípios de Mauá, Santo André, São Caetano e deságua no Rio Tietê na capital São Paulo. Da nascente à foz, o rio Tamandateí recebe rejeitos urbanos e industriais, esgotos domésticos, de forma que compõe um rio bastante poluído. Outra fonte de captação são as águas da chuva coletadas dos diques dos tanques que em 2003 chegou a cerca de 45.000.000 litros¹⁰.

Das fontes de captação, a água *in natura* é enviada para a “Represa II” com capacidade de 1.500.000m³ de água, esta transborda e manda água para a “Represa I” com capacidade de 617.000m³ de água. A água da Represa II é tratada na Estação de Tratamento de Águas II (ETA II) e fornecida para as empresas do pólo petroquímico: Quattor (antiga PQU), Politenos União, White Martins e Unipar. A Estação de Tratamento de Águas I (ETA I), coleta água da Represa I, e fornece água tratada para as Unidades da RECAP, e outras empresas do pólo petroquímico: Oxiteno, Cia Leste/Oeste, Oxicap, Quattor (antiga Polibrasil) e CCI¹⁰. A Figura 2.1 apresenta um diagrama esquemático da captação de água da RECAP.

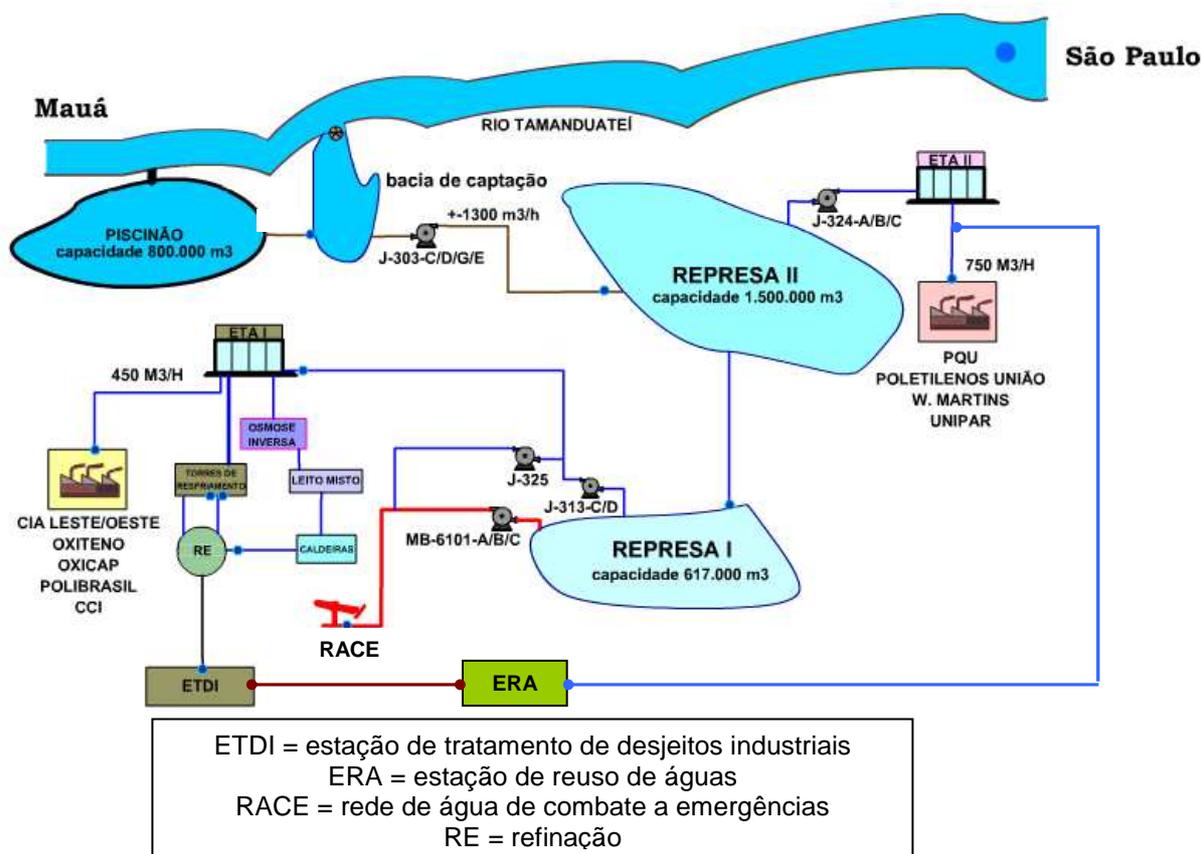


Figura 2.1 – Sistema de captação de água da RECAP¹⁰

Nas estações de tratamento, ETA I e ETA II, a clarificação é realizada como processo de tratamento da água *in natura*, com as seguintes etapas: pré-cloração, coagulação e floculação, decantação.

2.4.1 Pré-cloração

A adição de cloro e dióxido de cloro ocorre logo na chegada da água das represas nas estações de tratamento. Estes aditivos possuem ação biocida e oxidante, eliminando algas, bactérias e matéria orgânica, e oxidam os íons ferro e manganês presentes na água, bem como auxiliam na remoção do gás sulfídrico dissolvido na água^{3,6}. A Figura 2.2 apresenta o ponto de aplicação do cloro/óxido de cloro na entrada de água nas estações de tratamento ETA I.

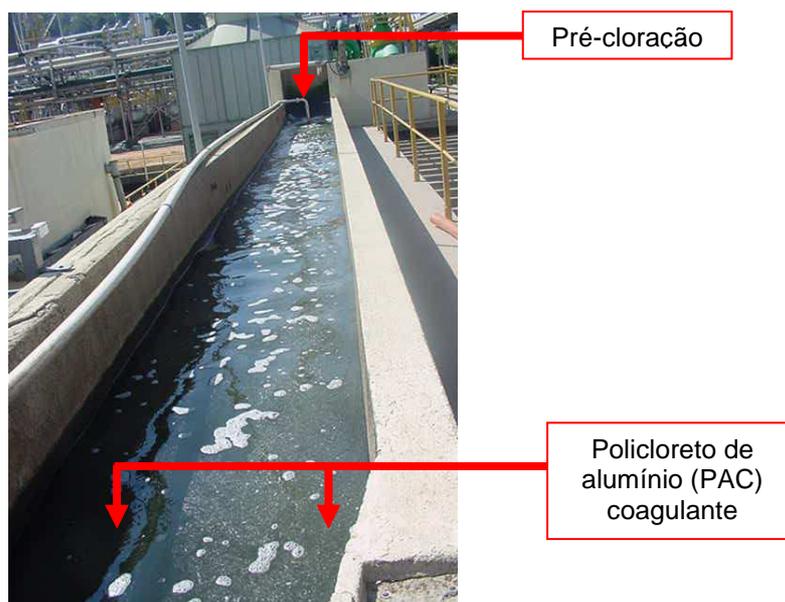


Figura 2.2 – Pontos de adição de cloro, dióxido de cloro na cloração e policloreto de alumínio (PAC) na ETA I para a coagulação.¹⁰

2.4.2 Coagulação e floculação

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. A coagulação e a floculação se fazem necessárias para remoção de cor, turbidez, eliminação de bactérias e outros organismos patogênicos susceptíveis à coagulação e de certas substâncias produtoras de odor e sabor⁶.

A coagulação é um processo de desestabilização dos colóides, que destrói as forças de repulsão que os mantinham separados, produzindo um precipitado insolúvel gelatinoso, que neutraliza e se combina com as cargas carregadas, absorvendo e prendendo matéria em suspensão coloidal¹⁰. São empregados para este fim sais de elementos que produzem hidróxidos gelatinosos (compostos de Al, Fe,) e álcalis para prover e manter a alcalinidade: CaO, Ca(OH)₂, Na₂CO₃⁷. Na RECAP é utilizado na ETA I o policloreto de alumínio (PAC) como coagulante e na ETA II aditivos poliméricos (tensoativos não-iônicos).

Alguns fatores afetam diretamente a coagulação⁶:

- a. natureza do colóide: a cor é produzida por colóides mais finos que os colóides que causam turbidez, e sua remoção requer um consumo maior de coagulante. Em geral, um aumento da turbidez ou de cor requer um aumento de dosagem de defloculante;
- b. pH da água: devido à carga elétrica e potencial zeta do colóide, a coagulação depende do pH da água, e para cada água em particular, existe um pH ótimo no qual a coagulação do colóide é máxima;
- c. composição química da água;
- d. gradiente de velocidade (agitação): é um importante fator, pois acredita-se que as reações de coagulação ocorrem muito rapidamente ($< 1s$) e, portanto, é necessário uma boa dispersão do coagulante;
- e. temperatura: as reações químicas se aceleram com o aumento da temperatura. O efeito é mais crítico na floculação que na coagulação.

A floculação é o fenômeno de transporte de partículas previamente coaguladas ou desestabilizadas que se chocam para formar flocos maiores. Na ETA I são utilizadas chicanas, para floculação, como mostrado na Figura 2.3 (a), enquanto que na ETA II são utilizados agitadores mecânicos para adição do coagulante polimérico e floculação, como mostrado na Figura 2.3 (b).



(a)



(b)

Figura 2.3 – a) Chicanas para floculação na ETA I¹⁰ e b) tanques de agitação mecânica na ETA II¹¹

Alguns fatores que afetam a floculação são citados a seguir⁶:

- a. Energia aplicada (velocidade de floculação, gradiente de velocidade ou agitação);
- b. série de velocidades (mudança na agitação da água em relação ao tempo);
- c. composição do floco;
- d. tipo de floculante usado, adição e diluição de floculante;
- e. temperatura.

2.4.3 Decantação

Após a coagulação e a floculação, a água é enviada para tanques de sedimentação, onde ocorre a separação dos sólidos ou partículas da água por decantação. A Figura 2.4 apresenta os tanques de sedimentação da ETA I e ETA II. A sedimentação realiza a separação dos sólidos mais densos que a água e que tenham uma velocidade de queda relativamente rápida. A filtração, por sua vez, separa aqueles sólidos que tenham uma densidade próxima à da água, ou que não tenham sido removidos no processo de sedimentação.



Figura 2.4 – Tanques de sedimentação das ETAs I e II da RECAP¹⁰

A água dos tanques de sedimentação é coletada por calhas na superfície. No caso da ETA I, a água é filtrada posteriormente em filtros de areia. O lodo formado no fundo dos tanques vai sendo depositado e quando o tanque satura, o lodo é retirado, levado à centrífuga e filtro-prensa para

separação da água e do lodo, conforme mostrado na Figura 2.5. Na ETA I, após os filtros de areia, a água clarificada é enviada parte para as torres de resfriamento da unidade, parte para geração de vapor nas caldeiras. Neste último caso, a água segue para tratamento por osmose reversa e desmineralização em resinas de troca iônica. Neste trabalho, será focado o sistema de resfriamento.



Figura 2.5 – a) centrífuga e b) filtro-prensa para separação do lodo dos tanques de sedimentação¹¹

A Figura 2.6 apresenta o aspecto da água *in natura* do rio Tamanduateí e a água após o processo de clarificação.



Figura 2.6 – a) aspecto da água *in natura* do rio Tamanduateí e b) água após o processo de clarificação¹⁰

2.5 Características do sistema de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS

A UN-RECAP/PETROBRAS utiliza o sistema semi-aberto de recirculação para resfriamento dos processos da unidade. As águas tratadas na ETA I seguem para as torres de resfriamento: K-301E, K-316A, K-316B, K-317 e K-318, que enviam água de resfriamento para os permutadores de calor na unidade, denominada água de alimentação ou água de recalque, e recebem água aquecida dos mesmos, denominada água de retorno. A água retirada das torres para controlar a concentração dos sais é denominada purga e é enviada para a Represa I. A água de reposição é proveniente da ETA I, como apresentado na Figura 2.7. Nas torres de resfriamento, são dosados produtos químicos como ácido clorídrico e soda cáustica para controle do pH, e inibidores de corrosão, como os fosfatos e azois, dosados diretamente no tanque da água de alimentação. A Figura 2.8 apresenta as torres de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS.

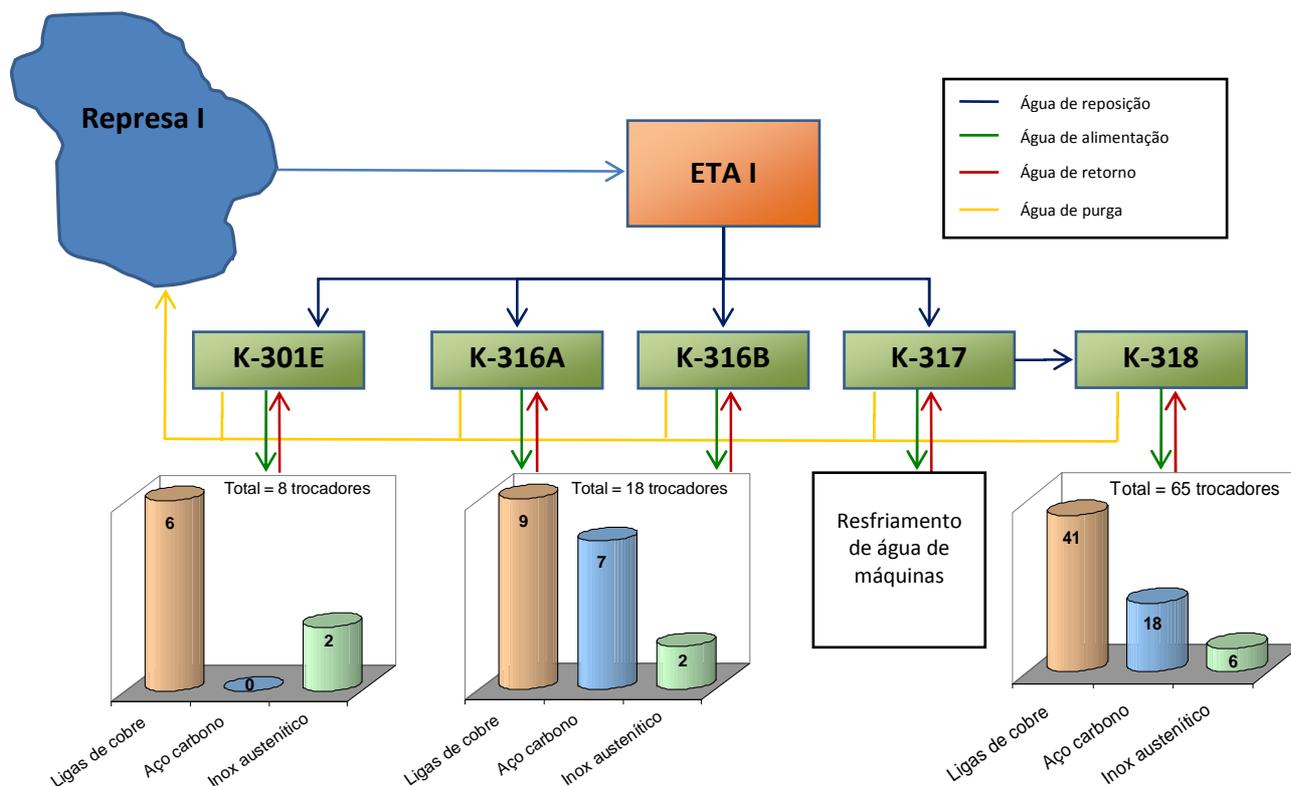
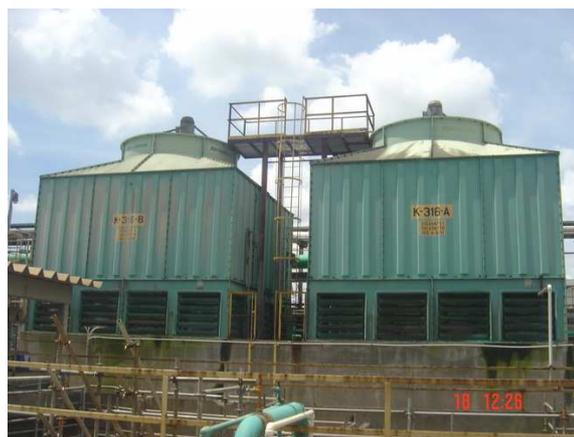


Figura 2.7 – Esquema do sistema de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS



K-301E



K316 A/B



K-317



K-318

Figura 2.8 – Torres de resfriamento da UN-RECAP/PETROBRAS¹¹

2.6 Permutadores de calor

Os permutadores de calor, também denominados de trocadores de calor, são equipamentos projetados para realizar a transferência de energia térmica entre dois fluidos, desde que estes possuam diferença de temperatura. Utilizam-se, geralmente, materiais metálicos como meio condutor. São utilizados nas unidades de processo com os seguintes objetivos⁵:

- colocar o fluido na temperatura desejada para a próxima etapa do processo (as reações envolvidas no processo normalmente exigem cargas a temperaturas elevadas);
- condensar vapores;
- vaporizar líquidos;

- recuperar calor para utilizá-lo no processo;
- rejeitar calor;
- acionar um ciclo de geração.

O esquema de um permutador de calor casco e tubos, mais comumente encontrado nas unidades de processo pode ser visualizado na Figura 2.9. Neste caso, um fluido entra pelo cabeçote de entrada e passa pelos tubos, enquanto o outro, entra pelo casco. Para suportação dos tubos tem-se o espelho fixo e as chicanas que atuam como direcionadoras do fluxo do fluido que entra pelo casco, de forma a fazê-lo percorrer caminhos sinuosos, aumentando a troca térmica. Neste tipo de permutador pode-se verificar que a passagem de fluidos dos tubos ocorre em dois passes, através de uma chapa defletora no cabeçote de entrada. Neste trabalho, os permutadores selecionados são do tipo casco e tubos, com a água de resfriamento passando pelos tubos e o fluido de processo entrando pelo casco.

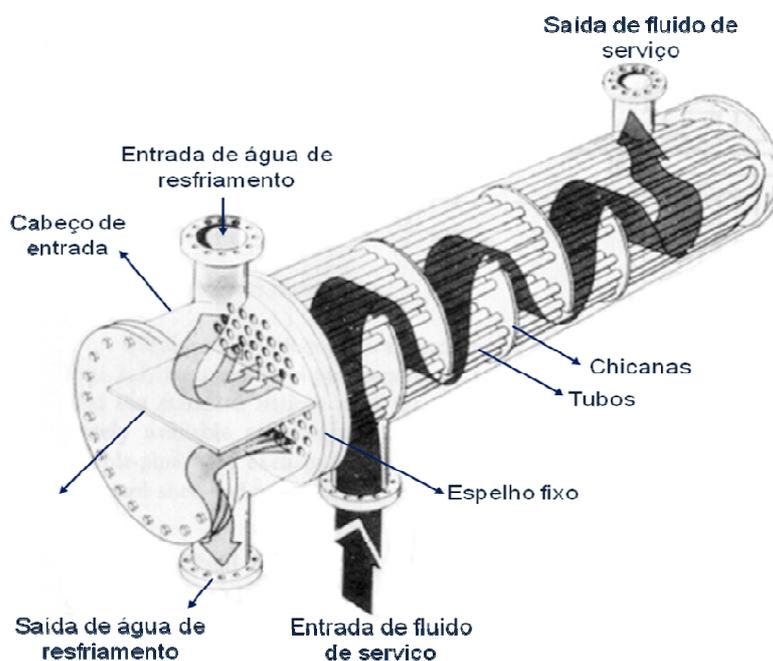


Figura 2.9 – Esquema de um permutador de calor casco e tubos¹².

O cobre e suas ligas são utilizados em permutadores de calor que empregam como fluido de resfriamento águas captadas de rios, quase sempre poluídos. A corrosão do cobre e suas ligas, em contato com estas águas, pode

se manifestar de diversas formas, sendo função tanto da composição da liga, como da natureza da água¹³. A água de resfriamento, quando não devidamente tratada, apresenta uma série de inconvenientes como depósito em tubulações, ocasionando perda de carga, e corrosão com consequentes perfurações nos tubos⁵.

Ao longo do tempo, na UN-RECAP/PETROBRAS, os tubos de aço carbono foram sendo substituídos por tubos de latão, devido à baixa vida útil dos tubos de aço carbono em consequência da baixa qualidade da água de resfriamento utilizada. Esta Unidade possui atualmente 91 permutadores de calor que trabalham com água de resfriamento. Destes, 56 são permutadores com tubos de ligas de cobre-zinco, representando um percentual de 61,5% dos permutadores de calor da Unidade.

2.7 Cobre e ligas de cobre-zinco

O cobre e ligas de cobre constituem um dos principais grupos de metais comerciais. Eles são amplamente utilizados devido à sua excelente condutividade elétrica e térmica, boa resistência à corrosão, facilidade de fabricação, boa resistência mecânica e resistência à fadiga¹⁴.

O cobre puro é amplamente utilizado para os cabos e fios, contatos elétricos e uma ampla variedade de outras peças que exigem boa condutividade elétrica. Ligas de cobre como latão, bronze e cupro-níquel são usadas extensivamente em radiadores de automóveis, permutadores de calor, casa de sistemas de aquecimento, painéis de absorção de energia solar e diversas outras aplicações. Devido à sua alta resistência à corrosão, cobre, latão, alguns bronzes e ligas cupro-níquel são utilizados para tubos, válvulas e acessórios em sistemas de transporte de água potável, águas de processo ou outros fluidos aquosos¹⁴.

Depois dos aços, provavelmente, as ligas de cobre são as mais importantes em uso a baixas temperaturas em refinarias. Além de maior condutividade térmica, o cobre e suas ligas apresentam resistência à corrosão superiores ao do aço em meios como ácidos diluídos, águas salobras e salinas e na presença de compostos de enxofre. Porém, o cobre e suas ligas

apresentam menor resistência e versatilidade e custam mais que os aços de baixo teor de carbono, portanto, a substituição do aço por estas ligas deve ser justificada em materiais de proteção e/ou melhorias de processos²⁶.

São denominados latões as ligas constituídas basicamente de cobre e zinco. A concentração típica de zinco nos latões varia de 10% a 45% e podem ou não conter outros elementos de liga, presentes em baixos teores. Latões de uma única fase, denominadas latões α , contém teores de zinco de até 39%. Nestes, o zinco e o cobre formam, à temperatura ambiente, uma solução sólida. Latões com duas fases, $\alpha+\beta'$, contém teores de zinco acima de 37%, sendo a fase β' , rica em maiores quantidades de zinco que α . Tanto os latões α , como os $\alpha+\beta'$, podem conter até 5% de alumínio (latão ao alumínio) em sua composição ou um ou mais dos elementos a seguir (com teores variando de 1% a 2%): estanho (latão almirantado), chumbo (latão ao chumbo), ferro e manganês¹³.

O diagrama de equilíbrio Cu-Zn (latões comuns) pode ser observado na Figura 2.10. Na sua parte relevante, contém de 0% a 50% de zinco. O cobre puro possui estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) e o zinco puro possui estrutura hexagonal compacta (HC). Ocorrem nesse campo, quatro fases, denominadas α , β , β' e γ ¹⁵.

A fase alfa (α) é uma solução sólida substitucional primária, de estrutura Cúbica de Faces Centradas (CFC), muito dúctil, com teores de zinco variando entre 0 e 39%. A fase beta (β) é uma solução sólida de estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC), desordenada, onde os átomos de Cu e Zn posicionam-se aleatoriamente nos vértices ou nos centros das células unitárias, existente acima do intervalo de 454-468°C. A fase beta-linha (β') é uma fase intermediária (CuZn) ordenada, de estrutura CCC, onde os átomos de cobre ou zinco posicionam-se nos vértices dos cubos: esta é a que está presente à temperatura ambiente. Gama (γ) é uma fase intermediária, CCC, complexa (Cu_5Zn_8), localizada desde 853°C com 60% de Zn, alcançando, à temperatura ambiente, os valores de 59-67,2% de Zn, sendo a mais dura e frágil das fases citadas¹⁵.

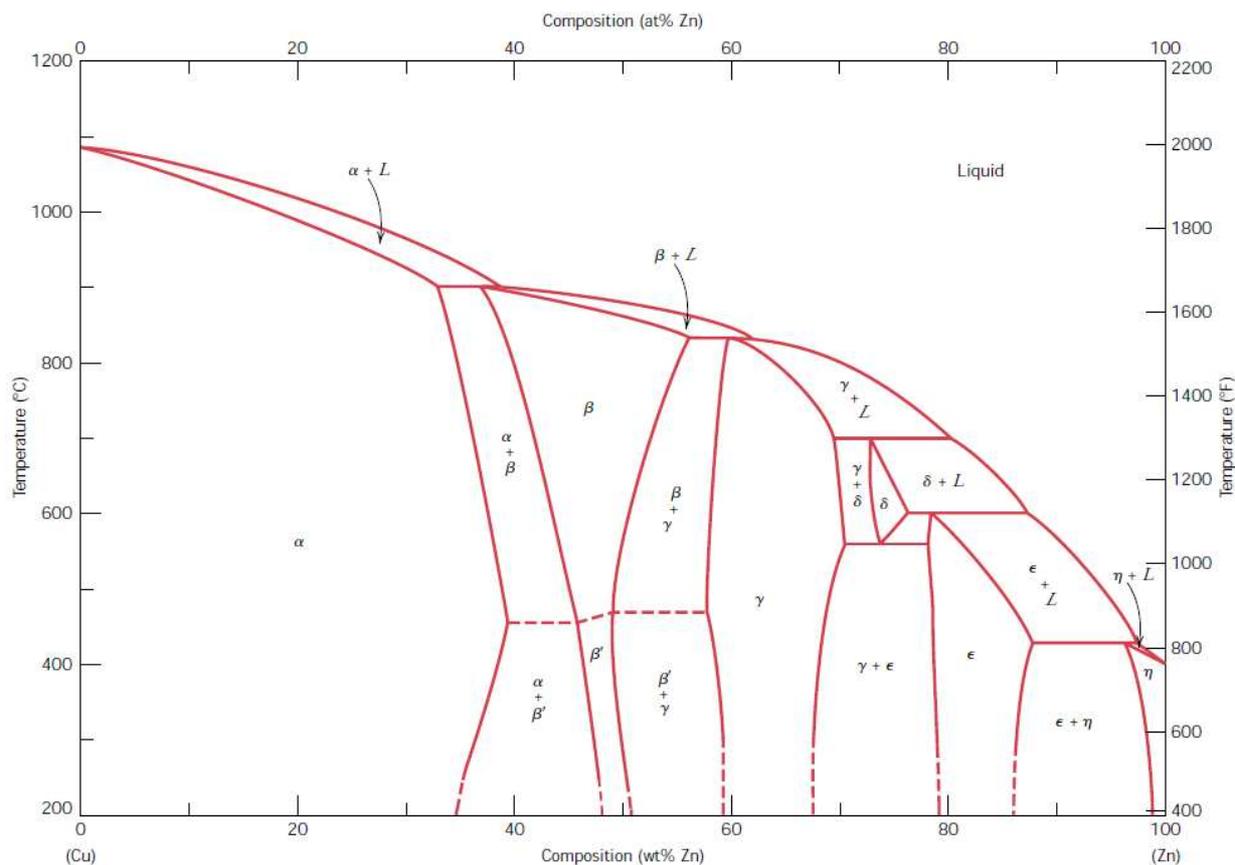


Figura 2.10 –Diagrama de fases cobre-zinco¹⁶.

A estrutura fundida de um latão monofásico, com até 32% de zinco, consiste em fase alfa dendrítica. O primeiro material a se solidificar é praticamente o cobre puro, com a continuação da solidificação das dendritas elas se tornam uma mistura de cobre e zinco. Um gradiente de composição existe em toda a dendrita, com teor de zinco iguais a zero no centro e valores mais altos nas extremidades externas, comportamento que ocorre em ligas em que as transformações durante o resfriamento ocorrem em uma ampla faixa de temperatura¹⁷.

O trabalho a frio, com posterior recozimento, elimina a estrutura dendrítica, e a microestrutura resultante consiste em grãos maclados e equiaxiais de fase alfa, semelhante à estrutura do cobre puro. Os grãos aparecem em tons diferentes, devido às suas diferentes orientações cristalográficas. As maclas são linhas paralelas que se estendem entre diferentes grãos, e são resultantes de uma falha na sequência de

empilhamento dos átomos de cobre, dificultando a distinção dos grãos individuais. A energia interfacial é responsável pela formação de "maclas de recozimento" muito frequentes em metais e ligas com baixas energias de falha de empilhamento como, por exemplo, o latão tanto no estado deformado quanto recozido¹⁷. Um exemplo de microestrutura do latão com fase alfa pode ser visualizada na Figura 2.11.

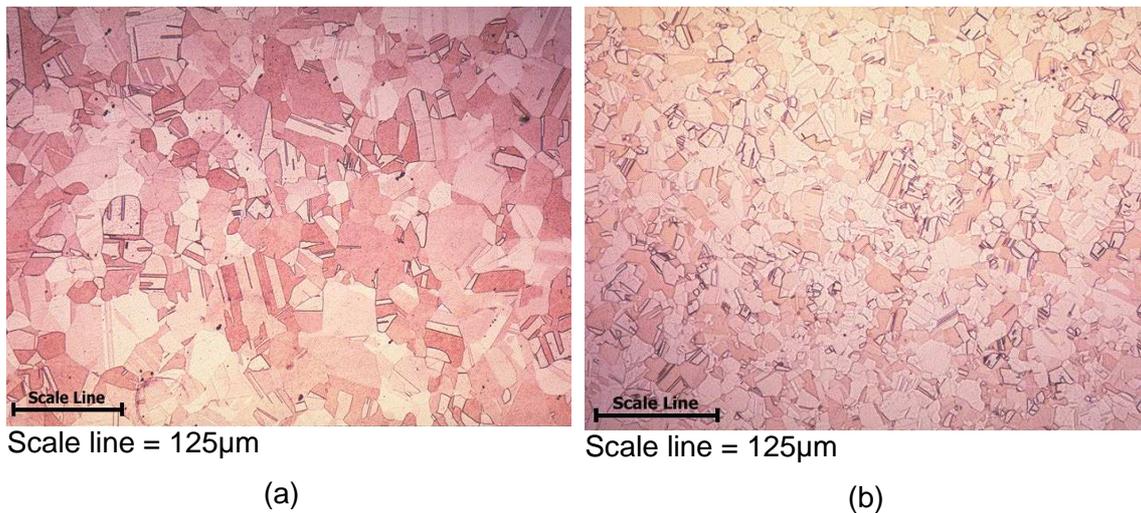


Figura 2.11 – Microestrutura de latão (Cu-Zn), trabalhado a frio e recozido, apresentando maclas de recozimento. (a) Cu 89.0-90.0%, Zn 8.9-11.0%, Fe 0.05%, Pb 0.05%; (b) Cu 68.5-71.5%, Zn 28.38-31.38%, Pb 0.07%, Fe 0.05%¹⁷.

A fase alfa (α) é a principal fase em ligas de latão contendo até cerca de 40% de zinco. A fase beta linha (β'), com alto teor de zinco, é a menor constituinte preenchendo as áreas entre as dendritas da fase alfa, envolvendo-as. Ligas com mais de 40% de zinco contém dendritas primárias de fase beta. Se o material for resfriado rapidamente, a estrutura será inteiramente constituída de fase beta. Durante resfriamento mais lento, a fase alfa precipita nos contornos dos grãos, formando uma estrutura dendrítica (β) cercada por α (denominada *Widmanstätten*), onde o padrão geométrico de alfa é formado sobre determinadas orientações cristalográficas de beta¹⁷.

Segundo ASTM B111¹⁸, as ligas de cobre UNS No. C44300, UNS No. C44400, UNS No. C44500, UNS No. C68700 possuem as composições químicas apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Composição química do cobre e suas ligas¹⁸.

Composição (%)	Cobre e suas ligas: UNS No.					
	C12200	C44300	C44400	C44500	C68700	C71500
Cobre	99,9 min	70,00 - 73,00	70,00 - 73,00	70,00 - 73,00	76,00 - 79,00	Restante
Estanho	---	0,9 - 1,2	0,9 - 1,2	0,9 - 1,2	---	---
Alumínio	---	---	---	---	1,8 - 2,5	---
Níquel, Cobalto	---	---	---	---	---	29,0 - 33,0
Chumbo	---	0,07	0,07	0,07	0,07	0,05
Ferro	---	0,06 max.	0,06 max.	0,06 max.	0,06 max.	0,4-1,0
Zinco	---	Restante	Restante	Restante	Restante	1,0 max
Manganês	---	---	---	---	---	1,0 max
Arsênio	---	0,02 - 0,06	---	---	0,02 - 0,06	---
Antimônio	---	---	0,02 - 0,10	---	---	---
Fósforo	0,015 - 0,040	---	---	0,02 - 0,10	---	---
Cromo	---	---	---	---	---	---
Outros	---	---	---	---	---	---

A Figura 2.12 apresenta a distribuição dos tipos de liga de cobre dos permutadores de calor por torre de resfriamento na UN-RECAP/PETROBRAS, e a Tabela 2.6 apresenta a classificação das ligas dos feixes de alguns permutadores de calor mais críticos da Unidade.

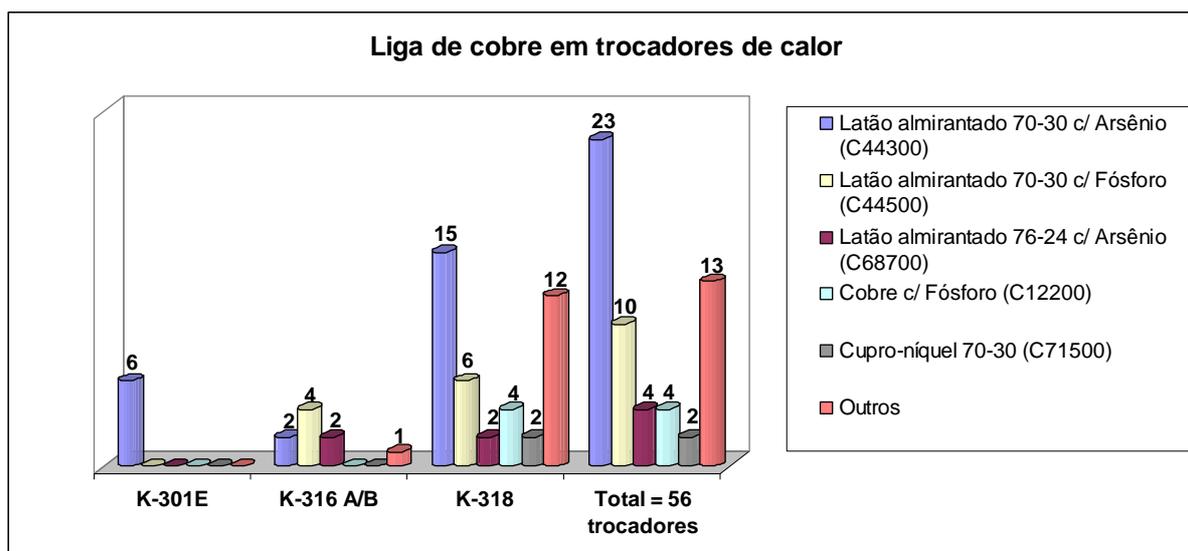


Figura 2.12 - Distribuição dos tipos de liga de cobre dos trocadores de calor por torre de resfriamento na UN-RECAP/PETROBRAS.

Tabela 2.6 - Classificação de alguns permutadores de calor mais críticos da Unidade.

Permutadores de calor mais críticos da Unidade				
Torres de Resfriamento	Identificação	Material do feixe	Fluido de serviço (casco)	Serviço/Sistema
K-318	M-520	C44300	Nafta	Condensador de topo da torre de pré-flash
	M-522A	C44300	Nafta	
	M-522B	C44300	Nafta	
	M-529	C44500	Diesel	Resfriador de diesel da torre atmosférica
	M-618	C44500	Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	Resfriador do produto de topo da desbutanizadora
K-316	M-703	C68700	GLP	Resfriador de C4/ Fundo da despropanizadora
	M-704	C44500	Nafta	Condensador de topo da torre fracionadora de solvente
	M-709	C44500	Solvente	
	M-760	C44300	Nafta	Condensador de topo da N-752
	M-761	C44300	Nafta	Condensador de topo da N-753

2.8 Corrosão

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso, no qual o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Para avaliação, controle e investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo podem-se utilizar técnicas eletroquímicas, como a medida da taxa de corrosão, por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, e a determinação da susceptibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite, por meio de curvas de polarização anódica¹⁹.

A determinação do potencial de corrosão e das curvas de polarização experimentais fornece um conhecimento de extrema valia tanto para investigação de processos corrosivos, quanto para avaliação e acompanhamento de sistemas de proteção anticorrosiva¹⁹.

Um metal que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica, assume um potencial característico, designado como *potencial de corrosão*. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica¹⁹.

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão é preciso utilizar fonte externa de potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com o *potenciostato*, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização, inclusive registrá-la em função do tempo. Pode-se assim obter curvas de polarização experimentais que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente medida no potenciostato¹⁹.

Entretanto, diferentes formas de corrosão requerem ensaios eletroquímicos diferenciados.

Em se tratando de corrosão localizada, pode-se dizer que o mecanismo da corrosão por frestas é muito semelhante ao da corrosão por pite. Por esse motivo, os ensaios eletroquímicos de avaliação da suscetibilidade de um material à corrosão por frestas podem, em princípio, ser os mesmos da corrosão por pite. Nos ensaios eletroquímicos de corrosão por frestas determina-se o potencial, E_b (*breakdown potential*), que seria equivalente ao potencial de pite na corrosão por pite. Nesse potencial ocorre a quebra da película passiva dentro da fresta e a densidade de corrente tende a aumentar significativamente de valor. Nos ensaios cíclicos determina-se também o potencial de proteção, E_{prot} (*protection potential*), que seria equivalente ao potencial de repassivação na corrosão por pite¹⁹.

A eletroquímica do latão é particularmente interessante, porque oferece a possibilidade de investigar a influência de diversos aspectos inerentes à liga sobre a sua composição e estrutura no comportamento da passivação ou corrosão nos diferentes ambientes aquosos. No caso do latão, a corrosão, a passivação e a resistência à corrosão localizada em diferentes soluções

aquosas podem ser comparadas com o comportamento de policristalinos Cu e Zn puros. O comportamento eletroquímico destas ligas tem sido interpretado em termos do seu próprio filme de camada passiva e dezincificação superficial da liga²⁰.

Foi observado que a corrosão do latão ocorre em potenciais (E_b) ligeiramente mais negativos do que os do Cu e significativamente mais positivos do que do Zn, o que indica que o latão é mais nobre que o zinco puro e menos nobre que o cobre puro. A menor resistência à corrosão destas ligas em comparação com o Cu é atribuída à camada passiva constituída de uma estrutura complexa $ZnO \cdot xH_2O/Cu_2O-CuO$ que é uma camada protetora menos resistente ao ataque de íons Cl^- do que a camada passiva Cu_2O-CuO produzida no Cu puro. Consequentemente, a resistência do latão à corrosão aumenta das fases ($\alpha + \beta'$) e β' para a fase α , esta última semelhante ao comportamento de corrosão do Cu puro. A maior resistência do latão à corrosão em relação ao Zn é devida à formação de uma camada extensa rica em Cu resultante da dezincificação do latão em $ZnO \cdot xH_2O$ e Zn^{2+} como espécies solúveis produzidas²¹.

No entanto, ao contrário de outros metais e ligas, pouco é conhecido sobre a influência da temperatura na corrosão e na passivação do latão. Morales et al²² fizeram um estudo comparativo da passivação e corrosão por pite do latão em uma solução aquosa contendo NaCl em temperatura entre 5°C e 45°C. Numa determinada concentração de NaCl, o valor do potencial de pite (E_b) para fase β do latão diminui à medida que a temperatura é ligeiramente aumentada. Para a fase α do latão, na faixa de 5°C a 25°C, o valor de E_b está próximo ao do Cu, ou seja, a fase α possui maior resistência a pites que a fase β' ; para temperaturas acima de 25°C, E_b da fase α diminui, aproximando-se da que é observada para a fase β' do latão. Esse fato pode ser explicado pelo enriquecimento por eletrodissolução do cobre da liga quando a temperatura é aumentada acima de 25°C.

2.9 Processos de deterioração de ligas cobre-zinco em água de resfriamento

O cobre e suas ligas apresentam excelente resistência à corrosão generalizada, quando expostos a atmosferas naturais. Este fato ocorre devido à formação de uma camada de produtos de corrosão aderente, compacta e homogênea de óxido cuproso que age como barreira protetora entre o metal e o meio de exposição. A natureza dos produtos formados é função tanto da liga utilizada, quanto dos poluentes presentes nestes meios e das condições de exposição¹³.

Alguns fatores determinam altas taxas de corrosão generalizada do cobre e suas ligas em contato com águas dos rios, podendo-se citar: alto teor de dióxido de carbono, presença de cloretos e sulfatos, baixa dureza e alta temperatura, tornando-se desaconselhável a utilização desses materiais em águas ácidas, moles e quentes. Outro fator de extrema importância e que torna as águas muito agressivas é a presença de sulfeto de hidrogênio (gás sulfídrico) livre, o que faz com que a camada de óxidos fique contaminada com sulfetos de cobre, tornando-a porosa e pouco aderente, determinando altas taxas de corrosão do cobre e suas ligas¹³.

As taxas de corrosão em soluções de cloreto de sódio aumentam com a temperatura, quase dobrando a cada acréscimo de 20°C até cerca de 80°C. Quando a temperatura da água aumenta, a tendência ao ataque localizado também aumenta⁴, sendo que acima de 150°C a corrosão aumenta rapidamente com a temperatura¹⁴.

A depender destes fatores, as ligas de cobre-zinco utilizadas nos tubos de permutadores de calor podem estar susceptíveis a várias formas de corrosão quando expostos a águas contaminadas: corrosão por diferença de potencial eletroquímico, corrosão por pite, corrosão galvânica, corrosão sob tensão, corrosão-erosão, dezincificação.

2.9.1 Corrosão por diferença de potencial eletroquímico

Este fenômeno está associado à diferença de potencial eletroquímico entre uma região e outra região com potencial eletroquímico diferente, tornando

uma região anódica e outra catódica, ocorrendo a corrosão na região anódica. Esta diferença de potencial eletroquímico entre duas regiões pode surgir a partir de diferentes mecanismos, que podem atuar isolada ou conjuntamente num determinado sistema. Dentre estes mecanismos, tem-se: aquecimento diferencial, agitação diferencial, concentração diferencial e aeração diferencial³:

a) Aquecimento diferencial: ocorre a formação de uma pilha termogalvânica devido ao diferencial de temperatura de partes da superfície metálica em contato com líquidos a temperaturas diferentes, como ocorre em permutadores de calor, onde na região de entrada pode ter uma região mais aquecida que na saída. Nesse caso, a área anódica, onde ocorre corrosão, é a de temperatura mais elevada;

b) Agitação diferencial: consiste na agitação forte de um líquido próximo a uma parte do metal, enquanto outra região permanece com menos ou sem agitação. O diferencial de agitação pode provocar alterações na concentração de íons próximos à superfície metálica. Se o meio estiver em atmosfera de ar ou oxigênio, pode haver aeração diferencial, de forma que na região de maior agitação haverá mais oxigênio em contato com a superfície metálica por determinado tempo;

c) Concentração diferencial: é a corrosão eletroquímica decorrente da exposição de um metal a uma solução corrosiva com diferentes concentrações de íons, sendo a região com maior concentração de íons metálicos, a região catódica e a região anódica com menor concentração dos íons;

d) Aeração diferencial: ocorre a formação de uma pilha devido ao diferencial de concentração de oxigênio de diferentes regiões do metal³. Para muitos metais como o ferro e o alumínio, a região menos aerada apresenta característica anódica, enquanto a mais aerada apresenta característica catódica. Esta seria a principal força motriz para a corrosão por frestas e corrosão sob depósitos, isto é, na região de fresta ou sob o depósito, o oxigênio é raro, formando um anodo, enquanto que no restante da superfície, o oxigênio é abundante, formando um grande catodo. Assim, a corrosão ocorre na região menos aerada: no interior da fresta ou sob do depósito¹.

O cobre e suas ligas são susceptíveis à corrosão por frestas ou corrosão por célula oclusa, no entanto, o seu comportamento frente a este tipo de corrosão é diferente dos demais metais. No cobre e algumas de suas ligas a corrosão é verificada no metal fora da fresta, em suas regiões adjacentes. As razões deste fato peculiar não estão ainda muito bem estabelecidas. Em algumas ligas de cobre, porém, como aquelas que contêm alumínio ou cromo como elementos de liga, a corrosão em frestas manifesta-se de maneira similar aos dos outros metais^{3,13}. As condições que aumentam a susceptibilidade à corrosão por frestas são¹³:

- Áreas confinadas dentro das frestas pequenas em relação às áreas não-confinadas;
- Temperaturas altas do meio de exposição.

Este tipo de corrosão pode ocorrer tanto pela formação de frestas devido à junção entre dois metais e não-metal, como, também, devido à presença de partículas sólidas sobre a superfície dos metais, presença de carepas ou acúmulo de produtos de corrosão pouco aderentes¹³.

2.9.1.1 Corrosão sob depósito

Uma ampla variedade de precipitados forma-se em sistemas de resfriamento de água, como carbonatos, silicatos, sulfatos e fosfatos. Um pouco abaixo e acima de 210°F (100°C), calcita, aragonita, gipsita, hidroxiapatita, fosfato de magnésio, anidrita, e serpentina são comumente encontrados. Carbonato de cálcio representa o maior montante de depósitos de sistemas de água de resfriamento. Sob depósitos de silte e carbonato de cálcio pode se formar produto de corrosão branco-azulados friável composto de carbonato de cobre. Em ligas de cobre podem ser encontrados cristais de óxidos de cobre avermelhados, friáveis e sem aderência, abaixo de carbonatos⁴.

Sulfetos, agressivos a muitos metais, em ligas de cobre causam corrosão severa, produzindo uma camada de produtos de corrosão pouco aderente, que facilmente é quebrada durante ciclos térmicos ou fluxo

turbulento, ocasionando corrosão sob tensão causada por sulfeto de hidrogênio e/ou dióxido de enxofre⁴.

Depósitos ricos em manganês ocorrem usualmente em três formas: i) fracamente aderida à superfície, friável, com coloração marrom ou preta; ii) uma fina, escura, frágil, camada vítrea de manganês que tende a ocorrer na superfície de permutadores de calor; iii) e depósitos de manganês nodular. Sendo comum o ataque localizado sob estes depósitos em ligas de cobre. O mecanismo para explicar este tipo de corrosão ainda não é claro. Geralmente o alvéolo de corrosão está saturado de produtos de corrosão friáveis, já os alvéolos associados com depósitos de manganês apresentam pouco ou não apresentam produtos de corrosão e ocorre com a quebra da camada vítrea de manganês⁴.

2.9.2 Corrosão por pite

O cobre e as suas ligas são susceptíveis à corrosão por pite. Este tipo de corrosão possui o mesmo princípio de ação da corrosão por célula oclusa, sendo autocatalítico, e os mecanismos que determinam essa corrosão são semelhantes aos apresentados para o aço inoxidável e o alumínio. Porém, nestes casos, a presença de íons cloreto é um dos fatores determinantes para o aparecimento de pites. No caso do cobre e suas ligas os íons cloreto não determinam a corrosão por pite. Ao contrário, em meios clorados, como a água do mar, sobre estes metais são formados cloretos básicos de cobre que, por serem insolúveis, formam uma barreira protetora^{1,13}.

As razões que levam à formação de pites no cobre e suas ligas estão relacionadas com a presença de depósitos e/ou utilização de águas com características inadequadas. De uma forma geral, a formação de pites de corrosão em cobre e suas ligas, quando em contato com águas, é influenciada pelos seguintes fatores¹³:

- o aumento do pH tende a diminuir a probabilidade de ocorrência de pites, sendo recomendados valores de pH superiores a 7;
- teores crescentes de sulfato aumentam a probabilidade de ocorrência da corrosão por pite, sendo baixa a probabilidade de

danos quando a relação molar de bicarbonato em relação ao sulfato

for superior a $2 \left(\frac{[HCO_3^-]}{[SO_4^{2-}]} > 2 \right)$;

- águas moles (de baixa dureza) são mais favoráveis para ocorrência da corrosão;
- presença de cloro residual em excesso (> 2 mg/L) favorece a formação de pites;
- a probabilidade de ocorrência de danos aumenta com o aumento da temperatura;
- o aumento do teor de oxigênio determina um aumento na probabilidade de ocorrência de corrosão por pite;
- a presença de H₂S pode aumentar a ocorrência de pites, pois a camada passiva na superfície destes metais tende a ser menos efetiva.

Entre as ligas de cobre mais resistentes à corrosão por pite, estão as de bronze-alumínio com teores de alumínio superiores a 8% e os latões com baixo teor de zinco. As ligas cupro-níquel e bronze-estanho apresentam resistência intermediária¹⁴.

2.9.3 Corrosão galvânica

O cobre e suas ligas são catódicos em relação aos metais como aço carbono, zinco, alumínio e chumbo. Por esta razão, quando o cobre é utilizado em contato galvânico com estes metais ocorre, em geral, uma diminuição de sua taxa de corrosão em detrimento dos mesmos. Assim, os cuidados tomados para evitar corrosão galvânica terão por objetivo a diminuição da corrosão do aço carbono, alumínio e chumbo e não a do cobre e suas ligas¹³.

Em contato galvânico do cobre com aços inoxidáveis da série austenítica, o cobre pode se comportar como o anodo ou o catodo do par. Em condições nas quais os aços permanecem passivos, o cobre está anódico, podendo ocorrer aceleração de sua corrosão, caso contrário, este será catódico aos aços. Em contato galvânico com ouro, platina, titânio, ligas de alto

teor de níquel e grafita, o cobre sempre se comportará como anodo do par galvânico, podendo sofrer corrosão acentuada, razão pela qual estas situações devem ser evitadas¹³.

Comparando-se o potencial de eletrodo do cobre com o de suas ligas, verifica-se que a adição de elemento de liga pode tanto torná-lo mais como menos nobre. Por exemplo, a adição de zinco e alumínio torna-o menos nobre, enquanto que a adição de estanho e níquel torna-o mais nobre. Entretanto, as diferenças verificadas nos valores dos potenciais são pouco acentuadas e, na prática, quando se tem o cobre em contato com suas ligas, a ocorrência de corrosão galvânica é pouco provável¹³.

2.9.4 Corrosão sob tensão

Para que ocorra este tipo de corrosão deve-se ter a coexistência de três fatores¹³:

a) Utilização de ligas susceptíveis à corrosão sob tensão

Algumas ligas são especialmente propensas à corrosão sob tensão, de maneira que a escolha da liga adequada é um fator que pode evitar esta ocorrência. A seguir estão relacionadas as ligas, de acordo com a sua susceptibilidade à corrosão sob tensão:

- ligas que apresentam baixa resistência à corrosão sob tensão: latões com teores de zinco acima de 15%, sendo que esta susceptibilidade aumenta muito pouco com teores crescentes de zinco na faixa de 20% a 40%;
- ligas que apresentam resistência intermediária à corrosão sob tensão: latões com teores de zinco abaixo de 15%, sendo que a resistência aumenta com a diminuição do teor de zinco e bronze-alumínio;
- ligas que apresentam resistência muito alta à corrosão sob tensão: cupro-níquel, cobre tenaz e cobre de alta pureza.

b) Um meio específico

- meios contendo amônia e compostos amoniacais são os mais propícios para causar a corrosão sob tensão das ligas de cobre. Algumas atmosferas, águas e solos podem conter estes compostos e nestes meios é possível a ocorrência deste tipo de ataque. Deve-se salientar que para a amônia e os compostos amoniacais tornarem-se agressivos é necessária a presença de oxigênio e água. Acredita-se, ainda, que o dióxido de carbono (CO_2) acelera a ação da amônia e dos seus compostos. Alguns outros compostos podem causar a corrosão sob tensão dos latões, podendo ser citados: solução de citratos, tartaratos, nitritos, carbonatos, fosfatos, vapores de ácido nítrico, mistura de água-vapor-dióxido de enxofre e atmosfera contendo dióxido de enxofre e óxido de nitrogênio;
- abaixo de 150°C (300°F), a taxa de corrosão é muito baixa; acima desta temperatura, a corrosão é sensível e aumenta rapidamente com a temperatura¹⁴;
- algumas ligas de cobre, por vezes, apresentam utilidade limitada em ambientes com presença de hidrogênio sujeitos a corrosão sob tensão induzida pelo hidrogênio. A fragilização pelo hidrogênio é observada em cobre com elevada dureza, que são ligas contendo óxido cuproso, quando exposto à atmosfera redutora. A maioria das ligas de cobre são desoxidadas e, portanto, não estão sujeitas à fragilização pelo hidrogênio¹⁴.

c) Presença de tensões de tração residuais e/ou aplicadas

- a presença de tensões trativas residuais, como as aplicadas em serviço, é um requisito imprescindível para a ocorrência de corrosão sob tensão. A susceptibilidade a este tipo de corrosão é função da magnitude da tensão. Geralmente, são necessárias tensões de tração de ordem de grandeza comparável ao limite de escoamento da liga em questão. No entanto, é possível a ocorrência de falhas

com tensões menores, pois em geral, quanto mais agressivo for o meio, menores são as tensões necessárias;

- as trincas originadas por corrosão sob tensão das ligas de cobre podem ser tanto de natureza intergranulares, quanto transgranulares, e muitas vezes, seu início é coincidente com algum tipo de ataque localizado, tais como, pites e dezincificação localizada. Estes locais são propícios para a ocorrência deste tipo de ataque, uma vez que são locais de concentração de tensões.

2.9.5 Corrosão pelo oxigênio

O oxigênio tem duplo papel na corrosão do cobre. Ele estimula o ataque por uma interação no catodo e retarda a corrosão pela produção de uma camada protetora de produto de corrosão. Alta velocidade pode causar distúrbio nesta camada de proteção, aumentando o ataque. Substâncias dissolvidas na água, como dióxido de carbono, ácidos, cloretos, sulfatos, amônia, dióxido de enxofre e sulfitos são corrosivos para as ligas de cobre. A adição de zinco reduz o ataque por águas contendo sulfeto de hidrogênio; ligas com alto teor de zinco são as mais resistentes⁴.

2.9.6 Corrosão em meio ácido

A corrosão do cobre e suas ligas por ácidos orgânicos e minerais é controlada em largo grau pela presença de agentes oxidantes. Ácidos não oxidantes como os ácidos orgânicos causam muito pouca corrosão se a concentração de oxigênio é baixa. Se sal cuproso ou outros sais metálicos que podem ser reduzidos estiverem presentes, o ataque pode ser severo, mesmo na ausência de oxigênio dissolvido. Ácidos oxidantes, como ácido nítrico, causam ataque severo⁴.

A corrosão do cobre por ácido carbônico merece atenção especial. Existe um sinergismo entre o ácido carbônico e oxigênio no que diz respeito à corrosão. Ácido carbônico, na ausência de oxigênio, não é corrosivo para a maioria das ligas de cobre. No entanto, a corrosividade pode ser apreciável se

oxigênio estiver presente. Tubos de latão de trocadores de calor em contato com ácido acético podem ser severamente corroídos tanto à baixas, quanto à altas temperaturas⁴.

O uso de latão com alto teor de zinco deve ser evitado em soluções ácidas, devido à probabilidade de rápida corrosão pela dezincificação. Cobre, latão com baixo teor de zinco, bronze-fósforo, silício-bronze, alumínio-bronze e cobre-níquel oferecem uma boa resistência¹⁴.

2.9.7 Corrosão em meio alcalino

Ligas de cobre são atacadas em pH elevado. No entanto, o ataque não é geralmente causado isoladamente pelo aumento do pH, mas pela complexação do cobre pela amônia ou substituição por compostos de amônia. A corrosão das ligas de cobre depende dos elementos de liga presentes. A adição de cobre aumenta a taxa de corrosão em solução cáustica, a adição de níquel na liga diminui as taxas de corrosão. Solução cáustica ataca os latões com zinco a taxas de 0,051 a 0,51mm/ano⁴.

Os efeitos de concentração associados com a condensação de gases agressivos como a amônia frequentemente causam elevação de pH. Condensadores, especialmente com tubos de ligas de cobre, sofrem ataque. Assim como em baixos valores de pH, mecanismos de concentração aumentam substancialmente o ataque. Os dois principais mecanismos de concentração são evaporação e condensação. Evaporação aumenta a concentração de soluto e compostos com a pressão de vapor menor que a da água (como os compostos cáusticos). Condensação aumenta a concentração de gases agressivos como a amônia⁴.

A falha pode apresentar-se como corrosão generalizada ou localizada, como alvéolos, já a corrosão por pites praticamente não ocorre. Cada morfologia de ataque é característica dos processos de concentração associados com corrosão. As trincas tornam-se amplas na parte inferior da tubulação horizontal onde se tem uma maior concentração de condensado rico em amônia. O ataque localizado devido à amônia é relativamente raro. Pode

ocorrer em conjunto com deposição biológica e decomposição de matéria orgânica com geração de amônia⁴.

Produtos de corrosão volumosos são geralmente ausentes, tendo em vista que a maioria dos complexos de cobre-amina são bastante solúveis. Nas áreas adjacentes à corrosão, podem ser encontrados pequenos depósitos de produto de corrosão de coloração verde-azulada oriunda de compostos contendo íons cobre liberados⁴.

A diminuição do ataque pode envolver controle de pH e inibição química. Filmes de aminas podem ter algum efeito benéfico sobre corrosão em ligas de cobre em soluções de amônia. Reduzir o pH geralmente tem um efeito benéfico sobre corrosão causada por substâncias alcalinas. No entanto, esta aparentemente óbvia medida tem uma série de inconvenientes, as águas ácidas podem causar problemas de corrosão tão graves ou piores, embora diferentes, do que aqueles causados por águas alcalinas. Finalmente, se os mecanismos de concentração como evaporação ou condensação estão presentes, apenas a diminuição do pH pode revelar-se ineficaz no controle deste tipo de corrosão⁴.

2.9.8 Corrosão-erosão e corrosão-cavitação

O cobre e suas ligas são, em geral, susceptíveis à corrosão-erosão e à corrosão-cavitação, pois são metais relativamente macios. Esta susceptibilidade varia de acordo com a composição da liga. Assim, o cobre e as ligas de alto teor de cobre são altamente susceptíveis a estes tipos de corrosão, sendo as ligas latão-alumínio e bronze-alumínio bastante resistentes, devido à formação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em conjunto com os produtos de corrosão do cobre, o que torna a barreira protetora mais efetiva. As ligas cupro-níquel especialmente as que contêm pequenas adições de ferro e manganês são também muito resistentes à corrosão-erosão e à corrosão-cavitação¹³.

Águas poluídas, especialmente contaminadas com H_2S , determinam a formação de camadas de produtos de corrosão, pouco aderentes e frágeis

sobre o cobre e suas ligas que são facilmente arrancados, ocorrendo corrosão-erosão ou corrosão-cavitação¹³.

2.9.9 Dezincificação

As ligas de cobre-zinco sofrem corrosão seletiva de uma das espécies químicas da liga (*dealloying*). Neste tipo de corrosão, o metal mais ativo é seletivamente removido da liga, deixando para trás um depósito fraco do metal mais nobre. Ligas de cobre-zinco, que contenham mais de 15% Zn são suscetíveis à corrosão seletiva do zinco, um processo chamado dezincificação. Na dezincificação do latão, a remoção seletiva do zinco deixa uma camada relativamente porosa e fraca de cobre e óxido de cobre. Corrosão de natureza semelhante continua abaixo da camada primária de corrosão, resultando na substituição gradual do latão sólido pelo fraco e poroso cobre. Eventualmente, a corrosão seletiva penetra no metal, enfraquecendo a estrutura e permitindo a fuga de líquidos ou gases através da camada porosa na estrutura remanescente¹⁴.

A corrosão pode ocorrer em pequenas áreas, sob a forma de alvéolos, ou uniformemente em maiores áreas. Observa-se nas áreas dezincificadas o aparecimento de resíduo branco ou de coloração avermelhada, contrastando com a coloração amarelada inicial da liga. Abaixo deste resíduo observa-se a característica coloração avermelhada do cobre. No caso de dezincificação uniforme, o mesmo pode despedaçar-se com um aumento de pressão (aríete hidráulico), e no caso de dezincificação localizada, podem ocorrer perfurações em determinados pontos³.

A dezincificação é mais pronunciada em latões contendo fases α e β' . Nestes, o ataque inicia-se, preferencialmente, na fase β' podendo, em seguida, atingir a fase α . Condições estagnadas, alto teor de oxigênio e/ou gás carbônico dissolvido e presença de poluentes no meio de exposição acentuam o ataque por dezincificação¹³.

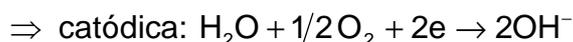
Em seu trabalho, Joseph²³ observou a dezincificação de um latão 63/37 (63% de Cu e 37% de Zn) quando exposto a uma célula de aeração diferencial, verificando que as regiões mais aeradas (catodo) apresentaram um efeito mais

pronunciado do que nas regiões menos aeradas (anodo), apesar de ambas apresentarem dezincificação, o que indica que, provavelmente, existem dois mecanismos distintos de dezincificação, anódica e catódica. No caso da aeração diferencial, a dezincificação ocorre mais rapidamente nos latões contendo duas fases ($\alpha+\beta'$), de forma que, se β' está presente, a dezincificação ocorre quase exclusivamente nesta fase. Esta tendência da fase β' para dezincificação preferencial se deve, provavelmente, à existência de um par galvânico entre a fase α e fase β' , sendo esta segunda o anodo do par. Medidas de potencial da fase α e β' indicam um potencial mais elevado para a fase α , indicando que α é mais nobre que β' . A observação metalográfica de latões dezincificados indicam a deposição de cobre diretamente na fase α .

Há três hipóteses geralmente aceitas para o mecanismo de dezincificação: (i) corrosão seletiva nas ligas de zinco, (ii) redeposição de íons de cobre sobre a superfície e (iii) uma combinação dos mecanismos (i) e (ii)²⁴. Pode-se admitir o seguinte mecanismo³:

- corrosão preferencial do zinco deixando uma estrutura de cobre porosa:

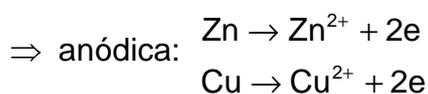
- ◇ o latão submerso em um eletrólito ocasiona a corrosão do zinco, por ser mais redutor que o cobre, permanecendo o cobre em estado metálico, de acordo com as reações:

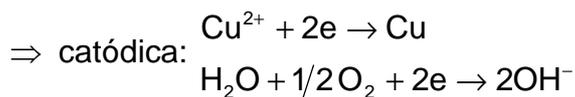


- ◇ a área mais atacada é a fase β' (rica em Zn) de um latão $\alpha-\beta'$, geralmente essas áreas estão nos contornos de grãos;

- corrosão da liga com redeposição do cobre

- ◇ com a formação do cobre residual por dezincificação local estabelece-se um pilha galvânica entre o grão e o cobre, o que favorece ainda mais a corrosão da liga com redeposição de cobre, de acordo com as reações:





Em contato com a água, a incidência deste tipo de ataque é influenciada pelos seguintes aspectos prejudiciais^{3,13}:

- baixa velocidade de escoamento do meio circulante;
- formação de películas porosas ou permeáveis;
- alta concentração de cloretos;
- água moles, sendo preferíveis águas duras;
- contato com soluções ácidas e básicas;
- águas poluídas, especialmente com H₂S livre;
- temperaturas elevadas;
- presença de depósitos e frestas, pois criam condições estagnadas na interface depósito/metálico, sendo estas regiões preferencialmente atacadas.

Na prática, são encontrados os tipos de latões Cu-Zn (70/30) e Cu-Zn (60/40). O latão Cu-Zn (70/30), recozido cuidadosamente, praticamente constituído de fase α , se resfriado rapidamente a partir do estado fundido, pode apresentar fase β (rica em Zn) entre os grãos da fase α . O latão Cu-Zn (60/40), sempre contém as duas fases α e β ³.

Um tratamento térmico adequado em latões α pode evitar a formação de áreas ricas em zinco³. A adição de alguns elementos na liga apresenta variações quanto ao comportamento dos latões nesse tipo de ataque. O ferro e o manganês, por exemplo, tendem a acelerar a dezincificação, ao passo que a presença de arsênio, antimônio ou fósforo inibem a dezincificação¹³.

Acredita-se que a adição de arsênio, bem como dos outros elementos, inibe a dezincificação por ação de polarização por sobretensão do hidrogênio na área catódica, evitando ou retardando a reação: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. O arsênio pode também inibir o processo anódico, provavelmente pela formação de uma película sobre as áreas ricas em zinco, onde se inicia o processo corrosivo³.

Alguns autores sugerem que a presença de estanho nos latões afeta o comportamento da corrosão pela modificação na microestrutura, enquanto outros sugerem que ocorre uma mudança nas propriedades de um filme na superfície. O estanho favorece a formação de uma camada passiva, que é nucleada na fase α e propaga para fase β' , de forma que esta camada passiva dificulta a redeposição do cobre ou o processo seletivo de dissolução do zinco durante a corrosão²⁵.

Os elementos arsênio (As), antimônio (Sb) e o fósforo (P) são, portanto, adicionados aos latões como inibidores de dezincificação. Estes são elementos do grupo V da tabela periódica e requerem três elétrons para completar o octeto de elétrons da última camada. O preenchimento destes níveis de energia conduz a um substancial aumento na estabilidade dos outros elétrons do exterior, fazendo com que a liga tenha tendência de se comportar como um elemento inerte²⁵.

A adsorção dos íons Cl^- na superfície do latão favorece a formação de vacâncias durante a dezincificação o que acelera a difusão do zinco. A dezincificação pode ser inibida por traços de arsênio no latão, porque o arsênio age como armadilha para estas vacâncias e forma uma estrutura eletrônica As-Cu-Zn estável na superfície, o que provavelmente aumenta a energia necessária para quebra da ligação Cu-Zn, impedindo a dissolução do cobre. Além disso, o As melhora a homogeneização das propriedades do latão, evitando assim a iniciação da dezincificação em zonas ricas em Zn (fase β') e, por possuir ponto de fusão bem mais baixo que o cobre, o arsênio possui grande mobilidade na temperatura de recozimento, evitando o acúmulo de zinco nas imperfeições da matriz do latão²⁵.

2.10 Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são substâncias que retardam o processo corrosivo quando adicionadas em pequenas quantidades, atuando por basicamente três mecanismos: por absorção como uma fina película sobre a superfície do material; por indução da formação de uma camada protetora de produtos de corrosão; e alterando as características meio, quer pela produção

de precipitados protetores ou por remoção ou inativação de constituintes agressivos do meio²⁶. De acordo com a reação que cada um controla no meio em estudo, podem ser classificados como anódicos, catódicos ou mistos¹.

Os inibidores anódicos atuam retardando ou impedindo as reações anódicas ou de oxidação. O mecanismo de ação consiste na formação de um filme aderente, insolúvel, contínuo e de alta resistividade elétrica sobre o substrato metálico. Entre os inibidores anódicos mais conhecidos tem-se: cromatos, nitritos, molibdatos, fosfino carboxílicos, fosfono carboxílicos, ortofosfatos e silicatos¹. Estes inibidores não atuam em ligas de Cu-Zn (latão).

Os inibidores catódicos atuam através da formação de filme sobre a superfície metálica limitando a capacidade do oxigênio se reduzir no catodo. A molécula do inibidor é adsorvida sobre a superfície metálica, pelo processo de quimissorção, formando uma película protetora fina, constituída pelo próprio inibidor ou em combinação com íons metálicos². Os principais inibidores catódicos são: íons zinco, polifosfatos, fosfonatos e azóis, estes últimos são específicos para o cobre e suas ligas.

Em condições reais de operação, ocorrem limitações quanto ao uso de apenas um tipo de inibidor, especialmente em sistemas abertos recirculantes de água de resfriamento. Para minimizar as limitações e para se obter tratamentos mais eficientes e econômicos, utilizam-se misturas de inibidores anódicos e catódicos obtendo-se efeitos sinérgicos, compondo os inibidores mistos. Em sistemas de resfriamento, as misturas mais empregadas são: polifosfato-fosfonato-zinco, fosfonato-zinco-azóis e fosfino carboxílico-fosfonato-zinco-azóis^{1,2}.

2.10.1 Inibidores de corrosão para ligas de cobre

Os azóis são inibidores específicos para o cobre e suas ligas. Os principais utilizados são: mercaptobenzotiazol, benzotriazol e tolitriazol.

Os mercaptobenzotiazol, o mais antigo dos azóis utilizados, são quimissorvidos sobre a superfície metálica, apresentam excelente proteção em dosagens mínimas de 1 a 2ppm, e suas principais desvantagens são: o

aumento da demanda de cloro, sua instabilidade na presença de agentes oxidantes e seu custo elevado².

O benzotriazol e o tolitriazol têm-se mostrado superiores ao mercaptobenzotriazol como inibidores do cobre. Nestes, um íon cobre desloca um íon hidrogênio do inibidor para formar uma ligação covalente, e uma ligação coordenada é formada entre o cobre e o par de elétrons no átomo de nitrogênio adjacente, formando um complexo insolúvel que se deposita na forma de uma película fina que reforça os filmes normais de óxido cuproso e cúprico². A Figura 2.13 apresenta a estrutura química destes compostos de azol, e a Figura 2.14 apresenta o mecanismo de atuação do tolitriazol, conforme descrito acima.

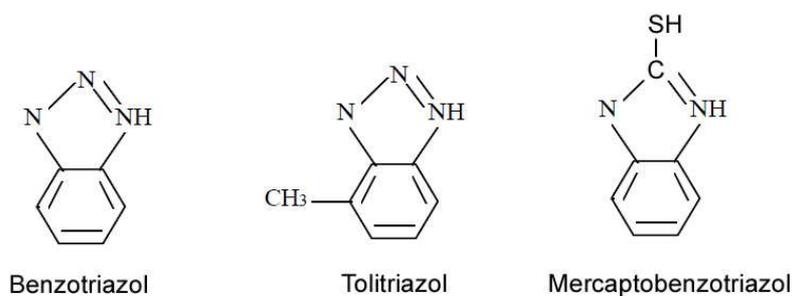
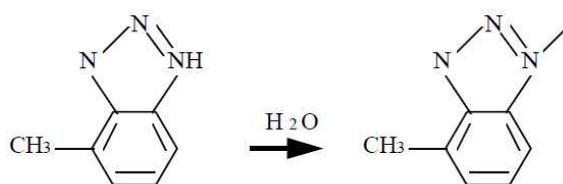


Figura 2.13 – Estrutura química dos compostos de azol⁵.

Substituição do hidrogênio ligado ao nitrogênio



Interação pela ligação covalente

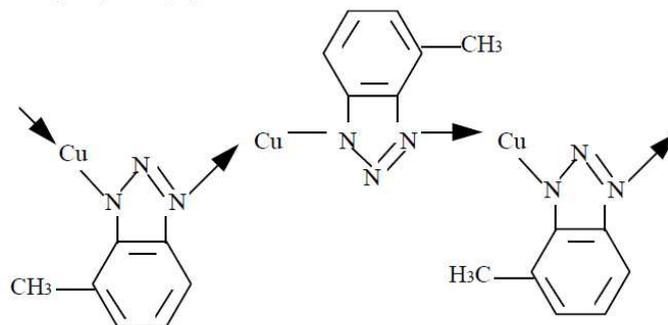


Figura 2.14 - Mecanismo de atuação do inibidor de azol tolitriazol²⁷.

Vários materiais orgânicos podem diminuir a taxa de corrosão do cobre e suas ligas em um meio neutro contendo uma quantidade equivalente de sal da água do mar, que é um meio altamente corrosivo. Os materiais orgânicos que atuam como inibidores são capazes de formar uma película protetora sobre a superfície do metal através dos seus grupos funcionais que são adsorvidos física e quimicamente no cobre metálico. Devido ao fato da temperatura afetar a cinética dos movimentos dos íons ou moléculas em soluções, foi verificado que, em geral, a temperatura tende a aumentar a taxa de corrosão de metais. Também foi determinado que, em condições aproximadamente neutras, no processo corrosivo ocorre redução de oxigênio no lado catódico²⁸.

Em água de resfriamento com pH 8 e na presença de cloro e seus derivados é possível observar que⁵:

- O totitriazol inibe a corrosão de latão melhor que o benzotriazol, enquanto que o mercaptobenzotriazol não inibe o latão;
- O mecanismo de inibição do totitriazol e benzotriazol é totalmente diferente do mecanismo pelo mercaptobenzotriazol;
- Quando o totitriazol e benzotriazol são quimissorvidos na superfície do latão, o filme do inibidor é resistente ao cloro e derivados;
- Se há excesso de mercaptobenzotriazol no sistema, todo o cloro é consumido e perde sua atividade biocida;
- Se o cloro está em excesso no sistema, o mercaptobenzotriazol é degradado e não há proteção ao metal.

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 Materiais

A avaliação da água do sistema de resfriamento da Unidade foi realizada com base nas planilhas de acompanhamento da empresa tratadora, nas informações dos relatórios de tratamento, também fornecido pela tratadora, e dos relatórios de acompanhamento realizados pela equipe da inspeção da Unidade.

Para avaliação das temperaturas de entrada e saída de produto e água de resfriamento dos principais permutadores de calor da Unidade foram utilizados os históricos de medições do sistema de monitoramento de variáveis da Unidade o *Plant Information* (PI).

Foram utilizados tubos com diâmetro externo de $\frac{3}{4}$ " (19,00mm) de permutadores de calor de ligas cobre-zinco (latão) ASTM B11 C44300, com espessura de 1,80 mm; C44500, com espessura de 1,25 mm; e C68700, com espessura de 2,40mm.

Para embutimento metalográfico foi utilizada resina Specifast da Struers[®] (resina acrílica transparente para moldagem a quente). A solução de ataque metalográfico utilizada para revelar as fases α (regiões claras) e β' (regiões escurecidas) foi preparada nas proporções de 8g de FeCl_3 + 25mL de HCl + 100mL de H_2O ³¹.

Para confecção dos corpos de prova para os ensaios de polarização foi utilizado um kit de resina de embutimento a frio da Struers[®] (Acryfix Powder + Acryfix Liquid).

Como eletrólito para levantamento dos potenciais de corrosão e curvas de polarização dos metais foi utilizada a água de resfriamento de retorno da torre de resfriamento K-316 da UN-RECAP. As amostras de latão foram pré-

passivadas em solução a 10 ppm do inibidor de azol, Dodicor SA20 da Clariant®, um inibidor à base de Tolitriazol.

Para avaliação das espessuras dos feixes dos permutadores de calor foram utilizados resultados dos ensaios de IRIS dos relatórios de Inspeção de Equipamentos.

Para avaliação das falhas dos permutadores foram utilizados o histórico de inspeção dos permutadores selecionados dentre os mais críticos da Unidade.

3.2 Métodos

3.2.1 Análise da água de resfriamento

Na UN-RECAP/PETROBRAS são realizadas pela empresa contratada responsável pelo tratamento de água medidas diárias dos parâmetros físicos, físico-químicos e microbiológicos da água de resfriamento e medidas frequentes de acompanhamento realizada pela PETROBRAS. Dentre os vários parâmetros monitorados, os principais que serão analisados neste trabalho, em função da importância para os processos de deterioração dos tubos de latão dos permutadores de calor: turbidez, dureza, pH, íons cloretos, cloro residual, sulfatos e amônia.

3.2.2 Análise das temperaturas de entrada e saída de água de resfriamento e fluido de serviço dos permutadores de calor

O histórico de temperaturas de entrada e saída de água de resfriamento e produto nos permutadores de calor mais críticos da Unidade foi coletado do sistema de monitoramento de variáveis, *Plant Information (PI)*, a partir dos medidores de temperatura existentes nos permutadores. Foram coletados inicialmente os dados diários de temperatura do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009 e, a partir destes dados, foram calculadas as médias mensais deste período para cada medidor. A Tabela 3.1 apresenta a relação

dos permutadores avaliados, das torres de resfriamento que alimentam cada permutador, e a identificação dos medidores existentes em cada permutador.

Todos os permutadores são modelo casco e tubos, com a água passando pelos tubos e o produto entrando no casco.

Tabela 3.1 – Identificação dos medidores de temperatura dos permutadores de calor selecionados entre os mais críticos da Unidade.

Permutadores de calor mais críticos da Unidade							
Torres de Resfriamento	Identificação	Produto (Casco)			Água de resfriamento (Tubos)		
		Medidor de entrada	Temperatura de projeto de entrada (°C)	Medidor de saída	Medidor de entrada	Temperatura de projeto de entrada (°C)	Medidor de saída
K-318	M-520						TI_50408
	M-522A						TI_50340
	M-522B						TI_50339
	M-529	TI_50324	110	TI_50325		68	TI_50409
	M-618			TI_60014			TI_60073
K-316	M-703				TI_77019		
	M-704	TI_75701	66		TI_75702	66	TI_75722
	M-709	TI_75718	66		TI_75719	66	
	M-711	TI_75716	204		TI_75717	66	
	M-760	TI_75011	130	TI_75012	TI_75014	60	TI_75013
	M-761	TI_75018	171	TI_75012	TI_75020	60	TI_75019

3.2.3 Composições químicas dos tubos de latão

As composições químicas das amostras de latão C44300, C44500 e C68700 foram obtidas através dos equipamentos de fluorescência de raios X: modelo XLI 818 da Niton Corporation® com fonte selada de um elemento radioativo, ²⁴¹Am (amerício), com capacidade de detecção de elementos do magnésio ao plutônio; e o equipamento Innov X Alpha Series™ com tubo de raios X, alvo (anodo) de Ag ou W (10-40kV/10-50µA), com menor concentração

detectável de fósforo, P, (1 a 5%); arsênio, As, (0,001% a 0,01%); e antimônio, Sb, (0,005% a 0,015%).

3.2.4 Difração de raios X

Os tubos de latão foram cortados em meia-calha com comprimentos de aproximadamente 40mm, planificados na morsa, e lixados com lixas d'água grana No. 120, 400 e 600, obtendo-se uma amostra de cada uma das ligas (C44300, C44500 e C68700), as quais foram diretamente colocadas no equipamento de difração de raios X, XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro de 2°/min e passo de 0,02°, com varredura de $2\theta = 15^\circ$ a 70° . A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02²⁹.

As análises por difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.2.5 Microestrutura das ligas de latão

Cada tubo foi cortado nas seções transversal e longitudinal com policorte resfriada com fluido de corte, formando uma meia-calha. Para os ensaios metalográficos foram utilizadas as superfícies transversal e longitudinal dos tubos de latão C44300, C44500 e C68700, embutidas em resina Specifast da Struers[®] (resina acrílica transparente para moldagem a quente).

Os embutimentos metalográficos foram realizados no Laboratório de Inspeção de Equipamentos da UN-REDUC/PETROBRAS. Os procedimentos de ataque e registro fotográfico por microscopia óptica foram realizados no Laboratório de Análises Microestruturais do CENPES/PETROBRAS de acordo com a norma ASTM E3-08³⁰, conforme descrito a seguir.

O embutimento metalográfico foi realizado em prensa metalográfica, modelo LaboPress-3 da Struers[®], à temperatura de 180°C com tempo de aquecimento e resfriamento de 5min cada, como apresentada na Figura 3.1a.



Figura 3.1 – (a) Prensa metalográfica e (b) politriz metalográfica (UN-REDUC)

Após embutidas, as amostras foram lixadas em politriz metalográfica modelo Abramin da Struers®, como apresentada na Figura 3.1b, a uma velocidade de 150rpm em lixas grana No. 120, No. 600 e No. 1200, com resfriamento a água, finalizando com polimento em tecido com pasta de alumina de 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m e 0,3 μ m. As amostras após a preparação de superfície estão apresentadas na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Amostras para ensaio metalográfico após preparação de superfície. Da esquerda para direita: C68700, C44300, C44500.

A técnica de ataque metalográfico utilizada para revelar as fases α (regiões claras) e β (regiões escurecidas) foi com tricloreto férrico. A solução de ataque foi preparada nas proporções de 8g de FeCl_3 + 25mL de HCl + 100mL de H_2O . As amostras foram imersas no reativo por 10s, lavados com álcool etílico e secas sob jato de ar^{15, 30, 31}.

As microestruturas foram observadas em microscópio Olympus® modelo GX71 com aumentos de 25 e 200x.

3.2.6 Curvas de polarização

Um trecho de aproximadamente 40mm de cada tubo foi cortado nas seções transversal e longitudinal, com policorte resfriada com fluido de corte, formando uma meia-calha de 40mm de comprimento, estas foram planificadas na morsa. Em seguida foram demarcadas áreas de 1cm², cortadas na policorte, e lixadas para ajustar as áreas determinadas. Estas áreas foram utilizadas para ensaios metalográficos e para confecção dos corpos de prova para levantamento das curvas de polarização.

Em uma das faces das amostras metálicas foi soldado um fio de cobre, com solda eletrônica de 100W e metal de adição de estanho e chumbo. Os fios de cobre foram encapados com fita isolante autoretrátil, conforme mostrado na Figura 3.3.



Figura 3.3- Amostras com eletrodos soldados e encapados com fita isolante auto-retrátil.

As amostras foram colocadas em um recipiente plástico como apresentado na Figura 3.4, e em cada um foi vertida a resina de embutimento a frio da Struers® (Acryfix Powder + Acryfix Liquid).



Figura 3.4 – Amostra colocada em recipiente de plástico para vertimento da resina de embutimento a frio.

Após o endurecimento da resina, o recipiente plástico foi cortado e a resina usinada para as geometrias da amostra, conforme mostrado na Figura 3.5. Os corpos de prova foram preparados no Laboratório de Inspeção de Equipamentos da UN-REDUC/PETROBRAS.



Figura 3.5 - Corpos de prova para levantamento de curvas de polarização, da esquerda para direita: C44300, C44500, C68700.

Foi realizado ensaio de polarização potenciodinâmica utilizando mini potenciostato Palmsens[®] e software PalmSensPC[®]. Utilizou-se célula de corrosão composta de contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de calomelano saturado e eletrodo de trabalho (latão) com área de 1 cm².

As curvas catódicas foram traçadas com uma variação de potencial de 0.5V em relação ao potencial de corrosão. As curvas anódicas foram traçadas com uma variação de potencial de 1,4V em relação ao potencial de corrosão.

Os pontos foram plotados em intervalos de 0,005V com velocidade de varredura de 0,005 V/s, esperando-se o tempo necessário para estabilização do potencial de corrosão em cada ensaio.

Para realização do ensaio, foi coletada a água de resfriamento no retorno da torre de resfriamento K-316. As amostras de latão foram pré-passivadas em solução com 10 ppm do inibidor corrosão de azol Dodicor SA20[®], fabricado pela Clariant[®], por 19 horas. Após cada ensaio com o tratamento de passivação prévia, a superfície das amostras foi lixada novamente em lixa grana No. 600 para levantamento das curvas sem a passivação prévia. Os ensaios de polarização foram realizados como apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Planejamento dos ensaios de polarização.

Torre de Resfriamento	Posição de coleta de água	Tratamento da superfície das amostras	Temperatura da água de resfriamento	C44300	C44500	C68700
				Quantidade de ensaios		
K-316	Retorno	In natura	Ambiente	1	1	1
			Crítica (60°C)	1	1	1
		Passivação prévia	Ambiente	1		
			Crítica (60°C)	1	1	1
Total de ensaios: 10				4	3	3

3.2.7 Avaliação dos resultados dos ensaios de IRIS dos permutadores de calor

O ensaio IRIS - *Internal Rotating Inspection System* (*Sistema de Inspeção Interna Rotatória*) é uma técnica ultra-sônica para inspeção aplicada

a tubos de caldeiras e permutadores de calor. É empregado o princípio de pulso-eco por imersão para medição de espessura. Permite a visualização computadorizada das superfícies interna e externa de tubos, bem como a medição da espessura remanescente, identificando processos de corrosão, pites, furos e abrasão. Todas as medições realizadas durante a varredura circunferencial completa do tubo são mostradas na tela do computador, produzindo imagens retangulares (tubo aberto) ou circulares em tempo real³².

Os resultados do ensaio de IRIS de cada permutador de calor citado na Tabela 3.1 são referentes à última parada realizada em 2006. Para cada equipamento foi levantado a posição dos tubos inspecionados, a menor espessura, e em alguns casos, o posicionamento desta menor espessura no tubo, bem como a identificação de corrosão externa, interna, pite interno, tubos em bom estado. Os resultados foram analisados e foram calculadas as médias dos tubos de cada permutador, em relação à quantidade de tubos inspecionados, que apresentam corrosão externa, interna ou pite interno, por cada passe do feixe de tubos dos permutadores, bem como as faixas de espessuras para o estudo de caso do permutador de calor M-709.

3.2.8 Falhas dos permutadores de calor

Os dados dos principais processos corrosivos desenvolvidos nos permutadores de calor de latão selecionados entre os mais críticos da Unidade foram coletados em Relatórios de Inspeção de cada equipamento, em Relatórios Técnicos de Monitoração da Corrosão em Sistemas de Água de Resfriamento e no Arquivo Fotográfico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise da água de resfriamento

A Figura 4.1 apresenta o histórico das médias mensais de turbidez do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009, na água de retorno das torres de resfriamento K-301-E, K-316 e K-318.

A partir da Figura 4.1, verifica-se para a torre de resfriamento K-316 que a turbidez é mais elevada, de forma a ultrapassar mais freqüentemente o limite superior de controle (LSC) de 60 NTU adotado na Unidade, nos períodos entre junho e dezembro de cada ano, que corresponde ao período de estiagem de chuvas na região, com a água do rio Tamanduateí apresentando altos níveis de turbidez. Neste período de estiagem, os tanques de decantação da estação de tratamento tendem a ficar mais saturados com lodo e, como a disponibilidade de limpeza destes tanques de decantação é, por vezes, bastante difícil, a água com um nível mais elevado de turbidez é enviada para as torres. Nas torres K-318 e K-301E ocorre tendência de aumento da turbidez nestes períodos de estiagem, porém as médias mensais não ultrapassam o limite superior de controle.

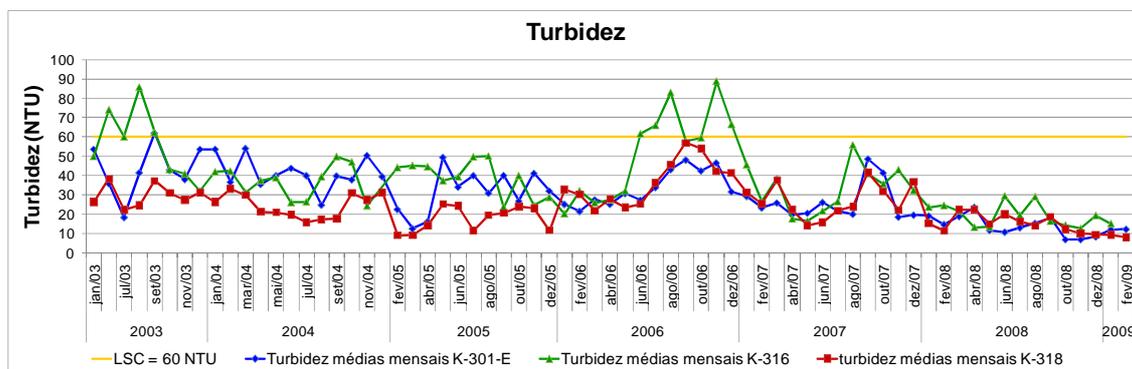


Figura 4.1 – Histórico de medidas de turbidez na água de retorno das torres de resfriamento. LSC = Limite Superior de Controle.

Comparando-se as torres de resfriamento, a partir da Figura 4.1, verifica-se que a torre K-316 apresenta médias mensais de turbidez superiores ao LSC nos períodos de fevereiro a setembro de 2003 e de junho de 2006 a meados de janeiro de 2007. Observa-se que de 2007 para 2009 os valores de turbidez têm se mantido mais constantes e inferiores ao limite superior, devido, principalmente, a medidas mais eficazes de controle do tratamento da água e dos parâmetros físico-químicos das torres de resfriamento.

A Figura 4.2 apresenta o histórico das médias mensais de dureza do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009, na água de retorno das torres de resfriamento K-301-E, K-316 e K-318. Verifica-se que as medidas de dureza possuem valores mais elevados no período de 2003 a 2006, sendo a K-318 a torre que apresenta maiores porcentagens de amostras acima do limite superior de controle (LSC) de 350ppm, com tendência à redução nos anos seguintes, para todas as torres consideradas. Observa-se novamente a tendência de maiores valores de dureza nos períodos de estiagem de cada ano.

De uma forma geral, verifica-se que a água de todas as torres possuem dureza acima de 200ppm, portanto pode-se classificá-las como sendo muito duras, de acordo com a Tabela 2.3.

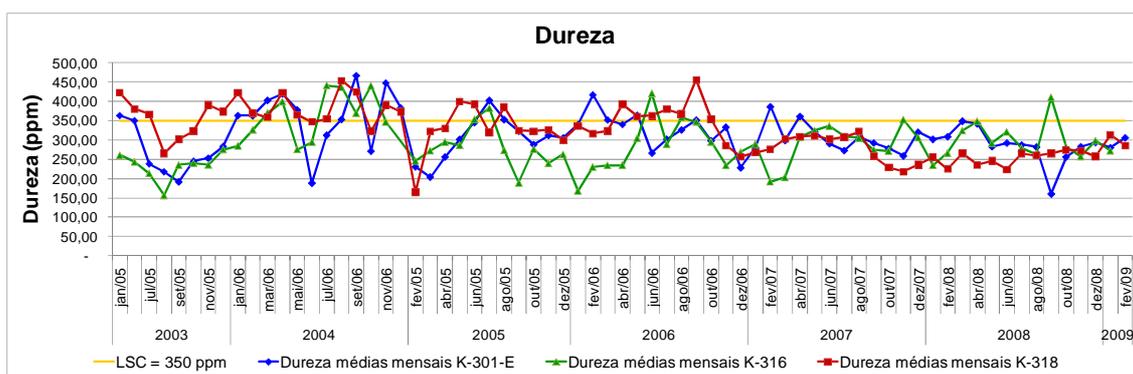


Figura 4.2 - Histórico de medidas de dureza na água de retorno das torres de resfriamento.

A Figura 4.3 apresenta o histórico dos valores de pH médios mensais, do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009, da água de retorno das torres de resfriamento K-301-E, K-316 e K-318. Observa-se que os valores de

pH das torres de resfriamento K-316 e K-318, no período de 2003 a abril de 2006, e da torre K-301-E, a partir de 2005, extrapolam o limite superior de controle (LSC = 8), chegando a ultrapassar os valores de 8,5. Comparando-se estes resultados com os dados teóricos da Tabela 2.2, pode-se verificar que para uma faixa de pH acima de 8,3, esta água se encontra na terceira zona de classificação, cuja alcalinidade, provavelmente, é devida à presença de bicarbonatos, que são solúveis na água, e carbonatos, que possuem baixa solubilidades em água. Fato este que proporciona maior tendência à formação de incrustações e depósitos^{5,6,7} e favorece a precipitação de sais dissolvidos e formação de lama³³.

Entretanto, a partir de abril de 2006, os valores médios de pH não ultrapassam o limite superior, mas constantemente ultrapassam o limite inferior de controle, com pH igual a 7, não sendo inferiores a 6,5. Comparando-se estes resultados com os dados da Tabela 2.2, verifica-se que a água das torres pode se comparar à segunda zona de classificação, na qual, a uma temperatura ambiente, a alcalinidade é devida à presença de bicarbonatos, e ausência de carbonatos, e existência de CO₂ livre.

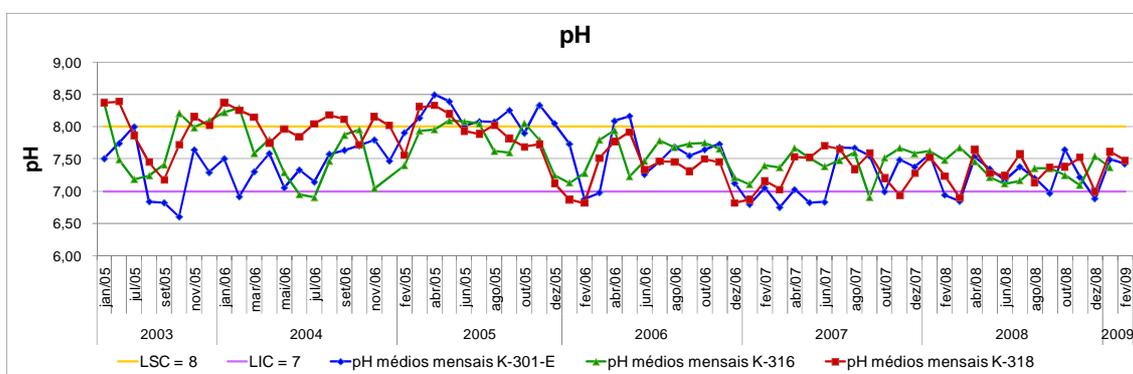


Figura 4.3 - Histórico de medidas de pH na água de retorno das torres de resfriamento.

A Figura 4.4 apresenta o histórico dos teores de íons cloretos médios mensais do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009, na água de retorno das torres de resfriamento K-301-E, K-316 e K-318. Observa-se que os teores de cloretos estão sempre no limiar ou superiores ao LSC de 1.000 ppm, com picos mais acentuados nos períodos de estiagem de cada ano. Para os anos

de 2003, 2005 e 2006 a torre K-318 apresentou maior porcentagem de amostras superiores ao LSC, seguida da torre K-301-E. Para os anos de 2004 e a partir de 2006, a torre K-316 apresentou as porcentagens mais elevadas de amostras acima do LSC.

Concentrações elevadas de íons cloreto na água podem provocar corrosão em tubos de aço carbono, dezincificação e corrosão por pites em tubos de latão ou ligas de cobre.

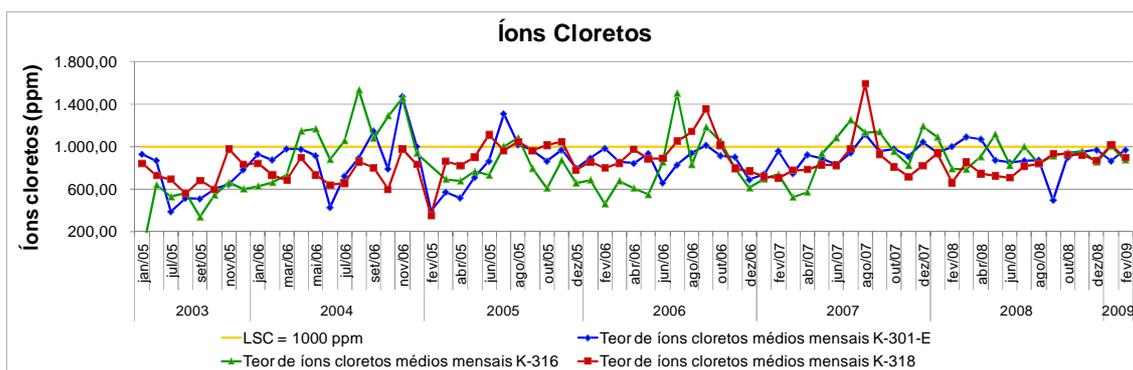


Figura 4.4 - Histórico de medidas do teor de íons cloretos na água de retorno das torres de resfriamento.

A Figura 4.5 apresenta o histórico dos teores de cloro residual médios mensais do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009, na água de retorno das torres de resfriamento K-301-E, K-316 e K-318.

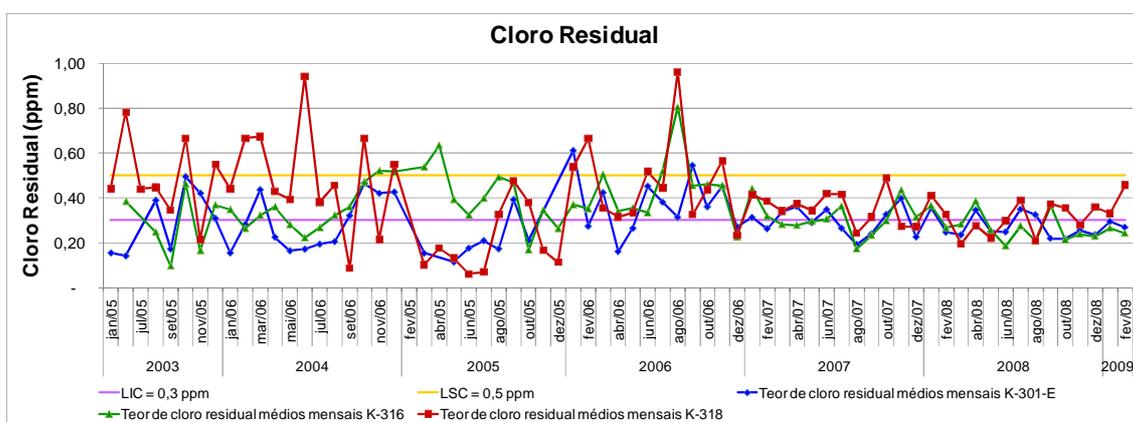


Figura 4.5 - Histórico de medidas do teor de cloro residual na água de retorno das torres de resfriamento.

Verifica-se que no período de 2003 a 2004 os valores de cloro residual para a torre K-318 estão constantemente acima do limite superior de controle (LSC) de 0,5ppm. Em 2005, os valores de cloro residual para as torres K-301 e K-318 estão bem abaixo do limite inferior de controle (LIC) de 0,3ppm, enquanto que a torre K-316 apresenta valores acima do limite superior de controle (LSC).

A partir da Figura 4.5, pode-se observar que, para o ano de 2006, no período de estiagem, os teores de cloro residual se elevam significativamente, principalmente para as torres K-316 e K-318, chegando a alguns casos a valores superiores a 2ppm de cloro residual para estas duas torres, limite este considerado favorável para o desenvolvimento de corrosão por pites nos feixes de latão dos permutadores de calor¹³. Nos anos seguintes, o limite superior em valores médios não é ultrapassado, no entanto, uma grande porcentagem de amostras apresenta valores abaixo do limite inferior, o que favorece a proliferação de bactérias no sistema.

A Figura 4.6 apresenta o histórico dos teores de íons sulfato médios mensais, do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009, na água de retorno das torres de resfriamento K-301-E, K-316 e K-318. Pode-se verificar que, de maneira geral, ocorre uma tendência da diminuição dos teores de íons sulfatos de 2005 a 2009. Atualmente não há teores limites de controle na Unidade em relação aos íons sulfatos.

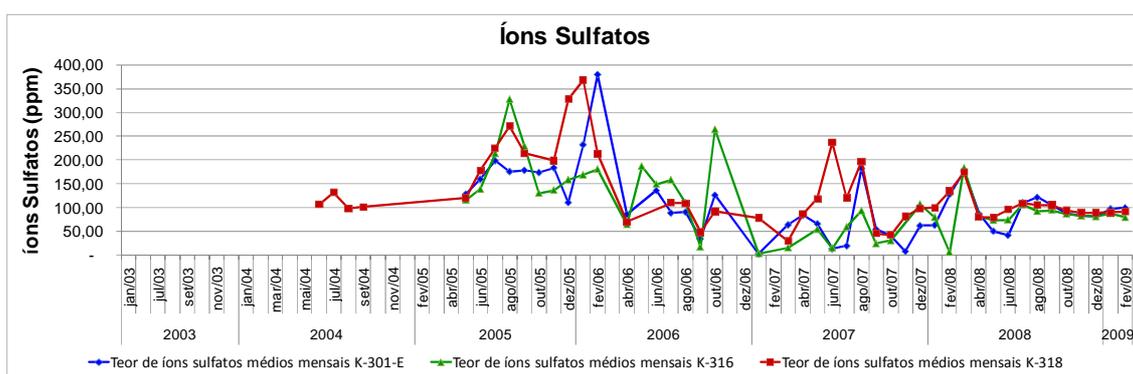


Figura 4.6 - Histórico de medidas do teor de íons sulfatos na água de retorno das torres de resfriamento.

Considerando que a água das torres estão numa faixa de pH entre 4,4 e 8, de acordo com a Tabela 2.2, que constitui fato para os anos a partir de 2007

e uma aproximação para os anos anteriores, conseqüentemente a alcalinidade, e por sua vez a dureza da água é somente devida a presença de bicarbonatos, de forma que a relação alcalinidade/dureza seria igual a concentração de bicarbonatos. Segundo Panossian¹³, a corrosão por pite é menos favorável quando a relação do teor de bicarbonatos pelo teor de íons sulfatos for maior que 2, $\left(\frac{[HCO_3^-]}{[SO_4^{2-}]} > 2 \right)$. Esta relação foi calculada a partir das médias mensais dos teores de dureza e teor de íons sulfatos, e apresentada na Figura 4.7, onde se pode observar que de uma forma geral a relação se encontra no limite ou inferior a 2, com aumentos significativos para as torres K-316 e K-301-E, enquanto que para a torre K-318 a relação foi praticamente constante ao longo dos anos.

Considerando os valores médios mínimos atingidos de dureza nos últimos anos de 200ppm, a concentração de íons sulfatos não deveria ultrapassar o valor de 100ppm para diminuir a tendência de corrosão por pites nos tubos de latão dos permutadores de calor.

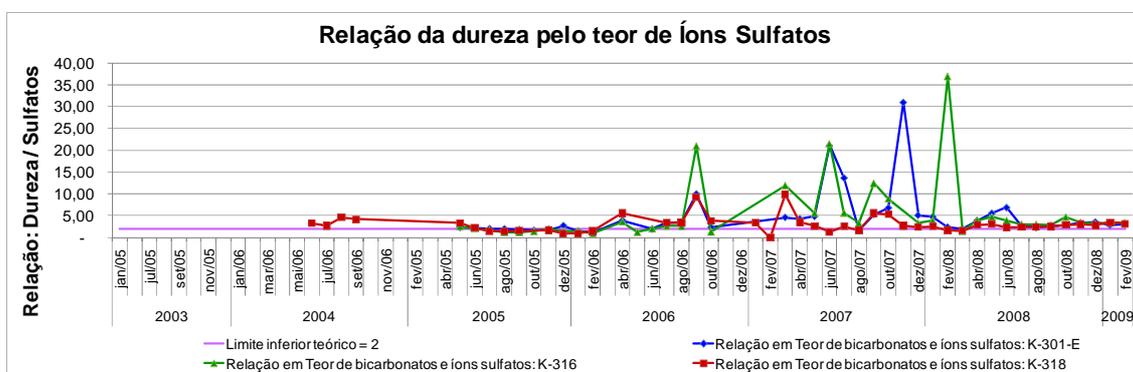


Figura 4.7 – Relação dos teores de bicarbonatos (dureza) pelo teor de íons sulfatos.

A Figura 4.8 apresenta o histórico dos teores médios mensais de amônia do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009, na água de retorno das torres de resfriamento K-301-E, K-316 e K-318. A amônia por ser principal componente causador de corrosão sob tensão em tubos de latão que trabalham com água de resfriamento, seus teores devem ser mantidos nulos, preferencialmente.

Pode-se verificar que os teores de amônia no ano de 2004 até meados de março de 2006, apresentam-se em valores médios abaixo de 5ppm, a partir deste período até meados de março de 2008, os valores dos teores de amônia se elevaram bastante chegando, nos períodos de março de 2006 a março de 2007, à valores sete vezes mais elevados se comparado com os valores médios alcançados no ano de 2005. Verifica-se que existe uma tendência de aumento do teor de amônia nos períodos de estiagem. A presença de depósitos pode funcionar como um concentrador de amônia, dessa forma, mesmo a amônia estando em valores não muito elevados na água, poderá ter valores consideravelmente altos em pontos localizados do sistema³³.

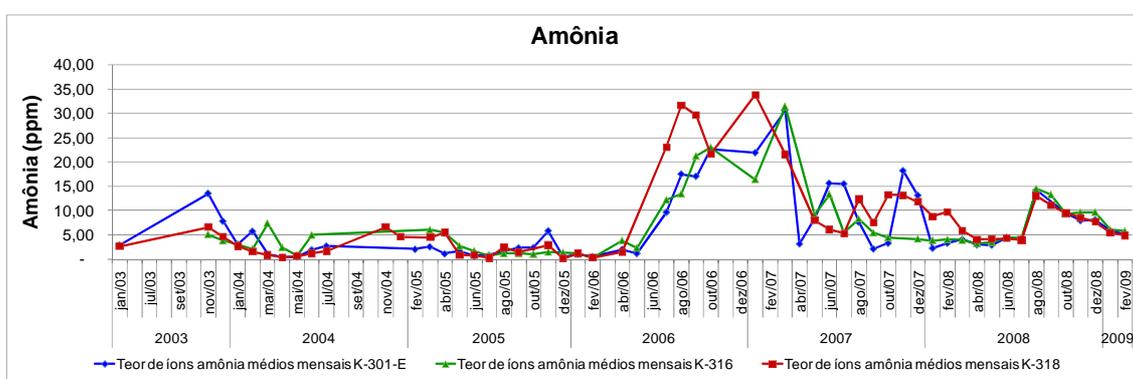


Figura 4.8 - Histórico de medidas do teor de íons amônia na água de retorno das torres de resfriamento.

A Figura 4.9 apresenta um resumo dos parâmetros físico-químicos considerados no acompanhamento da água de resfriamento de cada torre de resfriamento do período de 2003 a 2009. As regiões em vermelho representam as ocorrências de medidas acima do Limite Superior de Controle (LSC) e as regiões em azul representam as ocorrências de medidas abaixo de Limite Inferior de Controle (LIC).

De uma maneira geral, pode-se observar que o ano de 2006 apresentou a maior distorção de todas estas variáveis críticas em relação aos padrões estabelecidos na Unidade.

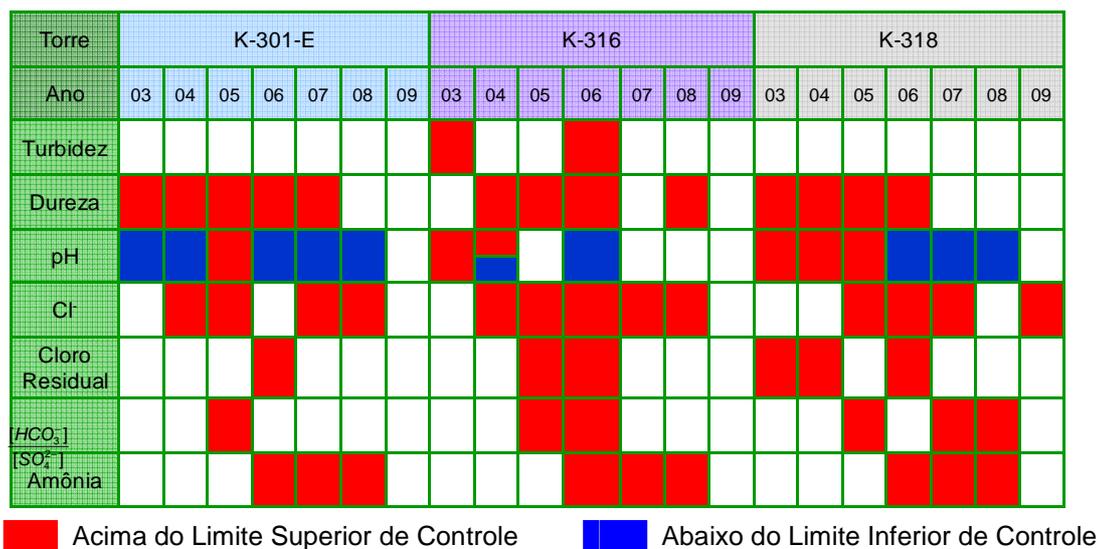


Figura 4.9 – Resumo dos parâmetros físico-químicos da água de resfriamento.

4.2 Temperaturas de entrada e saída de água de resfriamento e fluido de serviço dos permutadores de calor

A Figura 4.10 apresenta o histórico de medidas de temperaturas de entrada de fluido de serviço (ou produto) no casco dos permutadores de calor selecionados entre os mais críticos da Unidade com feixes de latão e fluxo contra-corrente, do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009.

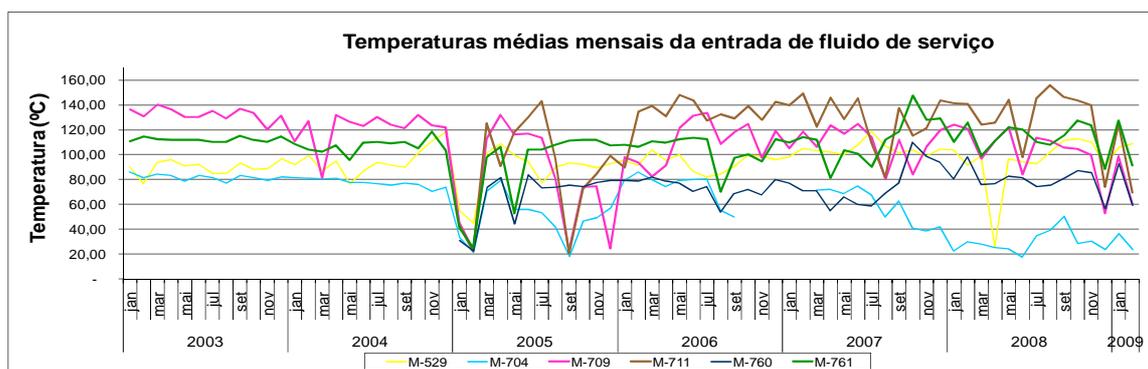


Figura 4.10 - Temperaturas de entrada de fluido de serviço dos permutadores de calor com feixes de latão mais críticos da Unidade.

Verifica-se, a partir da Figura 4.10, que as temperaturas mais elevadas, superiores a 120°C, ocorrem para os permutadores M-709 e M-711, enquanto que as temperaturas mais baixas são para o fluido de serviço do permutador

M-704. De acordo com a Tabela 3.1, verifica-se que apenas para o M-709 a temperatura de entrada de fluido de serviço está muito acima da prevista inicialmente de 66°C.

A Figura 4.11 apresenta o histórico de medidas de temperaturas de saída de fluido de serviço dos permutadores de calor selecionados da Unidade com feixes de latão, do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009. Pode-se observar temperaturas mais baixas nos permutadores M-704 e M-709, sendo que neste último, a troca térmica é mais elevada visto que as temperaturas de entrada do fluido de serviço neste permutador são em sua maioria maiores do que 120°C, conforme verificado na Figura 4.10.

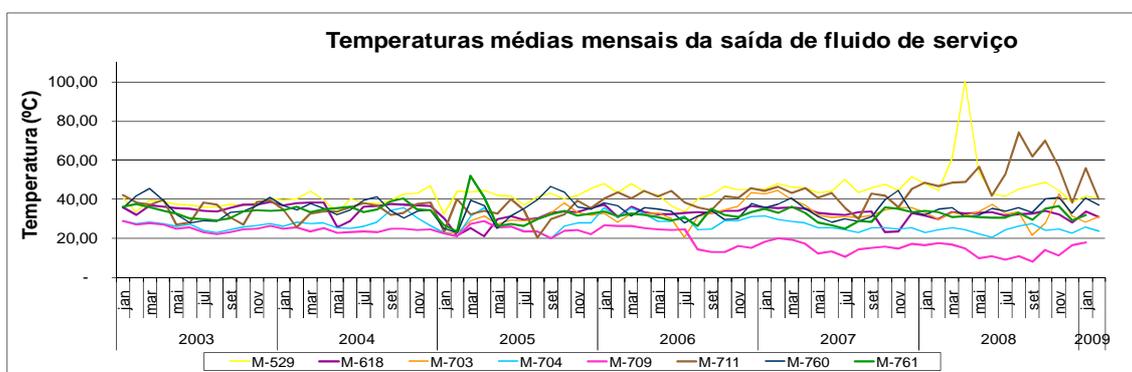


Figura 4.11 - Temperaturas de saída de fluido de serviço dos permutadores de calor com feixes de latão mais críticos da Unidade.

A Figura 4.12 apresenta o histórico de medidas de temperaturas de saída de água de resfriamento dos permutadores de calor com feixes de latão mais críticos da Unidade, do período de janeiro de 2003 a fevereiro de 2009. A temperatura de entrada de água de resfriamento variam em torno de 25°C a 27°C. Observa-se que as temperaturas de saída da água de resfriamento variam entre 25°C e 35°C para todos os permutadores. As temperaturas apresentadas pelo permutador M-704, nos anos de 2005 e 2006, temperaturas em torno de 20°C, chegando a 15°C, que provavelmente são medidas falsas registradas pelo medidor de temperatura.

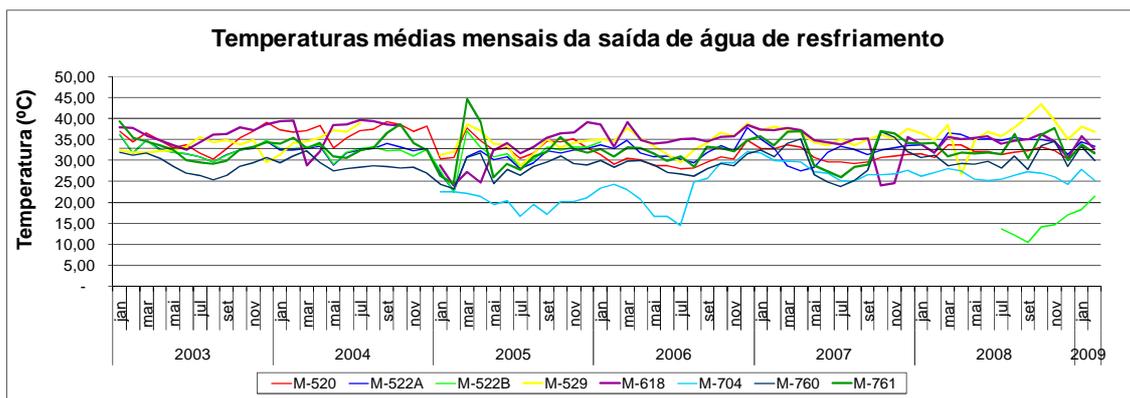


Figura 4.12 - Temperaturas de saída de água de resfriamento dos permutadores de calor com feixes de latão mais críticos da Unidade.

Pode-se verificar que, dentre os permutadores de calor estudados, o M-709 apresenta temperaturas mais elevadas de entrada do fluido de serviço, superiores a 120°C, e maior troca térmica, enquanto que o M-704 apresenta as temperaturas mais baixas, inferiores a 80°C. Estes resultados serão posteriormente avaliados conjuntamente com os processos de falhas dos permutadores de calor.

4.3 Composições químicas dos tubos de latão

As composições químicas das ligas estudadas: C44300, C44500 e C68700, obtidas por fluorescência de raios X, estão apresentadas na Tabela 4.1. Observa-se, em termos dos percentuais de cobre, que as ligas C44300 e C44500 não estão de acordo com as especificações da norma ASTM B111¹⁸ conforme os teores apresentados, de modo que a liga C44300 apresenta teor de cobre acima do limite máximo de 73% de Cu, enquanto que a liga C44500 apresenta teor de cobre inferior ao limite mínimo que a norma exige, de 70%.

Verifica-se que o teor de estanho Sn está conforme as especificações somente para a liga C44500 (de 0,9 a 1,2%), mesma faixa de estanho especificada para a liga C44300, que não apresentou estanho em sua composição pelos dois equipamentos utilizados. A liga C68700 apresentou 0,13% de Sn para o equipamento Niton[®], enquanto que para o equipamento

Innov[®] não foi detectado, de acordo com a norma ASTM B111¹⁸ esta liga não deve apresentar estanho em sua composição.

Tabela 4.1 – Composição química das ligas cobre-zinco (Cu-Zn).

		C44300	C44500	C68700
Cobre (Cu) (%)	Niton [®]	77,76 ± 0,61	68,87 ± 0,62	77,74 ± 0,61
	Innov [®]	78,46 ± 0,22	69,20 ± 0,20	78,21 ± 0,22
	B111	70,00 a 73,00	70,00 a 73,00	76,00 a 79,00
Zinco (Zn) (%)	Niton [®]	21,82 ± 0,33	29,96 ± 0,40	21,95 ± 0,33
	Innov [®]	21,44 ± 0,11	29,4 ± 0,13	21,65 ± 0,11
	B111	Restante	Restante	Restante
Estanho (Sn) (%)	Niton [®]	ND	0,94 ± 0,08	0,13 ± 0,05
	Innov [®]	ND	1,19 ± 0,05	ND
	B111	0,9 a 1,2	0,9 a 1,2	----
Arsênio (As)	B111	0,02 a 0,06	---	0,02 a 0,06
Antimônio (Sb)	B111	---	---	---
Fósforo (P)	B111	---	0,02 a 0,10	---

 Fora da especificação
 De acordo com a especificação
 /ND: Não detectado pelos equipamentos

Verifica-se, a partir dos dados da Tabela 4.1, que os elementos químicos arsênio, As, inibidor de dezincificação para o C44300 e C68700, e o elemento fósforo, P, inibidor de dezincificação para o C44500, não foram detectados pelos equipamentos Niton[®] e Innov[®]. Verifica-se que a concentração normatizada do elemento P não está na faixa detectável destes equipamentos, enquanto que a concentração normatizada de As está dentro da faixa de detecção dos equipamentos (P de 1 a 5%; e As de 0,001% a 0,01%), porém, não foi detectado. Este fato pode ser devido à pequena porcentagem deste elemento nas ligas, não sendo, portanto, detectado devido à interferências e ruídos dos equipamentos, ou mesmo pela ausência do mesmo, o que pode estar associado aos processos de deterioração dos tubos pelo processo de dezincificação.

Para determinação da correta composição química das ligas por equipamentos de fluorescência de raios X, se faz necessário o levantamento de curvas de calibração utilizando-se padrões com composições químicas normalizadas e equipamentos com menores faixas de detecção para estes elementos em particular (P, As e Sb). Após o levantamento de uma curva de calibração específica para as ligas de cobre-zinco utilizadas nas Unidades, o resultado dos ensaios é obtido de forma rápida e precisa. Outro método de detecção da composição química destas ligas e de certificação da presença destes elementos inibidores de dezincificação seria a técnica de Absorção Atômica, porém um ensaio bastante demorado e complexo.

A determinação da composição química das ligas utilizadas nos tubos de permutadores de calor é bastante importante para o recebimento destes materiais nas Unidades, para certificação de que a composição química está de acordo com as normas exigidas e como primeira medida para evitar falhas em serviço destes tubos.

4.4 Difração de raios X

A Figura 4.13 apresenta os resultados de difração de raios X das ligas C44300, C44500 e C68700.

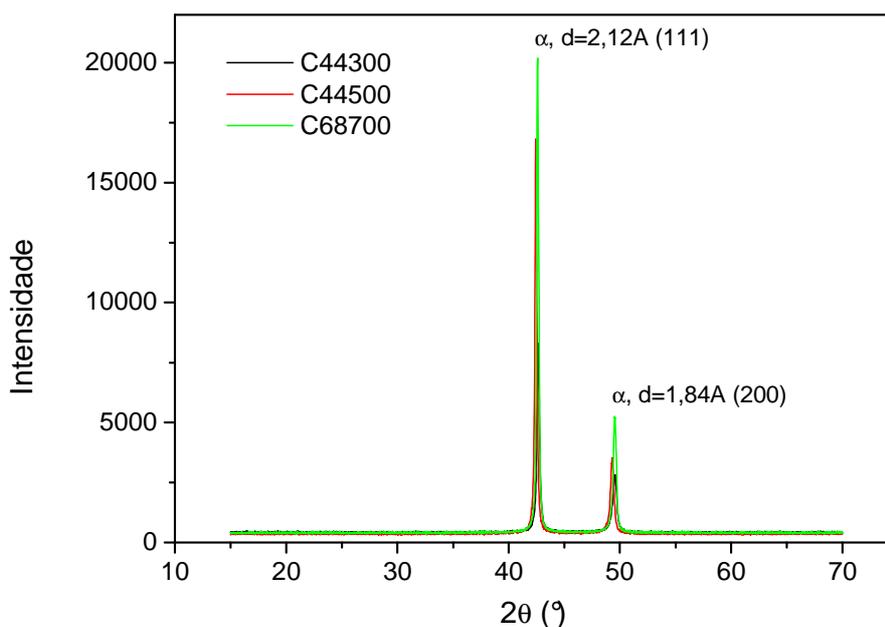
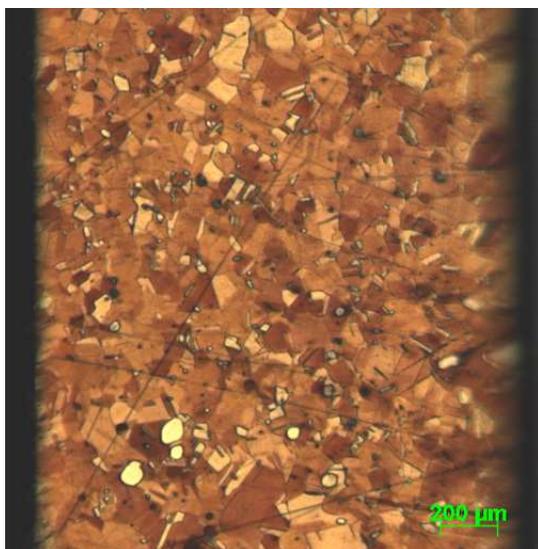


Figura 4.13 – Difração de raios X das ligas C44300, C44500 e C68700.

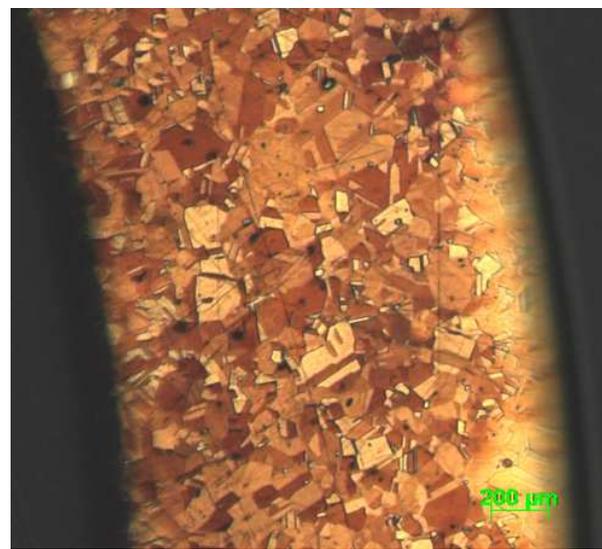
Analisando os difratogramas de raios X, verifica-se a presença apenas da fase alfa (α) nas ligas de latão, com um pico de maior intensidade a $2\theta = 42,6^\circ$, com distância de $2,12\text{\AA}$ referente à reflexão do plano (111) e um pico de menor intensidade a $2\theta = 49,6^\circ$, com distância de $1,84\text{\AA}$, referente à reflexão do plano (200).

4.5 Microestruturas das ligas de latão

A Figura 4.14 apresenta a microestrutura do tubo de C44300, mostrando suas superfícies transversal e longitudinal.



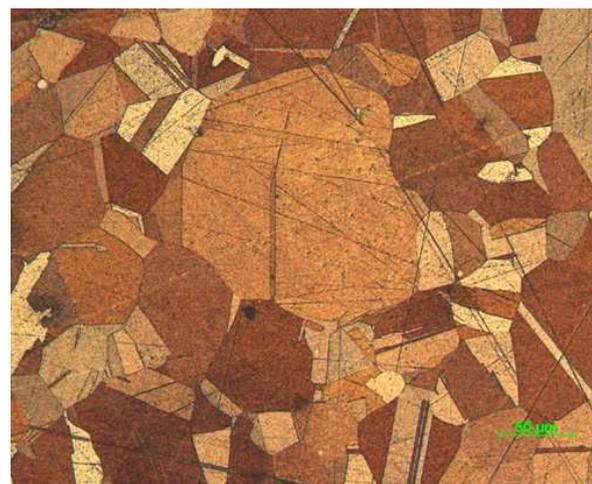
Seção longitudinal com aumento de 25x



Seção transversal com aumento de 25x



Seção longitudinal com aumento de 200x



Seção transversal com aumento de 200x

Figura 4.14 – Microestrutura da seção longitudinal e transversal do tubo com liga de Cu-Zn C44300, com aumentos de 25x e 200x.

Verificam-se, a partir da Figura 4.14, microestruturas semelhantes para as seções transversal e longitudinal, apresentando grãos equiaxiais de fase alfa de diferentes tonalidades, devido às diferentes orientações cristalográficas dos grãos. São apresentadas maclas nos grãos, indicando que a liga foi trabalhada a frio com posterior recozimento. A microestrutura analisada é semelhante à encontrada na literatura, conforme mostrada na Figura 2.11 (a)¹⁷.

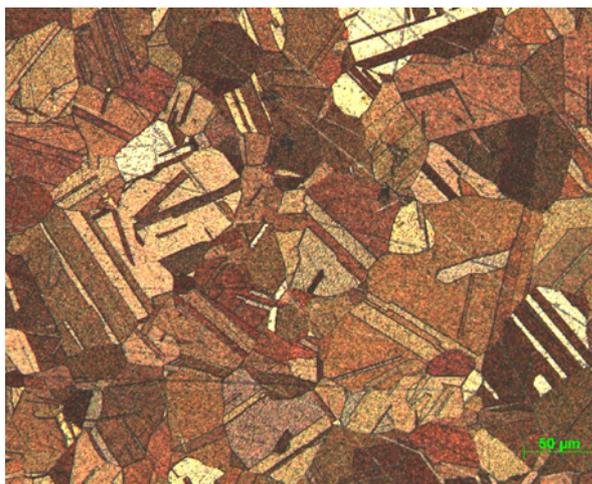
A Figura 4.15 apresenta a microestrutura do tubo de C44500, mostrando suas superfícies transversal e longitudinal.



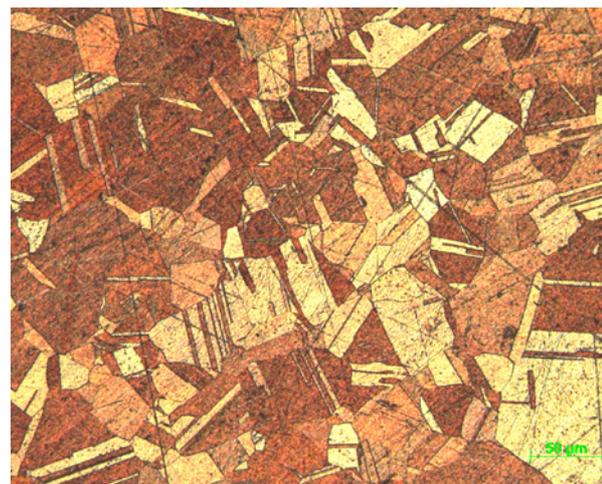
Seção longitudinal com aumento de 25x



Seção transversal com aumento de 25x



Seção longitudinal com aumento de 200x

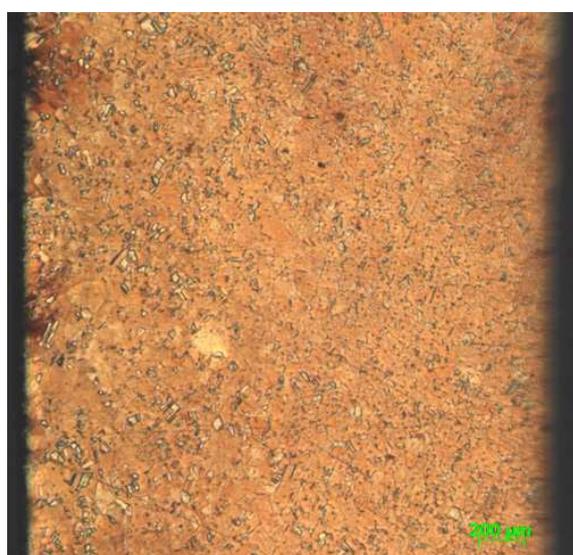


Seção transversal com aumento de 200x

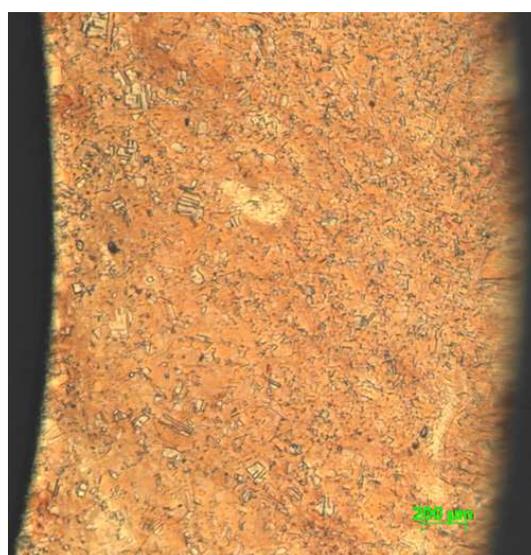
Figura 4.15 - Microestrutura da seção longitudinal e transversal do tubo com liga de Cu-Zn C44500, com aumento de 25x e 200x.

Verificam-se, a partir da Figura 4.15, microestruturas semelhantes para as seções transversal e longitudinal, apresentando grãos equiaxiais de fase alfa de diferentes tonalidades, devido às diferentes orientações cristalográficas dos grãos. São apresentadas maclas nos grãos, indicando que a liga foi trabalhada a frio com posterior recozimento. A liga C44500 apresenta uma estrutura com regiões mais escurecidas, provavelmente devido ao maior teor de zinco em sua composição, como pode ser visto na Tabela 4.1.

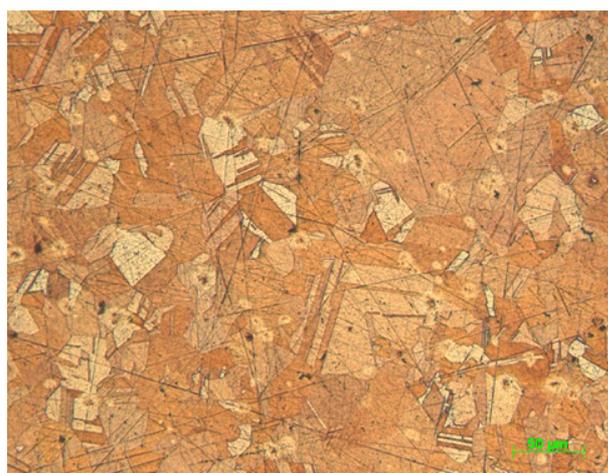
A Figura 4.16 apresenta a microestrutura do tubo de C68700, mostrando suas superfícies transversal e longitudinal.



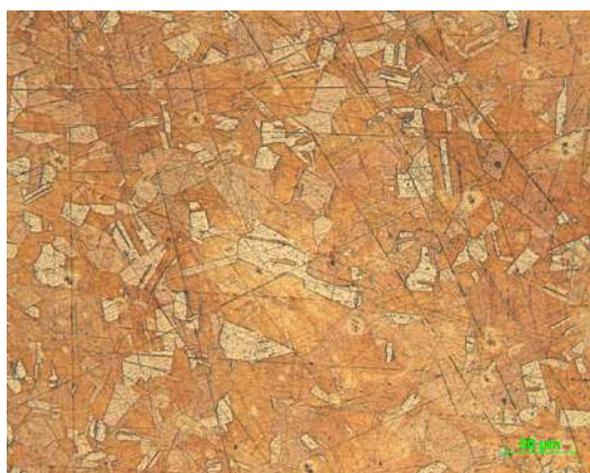
Seção longitudinal com aumento de 25x



Seção transversal com aumento de 25x



Seção longitudinal com aumento de 200x



Seção transversal com aumento de 200x

Figura 4.16 - Microestrutura da seção longitudinal e transversal do tubo com liga de Cu-Zn C68700, com aumento de 25x e 200x.

Verificam-se, a partir da Figura 4.16, microestruturas semelhantes para seções transversal e longitudinal, apresentando grãos equiaxiais de fase alfa mais refinados de diferentes tonalidades, devido às diferentes orientações cristalográficas dos grãos. São apresentadas maclas nos grãos, indicando que a liga foi trabalhada a frio com posterior recozimento.

Comparando as ligas C68700 e C44300 e suas respectivas composições químicas (Tabela 4.1), verifica-se que apresentam o mesmo teor de cobre, porém com alterações significativas no teor de estanho, de forma que a obtenção de uma estrutura muito mais refinada para o C68700 pode estar associada à presença do estanho nesta liga²⁵, mesmo não sendo este elemento indicado na composição nominal desta liga, conforme pode ser verificado na Tabela 2.5. O elemento estanho (Sn) não foi encontrado na liga C44300, que possui uma estrutura com grãos mais grosseiros.

4.6 Curvas de polarização

A Figura 4.17 apresenta as curvas de polarização anódicas e catódicas da liga C44300 na água de resfriamento da torre K-316 à temperatura ambiente e à temperatura crítica de 60°C para utilização dos permutadores de calor, com e sem tratamento de passivação prévia em solução de inibidor de corrosão de azol Dodicor SA20[®].

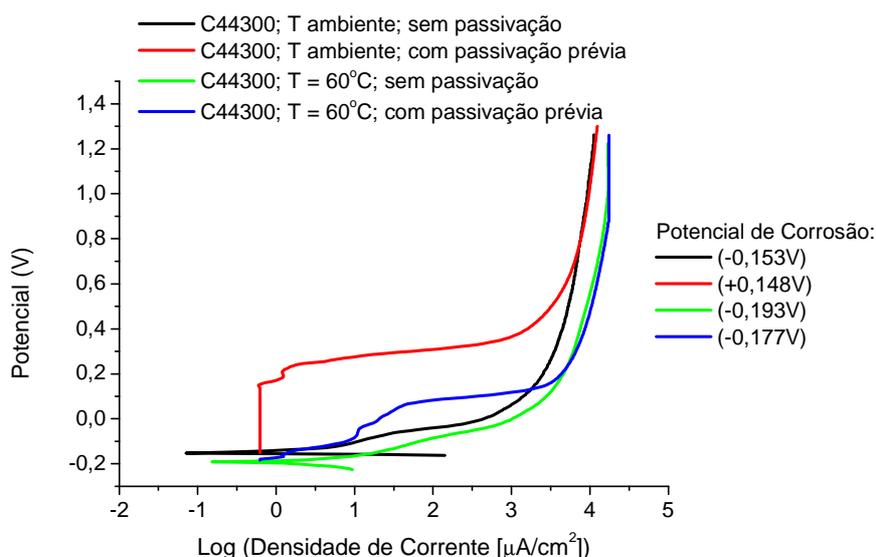


Figura 4.17 – Curva de polarização anódica e catódica da liga C44300, em solução de inibidor azol Dodicor SA20[®].

Verifica-se, a partir da Figura 4.17, que para a liga C44300 o potencial de corrosão à temperatura ambiente é de -0,153V, com a elevação da temperatura para 60°C, cai para -0,193V. A passivação prévia é eficiente, pois faz com que o potencial de corrosão se desloque para potenciais mais positivos, independentemente da temperatura. Entretanto, ocorre dissolução ativa em qualquer situação. De uma forma geral, o tratamento de passivação prévia aumentou em cerca de 2 vezes o potencial de corrosão para a amostra ensaiada a temperatura ambiente, indicando que o tratamento de passivação prévia pode ser adotado como uma medida para utilização dos tubos novos de latão antes de entrarem em operação, porém o inibidor de corrosão atualmente utilizado se mostra ineficaz à temperatura crítica de uso dos permutadores.

A Figura 4.18 apresenta as curvas de polarização anódicas e catódicas da liga C44500 na água de resfriamento da torre K-316 à temperatura ambiente e à temperatura crítica de 60°C para utilização dos permutadores de calor, e para esta temperatura crítica, com e sem tratamento de passivação prévia em solução de inibidor de corrosão de azol. Pode-se observar que para as amostras sem passivação prévia, ocorreu dissolução anódica sem passivação, independente da temperatura, sendo mais ativa para a temperatura de 60°C.

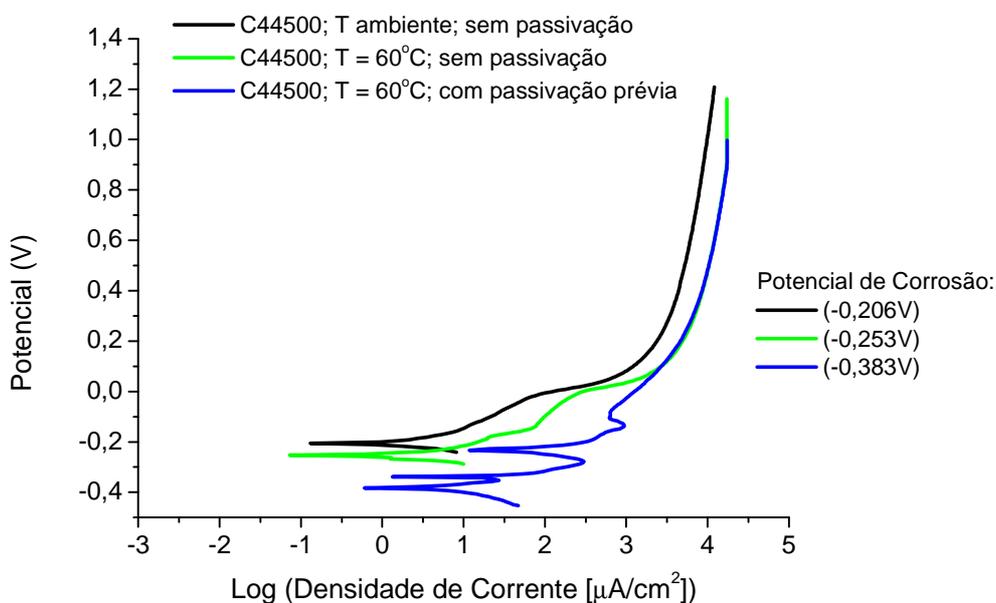


Figura 4.18 - Curva de polarização anódica e catódica da liga C44500.

A partir da Figura 4.18, verifica-se que a amostra com passivação prévia ensaiada a 60°C apresentou comportamento diferenciado das demais. Além de indicar uma maior atividade, diferentemente da amostra anterior, Figura 4.17, ela apresenta uma possível tentativa de passivação com dissolução ativa em potencial pouco acima ao potencial de corrosão. Por ser esta uma liga com maior teor de zinco, como se pode observar na Tabela 4.1, pode estar ocorrendo um processo de dezincificação, no qual ocorre corrosão com dissolução do zinco, mas uma tentativa de passivação com a redeposição de cobre, e como esta camada de cobre é pouco aderente, esta se desprende e o processo a corrosão volta a ocorrer, até atingir um potencial em que ocorre a dissolução anódica dos dois elementos sem passivação. Para confirmação destas hipóteses serão necessários estudos mais aprofundados.

A Figura 4.19 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica da liga C68700 à temperatura ambiente e à temperatura crítica de 60°C para utilização dos permutadores de calor, com e sem tratamento de passivação prévia em solução de inibidor de corrosão de azol. Verifica-se a dissolução ativa para as amostras com e sem passivação prévia na temperatura ambiente e na temperatura de 60°C.

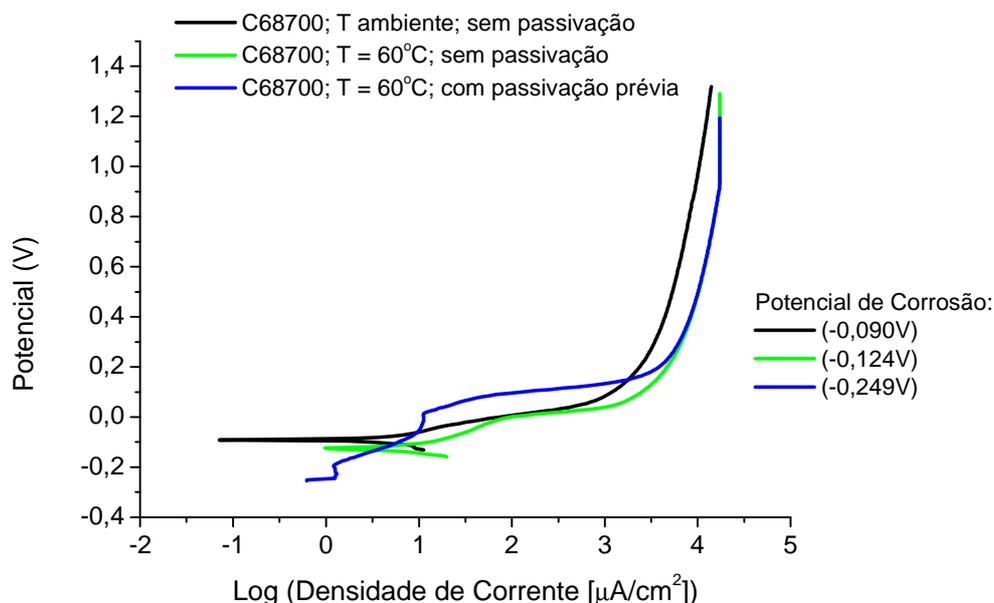


Figura 4.19 - Curva de polarização anódica e catódica da liga C68700.

Comparando-se os potenciais de corrosão das amostras com e sem passivação prévia, ensaiada à temperatura de 60°C, a partir da Figura 4.19, observa-se que, ao contrário do que se espera, o potencial de corrosão da amostra com passivação prévia é menor (mais negativo) do que o da amostra sem tratamento, indicando que este inibidor de corrosão utilizado não atua de forma eficiente à temperatura crítica de uso dos permutadores de calor.

Levando-se em consideração os potenciais de corrosão das três ligas à temperatura ambiente e considerando que quanto maior o potencial de corrosão, mais resistente à corrosão é a liga no meio estudado, pode-se determinar qual liga estudada é mais resistente à corrosão, verificando-se, contudo, que o potencial de corrosão da liga C68700 (-0,090V) é maior que o potencial de corrosão da liga C44300 (-0,153V) que por sua vez é maior que o potencial de corrosão da liga C44500 (-0,206V). Portanto, pode-se afirmar em termos de resistência à corrosão que a liga C68700 é mais resistente, seguida da C44300 e por último a C44500. Este fato está de acordo com a composição química das ligas, como se pode verificar na Tabela 4.1, onde a liga com maior teor de zinco, C44500, apresenta menor resistência à corrosão.

Comparando-se as ligas C44300 e C68700, verifica-se que o teor de cobre é praticamente o mesmo para os dois casos, sendo que a liga C68700 apresenta estanho (Sn) em sua composição, elemento que não é encontrado na C44300 (a qual deveria conter entre 0,9 e 1,2% de Sn). A presença de estanho pode justificar as diferentes microestruturas das ligas C44300 e C68700, e com isso acarretar em uma maior resistência à corrosão apresentada pelo C68700 apesar de aproximadamente a mesma concentração de cobre ²⁵.

Atualmente, a monitoração da corrosão do sistema de água de resfriamento da UN-RECAP é realizada por meio do acompanhamento de parâmetros físicos, físico-químicos e micro-biológicos da água de resfriamento e por meio de cupons de perda de massa instalados em vários pontos do sistema, pela empresa tratadora e pela Inspeção de Equipamentos da UN-RECAP. Pode-se verificar que os ensaios eletroquímicos de corrosão mostram-se alternativas a serem acrescentadas aos métodos já utilizados para avaliação da corrosividade da água de resfriamento.

Contudo, cabe ressaltar que a medida do potencial de corrosão não é a técnica mais adequada para determinação da taxa de corrosão, por ser um valor apenas termodinâmico. Estudos adicionais devem ser efetuados no sentido de elucidar a cinética da corrosão dessas ligas, especialmente em presença do inibidor de corrosão.

4.7 Avaliação dos ensaios de IRIS dos permutadores de calor

A Figura 4.20 apresenta a porcentagem de tubos ensaiados por IRIS com: a) corrosão externa; b) corrosão interna e c) pites internos, de cada passe dos permutadores de calor mais críticos da Unidade. Verifica-se, a partir da Figura 4.20, que para a amostragem selecionada de permutadores de calor alimentados com águas das torres de resfriamento K-316 e K-318 conforme mostrado na Tabela 2.6, a corrosão externa ocorre em maior proporção.

Verifica-se que todos os permutadores com apenas 2 passes nos tubos do feixe apresentam corrosão predominantemente externa, enquanto que os permutadores que apresentam 4 e 6 passes apresentam corrosão predominantemente interna e praticamente nula a corrosão externa.

A corrosão interna ocorre mais intensamente nos permutadores M-618, M-704 e M-709, sendo o passe 4 o que apresenta maior porcentagem de tubos afetados, seguido do passe 3. O mesmo comportamento pode ser verificado para corrosão por pites internos nestes permutadores, conforme Figura 4.20c.

Comparando-se os fluidos de serviço destes permutadores, a partir da Tabela 2.6, também informados em cada gráfico da Figura 4.20 no eixo das abscissas, verifica-se que a corrosão externa ocorre numa mesma proporção entre os permutadores considerados, independentemente do fluido de serviço, nafta, GLP ou óleo diesel, e de uma maneira geral, uniformemente entre os passes dos tubos no feixe.

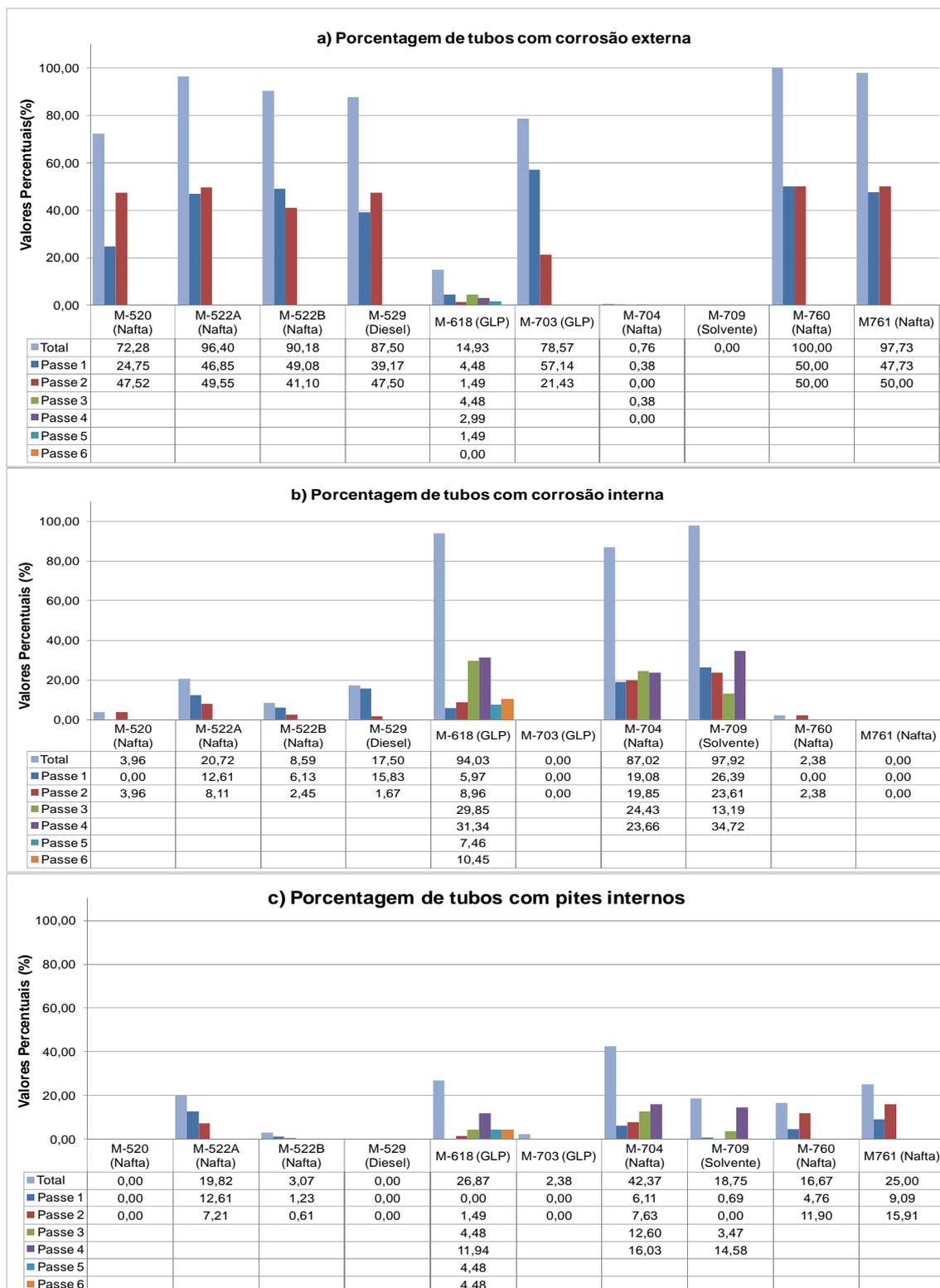


Figura 4.20 - Porcentagem de tubos com: a) corrosão externa; b) corrosão interna e c) pites internos, de cada passe dos permutadores de calor mais críticos da Unidade.

Levando-se em consideração as temperaturas de entrada de fluido de serviço, conforme mostrado na Figura 4.10, pode-se observar que para o permutador M-709 os passes mais afetados com a corrosão interna e pites internos são o 4º, seguido de 3º, que coincidem com a entrada de fluido de serviço, que neste caso, apresenta temperatura elevada, acima de 120°C. Esquemas do posicionamento do casco e dos tubos deste permutador podem ser vistos nas Figura 4.21 e Figura 4.22, respectivamente.

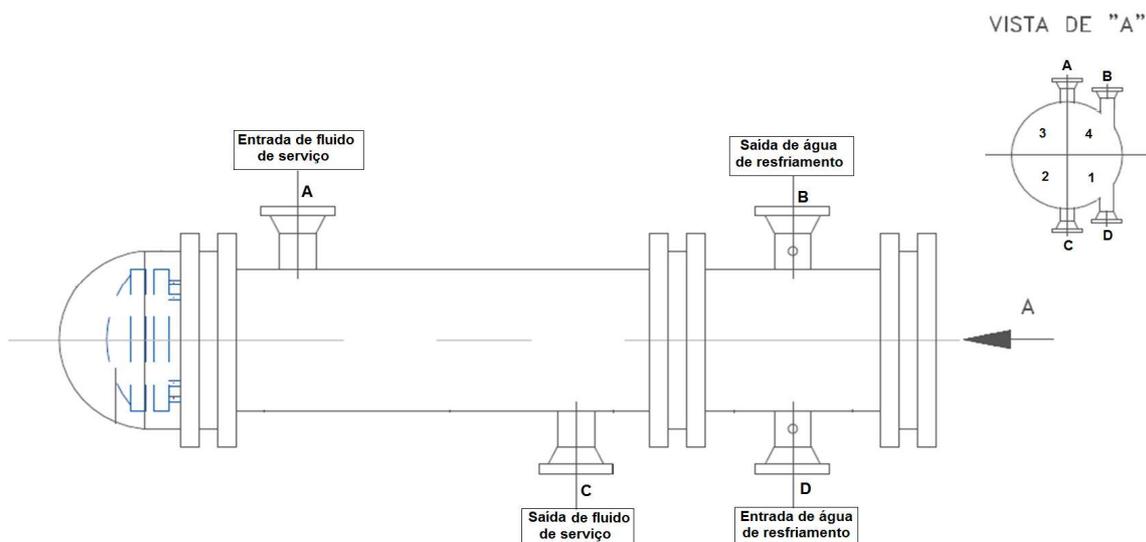


Figura 4.21 – Casco e posição dos bocais de entrada e saída de fluido de serviço e água de resfriamento do permutador de calor M-709.

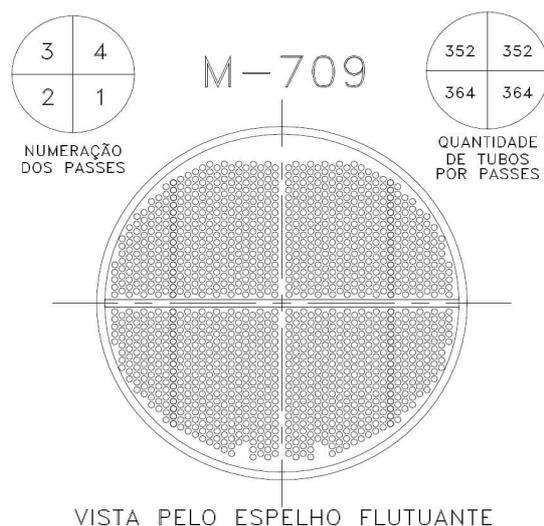


Figura 4.22 – Disposição dos tubos no feixe e passes do permutador de calor M-709.

O permutador de calor M-709 possui tubos de latão cuja espessura inicial era 1,65mm de C44500. A Figura 4.23 apresenta a porcentagem de tubos deste permutador por faixas de espessuras dentre os tubos ensaiados por IRIS. Pode-se verificar que a maior porcentagem dos tubos encontra-se, nesta ocasião do ensaio de IRIS, com espessuras na faixa de 1,4mm a 1,5mm. Porém, verifica-se que para as espessuras menores, o 4º passe possui as maiores porcentagens de tubos, inclusive para espessuras abaixo do valor aceitável de 1mm para operação dos permutadores, seguido do 3º passe. Ou seja, o 4º passe apresenta a maior porcentagem de tubos em fase crítica.

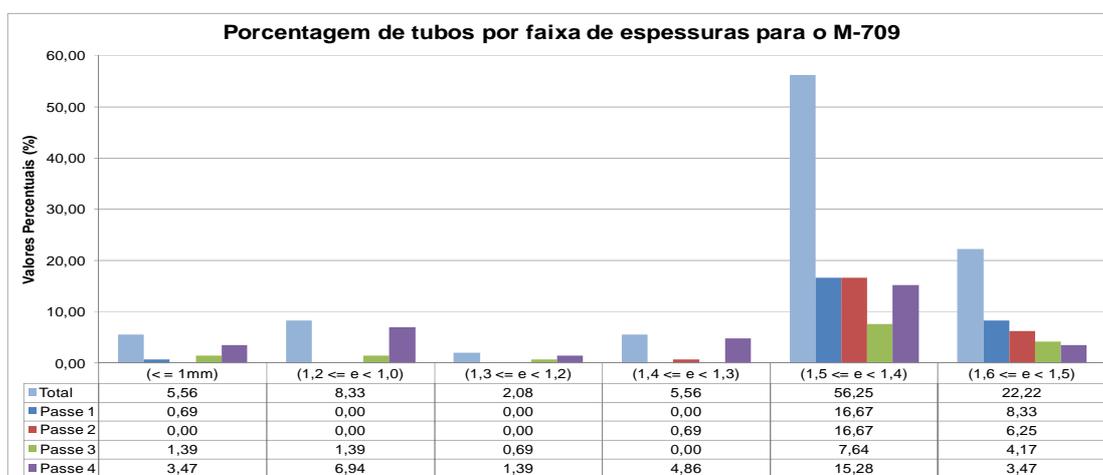


Figura 4.23 – Faixas de espessuras dos tubos do permutador M-709.

4.8 Falhas dos permutadores de calor

De acordo com os dados obtidos dos relatórios de inspeção dos permutadores de calor da UN-RECAP/PETROBRAS, na Tabela 4.2 são apresentadas as condições físicas de cada permutador anteriormente a 2003.

Em 2004, os permutadores M-709 e M-760 pararam para inspeção e manutenção e nesta ocasião foi observada grande quantidade de detritos da torre K-316 bloqueando a entrada da água de resfriamento nos tubos do 1º passe nos dois permutadores. O Permutador M-760, com três anos de operação, apresentava os tubos em bom estado interna e externamente.

Em 2004, no M-709, com dois anos de operação, foram encontrados depósitos com aspecto de lama com coloração marrom internamente aos tubos, conforme pode ser visto na Figura 4.24 (a). Após a limpeza, verificou-se

um processo de dezincificação internamente, como mostrado na Figura 4.24 (b), caracterizado por regiões avermelhadas e trincas transversais (sem registro fotográfico) na região da dezincificação. Os tubos do M-709 encontravam-se em bom estado externamente.

Tabela 4.2 - Condições físicas de cada permutador anteriormente a 2003.

Permutadores de calor	Descrição das condições físicas antes de 2003.	Tempo de uso dos tubos (anos)
M-520	Corrosão uniforme generalizada e alvéolos localizados, leves, internamente. Corrosão generalizada, leve, externamente.	16
M-522A	Corrosão uniforme generalizada e alvéolos localizados, leves, internamente. Corrosão alveolar de moderada a severa externamente. Ocorrência de 1 tubo furado e 141 tubos com baixa espessura (15% dos tubos) substituídos.	15 (3 anos para os tubos substituídos)
M-522B	Corrosão uniforme generalizada e alvéolos localizados, leves, internamente. Corrosão alveolar de moderada a severa externamente.	15
M-529	Corrosão uniforme generalizada e alvéolos localizados, leves, internamente. Corrosão uniforme generalizada, leve, externamente.	16
M-618	Feixe de tubos substituído em 1999.	3
M-703	Feixe de tubos substituído em 2002.	1
M-704	Feixe de tubos substituído em 2002.	1
M-709	Corrosão alveolar leve generalizada interna e externamente.	7
M-760	Corrosão alveolar leve generalizada internamente. Fina camada de depósitos externamente.	4
M-761	Em bom estado.	5

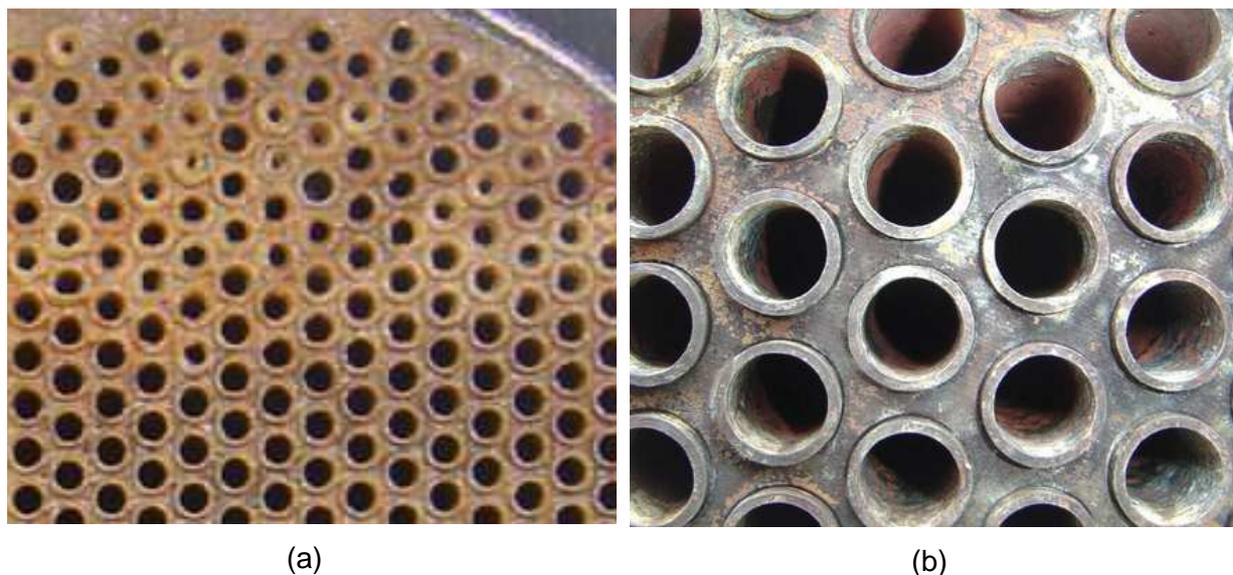


Figura 4.24 – Condições físicas dos tubos de latão do permutador M-709 em 2004, (a) depósitos tipo lama internamente aos tubos, (b) processo de dezincificação nos tubos.

Comparando-se o M-709 e o M-760 no período de 2003 e 2004, pode-se observar que, mesmo sendo alimentados pela mesma água de resfriamento da K-316, apresentaram formas bastante distintas de deterioração. Sendo, portanto, fatores determinantes para a maior ocorrência da corrosão interna no M-709 não somente as características da água de resfriamento, mas também fatores como: material dos tubos, visto que o M-709 possui tubos de C44500, cujo potencial de corrosão é inferior ao C44300 utilizado nos tubos do M-760; e maior temperatura de entrada de produtos, sendo cerca de 120°C para o M-709, e, aproximadamente 90°C para o M-760.

Em 2005, foram inspecionados os permutadores M-522A, M-618 e M-761, e, novamente, estavam com o 1° passe obstruído por detritos provenientes das torres de resfriamento, K-318 para M-522A e K-316 para os demais. Não foram identificados depósitos e processos corrosivos acentuados nos tubos, porém o M-522A, com seis anos de operação, apresentou 1 (um) tubo furado no 2° passe durante o teste hidrostático.

Devido à restrição de fluxo na região de entrada da água de resfriamento nos permutadores, decorrente da obstrução causada pelos detritos em 2005,

no M-761, com oito anos de operação, ocorreu a formação de depósitos no espelho fixo de latão (placa de suportação dos tubos na região de entrada da água de resfriamento), conforme mostrado na Figura 4.25 (a). Após a remoção da camada de depósito, verificaram-se regiões avermelhadas típicas de dezincifica o, conforme mostrado na Figura 4.25 (b).

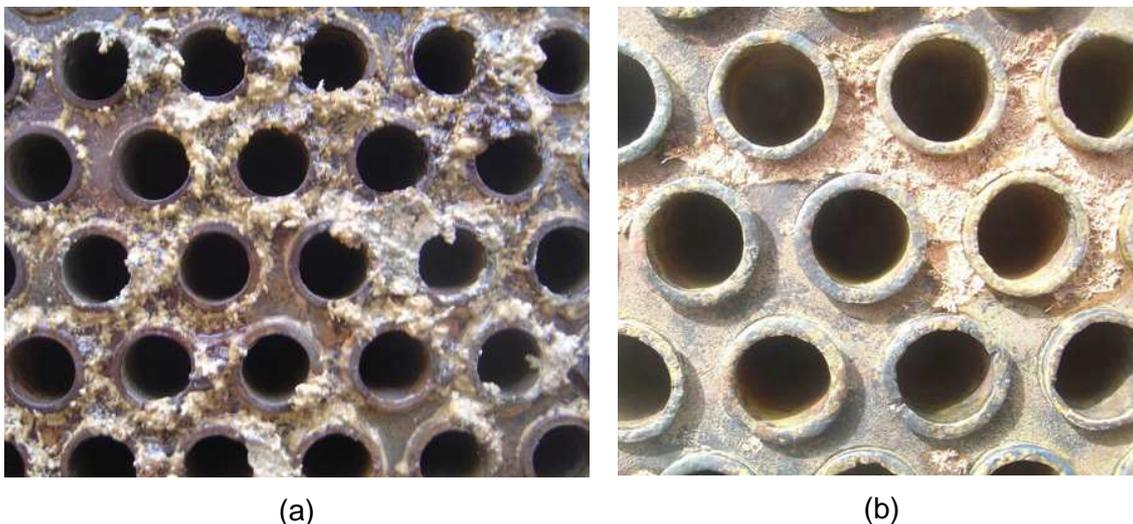


Figura 4.25 - Processo de dezincifica o no espelho de latão do permutador M-761 em 2005.

De acordo com a análise química realizada pela empresa Clariant, a composi o química do depósito revelou maior percentual de óxido de zinco (ZnO), pentóxido de fósforo (P_2O_5) e sílica (SiO_2). O ZnO confirma a corrosão preferencial do zinco, deixando uma camada porosa de óxido de cobre avermelhado conforme mostrado na Figura 4.25 (b). Os compostos P_2O_5 e SiO_2 indicam um caráter básico da soluço.

Em 2006 foram inspecionados internamente os permutadores: M-520, M-704, M-709 e M-760. O M-520, alimentado pela torre de resfriamento K-318, com sete anos de opera o desde a última parada, apresentou uma fina camada de depósito aderida   superfície externa, como mostrada na Figura 4.26 (a), sendo verificada perda de espessura uniforme externamente aos tubos pelo ensaio IRIS realizado em 13% do total de tubos de permutador, conforme pode ser visto na Figura 4.20 (a). Os tubos estavam parcialmente obstruídos internamente por incrusta es, conforme mostrado na Figura 4.26

(b), porém não foi observado processo corrosivo relevante pelo ensaio IRIS, mostrado na Figura 4.20 (b).

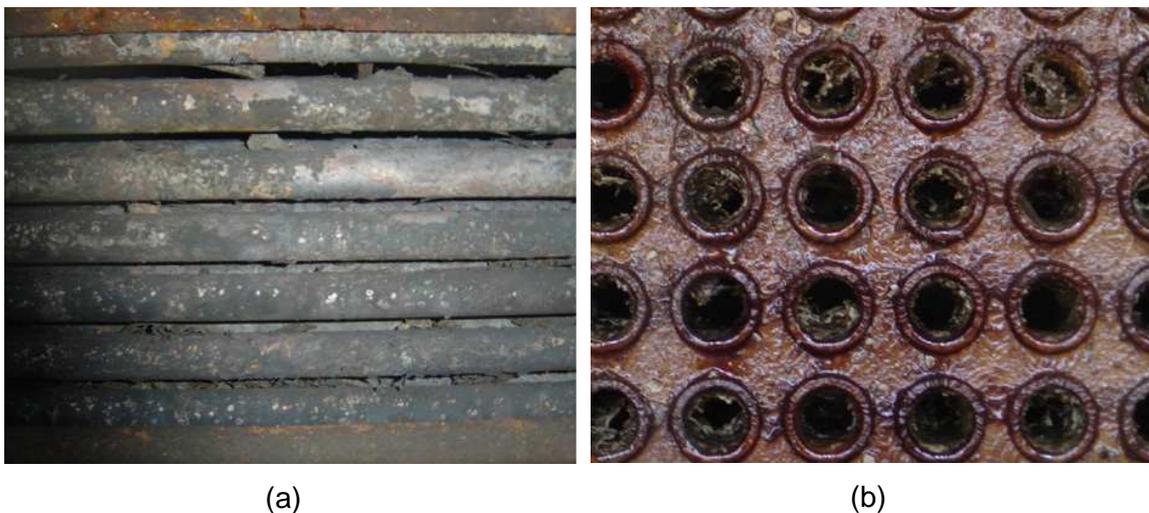


Figura 4.26 – Condições físicas dos tubos de permutador M-520: (a) depósitos externos, (b) incrustações internas.

O permutador M-704, alimentado pela torre de resfriamento K-316, com aproximadamente quatro anos de operação, aberto em 2006, apresentou externamente tubos em boas condições, sem processos de deterioração relevantes, entretanto apresentou formação de depósitos internamente aos tubos, conforme mostrado na Figura 4.27 (a). Após a limpeza com hidrojetto observou-se a camada formada por um produto de corrosão branco-azulado, podendo ser de carbonato de cobre ou compostos de amônia, como apresentado na Figura 4.27 (b).

O ensaio IRIS do M-704, realizado em 18,3% do total de tubos do permutador em 2006, mostrou corrosão acentuada e pites internamente aos tubos, estando em maior proporção nos tubos do 3° e do 4° passes do permutador, conforme apresentado na Figura 4.20, onde a temperatura é mais elevada por ser a região de entrada do fluido de processo, no caso nafta com temperaturas médias na faixa de 80°C. Tubos dos 4 (quatro) passes deste permutador foram retirados e abertos em meia-cana, em regiões próximas a entrada de água (carretel), nas regiões do meio do permutador (meio) e próximas ao fim (flutuante), como pode ser observado na Figura 4.28.



Figura 4.27 - Condições físicas dos tubos de permutador M-704: (a) depósitos internos, (b) camada de carbonato de cobre formada sob depósito.

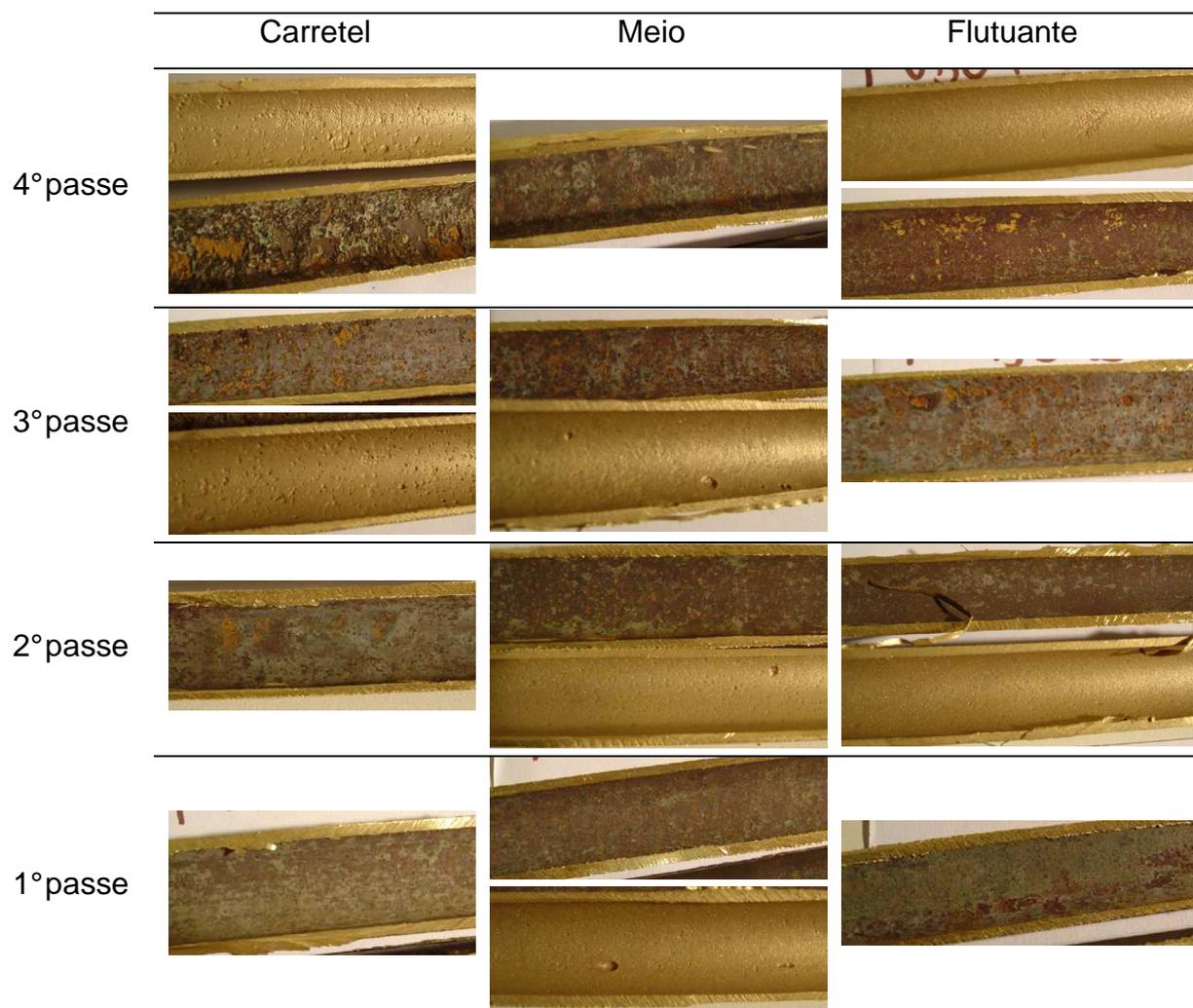


Figura 4.28 – Tubos do permutador M-704 abertos para análise em 2006.

Verificam-se, a partir da Figura 4.28, que as regiões do tubo do 4º passe possuem maior incrustação devido à temperaturas mais elevadas nesta região, e a região do flutuante (que é próximo à região de entrada de produtos), apresentam coloração mais avermelhada, típica de dezincificação. Pode-se observar pites e alvéolos de corrosão, principalmente nos tubos do 3º e do 4º passes próximo à região de saída de água (carretel), e alvéolos mais profundos e isolados nos tubos do meio do permutador de calor.

O permutador M-709, com dois anos de operação, alimentado pela torre de resfriamento K-316, apresentou em 2006 depósitos sólidos de coloração escura internamente aos tubos, conforme pode ser visto na Figura 4.29, de consistência bastante distinta dos depósitos com consistência de lama de coloração marrom apresentados em 2004. Nesta ocasião, foi realizado o ensaio IRIS, em 10% do total de tubos do permutador, verificando-se, conforme mostrado na Figura 4.20, ausência de corrosão externa e, praticamente, 100% dos tubos ensaiados com corrosão interna, sendo o 4º passe o mais crítico.



Figura 4.29 – Depósitos internos no permutador de calor M-709 em 2006.

Tomando como base as análises físico-químicas da água de resfriamento dos anos de 2005 e 2006, verifica-se que dentre os principais parâmetros físico-químicos da água de resfriamento fora da faixa especificada na Unidade eram: elevada turbidez, teores bastante elevados de amônia, cloretos e pH, em certos casos, abaixo de 7. Comparando-se estes resultados com os resultados obtidos entre 2003 e 2004, verificam-se alterações

significativas no pH da água (com medidas acima do limite superior de controle igual a 8 em 2003 e 2004, passando para valores abaixo do limite inferior de controle igual a 7 a partir de 2004), e significativa elevação do teor de amônia neste período. Fatores que levaram à formação de diferente tipo de depósito, bem como a um processo de dezincificação muito mais acentuado nos tubos do permutador M-709 em 2006.

Tubos dos 4 (quatro) passes do permutador M-709 foram retirados e abertos em meia-cana, em regiões próximas a entrada de água (carretel), nas regiões do meio do permutador (meio) e próximas ao fim (flutuante), como pode ser observado na Figura 4.30.

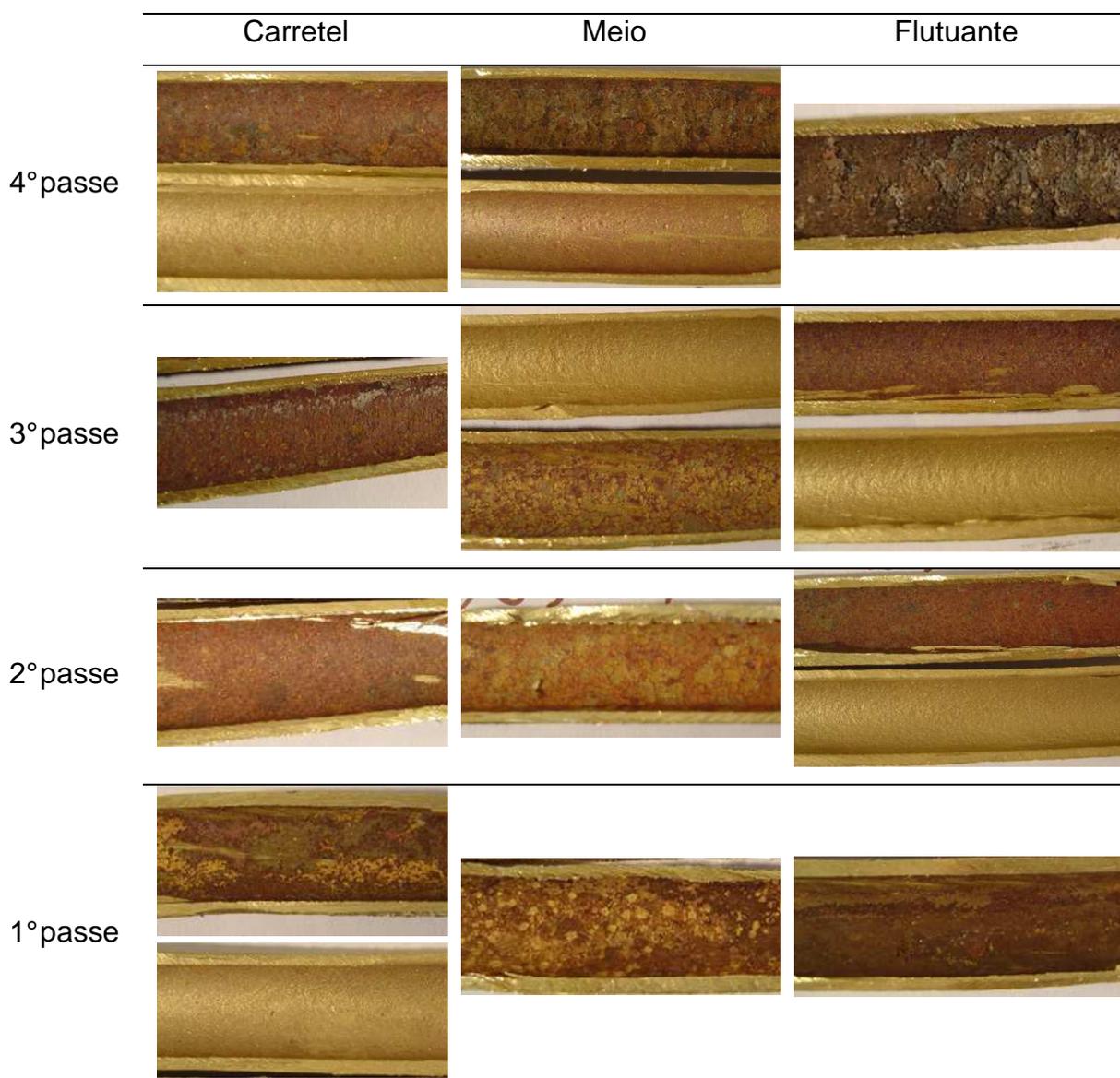


Figura 4.30 - Tubos do permutador M-709 abertos para análise em 2006.

Verificam-se, a partir da Figura 4.30, que as regiões do flutuante do tubo do 4º passe possuem mais incrustações e coloração mais avermelhada típica de dezincificação, devido às temperaturas mais elevadas nesta região por ser próxima da região de entrada de produtos. Pode-se observar pites e alvéolos de corrosão, principalmente no 3º e no 4º passes próximos à região de saída de água (carretel), e alvéolos mais profundos e isolados nos tubos do meio do permutador de calor.

Comparando-se o M-704 e o M-709, ambos alimentados pela torre K-316, mesmo material dos tubos (C44500), mesma geometria do permutador com 4 (quatro) passes e posição dos bocais de entrada e saída de fluido de serviço, pode-se verificar a influência da temperatura de entrada de fluido de serviço (que para o M-704, ocorre em temperaturas menores que 80°C e para o M-709 em torno de 120°C) nos depósitos formados, bem como no processo de deterioração interna dos tubos. O ensaio IRIS da Figura 4.20, indica uma porcentagem maior de tubos com corrosão interna para o M-709, porém mais que o dobro de tubos com pites para o M-704. Do mesmo modo, verifica-se que as superfícies internas dos tubos possuem colorações mais avermelhadas para o M-709, típicas de dezincificação, se comparado ao dos tubos do M-704, indicando o favorecimento da dezincificação com o aumento da temperatura.

O permutador de calor M-760 apresenta histórico de 2 (duas) intervenções para limpeza devido à deficiência na troca térmica, ocorridas em 2001 e 2004, ocasionada pela presença de detritos das torres de resfriamento. Em 2006 ocorreu uma intervenção para inspeção geral. O feixe com oito anos de operação apresentou uma pequena camada de lama de baixa consistência, contendo fragmentos (detritos) provenientes da grade da torre de resfriamento K-316, insuficiente para obstruir os tubos. Nesta ocasião foi realizado o ensaio IRIS em 10% do total de tubos do permutador verificando-se, conforme mostrado na Figura 4.20, que 100% dos tubos ensaiados apresentaram corrosão externa severa, devido à contaminação do fluido de processo (nafta) com petróleo e nafta de coque, motivo pelo qual o feixe de tubos deste permutador foi substituído.

O histórico de inspeção dos permutadores de calor indica a presença de limo bacteriano nos anos de 2005 e 2006 principalmente nos tubos de aço

carbono. Nos anos seguintes, não tem sido verificada a presença de bactérias no sistema³³.

Em 2007, o M-522A após dois anos de operação e o M-522B, com aproximadamente oito anos de operação, não apresentaram depósitos significativos internamente nos tubos, com tubos considerados limpos.

Em 2008, o M-703 após três anos de operação com feixe novo, apresentou formação de depósitos internamente aos tubos, conforme mostrado na Figura 4.31(a). Após a limpeza com hidrojato, observou-se a camada formada por um produto de corrosão branco-azulado característico de carbonato de cobre, como apresentado na Figura 4.31(b), semelhante ao processo corrosivo observado no permutador M-704 em 2006, mostrado na Figura 4.27.

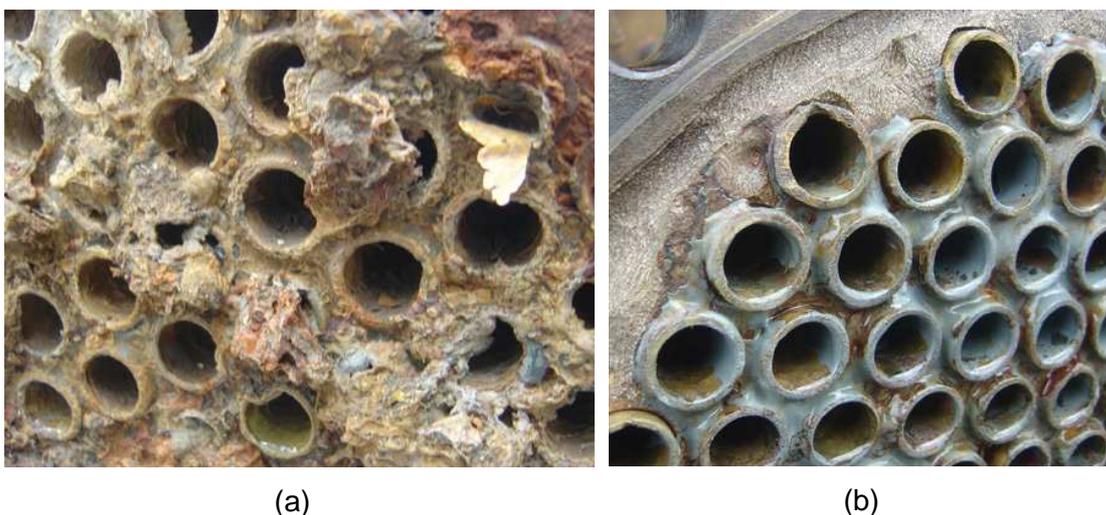


Figura 4.31 - Condições físicas dos tubos de permutador M-703 em 2008: (a) depósitos internos, (b) camada de carbonato de cobre formada sob depósito.

Verifica-se ao longo de todos estes anos que ocorreu processo de dezincificação nos tubos somente com a liga C44500 que, como já foi abordado, apresenta maior teor de zinco em sua composição e menor resistência à corrosão. Porém, este fato não pode ser tomado como isolado para favorecimento da corrosão interna dos tubos de latão e da dezincificação. As temperaturas de entrada de fluido de serviço, a composição da água de resfriamento e a configuração dos permutadores em relação ao número de

passes, são fatores da mesma ordem determinantes, pois se verifica que o permutador M-529 que possui apenas 2 passes, alimentado pela água da K-318 (que também apresentou picos acentuados de amônia e pH baixos), com temperatura de entrada de fluido de serviço na faixa de 80°C a 100°C, não possui histórico de processos significativos de corrosão interna nem, tão pouco, de dezincificação.

Deve-se ressaltar a importância da execução de análises mais detalhadas dos depósitos formados e da superfície do metal, em cada permutador para confirmar a influência dos parâmetros físico-químicos da água de resfriamento em cada modo de falha dos permutadores. Verifica-se a necessidade de acompanhamento, e maior abrangência de amostragem, dos permutadores de calor para um estudo mais aprofundado e para avaliação da repetibilidade dos eventos que causam deteriorações nestes equipamentos.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, têm-se as seguintes conclusões:

- As análises físico-químicas da água de resfriamento revelam situações propícias ao desenvolvimento de processos de deterioração dos tubos de latão dos permutadores de calor da Unidade devido principalmente aos elevados teores de amônia, pH baixos, elevados teores de íons cloreto;
- a composição química das ligas C44300, C44500, e C68700 revelaram que não estão de acordo com as especificações: o teor de cobre da liga C44300 e C44500 e o teor de estanho para C44300 e C68700;
- as curvas de polarização mostraram que, em temperatura ambiente, somente a liga com passivação prévia apresentou passivação, com baixo potencial de corrosão. Na temperatura crítica, todas as ligas, com e sem tratamento de passivação prévia, apresentaram corrosão diretamente sem que ocorresse passivação;
- em termos de resistência à corrosão, em função do potencial de corrosão de cada liga estudada, verificou-se que a liga C68700 apresentou maior resistência, seguida pela C44300 e, por último, pela C44500;
- a implementação da técnica de monitoramento da corrosão por meio do levantamento das curvas de polarização pode se mostrar eficiente em conjunto com as outras técnicas já aplicadas atualmente na Unidade;
- os ensaios IRIS dos permutadores de calor selecionados indicam maior proporção de permutadores com corrosão externa. Os permutadores com mais de 2 passes apresentaram corrosão interna, enquanto que os permutadores com 2 passes apresentaram somente corrosão externa;

- o ensaio IRIS do permutador M-709 indica que ocorre corrosão mais acentuada no 4ºpasse, devido às temperaturas mais elevadas, por ser a região de entrada de fluido de serviço;
- o histórico de falhas dos permutadores de calor indica processos de dezincificação nos anos de 2004 e 2006, nos permutadores M-704 e M-709 com tubos de C44500, ocorrendo sob depósitos com diferentes morfologias;
- há indícios de que o aumento do teor de amônia, conjuntamente com a diminuição do pH, modificam os tipos de depósitos e intensificam o processo de dezincificação;
- foram identificados depósitos de coloração branco-azulada provavelmente de carbonato de cobre sob depósitos;
- estudos mais aprofundados precisam ser realizados, para isso é importante adotar procedimentos para avaliações mais criteriosas dos depósitos e falhas dos permutadores de calor da Unidade.

6 SUGESTÕES

Para continuidade deste trabalho, dentre outras, podem ser sugeridas as seguintes pesquisas:

- Ampliar a amostragem de permutadores de calor da Unidade;
- estudar, com base em curvas de polarização, o comportamento das ligas de latão em diferentes temperaturas, para avaliação da temperatura de uso, e em diferentes meios (aos quais os tubos estão sujeitos) para verificação da influência das variáveis que afetam a qualidade da água de resfriamento nos processos de deterioração dos tubos de latão;
- estudar a influência de cada liga, sua composição química e microestrutura, nos processos de corrosão, em especial na dezincificação;
- avaliar os depósitos formados utilizando técnicas de análise química e outras complementares como, por exemplo, a difração de raios X, para identificação dos diferentes depósitos formados, com objetivo de estudar os principais mecanismos de formação destes, bem como dos processos de deterioração associados;
- estudar a influência da vazão da água de resfriamento e dos gradientes de temperatura nos diferentes passes dos permutadores;
- avaliar a eficiência dos diferentes tipos de inibidores de corrosão específicos para ligas de cobre-zinco;
- estudar a interação destes diferentes inibidores de azol com os inibidores de fosfato utilizados para as ligas de aço carbono.

7 REFERÊNCIAS

- ¹ JAMBO, H. M; FÓFANO, S. **Corrosão – Fundamentos, monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.
- ² DREW, **Princípios de Tratamentos de Águas Industriais**, Drew Produtos Químicos S.A., 1979.
- ³ GENTIL, V. **Corrosão**. 2ªed. Granabara Dois, Rio de Janeiro, RJ. 1982.
- ⁴ HERRO, H. M., The Nalco guide cooling water system failure analysis. Nalco Chemical Company, 1993.
- ⁵ DANTAS, E. **Geração de Vapor e Água de Refrigeração, falhas-tratamentos-limpeza química**. Ecolab/José Olympio. 1988 – Rio de Janeiro, RJ.
- ⁶ CLARIANT, **Treinamento – Tratamento de Águas**. PETROBRAS/UN-RECAP, 2007.
- ⁷ NETTO, A. **Tratamento de águas de abastecimento**. Editora da Universidade de São Paulo, 1966.
- ⁸ FOFANO, S.; PONTE, H. A., **Avaliação de técnicas de monitoração de corrosão em sistema de água de resfriamento contaminada com sulfetos**. Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Rio de Janeiro. Anais da Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 1999.
- ⁹ SOUZA, E.A., **Avaliação de inibidores de corrosão para sistemas de resfriamento industrial operando com ciclo elevado de concentração**. Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro para obtenção do grau de mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007.

- ¹⁰ FERNANDES, R. S., Sistema hídrico da UN-RECAP, Curso de formação de operadores. PR-UT/UN-RECAP/PETROBRAS, 2008.
- ¹¹ MARTINS, A. B., Acervo de fotos da UN-RECAP/PETROBRAS, 2009.
- ¹² SILVA, D. C.; CODEÇO, L. R.; VALLE, R. O.; BRANDÃO, P. M. C., **Curso de Tocadores de Calor**. Rio de Janeiro, 21-23 de outubro de 2008. RH/UP/PETROBRAS.
- ¹³ PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**, v.II, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.
- ¹⁴ ASM (AMERICAN SOCIETY FOR METALS), **Metals Handbook. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, v.2, ed. 10, Ohio, Metals Park, 1990.
- ¹⁵ COUTINHO, T. A., **Metalografia de não-ferrosos: análise e prática**. São Paulo: Edgard Blücher, 1980.
- ¹⁶ CALLISTER JR, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 5ª Edição. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2002.
- ¹⁷ CDA (Copper Development Association), **Microstructures of Copper Alloys**, Site: <http://www.copper.org/resources/properties/microstructure/brasses.html> (acessado em 3 de julho de 2009, às 22:42h)
- ¹⁸ ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS). **ASTM B 111/B 111M – 08a**: Standard Specification for Copper and Copper-Alloy Seamless Condenser Tubes and Ferrule Stock. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2008.
- ¹⁹ WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão**. Edusp: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- ²⁰ MORALES, J.; ESPARZA, P.; FERNANDEZ, G. T.; GONZALEZ, S.; GARCIA, J. E.; CACERES, J.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J.; A comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β , and $\alpha + \beta$

brass in borate buffer solutions containing sodium chloride - I. Electrochemical data. **Corrosion Science**, Vol. 37, No. 2, pp. 211-229, 1995.

²¹ MORALES, J.; ESPARZA, P.; FERNANDEZ, G. T.; GONZALEZ, S.; GARCIA, J. E.; CACERES, J.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J.; A comparative study on the passivation and localized corrosion of α , β , and $\alpha + \beta$ brass in borate buffer solutions containing sodium chloride - II. X-ray photoelectron and auger electron spectroscopy data. **Corrosion Science**, Vol. 37, No. 2, pp. 231-239, 1995a.

²² MORALES, J.; ESPARZA, P.; FERNANDEZ, G. T.; GONZALEZ, S.; GARCIA, J. E.; CACERES, J.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J.; A comparative study of the passivation and localized corrosion of α -brass and β -brass in borate buffer solutions containing sodium chloride - III. The effect of temperature. **Corrosion Science**, Vol. 40, No. 2/3, pp. 177-190, 1998.

²³ JOSEPH, G.; ARCE, M. T., Contribution to the study of brass dezincification. **Corrosion Science**, 1967, Vol. 7, pp. 597 to 605.

²⁴ SUGAWARA, H.; EBIKO, H., Dezincification of brass. **Corrosion Science**, 1967. Vol. 7. pp. 513 to 523.

²⁵ KARPAGAVALLI, R.; BALASUBRAMANIAM, R., Development of novel brasses to resist dezincification. **Corrosion Science** 49 (2007) 963–979

²⁶ NATHAN, C.C., **Corrosion Inhibitors**. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas. Curso de Inibidores de Corrosão, PETROBRAS, 1975.

²⁷ RICHETTI, D.; PAULA, W.; SANTOS, A., Proposta de fornecimentos de produtos e serviços para torres de resfriamento e ETAs. Clariant, UN-RECAP/PETROBRAS, Mauá, SP, 2007.

²⁸ KILINÇÇEKER, G., The effects of acetate ions on electrochemical behaviour of brass in chloride solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 329 (2008) 112–118

²⁹ International Center for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffraction File 02 (PDF-02), Release 2003.

³⁰ ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS). **ASTM E3-07:** Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, 2007.

³¹ASM (AMERICAN SOCIETY FOR METALS), **Metals Handbook. Metallography and Microstructures**, v.9, ed. 10, Ohio, Metals Park, 1990.

³² MOREIRA, A. B., **IRIS - Internal Rotating Inspection System**. Apostila do Curso de Ensaaios Não-Destrutivos. CENPES/PETROBRAS, 2008.

³³ LOBATO, L.; C.; ROS, A. D.; SOUZA, E. A., **Monitoração da corrosão do sistema de água de resfriamento**. Relatórios Técnicos, Gerência de Inspeção de Equipamentos, UN-RECAP/PETROBRAS, 2006 a 2008.