

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M

JÉSSICA BALBINOT ZORTÉA

ESTUDO DO MEIO CORROSIVO E DA CORROSÃO DE DIFERENTES AÇOS
CARBONO EM ÁGUA CLARIFICADA DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO DE
ÁGUA INDUSTRIAL

Porto Alegre

2020

JÉSSICA BALBINOT ZORTÉA

ESTUDO DO MEIO CORROSIVO E DA CORROSÃO DE DIFERENTES AÇOS
CARBONO EM ÁGUA CLARIFICADA DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO
DE ÁGUA INDUSTRIAL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Lisete Cristine Scienza

Coorientador: Prof. Dr. Vinicius Martins

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitor: Patrícia Helena Lucas Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Luiz Carlos Pinto Silva Filho

Vice-Diretor: Carla Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Vice-Coordenador: Andréa Moura Bernardes

Balbinot Zortéa, Jéssica

ESTUDO DO MEIO CORROSIVO E DA CORROSÃO DE DIFERENTES AÇOS
CARBONO EM ÁGUA CLARIFICADA DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO DE ÁGUA
INDUSTRIAL / Jéssica Balbinot Zortéa. -- 2020.

149 f.

Orientadora: Lisete Cristine Scienza.

Coorientador: Vinicius Martins.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2020.

1. Corrosão em meio aquoso. 2. Aço carbono. 3. Água
industrial. 4. Tubulação. I. Cristine Scienza, Lisete, orient.
II. Martins, Vinicius, coorient. III. Título.

JÉSSICA BALBINOT ZORTÉA

ESTUDO DO MEIO CORROSIVO E DA CORROSÃO DE DIFERENTES AÇOS
CARBONO EM ÁGUA CLARIFICADA DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO DE
ÁGUA INDUSTRIAL

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof^a. Dra. Lisete Cristine Scienza - PPGE3M/ UFRGS

Coorientador: Prof. Dr. Vinicius Martins - IFSul

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dra. Jane Zoppas Ferreira - PPGE3M/ UFRGS

Prof. Dr. Pedro Carlos Hernandez Junior - IFSul

Prof^a. Dra. Claudia Trindade Oliveira - FEEVALE

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi realizada com o auxílio de várias pessoas que atuaram direta ou indiretamente na consolidação de um sonho de evolução pessoal e profissional.

Agradeço a Deus que está sempre comigo, me garantindo saúde e força.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Minas e Metalúrgica – PPGE3M, pela oportunidade de realização do trabalho em minha área de pesquisa.

A minha orientadora professora Dra. Lisete Cristine Scienza pela oportunidade, orientação, amizade e conhecimento ao trabalho realizado. Ao meu coorientador professor Dr. Vinicius Martins pelo apoio e sugestões auxiliando no direcionamento deste projeto. Agradeço a ambos pelas inúmeras reuniões e conselhos.

Aos membros da banca Prof^a Dra. Jane Zoppas Ferreira, Prof. Dr. Pedro Carlos Hernandez Junior e Prof^a. Dra. Claudia Trindade Oliveira pela disponibilidade em contribuir com a avaliação deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório LACOR pelas contribuições e disposição dos equipamentos para realização de inúmeros ensaios.

Aos meus pais Getulio Zortéa e Liane Maria Balbinot Zortéa pelos valores ensinados e amor incondicional durante esta trajetória.

A minha irmã Gisele Balbinot Zortéa pelo apoio, preocupação e incentivo para eu não desistir.

Ao meu marido Vinícius Macedo Galante que com muita compreensão sempre caminhou ao meu lado me ajudando em todos os desafios que me foram propostos.

A empresa na qual realizei minha pesquisa, aos meus líderes Cleiton Scholl e Jadison Jafé e aos meus colegas de trabalho pelo apoio, fornecimento de materiais e dados.

E aos meus amigos pela amizade e risadas em momentos difíceis.

A todos muito obrigada!

“O rio atinge seus objetivos porque aprendeu a contornar obstáculos.”

(Lao-Tsé)

"Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende."

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

As estações de tratamento de água (ETA) apresentam um sistema complexo cuja confiabilidade é afetada por diversos fatores, incluindo a durabilidade dos materiais empregados. Grande parte das tubulações das ETA é fabricada em aço carbono e com o tempo ocorrem processos corrosivos, induzindo à perda de massa e geração de produtos de oxidação os quais, além de comprometer a integridade dos componentes, podem ocasionar problemas de contaminação da água. Dessa forma, as tubulações industriais precisam ser continuamente monitoradas a fim de garantir a qualidade da água de processo. O propósito deste trabalho constituiu em caracterizar e avaliar o potencial de corrosão do sistema de distribuição de água clarificada proveniente de uma etapa de tratamento de água para indústrias petroquímicas. O presente trabalho foi dividido em três etapas. A primeira etapa corresponde à caracterização da água através de análises físico-químicas e da determinação dos índices de corrosividade (Langelier (LSI), Ryznar (RSI), Puckorius (PSI) e Larson-Skold (ILS)). A composição da água, presença de substâncias dissolvidas, alcalinidade, pH, temperatura, velocidade de fluxo, entre outros, foram fatores considerados no estudo da corrosividade do meio. Na segunda etapa foram realizados ensaios de corrosão nas ligas de aço carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36 em água clarificada. Os ensaios de corrosão incluíram monitoramento da taxa de corrosão por perda de massa, potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo na presença e ausência de inibidores de corrosão e curvas de polarização potenciodinâmicas (PDP). E por fim, foram realizados estudos específicos da tubulação atual de aço ASTM A36, incluindo a análise da vida útil da tubulação e seu comportamento em presença de inibidores comerciais. Os resultados obtidos mostraram que a água clarificada apresenta tendência forte de corrosão. Conclui-se que as opções para prolongar a vida útil da tubulação de água clarificada são: aumento da alcalinidade do meio, uso de substâncias inibidoras de corrosão e/ou redução da pressão de trabalho, sendo a substituição da tubulação em questão inquestionável. Os inibidores testados não demonstraram eficácia relevante na proteção do substrato. Em relação à resistência à corrosão, não foram constatadas vantagens em substituir a liga de aço carbono da tubulação de água clarificada (ASTM A36) pelos aços AISI 1008 ou AISI 1045.

Palavras-chave: Corrosão em meio aquoso. Aço carbono. Água industrial. Tubulação.

ABSTRACT

Water treatment plants have a complex system where reliability is affected by several factors, including the durability of used materials. Most of the pipes are made of carbon steel and, over time, corrosive processes occur, leading to loss of mass and generation of oxidation products which, in addition to compromising the integrity of the components, can cause water contamination problems. Thus, industrial pipelines need to be continuously monitored in order to guarantee the quality of the process water. The purpose of this work is to characterize and evaluate the corrosion potential of the clarified water distribution system from a petrochemical industry. The present work was divided into three stages. The first stage corresponds to the characterization of water through physical-chemical analysis and the determination of corrosion index (Langelier (LSI), Ryznar (RSI), Puckorius (PSI) and Larson-Skold (ILS)). The composition of water, presence of dissolved substances, alkalinity, pH, temperature, flow rate, among others, were factors considered in this study of the fluid's corrosivity. In the second stage, corrosion tests were carried out on carbon steel AISI 1008, AISI 1045 and ASTM A36 in clarified water. The corrosion tests included monitoring the corrosion rate due to mass loss, open circuit potential (OCP) in the presence and absence of corrosion inhibitors and potentiodynamic polarization curves (PDP). Finally, specific studies were carried out on the current steel pipe ASTM A36, including analysis of the life expectancy of the pipe and its behavior in the presence of commercial inhibitors. The results obtained showed that the clarified water has a strong tendency to corrosion. It is concluded that the options for extending the useful life of the water pipe are increasing the alkalinity of the fluid, using corrosion inhibiting and / or reducing the working pressure. The replacement of the pipe in question is unquestionable. The tested inhibitors did not demonstrate relevant efficacy in protecting the substrate. Regarding corrosion resistance, there were no advantages in replacing the carbon steel of the clarified water pipe (ASTM A36) with AISI 1008 or AISI 1045 steels.

Keywords: Aqueous corrosion. Carbon steel. Industrial water. Pipe

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de corrosão do ferro.	26
Figura 2 – Aumento do volume dos produtos de corrosão.....	29
Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o Fe a 25°C e 1 atm.	30
Figura 4 – Diversos comportamentos das curvas de corrosão.	32
Figura 5 – Representação esquemática dos efeitos de uma colônia microbiana.	35
Figura 6 – Interligação corrosão, incrustação e microbiologia.	36
Figura 7 – Acidez e vários tipos de alcalinidade, com suas faixas de pH.	37
Figura 8 – Efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na taxa de corrosão.....	47
Figura 9 – Curva de Baylis	52
Figura 10 – Diversas geometrias dos cupons de corrosão.....	61
Figura 11 – Diagrama de Tafel.....	66
Figura 12 – Fluxograma do sistema de clarificação.	69
Figura 13 – Cupons de corrosão.	75
Figura 14 – Detalhes do projeto da coluna de corrosão com indicação dos pontos de colocação dos corpos de prova.	77
Figura 15 – Coluna de corrosão instalada e detalhe do rotâmetro.	77
Figura 16 – Medidas de potencial pelo tempo em meio estagnado.....	82
Figura 17 – (a) Potenciostato AutoLab PGSTAT 302 e (b) célula eletroquímica utilizada.....	84
Figura 18 – pH da água clarificada (ano 2019/2020).	88
Figura 19 – Alcalinidade total da água clarificada (ano 2019/2020).	89
Figura 20 – Turbidez da água clarificada (ano 2019/2020).....	91
Figura 21 – Sólidos suspensos da água clarificada (ano 2019/2020).....	92
Figura 22 – Cor aparente da água clarificada (ano 2019/2020).	94
Figura 23 – Condutividade da água clarificada (ano 2019).....	95
Figura 24 – Dureza total da água clarificada (ano 2019).	96
Figura 25 – Dureza cálcica da água clarificada (ano 2019/2020).	97
Figura 26 – Cloro residual da água clarificada (ano 2019).	98
Figura 27 – Íons cloreto presentes na água clarificada (ano 2019).	99
Figura 28 – Íons sulfato presentes na água clarificada (ano 2019).	99
Figura 29 – Ferro presente na água clarificada (ano 2019).	101
Figura 30 – Manganês presente na água clarificada (ano 2019).	101
Figura 31 – Sílica presente na água clarificada (ano 2019/2020).....	102
Figura 32 – DQO da água clarificada (2019).	103

Figura 33 – TOC da água clarificada (ano 2019).	104
Figura 34 – Índice de Saturação de Langelier (LSI).	106
Figura 35 – Índice de Estabilidade de Ryznar (RSI).	106
Figura 36 – Índice de Incrustação Puckorius (PSI).	107
Figura 37 – Índice de Larson Skold (ILS).	108
Figura 38 – Taxas de corrosão da água clarificada em mm/ano x Índices de Langelier (LSI).	110
Figura 39 – Evolução da corrosão dos cupons de aços carbono com diferentes tempos de exposição.	112
Figura 40 – Cupons de perda de massa após 27 dias de exposição.	112
Figura 41 – Cupons de perda de massa após 180 dias de exposição.	113
Figura 42 – Difratomogramas dos produtos de corrosão dos aços carbono AISI 1045.	114
Figura 43 – Difratomogramas dos produtos de corrosão do aço carbono AISI 1008.	114
Figura 44 – Difratomogramas dos produtos de corrosão do aço carbono ASTM A36.	115
Figura 45 – Micrografia do aço AISI 1008 após polimento sem ataque.	116
Figura 46 – Micrografia do aço AISI 1008 após ataque químico em magnitude de 100x.	116
Figura 47 – Micrografia do aço AISI 1008 após ataque químico em magnitude de 200x.	117
Figura 48 – Micrografia do aço AISI 1045 após polimento sem ataque.	118
Figura 49 – Micrografia do aço AISI 1045 após ataque químico em magnitude de 100x. ...	118
Figura 50 – Micrografia do aço AISI 1045 após ataque químico em magnitude de 200x.	119
Figura 51 – Micrografia do aço ASTM A36 após polimento sem ataque.	119
Figura 52 – Micrografia do aço ASTM A36 após ataque químico em magnitude de 100x. ...	120
Figura 53 – Micrografia do aço ASTM A36 após ataque químico em magnitude de 200x. ...	120
Figura 54 – Resumo das micrografias dos aços AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36.	121
Figura 55 – Curva de Baylis da água clarificada durante os ensaios de taxa de corrosão.	123
Figura 56 – Corpos de prova dos aços ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045, antes a após 24 h de exposição em câmara úmida.	124
Figura 57 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para aços carbono ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045 em água clarificada.	125
Figura 58 – Gráfico E x t da água clarificada isenta de inibidor.	127
Figura 59 – Medida potencial x tempo.	127
Figura 60 – Gráfico E x t da água clarificada com molibdato de sódio.	128
Figura 61 – Gráfico E x t da água clarificada com fosfato de sódio.	129
Figura 62 – Gráfico E x t da água clarificada com tanino.	130
Figura 63 – Detalhe da camada preto azulado formada no ensaio com Tanino.	131
Figura 64 – Valores medidos da espessura da tubulação de 30” de aço carbono ASTM A36 de água clarificada.	131

Figura 65 – Gráfico E x t da água clarificada com os inibidores comerciais com concentração de 25 ppm.	133
Figura 66 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono ASTM A36 em meio de água clarificada na ausência e presença de 25 ppm de inibidores com pH corrigido.....	134
Figura 67 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono ASTM A36 em meio de água clarificada na ausência e presença de 500 ppm de inibidores com pH corrigido.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Influência de cada elemento na liga de aço carbono.	23
Tabela 2 – Formas de corrosão em tubulações.....	33
Tabela 3 – Classificação da água quanto à dureza total segundo a concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+}	39
Tabela 4 – Velocidades recomendadas para água circulando em tubulações.	48
Tabela 5 – Tendência de corrosão e incrustação em função do LSI.	50
Tabela 6 – Tendência de corrosão e incrustação em função do RSI.	51
Tabela 7 – Tendência de corrosão e incrustação em função do PSI.....	51
Tabela 8 – Tendência à corrosão em função do ILS.	51
Tabela 9 – Potencial de corrosividade em função do histórico de falha por corrosão interna.	59
Tabela 10 – Relação da extensão da linha de água clarificada e os respectivos diâmetros.....	70
Tabela 11 – Parâmetros da água clarificada.	70
Tabela 12 – Composição química do aço-carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36.	76
Tabela 13 – Classificação qualitativa da taxa de corrosão uniforme.	79
Tabela 14 – Relação entre taxa de corrosão e resistência à corrosão.	80
Tabela 15 – Relação das soluções e materiais testados no ensaio de potencial de circuito aberto vs tempo.....	83
Tabela 16 – Valores dos índices LSI, RSI, PSI e ILS da água clarificada.	105
Tabela 17 – Resultados do ensaio de demanda de alcalinidade.	109
Tabela 18 – Taxas de corrosão uniforme x LSI.....	110
Tabela 19 – Relação entre pH e alcalinidade total média da água clarificada.	123
Tabela 20 – Valores de E_{corr} , i_{corr} e TC obtidos a partir das curvas de polarização para os aços carbono ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045 em água clarificada.....	125
Tabela 21 – Valores de E_{corr} , i_{corr} e TC obtidos a partir das curvas de polarização para o aço carbono ASTM A36 em meio de AC na ausência e presença de inibidores comerciais.....	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Água Bruta
AC	Água Clarificada
AISI	American Iron and Steel Institute
API	American Petroleum Institute
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	Society for Testing and Materials
ba	Parâmetro de inclinação da reta anódica de Tafel
bc	Parâmetro de inclinação da reta catódica de Tafel
BRS	Bactérias redutoras de sulfatos
CE	Contra eletrodo
CP	Curvas de polarização potenciodinâmicas
DQO	Demanda química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
Ecorr	Potencial de corrosão
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de Trabalho
ETA	Estação de Tratamento de Água
FRX	Fluorescência de raios x
i	Densidade de corrente
icorr	Corrente de corrosão
ILS	Índice de Larson-Skold
ISO	International Standardization Organization
LPR	Resistência de Polarização Linear
LSI	Índices de Saturação de Langelier
mA	Miliampere
mEq/L	Miliequivalentes por litro
MIC	Microbiologically influenced corrosion
mol/L	Mol por litro
mpy	Milésimo de polegada de penetração por ano
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
OCP	Potencial de Circuito Aberto

PDP	Curvas de polarização potenciodinâmicas
ppm	Partes por milhão
PSI	Índice de Puckorius
Q1	Primeiro quartil
Q3	Terceiro quartil
RSI	Índice de Estabilidade Ryznar
Rvida	Vida remanescente
Ss	Sólidos suspensos totais
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
T	Temperatura
TC	Taxa de corrosão
Tmin	Espessura mínima exigida
TOC	Carbono orgânico total
uH	Unidade Hazen
V _{máx}	Valor máximo
V _{médio}	Valor médio
V _{mín}	Valor mínimo
V	Volt
ZTA	Zona termicamente afetada
ρ	Densidade do material

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVOS.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 AÇO CARBONO.....	21
2.1.1 Composição química do aço carbono	22
2.2 CORROSÃO.....	24
2.2.1 Corrosão em meio aquoso	24
2.2.2 Corrosão no aço carbono	25
2.2.3 Diagrama de Pourbaix	30
2.2.4 Velocidade de corrosão	31
2.2.5 Formas de corrosão	32
2.3 INCRUSTAÇÕES E DEPÓSITOS.....	34
2.4 CORROSÃO MICROBIOLÓGICA E BIOFOULING.....	35
2.5 RELAÇÃO ENTRE CORROSÃO, INCRUSTAÇÃO E MICROBIOLOGIA.....	36
2.6 CARACTERÍSTICA DA ÁGUA.....	36
2.6.1 Alcalinidade da água	36
2.6.2 Dureza da água	38
2.7 CORROSIVIDADE DA ÁGUA.....	39
2.7.1 Gases dissolvidos	40
2.7.2 Sais dissolvidos	43
2.7.3 Sólidos suspensos	45
2.7.4 Efeito do pH	45
2.7.5 Temperatura	46
2.7.6 Velocidade de circulação	47
2.8 ÍNDICES DE TENDÊNCIA À CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO.....	48
2.8.1 Curva de baylis	52
2.9 INIBIDORES DE CORROSÃO.....	53
2.9.1 Características gerais dos inibidores	55
2.10 COMBATE E MONITORAMENTO DA CORROSÃO.....	58
2.10.1 Cupons de corrosão	60
2.10.2 Vida útil ou tempo remanescente da tubulação	62
2.10.3 Análises físico-químicas	63

2.11 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	63
2.11.1 Medidas de potencial em circuito aberto.....	64
2.11.2 Curvas de polarização anódica e catódica.....	65
2.12 DESCRIÇÃO DO SISTEMA INVESTIGADO	68
3 MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO MEIO	72
3.1.1 Análises físico-químicas	72
3.1.2 Índices de Tendência à Corrosão e Incrustação	73
3.1.3 Ensaio de demanda de alcalinidade	74
3.2 ENSAIOS DE CORROSÃO NAS LIGAS DE AÇO CARBONO AISI 1008, AISI 1045 E ASTM A36	75
3.2.1 Corpos de prova.....	75
3.2.2 Determinação da taxa de corrosão com fluido em movimento	76
3.2.3 Análise de difração de raios-x (DRX) dos produtos de corrosão dos corpos de prova	80
3.2.4 Análise metalográfica	80
3.2.5 Ensaio de câmara úmida.....	81
3.2.6 Ensaio eletroquímicos em meio estagnado	81
3.3 ESTUDOS ESPECÍFICOS DA TUBULAÇÃO ATUAL DE AÇO CARBONO ASTM A36	84
3.3.1 Vida útil ou tempo remanescente da tubulação.....	84
3.3.2 Avaliação de inibidores comerciais	85
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO MEIO	86
4.1.1 Análises físico-químicas da água clarificada.....	86
4.1.1.1 Velocidade de fluxo.....	86
4.1.1.2 pH	87
4.1.1.3 Alcalinidade total.....	88
4.1.1.4 Turbidez.....	90
4.1.1.5 Sólidos suspensos totais	91
4.1.1.6 Cor aparente.....	93
4.1.1.7 Condutividade elétrica.....	94
4.1.1.8 Dureza total.....	95
4.1.1.9 Dureza cálcica.....	96

4.1.1.10 Cloro residual	97
4.1.1.11 Cloretos e sulfatos	98
4.1.1.12 Ferro e manganês.....	100
4.1.1.13 Sílica solúvel	102
4.1.1.14 Demanda química de oxigênio (DQO).....	103
4.1.1.15 Carbono orgânico total (TOC).....	103
4.1.2 Índices de tendência à corrosão e incrustação	104
4.1.3 Ensaio de demanda de alcalinidade	108
4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO NAS LIGAS DE AÇO CARBONO AISI 1008, AISI 1045 E ASTM A36	109
4.2.1 Taxas de corrosão com fluido em movimento.....	109
4.2.2 Curva de baylis	122
4.2.3 Ensaio em câmara úmida.....	124
4.2.4 Curvas de polarização potenciodinâmicas	125
4.2.5 Medidas de potencial em função do tempo em meio estagnado.....	126
4.3 ESTUDOS ESPECÍFICOS DA TUBULAÇÃO ATUAL DE AÇO CARBONO ASTM A36	131
4.3.1 Vida útil ou tempo remanescente da tubulação.....	131
4.3.2 Avaliação de inibidores comerciais.....	133
5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	139
REFERÊNCIAS.....	140
APÊNDICE A – ÍNDICES LSI, RSI, PSI E ILS NA ÁGUA CLARIFICADA	148
APÊNDICE B – ÍNDICES LSI, RSI E PSI NA ÁGUA BRUTA.....	149
APÊNDICE C – CÁLCULOS DAS TAXAS DE CORROSÃO POR PERDA DE MASSA	150

1 INTRODUÇÃO

O aço carbono é a liga ferro carbono contendo geralmente de 0,008% a 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais resultantes do processo de fabricação. Esses aços constituem o mais importante grupo de materiais utilizados na engenharia e indústria já que, geralmente, suas propriedades mecânicas são suficientes para várias demandas e ainda possuem características elétricas ou magnéticas. Entretanto, os aços carbono apresentam certas limitações, sobretudo em propriedades de resistência à corrosão, resistência ao calor e resistência ao desgaste (NOGUEIRA, 2002).

Ainda assim, esse material é comumente utilizado na construção de adutoras, oleodutos, gasodutos e minerodutos, em virtude do seu baixo custo, alta resistência a impactos, ductibilidade, tenacidade e facilidade de soldagem. São por essas razões que os tubos de aço carbono correspondem a cerca de 90% das tubulações industriais, sendo na maioria feita a aplicação de revestimentos metálico, como zincagem, ou não metálico inorgânicos ou orgânicos, a fim de minimizar o ataque por processos corrosivos (PONTE, 2003).

Os processos corrosivos atingem uma ampla quantidade de materiais de forma progressiva resultando em inúmeros prejuízos a longo prazo. Esses danos podem atingir custos elevados, tanto diretos, quanto indiretos, acarretando desperdícios de investimento e falhas na segurança de processo com risco de acidentes ambientais e perdas de vidas humanas provocadas por poluição e contaminações. Em virtude disso, o setor industrial passou a investir em pesquisas e desenvolvimento para buscar soluções agregando eficiência e redução de custos nos seus projetos e processos. Apesar dos progressos tecnológicos no desenvolvimento de novos produtos, materiais e processos, os métodos tradicionais ainda persistem, desencadeando problemas ligados a corrosão, exigindo novos estudos (TERZI & MAINIER, 2008).

A corrosão pode ser definida, em resumo, como um processo espontâneo de deterioração do metal originado por reações com o meio circundante. Sendo a água um dos fluidos mais comuns de transferência térmica, é de se esperar que muitos dos problemas associados com a corrosão e depósitos estejam relacionados à água. Além disso, gases dissolvidos (tais como oxigênio, dióxido de carbono, amônia, cloro), íons dissolvidos (tais como cálcio, magnésio, cloretos, sulfatos, bicarbonatos) e sólidos suspensos tornam a água industrial ainda mais agressiva do que a água pura (NALCO, 1979).

As estações de tratamento de água (ETA) apresentam um sistema complexo cujo a confiabilidade é afetada por diversos fatores, incluindo a durabilidade dos materiais

empregados. Grande parte das tubulações das ETA é fabricada de aço carbono e com o tempo é possível encontrar corrosão externa e interna. A corrosão externa causa deterioração estrutural da rede e aumento da taxa de falhas do sistema, enquanto a corrosão interna causa deterioração funcional, alterando também a qualidade da água em função dos subprodutos produzidos (NUNES, 2007). A descamação da parede interna de tubulação origina pontos de depósito ao longo das linhas, impactando na eficiência de caldeiras e trocadores de calor, por exemplo.

A capacidade da água de corroer materiais é conhecida como corrosividade e é significativamente afetado pelas concentrações de espécies dissolvidas, assim como pelas variáveis do processo (PRINCE, 1994). Dessa forma, pode-se dizer que a corrosão nas tubulações das ETAs ocorre por fatores eletroquímicos, físicos, químicos, biológicos, metalúrgicos, além de outros como pH, dureza, gases dissolvidos e temperatura da água. Além disso, existem muitas variáveis que afetam o sistema de tratamento de água, como características e o tipo de metal utilizado na construção de dutos, velocidade de fluxo, dosagem de produtos químicos, concentração de oxigênio na água, aumento de dióxido de carbono livre e micro-organismos presentes (FERRAZ, 2007).

Existem poucas publicações e pesquisas científicas que abordam a corrosão em tubulações de estações de tratamento de água, apesar de ser um problema muito comum, se restringindo normalmente em casos da indústria de petróleo e gás. Dessa forma, o presente trabalho será de grande valor, dado que irá avaliar o potencial de corrosão de uma planta de tratamento de água industrial. O processo corrosivo faz parte, direta ou indireta, do cotidiano profissional de vários setores, começando com o projeto, a montagem, a operação e inspeção dos processos. Evitar a deterioração dos equipamentos até a falha economiza dinheiro e preserva a segurança das pessoas e meio ambiente.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal caracterizar e avaliar o potencial de corrosão do sistema de água clarificada de uma estação de tratamento de água industrial localizada no complexo do Polo Petroquímico de Triunfo-RS.

Como objetivos específicos, estão:

- Caracterizar o sistema de água clarificada através da determinação de parâmetros físico-químicos;

- Determinar a corrosividade do meio em estudo através dos índices de Saturação de Langelier (LSI), índice de estabilidade Ryznar (RSI), índice de Puckorius (PSI) e índice de Larson (ILS) na água clarificada;

- Determinar a taxa de corrosão dos aços ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045 através do ensaio de perda de massa/cupons de corrosão na linha de água clarificada (sob fluxo);

- Avaliar o comportamento à corrosão de aços carbono através de ensaios eletroquímicos em meio estagnado (na presença e ausência de inibidores de corrosão) e em câmara de umidade.

- Analisar a vida útil da atual tubulação de água clarificada (aço carbono ASTM A36) e avaliar seu comportamento em relação a inibidores de corrosão comerciais pré-selecionados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 AÇO CARBONO

O aço carbono tornou-se o metal mais utilizado na maioria dos campos de produção devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Nas últimas décadas, um grande progresso foi feito na fabricação de novas ligas ferrosas e não ferrosas e no desenvolvimento de novos materiais compostos. Por outro lado, considerando o uso generalizado de aço carbono comum, não é surpreendente que as áreas expostas à sua deterioração também apareçam amplamente (TERZI & MAINIER, 2008).

Além de ferro e carbono, esses aços sempre contêm uma certa quantidade de manganês, enxofre e fósforo, e podem conter pequenas quantidades de silício, alumínio e cobre (NOGUEIRA, 2002).

Geralmente, em metalurgia, o aço carbono é determinado como uma liga de ferro contendo 0,008 a 2,11% em peso de carbono sem adição de outros elementos. Porém, ao avaliar a composição do aço carbono comercialmente conhecido, ele pode apresentar outros elementos químicos na forma de impurezas, como cromo, enxofre, fósforo, manganês, molibdênio, níquel, nióbio silício e vanádio. A presença desses elementos dentro de uma determinada faixa tem pouco efeito nas propriedades do material (DAVIS, 1994). De acordo com o *American Iron and Steel Institute* (AISI), o aço é considerado carbono nas seguintes circunstâncias:

- Não for especificado ou requerido acréscimo de qualquer material com a finalidade de obter o efeito de liga;
- Nenhum teor mínimo de cromo, cobalto, nióbio, molibdênio, níquel, titânio, tungstênio, vanádio ou zircônio é especificado;
- Quando o conteúdo mínimo de cobre especificado não excede 0,4%;
- Quando o teor máximo de algum dos seguintes elementos não ultrapassar o valor correspondente: 1,65% para o manganês, 0,60% para o silício e 0,60% para o cobre (DAVIS, 1994).

O potencial de equilíbrio padrão da reação do ferro com $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$ é -0,44V, portanto o ferro é um metal muito ativo e métodos anticorrosão geralmente devem ser usados. Devido à natureza não protetora dos produtos de corrosão, o ferro tem um efeito de passivação pobre em ambientes naturais (como água natural, ar e solo). A exposição direta à atmosfera ou a qualquer outro ambiente contendo oxigênio, água ou umidade causará uma forma de corrosão

generalizada no aço carbono, comumente chamada de ferrugem, e a formação de uma camada de óxido. Esse efeito corrosivo depende da concentração de umidade e temperatura, podendo ser exacerbado pela presença de poluentes (principalmente cloretos, SO_2 e SO_3) (TELLES, 2003).

Em certos meios, o aço carbono pode passivar e ter um bom desempenho, como ácido sulfúrico concentrado, solução de hidróxido de amônio e solução de hidróxido de sódio, por exemplo (PANOSSIAN, 1993).

2.1.1 Composição química do aço carbono

O aço carbono geralmente contém até 2,11% de carbono em sua composição química e as alterações na concentração podem ter um impacto significativo nas propriedades mecânicas da liga. Por exemplo, um aumento na concentração de carbono pode levar a uma elevação na dureza e na resistência elétrica da liga, mas a torna mais frágil e reduz sua soldabilidade. De acordo com a concentração de carbono, é possível dividir as ligas em três categorias: aço baixo carbono, que tem um teor de carbono de até 0,30% e apresentam boa ductilidade; aço médio carbono, que tem um teor de carbono de 0,30% a 0,60%; e aço alto carbono com o teor de carbono que ultrapassa 0,6% e apresenta maior dureza e resistência mecânica após têmpera (PANNONI, 2005).

O conteúdo de silício é geralmente tão alto quanto 0,60%, dependendo do processo de desoxidação usado na produção de aço. O manganês e o cobre são inferiores a 1,65% e 0,60%, respectivamente. Para o enxofre, o teor máximo é de 0,050% e o fósforo é de 0,040%, exceto quando o teor desses elementos no aço de fácil processamento é alto. Outros elementos como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio são introduzidos no processo de produção do aço, e metais na sucata de aço como níquel, cobre, molibdênio, cromo e estanho, bem como metais usados no processo de desoxidação, como alumínio, titânio, vanádio e zircônio (PANNONI, 2005).

A influência de cada elemento acrescentado a liga de aço carbono é descrita na Tabela 1 na sequência (NOGUEIRA, 2002):

Tabela 1 – Influência de cada elemento na liga de aço carbono.

Elemento	Efeito
Manganês (Mn)	Aumenta a dureza do material e aumenta a resistência mecânica do aço, ao mesmo tempo que causa menos danos à soldabilidade e à ductilidade do aço. Além disso, combate os efeitos nocivos do enxofre e aumenta a tenacidade do aço, favorecendo a redução da transição dúctil frágil.
Alumínio (Al)	Não está presente em todos os aços. Pode ser usado como desoxidante, combinando com o oxigênio para remover as bolhas formadas durante a solidificação do metal fundido. O aço completamente desoxidado é denominado aço acalmado.
Silício (Si)	Não está presente em todos os aços. Usado como desoxidante. É significativamente benéfico, melhora a resistência mecânica (limite de escoamento e de resistência) e a resistência à corrosão, enquanto, entretanto reduz a soldabilidade.
Fósforo (P)	Aumenta o limite de resistência, é propício para melhorar a resistência à corrosão e a dureza, mas reduz a ductilidade e a soldabilidade. Quando em excesso, o fósforo torna o aço quebradiço.
Enxofre (S)	Extremamente prejudicial ao aço, afeta a ductilidade e diminui a solvabilidade. Semelhante ao fósforo, torna o aço quebradiço. No aço comum, o teor de enxofre é limitado a um valor abaixo de 0,05% p / p.
Cobre (Cu)	Até 0,35% p/p nos aços, geralmente melhorando significativamente a resistência à corrosão atmosférica . Também melhora a resistência à fadiga, mas reduz ligeiramente a tenacidade, ductilidade e soldabilidade do material.
Níquel (Ni)	Melhora a resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Reduz a soldabilidade.
Cromo (Cr)	Melhora as propriedades mecânicas de antidesgaste e a resistência à corrosão atmosférica. No entanto, reduz a soldabilidade. O cromo melhora o desempenho do aço em altas temperaturas.
Nióbio (Nb)	Quando se requer alta resistência mecânica e boa soldabilidade, é um elemento muito interessante. O conteúdo extremamente baixo deste elemento tende a aumentar o limite de resistência, especialmente o limite de escoamento. É um componente quase indispensável em aços de alta resistência e baixa liga. Além de não prejudicar a soldabilidade, também pode reduzir o teor de carbono e manganês, melhorando a soldabilidade e a tenacidade. No entanto, seu efeito sobre a ductilidade é desfavorável.
Molibdênio (Mo)	Uma pequena quantidade (<0,3% p/p) aumentará a dureza e a resistência à tração, apresenta soldabilidade em altas temperaturas. Melhora a resistência à corrosão.

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA, 2002.

2.2 CORROSÃO

2.2.1 Corrosão em meio aquoso

Quando as características da água não são devidamente controladas, podem ocorrer sérios problemas no sistema de tratamento e abastecimento, devido as propriedades de desagregação e dissolução dos materiais em contato (PRINCE, 1994). Corrosão pode ser definida como o processo de degradação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio, combinada ou não com esforços mecânicos, promovendo alterações adversas nesses materiais, tais como: desgaste, alteração química e/ou modificação estrutural (GENTIL,2003).

Singley (1981) apontou que para ocorrer corrosão química nos metais, células eletroquímicas devem ser formadas para que os elétrons sejam transferidos do metal para uma determinada substância eletrolítica. Essencialmente, a formação de uma célula eletroquímica é causada por uma diferença de potencial, que significará a necessidade de elétrons. Essa demanda é causada pela união de diferentes tipos de metais, pela heterogeneidade na superfície do metal, pela mudança na concentração da solução em contato com o metal, ou pelo próprio metal.

Para Gentil (2003), em alguns casos, a corrosão de metais pode ser explicada como um processo oposto ao processo metalúrgico, cujo objetivo principal é obter metais relacionados a partir de minérios existentes na natureza. Portanto, corrosão pode ser entendida como a tendência desses metais retornarem ao seu estado original, que na maioria das vezes estará na forma oxidada. Portanto, os produtos de corrosão dos metais são frequentemente muito semelhantes ao minério de onde se originaram. Sempre que um metal entra em contato com água, a corrosão devido às reações de oxidação-redução na interface metal-água ocorre, resultado da formação de células eletroquímicas, apresentando regiões anódicas e catódicas, respectivamente (LOEWENTHAL, 1994). Nestes casos, os desgastes e as alterações estruturais devido à corrosão dos metais podem gerar vazamentos, ruptura em dutos de adutoras, redes de distribuição e instalações residenciais, decorrentes da perda de resistência mecânica desses materiais.

Gentil (2003) destacou que o processo de corrosão é considerado uma reação química heterogênea ou reação eletroquímica, que geralmente ocorre na superfície de separação entre o

metal e o meio corrosivo. Este processo de corrosão eletroquímica pode consistir em três etapas principais:

- Processo anódico - transição dos íons do metal para a solução;
- Deslocamento de elétrons e íons - transferência de elétrons das regiões anódicas para as catódicas através do circuito metálico e difusão de ânions e cátions na solução;
- Processo catódico - recepção de elétrons na região catódica por íons do metal e moléculas em solução.

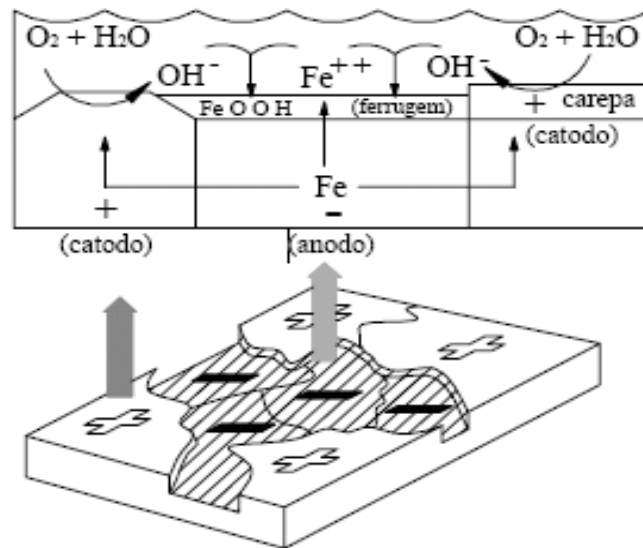
Se todas as reações químicas que consistem em doar ou receber elétrons são consideradas como oxidação redução, o processo de corrosão pode ser estimado uma reação de oxidação de metais. Ou seja, o metal atua como agente redutor e emite elétrons existentes no meio corrosivo, sendo os elétrons absorvidos pelo agente oxidante. Portanto, a corrosão é um modo de destruição dos materiais, que desenvolve ao longo da superfície (JAMBO & FÓFANO, 2008).

A corrosão metálica dos componentes dos sistemas de tratamento e distribuição de água pode ocasionar sérios riscos operacionais, econômicos e de segurança à saúde e ao meio ambiente. Como exemplo desses problemas, está a formação de subprodutos, que podem se dissolver ou permanecer em suspensão no meio, modificando a qualidade da água tratada em função de alterações em suas propriedades físico-químicas, como cor, turbidez, pH, sabor, cheiro e concentração de íons metálicos prejudiciais à saúde humana (GENTIL, 1984). Rauchle (1994) acredita que o controle da corrosão do metal em componentes de sistemas de tratamento e distribuição de água deve ser visto como uma forma de reduzir o desperdício de energia e ajudar a proteger os recursos naturais da Terra.

2.2.2 Corrosão no aço carbono

A não homogeneidade do aspecto da superfície do material desde a origem até os pontos com diferentes potenciais leva ao surgimento de microcélulas eletroquímicas (NALCO, 1979), conforme mostra Figura 1:

Figura 1 – Processo de corrosão do ferro.



Fonte: ABNT/CB-CB 28, 2007.

A principal reação catódica do aço carbono depende do meio exposto, conforme explicado a seguir de uma maneira simplificada:

Em meios ácidos forte ou ácidos fraco, neutro e alcalino desaerados:



Em meios fracamente ácidos aerados:



Em meios neutros e alcalinos aerados:



A reação anódica por sua vez é a seguinte:



As substâncias formadas pelas reações 1, 2, 3 e 4 podem permanecer dissolvidas no fluido ou formar produtos com diferentes solubilidades. Portanto, duas situações diferentes podem ocorrer durante o processo de corrosão do ferro: corrosão sem a interposição de precipitados na interface metal / meio e corrosão com a interposição de uma barreira na interface metal / meio. No primeiro caso, os produtos de corrosão do ferro são completamente dissolvidos no meio. No segundo caso, a taxa de corrosão dependerá da efetividade de proteção da camada de barreira na interface metal / meio, e a composição e estrutura do metal exibe pouca influência na velocidade de corrosão (PANOSSIAN, 1993).

No caso de água neutra pura, de acordo com esta reação, íons hidroxila da reação do cátodo e íons ferrosos da reação do ânodo reagem para formar hidróxido ferroso (GENTIL, 2003):



O hidróxido ferroso, ou hidróxido de ferro II, possui alta solubilidade ($1,64 \cdot 10^{-3}$ g/L) quando puro. Se houver vestígios de oxigênio na água, o hidróxido sofrerá oxidação inicial e ficará da cor verde.

No caso de deficiência de oxigênio, ocorrerá a formação de magnetita, conforme a equação a seguir:



No caso de haver oxigênio suficiente no meio, o hidróxido ferroso será oxidado em hidróxido férrico, de acordo com a seguinte reação:



A cor do hidróxido férrico, ou hidróxido de ferro III, varia de laranja a vermelho e é popularmente referida como ferrugem. Sua solubilidade é menor que a do hidróxido ferroso ($4,8 \cdot 10^{-8}$ g/L) (SANTOS, 1995).

Tanto o hidróxido ferroso, quanto o hidróxido férrico, compostos na superfície do metal constituirão uma barreira à difusão do oxigênio, sendo que o $4\text{Fe}(\text{OH})_3$ é mais eficaz devido à sua menor solubilidade. Normalmente, existe uma camada interna de hidróxido ferroso e uma camada externa de hidróxido férrico sob o metal (PONTE, 2003).

A natureza dos produtos de corrosão descritos pertence ao sistema ferro/água aerada. Em diferentes condições, haverá outros compostos, produtos das reações com hidróxidos, cloretos, sulfatos, fosfatos etc. A eficácia dessas barreiras protetoras contra a difusão de oxigênio dependerá das propriedades e natureza desses produtos formados (JAMBO & FÓFANO, 2008).

Via de regra, as características da película protetora formada na interposição do metal/meio são controladas tanto pelas propriedades do metal, tal como composição e microestrutura, quanto pelas propriedades da solução, como pH, temperatura, velocidade, composição, etc.

ZHOU *et al.* (2017) estudaram a relação entre a evolução da taxa de corrosão e as propriedades do filme formado a partir dos produtos de corrosão em aços carbono. Os autores afirmam que essa película possui extrema importância no processo corrosivo, sendo suas características determinantes na cinética e na morfologia da corrosão, já que regula a passagem das espécies químicas agressivas presentes no meio até o substrato. A proteção do metal é

definida pela estrutura e composição da camada protetora, enquanto sua destruição pontual é a principal causa de pontos com corrosão localiza.

A taxa de corrosão nos aços é influenciada pela composição química e microestrutura do material. A microestrutura pode influenciar o modo como os produtos da corrosão vão aderir e estabilizar no metal, modificando a resistência à corrosão. A microestrutura pode ser alterada por tratamento térmicos empregues na fabricação dos aços, sendo assim, é possível obter a mesma microestrutura a partir de diferentes composições e vice-versa. Isso pode ser verificado em tubulações com variadas taxas de corrosão mesmo com a composição e condições de testes semelhantes, quando obtidas de fornecedores diferentes (PAOLINELLI *et al.*, 2008; LÓPEZ *et al.*, 2003).

Em relação ao efeito do teor de carbono nos processos corrosivos, a literatura apresenta estudos com resultados conflitantes (LÓPEZ *et al.*, 2003). Al-hassan *et al.* (1998) e Knag *et al.* (2004) afirmam que para aços carbono comuns de baixa liga a taxa de corrosão aumenta junto com o teor de carbono. Os autores explicam que o teor de carbono do aço está presente principalmente como cementita e essa fase é eletronicamente condutora, podendo atuar como cátodo, acelerando a corrosão dos aços.

Melchers (2003) analisou dados relatados em diversos estudos da literatura relacionados com a cinética da corrosão e o teor de carbono de aços carbono em salmouras. O autor descreveu diferentes fases do avanço da corrosão. Inicialmente, o processo corrosivo é controlado principalmente pela difusão e concentração de oxigênio. Durante este tempo, a camada de ferrugem se acumula na superfície corrosiva, mas ainda não controla a taxa de corrosão. Após um longo período, o aumento da espessura da camada formada pelos produtos de corrosão dificulta a difusão do oxigênio na superfície corrosiva, sendo as condições anaeróbicas responsáveis por controlar o processo. Concluiu-se que na fase inicial, o teor de carbono dos materiais não causa influências significativas. No entanto, em longos prazos a taxa de corrosão aumentou com o aumento do teor de carbono, principalmente em altas temperaturas de água.

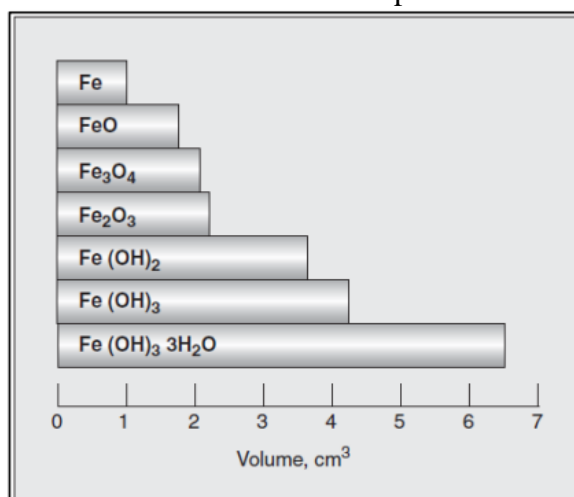
Ho e Roy (1994) realizaram experimentos de corrosão em laboratório com aços carbono e água do mar artificial e constataram que conforme o teor de carbono aumentava de 0,06% para 0,43%, a perda de peso dos aços carbono reduzia de 20-30%. Royani *et al.* (2018) analisaram quatro ligas de aços carbono em água de resfriamento de uma planta de amônia. Curvas de polarização indicaram que a taxa de corrosão do aço carbono AISI 1045 (com 0,5% de C) era inferior ao aço AISI 1015 (com 0,17% de C). De acordo com os autores, esse efeito foi resultado do teor de diferentes elementos, como o cromo. Através de análises

metalográficas, também foi verificado que o tamanho dos grãos de perlita no aço 1015 são mais finos que no aço 1045. Os autores explicam que o tamanho do grão de perlita desempenha um papel fundamental no efeito da taxa de corrosão. A perlita atuará como ânodo e quanto mais fino for o tamanho do grão mais fácil será o ataque pela corrosão. Além disso, a fase perlita controla a taxa de difusão de oxigênio na superfície do metal, sendo maior à medida que o conteúdo da fase perlita aumenta.

O processo corrosivo em tubos de aço carbono abrange diversos aspectos da corrosão: degradação das tubulações (avaliado por perda de peso, consumo de corrente de corrosão ou oxigênio), incrustações e tuberculização (podendo gerar perda de carga) e liberação de subprodutos (como ferro, cor, turbidez, por exemplo). (MCNEILL *et al.*, 2001). LI *et al.* (2018) investigou os produtos de corrosão de tubulações antigas de ferro e concluiu que os elementos predominantes nesses processos corrosivos são ferro, oxigênio e carbono podendo conter traços de cálcio, enxofre, manganês, zinco e fósforo. Além disso, afirmam que a formação dos produtos de corrosão depende dos materiais da tubulação, da qualidade da água e das condições hidráulicas, sendo que essas escalas agem como sumidouros para o acúmulo de contaminantes, alterando as características físico-químicas do fluido distribuído.

Após o início do processo corrosivo, a transformação do Fe metálico em óxidos e hidróxidos é acompanhada por uma expansão no volume, possibilitando um aumento de até 600 por cento em relação ao substrato original, tornando a corrosão também uma grande preocupação para perda da capacidade de distribuição de uma tubulação, como ilustra a Figura 2.

Figura 2 – Aumento do volume dos produtos de corrosão.



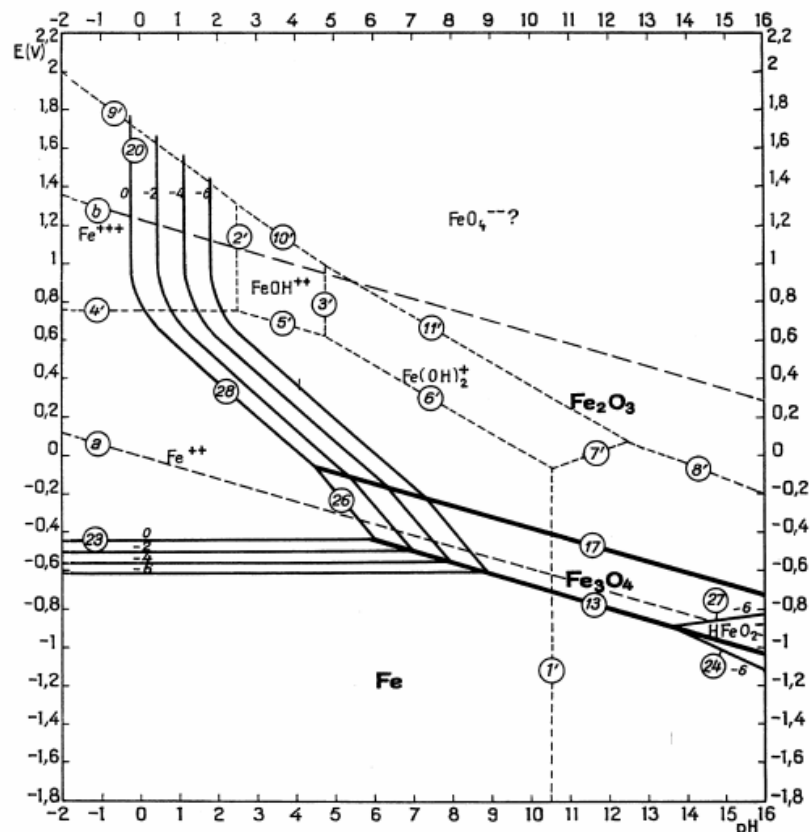
Fonte: MAGALHÃES, 2019.

2.2.3 Diagrama de Pourbaix

Pourbaix (1974) descreveu as condições de equilíbrio de dissolução do ferro em meio aquoso e desenvolveu diagramas das prováveis reações de corrosão para diferentes valores de pH e de potenciais de corrosão, sob pressão de 1 atm e 25 °C. Esses diagramas são representados através de um gráfico com o potencial eletroquímico na escala padrão de hidrogênio (SHE) na ordenada, em volt, e o pH na abcissa. A corrosão em aços carbono decorre a partir da dissolução do ferro. Dessa forma, para os estudos em aço carbono é importante conhecer os diagramas de Pourbaix que viabilizam para um sistema ferro-água uma previsão das prováveis fases de equilíbrio em um sistema eletroquímico (TALBOT, 1998).

Conforme a Figura 3, o diagrama de Pourbaix, também chamado de diagrama potencial vs pH, apresenta diversos equilíbrios eletroquímicos e químicos que são os mais prováveis de acontecer entre o material metálico e o meio. Entretanto, os diagramas não preveem a velocidade dos processos corrosivos, já que representam as condições de equilíbrio (POURBAIX, 1974).

Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o Fe a 25°C e 1 atm.



Fonte: POURBAIX, 1974.

O diagrama de Pourbaix pode ser simplificado, apresentando de forma resumido o comportamento previsto para um metal em água, através das regiões de corrosão, imunidade e passivação. As áreas em que ocorre o equilíbrio como íons, Fe^{2+} ou Fe^{3+} , são definidas como regiões de corrosão. As áreas de estabilidade dos óxidos são as regiões de passivação e áreas de estabilidade do metal puro Fe são as regiões de imunidade (GENTIL, 2003).

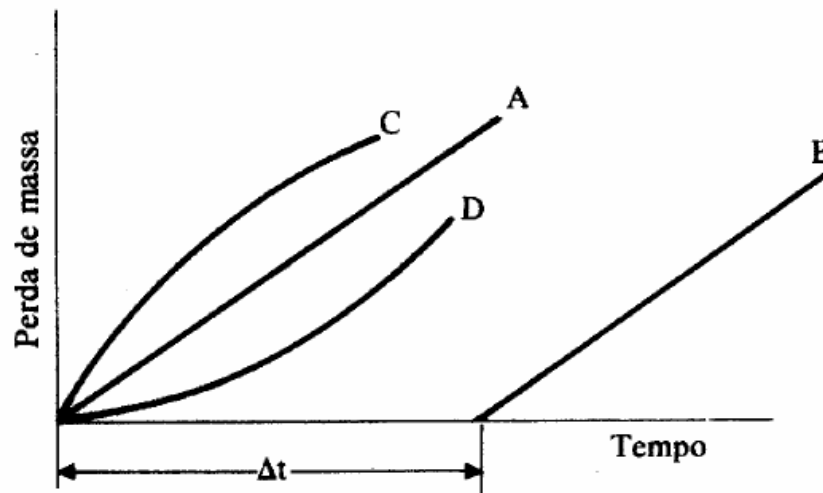
Os diagramas de Pourbaix são muito convenientes para identificar o comportamento do material de acordo com as condições do meio e do potencial, facilitando os estudos a respeito dos processos corrosivos e processos inibitórios em meio aquoso dos materiais metálicos. Contudo, os diagramas não são suficientes para esclarecer todos os fenômenos químicos e eletroquímicos que ocorrem na interface substrato-eletrólito. Dessa forma, é essencial uma investigação multifatorial das reações que ocorrem na superfície corroída e nos produtos de corrosão (GENTIL, 2003).

2.2.4 Velocidade de corrosão

A velocidade de corrosão pode ser classificada como velocidade média ou instantânea. Ambas têm valor importante no estudo da corrosão: a velocidade média indica a vida útil de estruturas, já a velocidade instantânea é usada como uma referência no ajuste de dosagem de substâncias inibidoras de corrosão, por exemplo (GENTIL, 2003).

A velocidade média de corrosão é geralmente obtida medindo a perda de peso de um material metálico e é representada nas unidades de $\text{mgdm}^{-2}\text{dia}^{-1}$ ou mm.ano^{-1} (NUNES, 2007). Os possíveis comportamentos que podem ser observados ao longo do tempo são mostrados na Figura 4. A curva "A" mostra a velocidade constante de corrosão eletroquímica, ocorre quando a superfície metálica permanece inalterada, o produto de corrosão é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante. Da mesma forma, tem-se a curva "B", que apresenta um tempo de indução Δt , relacionado com o tempo que o agente corrosivo leva para destruir a película protetora pré-existente. A velocidade da curva "C" é inversamente proporcional à quantidade de produtos de corrosão formados, que ocorre quando os produtos de corrosão são insolúveis e aderem à superfície do metal, protegendo. Já a curva "D" exibe um rápido aumento na velocidade de corrosão, que ocorre quando os produtos de corrosão são solúveis e a área do ânodo do metal aumenta (GENTIL, 2003).

Figura 4 – Diversos comportamentos das curvas de corrosão.



Fonte: GENTIL, 2003.

Dificilmente as velocidades de corrosão instantânea e média possuem um valor constante, como representado nas curvas A e B na Figura 4. Isso porque diversos fatores interferem entre si, como a formação de um filme protetor na superfície metálica (PONTE, 2003).

Vários fatores influenciam na velocidade corrosão como o efeito do oxigênio e sais dissolvidos, pH, temperatura e velocidade de circulação. Esses fatores serão abordados posteriormente nesse trabalho.

2.2.5 Formas de corrosão

A corrosão pode ocorrer sob várias formas. Na literatura, é comum classificar a corrosão de acordo com seu mecanismo ou morfologia. A corrosão da tubulação pode evoluir interna ou externamente. A corrosão externa depende do meio na qual a tubulação está inserida e a corrosão interna depende principalmente das propriedades físico-químicas do fluido transportado (GENTIL, 2003). As formas mais frequentes de corrosão em tubulações de aços carbono e em meio aquoso serão descritas na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 – Formas de corrosão em tubulações.

Tipo	Localização	Descrição
Corrosão uniforme ou generalizada	Interna/ Externa	É caracterizada pelo ataque de toda a superfície do metal em contato com o meio corrosivo. Pode ocorrer em conjunto com a erosão no caso de alta velocidade de escoamento do fluido. Esta forma de corrosão leva a uma redução homogênea e uniforme da espessura do metal. Sua ação de desgaste homogêneo leva a perda de resistência mecânica devido à diminuição da espessura e ao aumento da tensão de trabalho, encurtando a vida útil do duto e aumentando o risco de falha. A taxa de corrosão uniforme é relativamente previsível. É a forma de corrosão menos agressiva, em que o ataque é uniformemente distribuído por toda a superfície e sua permeabilidade média é igual em todos os pontos.
Corrosão sob depósitos ou Célula de aeração diferencial	Interna	É formada por pilhas de materiais da mesma natureza, em contato com o mesmo meio eletrólito de concentração uniforme, mas com áreas exibindo diferentes teores de gases dissolvidos. A diferença na concentração de oxigênio causará uma diferença de potencial, tornando o eletrodo mais aerado, o cátodo, e o menos, o anodo, da reação e intensificando a velocidade de corrosão nessa região. Normalmente encontrado em áreas de baixo fluxo.
Corrosão Induzida por Microrganismos	Interna/ Externa	Causada pela atividade de microrganismos, incluindo bactérias e fungos. É uma forma de corrosão comum em tubulações e pode causar perdas internas ou externas de metal, além da formação de tubérculos. As bactérias não corroem diretamente o aço, mas produzem alterações no eletrólito, aumentando assim a atividade de corrosão. A forma mais conhecida de corrosão microbiológica envolve bactérias redutoras de sulfato, que com frequência provocam intenso ataque localizado.
Tuberculização	Interna	É um acúmulo de produtos de corrosão e de depósitos que cobrem regiões de perda de metal, caracterizada por formações esponjosas e duras que crescem como corais e uma vez secas são relativamente fáceis de "esfarelar". A superfície do tubérculo é coberta por fissuras que promovem o crescimento de microrganismos. Entretanto, apenas a presença de tubérculos no metal não é um fator suficiente para concluir que está ocorrendo corrosão microbiológica. Também são formados no aço quando sua superfície está em contato com água com oxigênio dissolvido. Podem ocasionar obstrução e diminuição na capacidade da tubulação. Além disso, são também condições para o desenvolvimento da corrosão por aeração diferencial, ocorrendo o ataque embaixo dos tubérculos.
Corrosão por pite ou puntiforme	Interna/ Externa	É uma forma muito localizada de corrosão, com a formação de pequenas cavidades com grande profundidade em relação ao diâmetro. Geralmente ocorre devido à presença de depósitos de detritos, óxidos de ferro e matéria orgânica ou da atuação de defeitos nos quais a camada passiva é rompida, intensificando a corrosão nessa região. O controle de perda da espessura não caracteriza o desgaste acentuado, tornando-se o tipo de corrosão com monitoramento mais difícil.

Fonte: Adaptado de GENTIL, 2003; PONTE, 2003; SALCEDO, 2009.

Como pode ser visto na Tabela 2, é comum a incidência de formas de corrosão simultâneas nas tubulações. O foco desse estudo é a corrosão uniforme ou generalizada, aquela que é mais comum em aços carbonos nas condições estudadas.

2.3 INCRUSTAÇÕES E DEPÓSITOS

As incrustações (frequentemente chamado de crostas) surgem a partir de um crescimento cristalino de uma camada aderente, como uma camada de barreira, de sais ou óxidos insolúveis na superfície. Esses depósitos são geralmente encontrados em sistemas industriais (FERNANDES, 1997). A taxa de formação é uma função complexa de muitas variáveis, incluindo:

- Temperatura;
- Concentração das espécies envolvidas (sais insolúveis ou óxidos);
- pH;
- Qualidade da água;
- Condições hidrodinâmicas.

A solubilidade da incrustação geralmente é proporcional com aumento da temperatura. Existem poucas substâncias que apresentam tendências opostas, por exemplo, carbonato de cálcio (CaCO_3) e sulfato de cálcio (CaSO_4) (BOFFARDI, 2003). Inibidores de corrosão, como os à base de fosfatos de cálcio e de zinco, podem gerar incrustações quando usados sem controle adequado (GONDIM, 2014).

Quanto ao carbonato de cálcio, a presença de bicarbonato de cálcio na água ajuda a formar uma crosta extremamente tenaz. Assim, uma elevação na temperatura e/ou pH pode provocar a decomposição dos íons de bicarbonato em dióxido de carbono e carbonato de cálcio, concentrando o sal, por exemplo, nas superfícies mais quentes de trocadores de calor (SOUZA, 2007), conforme descrito na reação a seguir:



Há diferenças significativas entre os processos de depósitos e de incrustação. O processo de incrustação envolve o estágio de nucleação / formação de cristal, já os depósitos são formados pela precipitação de sólidos suspensos na água. Geralmente, esses sedimentos incluem matéria orgânica e inorgânica e, em alguns cenários, estão relacionadas à incrustação, resultando em depósitos mistos (BETZ, 1991).

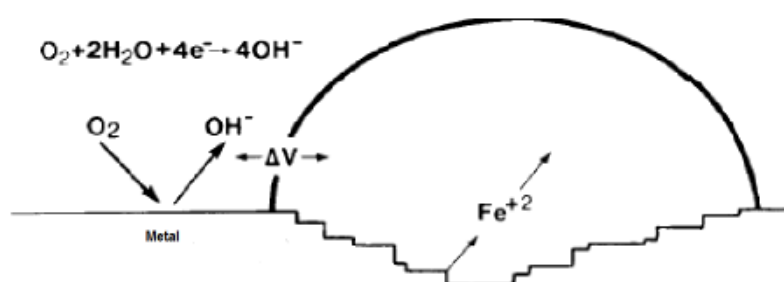
2.4 CORROSÃO MICROBIOLÓGICA E BIOFOULING

Em sistemas industriais, a corrosão microbiológica, ou biocorrosão, se desenvolve principalmente em superfícies de metais imersa em água. Para esclarecer o mecanismo dessa forma de corrosão, quatro aspectos básicos devem ser analisados: 1) a presença de gases (oxigênio, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio); 2) as propriedades físicas, químicas e biológicas do líquido; 3) depósitos biológicos (produtos de corrosão e biofilmes); 4) Substrato metálico (COETSER; CLOETE, 2005).

A presença de microrganismos também pode originar os depósitos. A existência e o crescimento de matéria viva são frequentemente chamados de “*biofouling*”. Os estudos relacionados à formação e desenvolvimento do biofouling contemplam a caracterização dos microrganismos presentes nos depósitos de corrosão. A presença de microrganismos no substrato não é suficiente para esclarecer o mecanismo de corrosão. Contudo, determinar a presença de grupos bacterianos específicos, como microrganismos oxidantes de ferro e manganês, redutores de sulfatos de ferro, diatomáceas etc., é uma informação muito importante para orientar as pesquisas (OLIVEIRA, 2013). O fluxo turbulento do fluido resulta no transporte dos microrganismos à superfície. O mecanismo de formação do biofilme é iniciado pela adsorção da matéria orgânica existente na água na superfície do metal. A absorção desses nutrientes pelos microrganismos irá causar o ataque do metal e o crescimento do biofouling (BOFFARDI, 2003).

As células adsorvidas crescem e se multiplicam para formar colônias, que constituem uma heterogeneidade física na superfície do metal. A colonização bacteriana resultará na formação de células de aeração diferencial. As regiões abaixo das colônias apresentam menor teor de oxigênio que as demais áreas, como é apresentado na Figura 5 (OLIVEIRA, 2013).

Figura 5 – Representação esquemática dos efeitos de uma colônia microbiana.



Fonte: OLIVEIRA (2013).

2.5 RELAÇÃO ENTRE CORROSÃO, INCRUSTAÇÃO E MICROBIOLOGIA

Os problemas de corrosão, incrustações e crescimento microbiano em meio aquoso normalmente ocorrem em conjunto, como representa a Figura 6, sendo completamente interligados.

Figura 6 – Interligação corrosão, incrustação e microbiologia.



Fonte: Autoria própria.

Por exemplo, no processo de corrosão do aço carbono, os íons de ferro (Fe^{2+}) formados podem ser depositados na forma de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, iniciando assim o processo de incrustação ou deposição. Os sedimentos presentes nesses depósitos fornecem vida aos microrganismos, visto que garantem as condições ideais para o desenvolvimento. Outrossim, quando os microrganismos se desenvolvem a um nível suficientemente extenso, ocorrerão depósitos, e esses depósitos desencadearão outros processos de corrosão, tal como a formação de uma pilha de aeração diferencial (SILVA, 2015).

2.6 CARACTERÍSTICA DA ÁGUA

Dependendo da composição química da água, pode se formar corrosão, incrustações ou ambos. Essas interferências do sistema podem ser formadas por uma variedade de produtos químicos dissolvidos, dos quais existem dois indicadores principais: dureza e alcalinidade da água.

2.6.1 Alcalinidade da água

Alcalinidade é definida como a capacidade quantitativa da água de neutralizar ácidos fortes até um determinado pH. Entre os inúmeros elementos minerais encontrados na água, alguns reagem com ácidos, neutralizando e proporcionando características alcalinas às águas. (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1998). Quanto maior a alcalinidade da água, maior o efeito

de tamponamento, isto é, mais difícil será alterar o pH ao adicionarmos uma base ou um ácido. Isto porque o consumo dessas substâncias será muito maior para atingir uma mesma alteração de pH, em outras condições.

Geralmente, a alcalinidade da água natural está relacionada à influência de carbonatos, bicarbonato, hidróxidos e ácidos fracos, sendo os compostos mais comuns mencionados a seguir (WISMER, 1991):

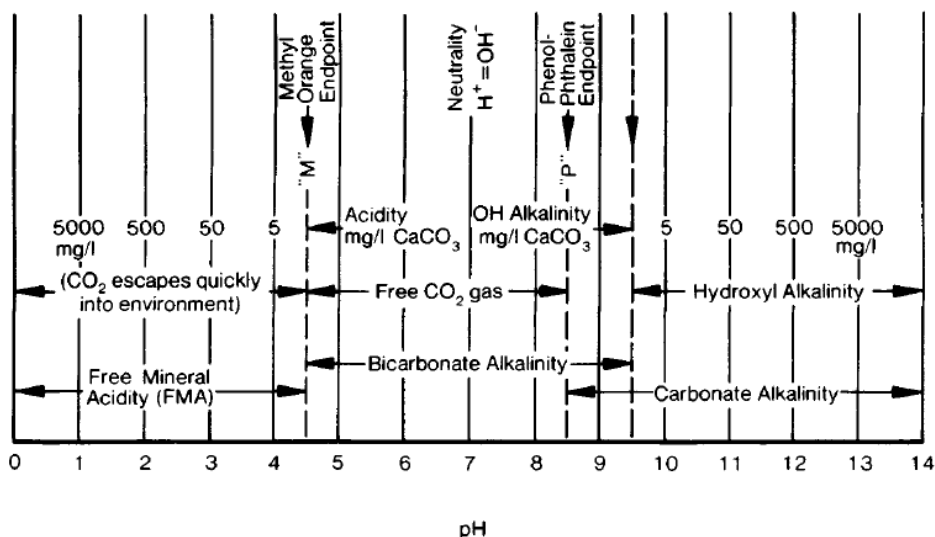
- Hidróxidos de cálcio ou magnésio;
- Carbonatos de cálcio ou magnésio;
- Bicarbonatos de cálcio ou magnésio;
- Bicarbonatos de sódio ou potássio.

Na natureza, esses sais são originados pela ação da água sobre os carbonatos (principalmente o bicarbonato de cálcio) existentes no solo. O pH é um parâmetro relevante para determinar o tipo de compostos que origina a alcalinidade presente na água. Dessa forma, dependendo do pH, os seguintes compostos podem ser encontrados (PEREIRA, 2001):

- Valores de pH entre 4,4 e 8,3: somente bicarbonatos (HCO_3^-);
- Valores de pH entre 8,3 e 9,4: bicarbonatos e carbonatos (HCO_3^- e CO_3^{2-});
- Valores de pH acima de 9,4: carbonatos e hidróxidos (CO_3^{2-} e OH^-).

Portanto, a alcalinidade geralmente é derivada da presença de bicarbonatos (WISMER, 1991). A Figura 7 mostra o tipo de alcalinidade relatada correspondente para cada pH e os indicadores usados nessa determinação: metilorange e fenolftaleína (NALCO,1979).

Figura 7 – Acidez e vários tipos de alcalinidade, com suas faixas de pH.



Fonte: NALCO,1979.

As reações que ocorrem no meio são mostradas a seguir (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1998):



As reações 9 e 10 ocorrem sob alcalinidade parcial, enquanto as reações 9, 10 e 11 são consideradas na alcalinidade total, onde é verificada a existência de todos os compostos contribuintes para alcalinidade (HCO_3^- , CO_3^{2-} e OH^-).

Com relação à alcalinidade, é importante salientar que para valores de pH inferiores a 4,0 inexistem alcalinidade no meio. Além disso, em concentrações consideráveis, as espécies bicarbonatos e hidróxidos não coexistem em uma mesma água (VOGUEL, 1978), em função da reação que segue:

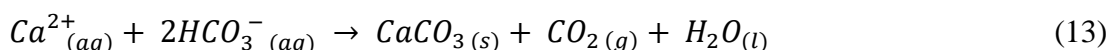


2.6.2 Dureza da água

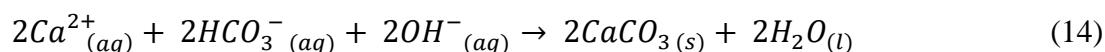
De acordo com a definição atual, a dureza da água é a soma de todas as concentrações dos cátions presentes na amostra, exceto sódio e potássio. Geralmente, a concentração desses elementos é expressa em relação ao carbonato de cálcio. Geralmente, quando se refere à dureza da água, os principais cátions contribuintes são o cálcio e o magnésio, pois estão predominantes na forma de bicarbonatos e sulfatos. No entanto, outros cátions - como ferro, manganês e zinco - também proporcionam moderadamente dureza à água (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1998).

A dureza é classificada como temporária ou permanente. A dureza temporária é originada pelo bicarbonato de cálcio e bicarbonato de magnésio, compostos contribuintes também da alcalinidade. Pode ser removida através do processo de ebulição do fluido, entretanto temperaturas mais altas aumentam a precipitação de carbonato de cálcio, que se deposita nas superfícies de caldeiras e trocadores de calor. As reações prováveis ao aquecer uma água com dureza temporária (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1998), são relatadas:

- Meio ácido:



- Meio básico:



A dureza permanente faz parte da dureza total e está relacionada a outros ânions (como sulfato, cloreto etc.). Na maioria dos casos, é calculado pela diferença entre a dureza total e a temporária, pois a dureza total é igual à soma da dureza temporária com a dureza permanente (PEREIRA, 2001).

A dureza da água é medida usando o método EDTA (ácido etilenodiamino tetraacético), e pode ser dividida em dois tipos de acordo com a dureza total, conforme mostrado na Tabela 3 (VOGUEL, 1978):

Tabela 3 – Classificação da água quanto à dureza total segundo a concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+}

Serviço geológico Norte americano [1]		Aspectos físico-químicos de água [2]	
Classificação	Concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} (ppm)	Dureza Total (ppm de CaCO_3)	Classificação
Águas moles	55	< 15	Muito branda
Águas levemente duras	56 - 100	15 - 50	Branda
Águas moderadamente duras	101 - 200	50 - 100	Moderadamente dura
Águas muito duras	Acima de 200	100 - 200	Dura
		> 200	Muito dura

Fonte: VOGUEL, 1978.

Problemas de incrustações geralmente ocorrem quando a dureza excede 100 ppm. A dureza do cálcio é um parâmetro chave para avaliar a formação de incrustações (PEREIRA, 2001).

2.7 CORROSIVIDADE DA ÁGUA

Corrosividade da água se refere ao potencial e habilidade que fluido tem de corroer materiais, sendo muito afetada pela concentração de substâncias dissolvidas, assim como pelas variáveis do processo (PRINCE, 1994).

A água natural contém sólidos e gases dissolvidos, bem como substâncias coloidais e sólidos suspensos. Cada um desses componentes pode inibir ou acelerar a corrosão dos metais. Dessa forma, se essas características não forem totalmente controladas, isso se tornará um sério

problema no sistema de tratamento e distribuição de água, sendo essencial entender a natureza de cada constituinte e seu modo de ação na corrosão (PANOSSIAN, 1993).

Os principais componentes da água são:

- Gases dissolvidos: oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, amônia e gases sulfurosos;
- Constituintes minerais: sais de cálcio, magnésio e sódio (cloretos, sulfatos, nitratos, bicarbonatos etc.), sais de metais pesados e sílica;
- Matéria orgânica: de origem vegetal e animal e originadas pela atividade humana, como detergentes e óleos;
- Microrganismos e algas.

Além desses componentes, fatores como pH, temperatura e velocidade de escoamento também afetam no caráter corrosivo do meio. Supõe-se que os efeitos desses parâmetros na corrosão são independentes, embora isto não seja totalmente correto já que sempre existem interações. Contudo, fica mais fácil visualizar seus impactos quando cada parâmetro é analisado separadamente.

2.7.1 Gases dissolvidos

O mecanismo de corrosão em meio aquoso dos aços carbono depende principalmente da presença ou ausência de oxigênio dissolvido, sendo o maior fator causador da corrosão natural dos aços carbono. O oxigênio é parte da reação eletroquímica total que ocorre na interface entre a fase líquida e a superfície do metal. Portanto, não é surpresa que a corrosão do aço carbono seja proporcional ao oxigênio contido na água (GENTIL, 2003).

A solubilidade do oxigênio na água pode se alterar com diversos fatores como temperatura, pressão e concentração do eletrólito. O aumento da temperatura reduzirá a solubilidade do oxigênio, enquanto o aumento da pressão parcial do oxigênio aumentará sua solubilidade e o eletrólito concentrado reduzirá a solubilidade do oxigênio (CARNEIRO, 2005).

Na presença de oxigênio, a corrosão será influenciada pela formação de diferentes óxidos e oxihidróxidos de ferro (III), isto é, lepidocrocita, goethita, maghemita, akaganeíta e hematita. Nesse caso, uma distribuição desigual dos produtos de corrosão pode se formar na superfície do metal, dando origem à corrosão localizada (HAJJ *et al.*, 2013). Wang *et al.* (2013) pesquisaram a corrosão de aços patináveis e aços carbono durante cinco anos em três diferentes ambientes e observou que a camada de corrosão formada sob os metais era formada

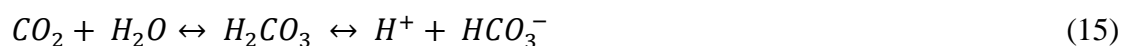
basicamente por goethita e lepidocrocita. Wang *et al.* (2013) justificaram que a presença em altas quantidades de goethita na camada de ferrugem eleva a resistência dos metais à corrosão, já que essa fase é estável, compacta e densa. No entanto, os autores observaram que a camada de óxidos formada nos aços carbono apresentava falhas, mesmo sendo composta por goethita e lepidocrocita. Os autores concluíram que isto acontece devido à ausência de elementos de liga reforçando o metal, como é o caso dos aços patináveis. Dessa forma, os óxidos formados nos aços carbono proporcionam baixa proteção contra corrosão, permitindo que agentes corrosivos penetrem pelos poros, dando continuidade ao ataque (WANG *et al.*, 2013).

Lin *et al.* (2001) investigaram os produtos de corrosão do interior de uma tubulação de aço carbono para distribuição de água potável com mais de 40 anos de funcionamento na Austrália. A linha estava com acúmulo interno de resíduos sólidos da cor laranja. Esse material foi analisado por DRX, revelando que os produtos de corrosão eram constituídos de 76 % de goethita (α -FeOOH), 21 % magnetita (Fe_3O_4) e 3 % de lepidocrocita (γ -FeOOH).

Sarin *et al.* (2001) também analisaram a composição dos produtos de corrosão do interior de uma tubulação de água potável constituída de aço carbono com aproximadamente 90 anos de funcionamento. O estudo foi realizado em seções transversais de tubérculos, analisando a parte interna (em contato com o metal) e externa, através de MEV - EDS, DRX e análises químicas por via úmida. Os autores identificaram no DRX que a camada externa era constituída em média por 63% de goethita, 30% de magnetita e 7% de lepidocrocita. Na camada interna as concentrações foram de aproximadamente de 45% de goethita, 38% de magnetita e 17% de lepidocrocita. A explicação provável para a elevação da concentração de magnetita nas camadas internas foi a redução dos teores de oxigênio no interior dos tubérculos.

Fatores que facilitam o acesso do oxigênio ou de outros elementos dissolvidos até a superfície do metal ou que alteram a camada protetora do material, tem grande influência sobre o processo corrosivo. Portanto, o movimento do meio que contribui para o acesso do oxigênio, assim como a presença de cloretos que tornam a barreira mais permeável, são fatores que aumentam a taxa de corrosão nos aços carbonos (PANOSSIAN, 1993).

Como o oxigênio, o dióxido de carbono (CO_2) está sempre presente nas águas naturais. É mais solúvel em água pura que o oxigênio e será convertido em ácido carbônico (H_2CO_3), diminuindo o valor do pH e facilitando ataque ácido (NALCO, 1979), conforme mostrado na reação abaixo:



Além de sua concentração, o efeito do dióxido de carbono na água natural depende de fatores como o pH, temperatura e a natureza dos sais dissolvidos na água. Em água pura com baixo teor de sais dissolvidos, a forma como esse gás existe depende do pH e da temperatura. Para 25 °C e 230 mg/L de CO₂, o ácido carbônico dominará em pH baixo até alcançar o valor de 6,5. Neste caso, o efeito do CO₂ é muito prejudicial, pois destrói a camada de óxidos e / ou hidróxidos presente na superfície do aço. Nesta condição, a corrosão será acelerada porque o metal estará em contato direto com o meio agressivo, isto é, com a água, sem barreira protetora (PANOSSIAN, 1993).

O ácido carbônico (H₂CO₃) é um ácido diprótico, permitindo-se dissociar parcialmente resultando na formação de bicarbonato (HCO₃⁻) e, em seguida, em íons de carbonato (CO₃²⁻) e íons de hidrogênio (H⁺). Adequar o pH da água para valores mais altos e, conseqüentemente, elevar a concentração de íons OH⁻, aumentando a sua alcalinidade, auxilia na redistribuição das espécies carbônicas dissolvidas. Se o conteúdo de dióxido de carbono for suficiente para manter o bicarbonato de cálcio em solução, a presença desse gás poderá ser benéfica. Neste caso, ocorrerá a deposição de carbonato de cálcio na superfície metálica, preenchendo os vazios do filme formado pelos produtos de corrosão, compondo uma barreira eficaz para a proteção contra corrosão do aço. Entretanto, se o teor de dióxido de carbono for maior do que o conteúdo necessário para manter a solução de bicarbonato de cálcio, a presença de CO₂ impedirá a formação de uma camada protetora de carbonato de cálcio e dissolverá a camada previamente formada quando a mesma reagir e produzir Fe(HCO₃)₂, bicarbonato de ferro II, solúvel em meio aquoso (JAMBO & FÓFANO, 2008).

Muitos pesquisadores têm estudado os mecanismos da corrosão que envolvem o dióxido de carbono, principalmente na indústria petrolífera. Na ausência de oxigênio dissolvido e presença de elevada quantidade de íons Fe²⁺ e CO₃²⁻ em solução aquosa pode haver a formação de carbonato de ferro (FeCO₃), uma camada de cristais precipitados e ordenados muito protetora para os aços. Entretanto para isso acontecer, é necessário que a concentração da solução exceda o limite de solubilidade do sal, conhecido como supersaturação do carbonato de ferro (FERREIRA, 2016).

Se houver nitratos e amônia dissolvidos na água, poderá ocorrer a formação do complexos [Fe(NH₃)₆(NO₃)₂] que tem um efeito agressivo. Além disso, gases contendo enxofre, como dióxido de enxofre e gás sulfídrico, promovem a acidificação da água e intensificam a corrosão do aço carbono (GENTIL, 2003).

Outra substância gasosa considerável é o cloro, que não é um componente natural da água, mas é dosado para controle biológico. Quando dissolvido em água, o cloro será convertido em ácido hipocloroso (HClO) e ácido clorídrico (HCl), o que diminuirá o pH da solução, conforme reação:



Nessa condição, quando o pH cai abaixo de 7,0, a possibilidade do ataque ácido do aço carbono torna-se um problema. Acima desse valor de pH, os efeitos nocivos do cloro serão reduzidos. Um ajuste de pH em torno de 7,5 garante um controle biológico apropriado (RICHTER & AZEVEDO NETTO, 1998).

2.7.2 Sais dissolvidos

Os sais dissolvidos também têm um efeito importante na corrosividade da água. Os componentes dissolvidos no meio podem ter vários efeitos sozinhos ou por meio de suas interações. Além disso, pode haver o desenvolvimento de crostas e depósitos, causando entre outros problemas, aumento da corrosão e de sua condutividade (DAVINO, 1976).

Os íons encarregados pela dureza (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e os íons HCO_3^- são inibidores e retardam o processo corrosivo, enquanto os íons cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) são agressivos e normalmente auxiliam na corrosão (PANOSSIAN, 1993).

A corrosividade da água pode ser reduzida aumentando a concentração dos íons de dureza. Muitas águas industriais empregadas como água de resfriamento, por exemplo, adotam valores de pH em torno de neutro ou acima, para aumentarem a concentração desses íons. Esta condição é em geral o meio ideal para a formação de uma crosta de filme protetor de carbonato de cálcio, exatamente um pouco abaixo do nível de saturação do $CaCO_3$ (SOUZA, 2007).

Na prática, o mecanismo de formação do filme protetor de $CaCO_3$, que ocorre na interface aço / água, é mais complicado que a formação de um simples depósito. A teoria mais aceita, é que essa película protetora se forma devido às mudanças eletroquímicas na superfície metálica. Geralmente, o pH na superfície do substrato é maior do que no restante do fluido, devido à elevação da concentração de produtos da reação de redução do oxigênio, isto é, OH^- (GENTIL, 1984). A capacidade de uma água formar uma camada de carbonato de cálcio sobre a superfície do metal pode ser constatada pela determinação do índice de saturação, assunto tratado posteriormente neste trabalho.

Boffardi e Schweitzer (1984) conduziram um estudo de laboratório usando três amostras de águas diferentes e constataram que um aumento na concentração de cálcio reduziria a corrosão uniforme. Na faixa de pH 6,5 a 9,0, o íon bicarbonato é a espécie alcalina que prevalece em água natural, sendo esse íon uma substância inibidora. Uma vez que atinge a saturação, sua reação com os íons cálcio será frequente, produzindo material precipitado de CaCO_3 . Entretanto, elevar a concentração do fluido com íons bicarbonato em demasia pode ser desfavorável para o aço carbono, caso passe do limite necessário para saturação de CaCO_3 e ocorra a formação da película não protetora e solúvel em água de $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ (SOUZA, 2007).

A presença de íons cloreto acelera intensamente a corrosão do aço carbono em meio aquoso, destruindo ou impedindo a formação da camada passiva devido ao reduzido tamanho do seu raio iônico, que facilita a difusão pela película protetora da superfície do metal (HEAKAL *et al.*, 2011). Em função de sua natureza agressiva, a influência na corrosão dos íons cloreto é extremamente pesquisada (TANG *et al.*, 2006; ALI *et al.*, 2009; ORMELLESE *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2011; MEDEIROS, 2019). Os mecanismos dessa corrosão podem ser resumidos através de três teorias, a saber:

- Teoria da adsorção: os íons Cl^- seriam adsorvidos na superfície do metal competindo com o oxigênio dissolvido ou com hidroxila, facilitando a dissolução dos íons metálicos;
- Teoria do filme de óxido: os íons Cl^- penetrariam a camada protetora do metal com maior facilidade que outros íons;
- Teoria do complexo transitório: seria um processo cíclico, em que os íons Cl^- competiriam com a hidroxila na formação de íons ferrosos, formando cloreto de ferro, solúvel em água, liberando novamente o íon cloreto para reiniciar esse processo (MAGALHÃES, 2019).

O sulfato também intensifica a corrosão do aço. Na presença de bactérias redutoras de sulfato, esse ânion pode causar subprodutos altamente corrosivos. O teor de sulfato pode ser elevado no processo de clarificação com a adição de coagulante a base de sulfato (BETZ, 1991; TANG *et al.*, 2006).

O nitrato tem efeito semelhante ao dos íons cloreto, entretanto sua concentração na água natural costuma ser baixa. A sua presença pode ser elevada pela contaminação de rios por resíduos de fertilizantes usados na agricultura. Outros ânions, como silicatos e fosfatos, têm efeitos benéficos e atuam como inibidores de corrosão do aço carbono. No entanto, eles geralmente não estão em concentrações suficientes para perceber esse efeito naturalmente (LOEWENTHAL, 1994).

2.7.3 Sólidos suspensos

Outro fator que afeta a corrosividade da água são os sólidos suspensos. São materiais em suspensão, como argila, lodo e produtos da corrosão que estão sempre presentes nos sistemas de água industrial, principalmente na água de resfriamento. As partículas conduzidas pelo ar também são adicionadas a carga de sólidos suspensos (DAVINO, 1976).

Normalmente, esses materiais são leves e abrasivos, podendo se depositar em tubulações nas áreas de baixo fluxo, constituindo uma barreira física e alterando a concentração do oxigênio dissolvido na interface metal / água. Assim, essa barreira facilita a formação de corrosão por célula de aeração diferencial e ataque por corrosão localizada (GENTIL, 2003).

Além disso, o fluido com elevado teores de sólidos suspensos e elevada velocidade de fluxo pode provocar problemas como erosão, cavitação ou impingimento, principalmente em zonas de depressão em sistemas de distribuição (FERRAZ, 2007).

2.7.4 Efeito do pH

O pH expressa o logaritmo do inverso da concentração de íons hidrogênio. Para obter uma conceituação mais precisa, a concentração é substituída pela atividade de íons de hidrogênio na definição. A escala do pH varia de zero (fortemente ácido) a 14 (fortemente alcalino) e seu valor de 7,0 corresponde à neutralidade a 25 °C. Assim como a alcalinidade representa o potencial de tamponamento de uma amostra, o pH representa a atividade instantânea dos íons de hidrogênio (VOGUEL, 1978).

Um valor de pH baixo é associado a concentração elevada de H^+ acessível para participar das reações catódicas dos processos corrosivos, influenciando na dissolução anódica do ferro. Assim, o pH da solução interfere nas reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro e à precipitação da camada protetora que controla os fenômenos de transporte associados a essas reações (POURBAIX, 1974). Sob certas condições, a composição da solução na fase aquosa tampona o valor do pH, o que pode causar a precipitação da camada de corrosão e reduzir a taxa de corrosão. Por exemplo, ao aumentar o pH de 4 para 5, a solubilidade do Fe^{2+} é reduzida em 5 vezes. Quanto ao aumento do pH de 5 para 6, a solubilidade do Fe^{2+} diminui cerca de 100 vezes. A baixa solubilidade pode corresponder a uma maior supersaturação, acelerando assim o processo de precipitação do filme protetor $FeCO_3$, por exemplo. Além disso,

um pH alto resultará em uma limitação no número de íons H^+ disponíveis e na diminuição da taxa de redução de hidrogênio (PRINCE, 1994).

O pH efetivo da superfície do metal pode variar de acordo com as reações que ocorrem na superfície. A reação de redução de oxigênio produzirá íons OH^- , elevando assim o pH. Enquanto que os produtos de corrosão sob depósitos reduzirão o valor do pH devido à um efeito de hidrólise (GENTIL, 2003).

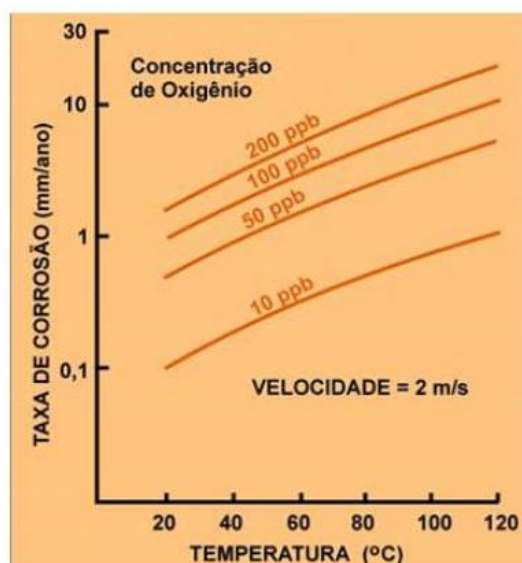
Quando o pH da água é moderadamente ácido (pH 5,0), a corrosão uniforme é uma das principais formas de corrosão, que intensifica à medida que o pH diminui. Em pH 4,0 ou inferior, o filme dos produtos de corrosão se dissolverá, expondo o substrato ao meio. Em pH baixo, o processo corrosivo é sempre mais rápido, pois o oxigênio dissolvido é reduzido na própria superfície do metal. Tanto a evolução do hidrogênio quanto a redução do oxigênio contribuem para a taxa de reação catódica. Quando ocorre um incremento no valor do pH para maior que 4,0, óxidos e hidróxidos de ferro precipitam na solução. A corrosão uniforme diminuiu gradualmente, mas devido à formação de uma camada de ferrugem porosa ($\gamma-Fe_2O_3$) na superfície, a corrosão sob depósitos e localizada pode aparecer. À medida que o valor do pH aumenta, as propriedades dos produtos de corrosão do ferro mudam de fracos para mais resistentes e tenazes acima de pH 8,0 (PANOSSIAN, 1993). Esses efeitos foram identificados em diversos estudos relacionados a influência do pH do meio na corrosão de materiais metálicos (ZAID *et al.*, 2008; HU *et al.*, 2011; MEDEIROS, 2019).

Além do efeito sobre a corrosão, uma elevação no valor do pH da água contendo valores moderados de cálcio e alcalinidade, pode originar na formação do filme de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), impedindo a difusão do oxigênio na superfície do metal. Em relação aos inibidores de corrosão, o pH é um fator chave no desempenho das mesmas (GENTIL, 2003; HU *et al.*, 2011).

2.7.5 Temperatura

A temperatura é muito fator essencial no controle da corrosão, pois acelera os processos eletroquímicos, químicos, de transporte etc., acelerando os processos corrosivos em meio aquoso (GENTIL, 2003; BARROS, 2015; ZHOU *et al.*, 2017; ROYANI *et al.*, 2018). Dessa forma, com a temperatura maior, ocorre o aumento da solubilidade do oxigênio, elevando sua taxa de difusão na superfície do substrato, acelerando o processo corrosivo, pois mais oxigênio fica disponível para a reação de redução catódica (SRINIVASAN & COOK, 1999), como pode ser verificado na Figura 8:

Figura 8 – Efeito da concentração de oxigênio e da temperatura na taxa de corrosão.



Fonte: Srinivasan & Cook, 1999.

Além disso, a viscosidade da água diminuirá com o incremento da temperatura, facilitando a despolarização por ação do oxigênio solubilizado e a reação de evolução do hidrogênio. A mobilidade iônica aumentará com a elevação da temperatura, aumentando assim a condutividade total da água, favorecendo o processo corrosivo e acelerando a cinética de dissolução dos materiais metálicos (BETZ, 1991).

O aumento da temperatura também reduzirá a solubilidade de muitos sais inorgânicos solúveis, como carbonato de cálcio (CaCO_3) e sulfato de cálcio (CaSO_4), que podem precipitar em áreas mais quentes, como por exemplo em tubos de permutadores, gerando uma barreira espessa e isolante de depósitos (GONDIM, 2014).

2.7.6 Velocidade de circulação

Gentil (2003) destacou que a velocidade de circulação é outro fator importante no controle da corrosão, pois, em geral, o fluido em velocidades mais rápidas e turbulentas, tende a remover a camada protetora aderida na superfície metálica da tubulação, facilitando a taxa de dissolução do metal. A elevação da velocidade de circulação da água também pode deslocar mais oxigênio para a região catódica, agindo como agente despolarizante, intensificando o processo de corrosão. Em contrapartida, caso a velocidade do fluido seja muito baixa, a deposição de sólidos pode ocorrer, principalmente em desvios, curvas e depressões,

umentando assim a possibilidade de corrosão sob depósitos por aeração diferencial. Portanto, dependendo do cenário, o movimento da água pode reduzir os ataques corrosivos, já que, evita a formação de pilhas de concentração ao homogeneizar a composição e o teor de oxigênio do meio.

Dessa forma, é importante determinar uma faixa de velocidade de escoamento ideal, que deve estar relacionado à natureza do material metálico e à composição do meio (GENTIL, 2003). A Tabela 4 relaciona os valores de velocidade de circulação recomendados para água doce em alguns materiais metálicos.

Tabela 4 – Velocidades recomendadas para água circulando em tubulações.

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

Fonte: Adaptado de Gentil, 2003.

Gregory (1999) realizou um experimento utilizando cupons de corrosão expostos em água através de dois sistemas de *loops* com velocidades de escoamento diferentes durante um mês. Os resultados demonstraram a formação de uma camada porosa nos cupons expostos a velocidades menores, permitindo o acesso do oxigênio dissolvido e elevando assim, a taxa de corrosão. Nos cupons expostos a velocidade maiores, as espécies aderidas formaram uma camada mais densa e homogênea.

2.8 ÍNDICES DE TENDÊNCIA À CORROSÃO E INCRUSTAÇÃO

Desde o início do século 20, quando os fenômenos cinético e de equilíbrio químico se tornaram mais conhecidos, foi constatado uma correlação entre o pH e o ferro residual na água distribuída. Ellms (1928) identificou que a redução no pH de uma água, aumenta sua tendência de corroer metais, ou seja, sua corrosividade. Portanto, pode-se esperar que quanto menor a alcalinidade, mais corrosiva é, principalmente se no tratamento for utilizado o sulfato de alumínio. As águas tratadas com sulfato ferroso e cal também podem causar problemas de

corrosão, mas em menor grau, pois seu valor de pH irá variar entre 8,0 e 9,0, podendo até atingir valores maiores, dependendo da quantidade de cal utilizada (ELLMS, 1928). No entanto, o caráter agressivo da água não depende apenas da concentração de íons de hidrogênio, já que outros constituintes e elementos também influenciam.

Langelier (1936) investigou a formação de "pites" em dutos de ferro fundido e concluiu que os tubérculos formavam naturalmente uma membrana impermeável na interface metal / água. Portanto, ele propôs uma técnica de tratamento da água para proteger as tubulações de distribuição da corrosão. O método proposto por Langelier (1936) de acondicionamento de águas é baseado no seguinte pressuposto básico: o carbonato de cálcio puro ou associado a produtos da corrosão do ferro, em água natural contendo oxigênio dissolvido, será o composto mais adequado para formar uma película protetora na parede interna do tubo, protegendo-a da água corrosiva. Para isso, é necessário que a concentração molar dos íons cálcio e carbonato na água ultrapasse o produto da solubilidade do composto em algum momento. As águas superficiais são consideradas agressivas porque normalmente carecem de ambos os íons. Adicionando-se uma base à essa água, irá ocorrer a conversão dos íons bicarbonato em carbonato. Dessa forma, geralmente é empregado nos tratamentos de águas e efluentes o hidróxido de cálcio por apresentar baixo custo e grande disponibilidade (LANGELIER, 1936).

Langelier (1936) também enfatizou o fato de que a temperatura é o principal fator que controla a taxa de reação de deposição ou remoção do CaCO_3 . Geralmente, neste tipo de reação envolvendo sólidos e líquidos, um aumento de 10 °C na temperatura dobra a velocidade da reação. Na prática, o ideal é trabalhar com índice de saturação zero na água dos sistemas de distribuição (LANGELIER, 1936).

O Índice de Saturação de Langelier (LSI) é amplamente utilizado para determinar a possibilidade de corrosão ou incrustação do meio contendo carbonato, diretamente relacionado ao seu pH. Este modelo é oriundo do conceito teórico de saturação de carbonato de cálcio em água. O índice compara o pH da amostra em estudo com o pHs, que correspondente ao pH da água saturada em relação ao CaCO_3 . O valor de pHs é determinado usando os seguintes parâmetros: concentração total de sólidos dissolvidos (mg/L), temperatura da água (°C), concentração de cálcio e alcalinidade, como mg de CaCO_3/L (SOUZA *et al.*, 2019).

Um valor de LSI positivo indica que a água pode precipitar o carbonato de cálcio, indicando um potencial incrustante. Quando o índice é igual a zero, ocorre o equilíbrio de saturação, a água não se dissolve, o CaCO_3 não precipita em demasia e não forma crostas e

corrosão. Um valor negativo no índice significa que não ocorre a formação de precipitados protetores, ou seja, a água tem tendência à corrosão, conforme mostra a Tabela 5 (BETZ, 1991).

Tabela 5 – Tendência de corrosão e incrustação em função do LSI.

LSI	pH de Saturação	Tendência da água
LSI>0	pH da água > pHs do CaCO ₃	Provável precipitação CaCO ₃ . Pode formar incrustação.
LSI<0	pH da água < pHs do CaCO ₃	Não tem potencial para incrustação. CaCO ₃ dissolverá. Pode haver corrosão.
LSI=0	pH da água = pHs do CaCO ₃	Água estável. Baixa tendência de incrustação e corrosão.

Fonte: Adaptado de BETZ, 1991.

Sontheimer (1989) reviu o trabalho de vários autores e constatou que o índice de saturação proposto por Langelier (1936) não é satisfatório para um controle de corrosão adequado. Portanto, este índice não pode ser usado como um indicador quantitativo porque dois tipos diferentes de água, como por exemplo, uma com menor dureza, logo corrosiva, e outra com maior dureza e, portanto, incrustante, podem exibir o mesmo valor de LSI (BETZ, 1991). Isso é simples de evidenciar, já que a corrosão é um fenômeno complexo, que pode ser causado por vários fatores: físicos, químicos, eletroquímicos ou quaisquer outros fatores que causem irregularidades no meio material metálico - água (GENTIL, 1984).

Ryznar (1944) especificou um índice de estabilidade denominado Índice de Estabilidade de Ryznar (RSI), que pode prever melhor a tendência de corrosão ou incrustação da água. O índice RSI correlaciona a espessura observada durante experimentos de uma tubulação e o estado químico da água, relacionando e mensurando o estado de saturação de CaCO₃ e sua camada formada.

O índice de estabilidade Ryznar é uma extensão prática do índice de Langelier fundamentado em ensaios e registros. Portanto, o RSI proporciona uma correlação mais similar entre os resultados esperados e os resultados obtidos na prática (PRINCE, 1994). A Tabela 6 mostra a interpretação do Índice de Estabilidade de Ryznar (RSI).

Tabela 6 – Tendência de corrosão e incrustação em função do RSI.

RSI	Tendência da Água
RSI < 5,5	Intensa formação de incrustações
5,5 < RSI < 6,2	Formação de incrustações
6,2 < RSI < 6,8	Neutra
6,8 < RSI < 8,5	Água corrosiva
RSI > 8,5	Água muito corrosiva

Fonte: Adaptado de GONDIM (2014).

O índice de incrustação de Puckorius (PSI) é baseado no cálculo do pH do sistema ao invés do pH real. Este método prevê melhor o potencial de incrustação ou corrosão na água, refletindo assim a alcalinidade real do meio. O PSI considera dois parâmetros chave: a alcalinidade total e a quantidade máxima de precipitação que pode ser formada em condições de equilíbrio (SOUZA *et al.*, 2019). A Tabela 7 indica a tendência de corrosão e incrustação com relação aos valores do índice de incrustação de Puckorius (PSI).

Tabela 7 – Tendência de corrosão e incrustação em função do PSI.

PSI	Tendência da Água
PSI < 4,5	Tendência à incrustação
4,5 < PSI < 6,5	Baixa tendência de incrustação e corrosão
PSI > 6,5	Tendência à corrosão

Fonte: Adaptado de GONDIM (2014).

Por fim, o Índice de Larson-Skold (ILS) pode ser usado para estudar o poder corrosivo da água com pH entre 7,0 e 8,0 e em tubos de aço e ferro fundido em condições aeróbias. Esse índice infere a agressividade com base na concentração de agentes corrosivos, cloretos e sulfatos, e agentes inibidores protetores, bicarbonato e carbonato (IMRAN *et al.*, 2005). A Tabela 8 indica a corrosividade da água com relação aos valores do índice Larson-Skold (ILS).

Tabela 8 – Tendência à corrosão em função do ILS.

ILS	Tendência da Água
ILS < 0,8	Corrosão baixa
0,8 < ILS < 1,2	Corrosão significativa
ILS > 1,2	Corrosão forte

Fonte: Adaptado de IMRAN *et al.* (2005).

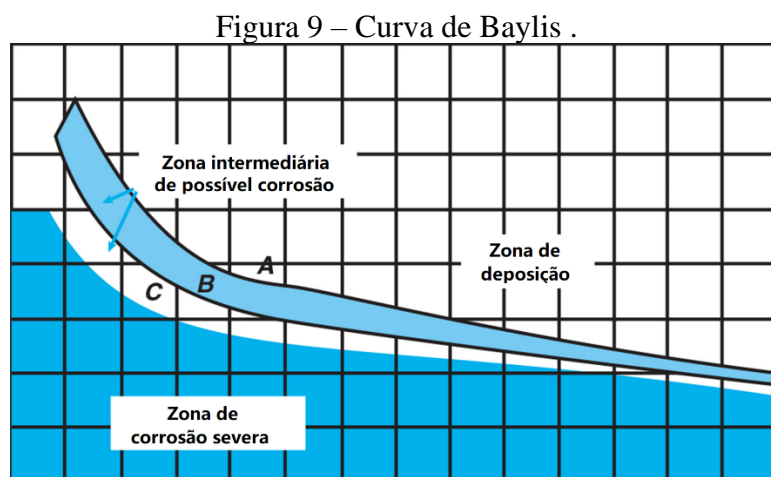
Os intervalos de valores dos índices LSI, RSI, PSI e ILS apresentados nos quadros acima são aplicados às águas cujas temperaturas variam entre 0°C e 60°C. Para prevenir a corrosão em tubulações de aço, a água deve estar levemente supersaturada com CaCO_3 . Também é recomendada alcalinidade superior a 50 mg/L e concentração de Ca^{2+} maior que 20 mg/L, como forma de garantir uma camada protetora de carbonato (NALCO, 1979).

Royani *et al.* (2018) analisaram a água de resfriamento em uma planta de amônia juntamente com quatro ligas de aços carbono. Foram determinados os índices LSI / RSI e curvas de polarização em diferentes temperaturas de solução, além de metalografias dos aços. Os índices calculados determinaram que a água de resfriamento apresentava potencial de corrosão. Esses resultados foram condizentes com as análises de polarização.

Souza *et al.* (2019) avaliaram o potencial de corrosão/incrustação de um reservatório de água localizado no Ceará através dos índices LSI, RSI, PSI e ILS durante 10 anos. As águas apresentaram características potencialmente corrosivas, justificado pela proximidade com o litoral. Os autores analisaram estatisticamente possíveis influências das estações e dos ciclos climáticos anuais sobre os índices calculados, entretanto não foram encontradas diferenças ou relações significativas.

2.8.1 Curva de baylis

A Figura 9 mostra a relação entre o pH e alcalinidade da água. A curva de Baylis pode ser utilizada para estimar a corrosividade da água. Essa curva foi proposta por Baylis no ano de 1926 como uma ferramenta para evitar deposição e corrosão em uma linha de abastecimento de água (RIPP, 1991).



Fonte: Ripp, 1991.

Caso o ponto no gráfico esteja abaixo da curva mais inferior a água é corrosiva. Uma opção de tratamento é aumentar a alcalinidade da água e o pH até que o ponto de intercessão esteja ligeiramente acima da curva central. Se o ponto de intercessão ficar localizado acima da curva superior, pode ocorrer depósitos de carbonato de cálcio devido ao excesso de tratamento (RIPP, 1991).

2.9 INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores de corrosão são substâncias ou combinações de substâncias que auxiliam na redução ou eliminação do processo corrosivo quando adicionadas em concentrações adequadas em um ambiente agressivo. O inibidor selecionado deve ser compatível com o meio de aplicação e economicamente viável, para se obter resultados efetivos. Existem diferentes classificações dos inibidores, com base na composição, orgânico ou inorgânico, ou no comportamento (FERNANDES, 1997). A classificação mais frequente encontrada na literatura, descrita por Gentil (2003), é a separação quanto ao comportamento em inibidores catódicos, anódicos, mistos e de adsorção.

Os inibidores catódicos atuam reduzindo as reações catódicas. Geralmente, essas substâncias viabilizam íons metálicos passíveis de reagir com as hidroxilas, OH^- , presentes no meio, formando compostos insolúveis como hidróxidos que recobrem a superfície. Esses compostos insolúveis cobrem a região catódica e impedem a difusão do oxigênio e a condução de elétrons na forma de íons. Como principais exemplos de inibidores catódicos temos o sulfato de zinco, sulfato de magnésio e o sulfato de níquel. Nesses casos, o filme formado pelos compostos insolúveis não precisa cobrir completamente a superfície do substrato para evitar a corrosão, já que esse inibidor polariza a superfície metálica catodicamente, não havendo a dissolução do metal (GENTIL, 2003). Os inibidores catódicos irão promover polarização catódica significativa, modificando assim o potencial de corrosão para valores mais negativos (SOUZA, 2007).

Os inibidores anódicos funcionam diminuindo a velocidade ou evitando a reação anódica. Os inibidores anódicos deslocam o potencial de corrosão dos metais para um valor mais positivo. Geralmente, eles reagem com os produtos de corrosão formados inicialmente na superfície do metal, gerando um filme aderente e insolúvel, ocasionando a polarização do ânodo. Ao contrário do inibidor catódico, a formação do filme na superfície do substrato provocada pelo inibidor anódico não pode apresentar falhas, pois neste caso o metal continuará

a se dissolver nas regiões desprotegidas, resultando em corrosão localizada. Portanto, no caso deste inibidor a concentração definida é muito importante, necessitando ser utilizado acima da concentração crítica. Entre os inibidores anódicos mais utilizados destacam-se os cromatos, nitritos, molibdatos, tungstos, ortofosfatos, nitritos e silicatos. (GENTIL, 1984; SOUZA, 2007; MEDEIROS, 2019).

Os inibidores mistos atuam inibindo as reações de dissolução anódicas e catódicas, através da mistura sinérgica dos inibidores anódicos e catódicos (MEDEIROS, 2019). Estes compostos produzem um filme protetor uniforme e impermeável nas áreas anódicas e catódicas por meio de sua adsorção na superfície metálica, modificando assim a curva de polarização anódica e catódica. Este processo leva a uma alteração pequena do potencial de corrosão E_{corr} (GENTIL, 2003; SOUZA, 2007).

Por fim, tem-se os inibidores de adsorção, que podem formar filmes protetores nas regiões anódica e catódica, interferindo nas reações eletroquímicas envolvidas. Este grupo inclui substâncias orgânicas com fortes grupos polares, como coloides, sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, como aldeídos, aminas, mercaptanas e compostos acetilênicos. O processo de adsorção envolve o transporte do inibidor para a superfície metálica, para então haver uma interação entre a substância e a superfície. Dessa forma, para que o inibidor seja efetivamente adsorvido na superfície do metal, a força de interação entre o metal e o inibidor deve ser maior do que a força de interação entre o metal e a água (FERNANDES, 1997).

Atualmente, é incomum selecionar apenas um inibidor de corrosão em sistemas de distribuição de água, águas industriais ou torres de resfriamento. Geralmente, dois ou mais inibidores são combinados, obtendo as vantagens de cada um e minimizando assim suas respectivas limitações. Portanto, devido ao efeito sinérgico dessa mistura, o controle da corrosão se torna mais eficaz e estável, sendo a eficácia do composto de vários inibidores maior do que a soma de seus benefícios individuais. Além disso, devido às menores dosagens necessárias, o custo final pode ser reduzido, assim como os impactos ao meio ambiente (SOUZA, 2007).

Para que o inibidor seja realmente considerado eficaz, os seguintes fatores devem ser avaliados: as origens da corrosão, o custo a longo prazo, as suas respectivas propriedades, além do seu mecanismo de ação e as condições apropriadas do sistema para o controle. No cálculo do custo do uso de inibidores, é necessário considerar o prolongamento da vida útil do equipamento, a redução ou eliminação de paradas não programadas, a prevenção de acidentes

consequentes de fraturas por corrosão e a ausência de contaminação do produto (GOMES, 1999).

2.9.1 Características gerais dos inibidores

No momento, os inibidores mais comuns para águas industriais e de refrigeração são baseados em fosfatos, fosfonatos, ortofosfatos, molibdato de sódio e íons de metais como o zinco.

De acordo com VAKASOVICH & FARR (1986), o molibdato de sódio é um inibidor anódico. Tratamentos com íons molibdato têm pouca dependência da temperatura e do pH, sendo utilizados numa faixa de 5,5 a 8,5. São capazes de inibir tanto a corrosão uniforme, por pite e os ataques por aeração diferencial. SAREMI *et al.* (2006) afirma que a eficiência de inibição do molibdato aumenta proporcionalmente com a concentração e com a velocidade de circulação da água. O molibdato possui um custo elevado se comparado aos outros inibidores. Dependendo do sistema e da formulação, a faixa de concentração varia de 5 a 300ppm do íon molibdato MoO_4^{2-} (GENTIL, 2003).

O ortofosfato é um eficiente inibidor anódico na presença de oxigênio. A habilidade do ortofosfato para inibir o aço está diretamente ligado ao oxigênio contido no sistema, pois os íons fosfatos (PO_4^{3-}) se aderem ao filme defeituoso de óxido de ferro, acelerando o crescimento do filme e prevenindo a difusão dos íons ferrosos (Fe^{2+}) da superfície metálica. No entanto, esta camada protetora é dependente do pH do meio. Para meios alcalinos ($\text{pH} > 8,0$), a habilidade para formação de depósitos aumenta podendo estimular a corrosão por depósitos. Em meio ácido ($\text{pH} < 6,5$), o filme protetor é destruído, deixando o metal suscetível ao ataque por pite (COHEN & PRYOR, 1951; ISOLANI & BOLINELLI, 2006). Segundo DANTAS (1988), em sistemas de resfriamento, baixas concentrações de ortofosfato também podem provocar pites. Já em concentrações elevadas, o ortofosfato favorece a formação de depósitos. Geralmente, os níveis de tratamento em ortofosfato devem estar na faixa de 10 a 20 mg/L (ppm). A adição de íons zinco (Zn^{2+}) no meio acelera a formação e o reparo do filme protetor.

O zinco é categorizado como inibidor catódico devido aos seus íons (Zn^{2+}) formarem com as hidroxilas (OH^-), na área catódica, o hidróxido de zinco $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ insolúvel, desacelerando o processo corrosivo. O pH ideal de atuação é entre 6,4 e 7,4 (GENTIL, 2003). Ali *et al.* (2009) estudaram o efeito do Zn^{2+} frente a corrosão de aço macio e afirmaram haver uma maior eficiência na redução da taxa de corrosão em pH 6,0. De acordo com os autores, em

pH superiores a 7,0, o zinco irá precipitar na solução aquosa ao invés de se depositar na superfície do metal, havendo um aumento da taxa de corrosão. Patel & Nicol (1996) afirmam que o uso de zinco como inibidor de corrosão com ou sem fosfato em pH elevados exige a dosagem de polímeros especiais para o controle da precipitação desse cátion.

O complexo Zn – fosfonato precipita um filme altamente protetor na área catódica e possibilita a redução da concentração de inibidor anódico. As concentrações necessárias de fosfonatos estão na ordem de 10 ppm como PO_4^{3-} e a de zinco como 1 a 2 ppm em Zn^{2+} (SASTRI, 1998).

Segundo Vakasovich & Farr (1986), os tratamentos com inibidores em águas industriais consistem na combinação de íons molibdatos com outros inibidores para produzir sinergismo. Combinações com sais de zinco, fosfonatos, fosfatos inorgânicos, nitritos, carboxilatos e azóis têm mostrado significantes melhorias no controle da corrosão nos metais. Neste caso, o sinergismo entre os inibidores reduz a concentração necessária de cada um quando utilizados individualmente.

Esses inibidores vieram há algumas décadas substituir o tóxico cromato, por serem quimicamente menos agressivos e tóxicos, entretanto já existem inúmeras pesquisas que propõem o desenvolvimento de compostos naturais ou livres de fósforo como alternativas eficientes na proteção dos metais, conhecidos como "inibidores verdes", são substâncias extraídas de plantas. Os taninos são extraídos das cascas de várias árvores, como por exemplo, da acácia negra. A estrutura dos taninos possui grupos hidroxila e carboxila, que possuem átomos de oxigênio com elétrons disponíveis na camada de valência, permitindo a formação de ligações covalentes (IGLESIAS *et al.*, 2001). Devido aos grupos OH^- na orto posição nos anéis aromático, os taninos são capazes de formar quelatos com ferro e outros cátions metálicos. Quando os íons Fe^{3+} reagem com os grupos OH^- na orto posição em solução aquosa aerada, um complexo altamente insolúvel e preto-azulado (tanato férrico) é formado. A aplicação de taninos em estudos de corrosão tem sido investigada por vários autores e sua eficácia é controversa. Ensaio eletroquímicos realizados por Galvan *et al.* (1992) não demonstrou aumento substancial na resistência à polarização (R_p) de aço devido ao tratamento de uma superfície enferrujada com taninos. Por outro lado, alguns autores desenvolveram um primer com tanino que exibiu excelentes propriedades anticorrosivas. Esses resultados contraditórios podem ser devido a diversidade de materiais utilizados nos diferentes estudos. J. IGLESIAS *et al.* (2001) demonstrou que certos extratos de tanino reagem com o ferro e a ferrugem existente para formar compostos quelantes preto-azulados. O ácido tânico reage com o ferro metálico

precipitando tanatos férricos, seguindo uma cinética de reação. Os tanatos precipitados constituem uma camada protetora com características inibidoras de corrosão. Peres *et al.* (2012) estudou a aplicação do tanino de acácia negra como inibidor da corrosão do aço carbono. A inibição foi avaliada em temperatura ambiente em solução contendo 0,1 mol/L de sulfato de sódio aerado com pH 6,0 e 2,5 empregando ensaios eletroquímicos. O tanino de acácia negra, quando usado como inibidor de corrosão, é mais eficaz em pH ácidos, sendo a sua eficiência dependente da sua concentração. No valor de pH mais alto (pH 6,0), um filme preto-azulado (tanato férrico) com uma proteção de curto prazo contra a corrosão foi formada em solução aquosa aerada. Com a concentração de 2 g/L de tanino e pH 6,0, a solução apresentou a eficiência de 96,6% em 1 dia de imersão e 65,5% em 7 dias, enquanto com pH 2,5 a eficiência do inibidor passou para 59,6% e 74,3%, em 1 e 7 dias de imersão, respectivamente.

Ormellese *et al.* (2009) analisaram cerca de 80 substâncias orgânicas em relação a ação inibidora de corrosão através de ensaios eletroquímicos. As substâncias compostas por carboxilatos, especialmente poli-carboxilatos, demonstraram ótima eficácia de inibição, tornando-os candidatos promissores entre as substâncias testadas.

Wang *et al.* (2016) testaram misturas de inibidores de corrosão em tubulações de águas residuais recuperadas com intuito de serem alternativas ambientalmente corretas e economicamente viáveis. De acordo com os autores, as águas recuperadas apresentam maior corrosividade que água doce e são frequentemente reutilizadas como água não-potável municipal ou reposição em torres de resfriamento industrial. Nos últimos anos, a concentração de fósforo nos efluentes tem sido rigorosamente regulamentada e, portanto, é necessária cautela no uso de fosfatos como inibidores de corrosão. No estudo investigativo, os autores compararam a ação inibidora do fosfato e do fosfato mais zinco com uma mistura composta basicamente de hidróxidos de carboxilatos mais zinco em diversas concentrações, até o desenvolvimento de uma fórmula ideal de inibidor livre de fosfato. Segunda a pesquisa, a ação inibidora em aço carbono do hidróxido de carboxila ocorre pela interação química de quelação entre os óxidos de ferro e as hidroxilas e carboxilas. Os óxidos de ferro também podem ser substituídos por sais de zinco e cálcio, formando um completo e eficiente filme protetor na superfície metálica.

Hefter *et al.* (1997) investigou os inibidores orgânicos constituídos de ácidos carboxílicos com diferentes comprimentos de cadeia de carbono através de métodos eletroquímicos em aço carbono, alumínio e cobre. O resultado mostrou que as cadeias lineares alifáticas mono e dicarboxilatos podem ser excelentes inibidores de corrosão de aço carbono

em soluções ligeiramente salinas. No entanto, sua eficácia depende criticamente dos números de repetições. A explicação mais provável desse resultado é o aumento da hidrofobicidade dos íons carboxilatos com a cadeia crescente.

Lin & Zuo (2019) também estudaram os efeitos inibidores com compostos de carboxilatos em aço carbono em meio a pH alcalino utilizando medições eletroquímicas e análises superficiais. Os resultados indicam que os carboxilatos adsorvidos na superfície do aço formam um filme complexo passivante por meio da quimissorção e fisissorção de óxidos ou hidróxidos de ferro e carboxilatos. A presença dos grupos substituintes nas carboxilas pode formar um filme hidrofóbico, aumentando assim a proteção dos aços. Além disso, o efeito de inibição dos carboxilatos estão relacionados à solubilidade dos compostos, portanto, uma cadeia de carbono mais longa teria maior hidrofobia e uma menor solubilidade em água.

2.10 COMBATE E MONITORAMENTO DA CORROSÃO

Do ponto de vista econômico, os danos causados pela corrosão atingem custos extremamente elevados, ocasionando significativo desperdício de investimentos. Além disso, a corrosão pode causar perdas de vidas humanas e acidentes ambientais devido à poluição, possíveis falhas dos equipamentos e contaminações (COBUCCI, 2005).

As perdas geradas pela corrosão são classificadas como diretas e indiretas. As perdas diretas estão relacionadas com custo de substituição de componentes e equipamentos corroídos, perda de produto e manutenção dos sistemas de proteção anticorrosiva. As perdas indiretas apresentam estimativas e avaliações mais complexas, pois nem sempre podem ser quantificadas, como por exemplo contaminação do produto, paralisações não programadas, perda de eficiência e produtividade, contaminação ambiental, superdimensionamento de projetos, acidentes, multas de contratos e custos sociais, como a perda da confiabilidade com os clientes (NUNES, 2007).

O valor de novos materiais para substituir os antigos, pode chegar a ser 20 a 50 vezes maior. Esse fato acaba determinando a escolha do uso de substâncias químicas inibidoras de corrosão para retardar ou inibir a degradação, como um custo alternativo (GENTIL, 2003). O custo geralmente não pode ser justificado apenas com base na despesa de manutenção, mas também, por exemplo, na economia de energia já que o controle de corrosão mantém uma superfície lisa da parede do tubo, reduzindo a perda de carga do fluido ao longo do percurso e, conseqüentemente, a energia necessária para o bombeamento (NALCO, 1979).

Registros de falhas por corrosão e incrustações são do cotidiano em processos e sistemas industriais, bem como é frequente a ausência de uma metodologia própria para resolver e prevenir esses problemas. O processo corrosivo e sua prevenção não podem ser tratados separadamente, pois a identificação e análise da corrosão existente fornecerá dados necessários para determinar mecanismos para desacelerar ou combater o ataque corrosivo (NUNES, 2007). Ao estudar a corrosão, deve-se sempre considerar as variáveis relacionadas ao material metálico, a forma de uso e as propriedades do meio. Somente através do estudo conjunto desses aspectos é possível obter um método efetivo no controle da corrosão.

Os métodos adotados para controlar a corrosão dos metais podem ser divididos nas seguintes categorias: modificação do processo, modificação do meio corrosivo e modificação do material empregado e/ou do revestimento protetor. O fator econômico é sempre primordial em todos os métodos usados para reduzir a taxa de corrosão e assim, para que essas modificações sejam vantajosas, o custo de manutenção precisa reduzir após alguma medida de proteção ser adotada. Portanto, deve ser considerado os custos associados a deterioração dos equipamentos, bem como as perdas consequentes dessa deterioração, como parada de unidades, perda de produto, baixa eficiência e contaminação (RAUCHLE, 1994).

Na prática, os métodos mais usuais utilizados na redução do processo corrosivo em metais são: dosagem de inibidores de corrosão (discutido no item 2.9); alterações nos processos e projetos; substituição dos materiais e em suas propriedades; uso de revestimentos de proteção metálicos e não metálicos; proteção catódica e proteção anódica (COBUCCI, 2005).

O potencial de corrosividade de uma tubulação pode ser definido em função do histórico de falha por corrosão interna (COBUCCI, 2005), como pode ser visto na Tabela 9:

Tabela 9 – Potencial de corrosividade em função do histórico de falha por corrosão interna.

Potencial de corrosividade	Histórico de falha
Baixo	Sem histórico de falha por corrosão interna ou se a falha por corrosão ocorreu há mais de 10 anos e a causa foi eliminada.
Moderado	Se o duto tiver histórico de falha por corrosão interna entre 5 a 10 anos dos seus últimos anos de operação, mesmo que as causas de corrosão tenham sido eliminadas.
Severo	Se o duto tiver histórico de falha por corrosão interna nos últimos 5 anos, com as causas de corrosão não eliminadas.

Fonte: Adaptado de COBUCCI, 2005.

Existem inúmeras técnicas e ensaios para avaliação e caracterização da corrosão que são utilizados no meio acadêmico e na indústria, com base nisso, podemos citar os seguintes:

- Ensaios eletroquímicos: potencial de corrosão, ruído eletroquímico, impedância eletroquímica, sonda Kelvin;
- Ensaios de caracterização: análises físico-químicas dos fluidos e resíduos, análise metalográficas, ensaios mecânicos;
- Ensaios complementares: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia de Emissão Óptica, Fluorescência de raios X (FRX), Difractometria de Raios X (DRX);
- Ensaios de corrosão: ensaios de imersão em meios que simulam as condições reais de uso, avaliação da suscetibilidade à corrosão por pite;
- Ensaios acelerados: névoa salina, câmara úmida, dióxido de enxofre;
- Ensaios de corrosão em campo: ensaios não acelerados de corrosão, cupons de corrosão, sondas de resistência elétrica, sondas corrosométrica.

O teste de campo é realizado sob condições correspondentes às de serviço, possibilitando assim que o efeito dos meios corrosivos nos materiais metálicos possa ser avaliado com mais precisão. Normalmente, nesses ensaios é necessário um tempo maior quando comparado com os ensaios de laboratório, pois é necessário aguardar a ação de fatores importantes que podem acelerar ou retardar o ataque corrosivo, como a aeração, velocidade do fluido, temperatura, composição do meio, impurezas e crescimentos biológicos (GENTIL, 2003).

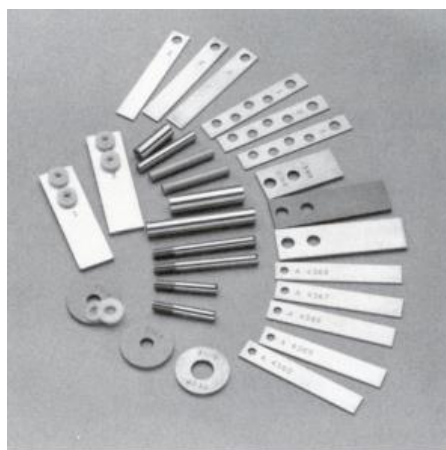
Após esses ensaios, os resultados alcançados são avaliados e correlacionados com os casos de corrosão e suas falhas observadas em relatórios operacionais ou durante inspeções, possibilitando assim, gerar documentos identificando, qualificando e quantificando as causas dos problemas de corrosão/incrustações e facilitando a definição de soluções emergenciais ou a médio/longo prazo (TERZI & MAINIER, 2008).

2.10.1 Cupons de corrosão

Os cupons de corrosão correspondem a amostras pequenas confeccionada em diversos materiais metálicos, em formato de hastes, retângulos ou discos, conforme mostrado na Figura

10. Os cupons são expostos a um ambiente de interesse por um determinado tempo, para especificar como o dado metal reage ao meio (TERZI & MAINIER, 2008). Os cupons são instalados em dispositivos no próprio sistema, através de um desvio na tubulação (coluna de corrosão) ou em laboratório em um sistema de teste especial (loop) e basicamente especifica a corrosividade do meio e os danos que o material sofre em função da exposição a este ambiente.

Figura 10 – Diversas geometrias dos cupons de corrosão.



Fonte: TERZI & MAINIER, 2008.

Essas amostras de material são periodicamente removidas e submetidas a análises normatizadas em laboratório para determinar a taxa de corrosão. Baseado nesse valor, a tubulação receberá uma determinada classificação, que servirá de referência para as medidas corretivas ou preventivas a serem implementadas (OLIVEIRA, 2013). Além disso, é possível inferir as seguintes informações:

- Cálculo da taxa de corrosão pela perda de massa;
- Análise visual dos cupons e registros fotográficos;
- Determinação da morfologia do processo corrosivo;
- Análise dos depósitos e sua natureza;
- Avaliação da eficiência dos inibidores.

Existem várias técnicas que orientam a caracterização dos cupons de corrosão. As normas NACE RP0775 (2005), ASTM G46 (2005) e a NBR 9771 (1987) estipulam as condições para identificação, inspeção e avaliação da corrosão.

Desta forma, o corpo de prova é pesado e introduzido no processo. Após um determinado período, a amostra é removida, limpa de todo produto de corrosão aderido e pesada

novamente. A perda de massa calculada é convertida em perda de espessura total ou taxa de corrosão uniforme (NUNES, 2007).

O cálculo da taxa de corrosão através dos cupons equivale a variação da massa, dividido pelo produto da densidade do material metálico, pelo tempo de exposição e pela área total do cupom. A norma NACE RP-0775 (2005) especifica as fórmulas para os cálculos, assim como o preparo da superfície e procedimentos de limpeza.

A taxa de corrosão determinada corresponde a um valor médio em relação ao tempo de exposição. Portanto, é importante conhecer a natureza do meio e se a corrosividade do fluido se modificou ao longo do tempo (JAMBO & FÓFANO, 2008). O tempo de exposição em campo deve ser definido de acordo com o grau de corrosividade do meio. Segundo Gentil (2003), o tempo médio de exposição varia de 1 a 6 meses. Em relação à cinética de corrosão, a taxa de corrosão uniforme tende a ser superior em tempo de exposição menores, pois em um período maior ocorre uma melhor formação de produtos de corrosão insolúveis aderidos à superfície do metal, o que funciona como uma barreira para posterior oxidação.

2.10.2 Vida útil ou tempo remanescente da tubulação

A vida remanescente é definida como o tempo necessário até que a perda acumulada de metal atinja a tolerância de corrosão ou o limite de outra condição crítica. Marsh & Duncan (2010) mencionam que a corrosão interna é um dos agentes de falha que mais interfere no tempo de vida útil de dutos rígidos. Sendo assim, o controle da corrosão é usado para prever o tempo remanescente de tubulações e é baseado nas condições atuais do processo e na integridade da linha.

Existem muitos códigos e normas, de diversos países, regulando o projeto, a fabricação, a montagem e utilização de tubulações industriais para as mais diversas finalidades, detalhando e padronizando materiais, condições de operação, metodologia de cálculos e dimensões de válvulas e tubulações, por exemplo (FRAGA, 2010).

O método detalhado pela norma API 579 (*American Petroleum Institute*) é simples e funcional. O tempo remanescente ou vida útil de uma tubulação pode ser determinada, conforme Equação 17, com base no cálculo da espessura mínima requerida (T_{min}) para as condições de trabalho que o duto está submetido, nas medições de espessura realizadas durante inspeção em campo e nos cálculos da taxa de corrosão.

$$Rvida = \frac{Tmédia - Tmin}{TC} \quad (17)$$

Onde:

Rvida = vida remanescente da tubulação;

Tmédia = espessura média baseada nas medidas de Perfis Críticos de Espessura (PCE);

Tmin = espessura mínima exigida;

TC = taxa de corrosão.

A vida remanescente determinada pela norma API não é um valor exato, mas um valor equivalente e representativo que possibilita programar as próximas intervenções ou inspeção sem contratempos e com segurança. Vale lembrar, que os fluidos possuem inúmeras substâncias que podem alterar as características do meio e provocar ações secundárias, acentuando ou reduzindo sua agressividade.

2.10.3 Análises físico-químicas

Do ponto de vista da avaliação da corrosão interna em dutos e equipamentos, as análises físico-químicas do fluido são essenciais e auxiliam na identificação e quantificação dos componentes agressivos que geram, direto ou indiretamente, os ataques corrosivos. A agressividade do meio deriva da origem e natureza do fluido e de seus tratamentos recebidos (TERZI & MAINIER, 2008).

As análises físico-químicas dos fluidos e resíduos poderá informar:

- O potencial de corrosão do fluido;
- O potencial de formação de depósitos orgânicos ou incrustações inorgânicas.

2.11 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Em comparação com os cupons de perda de peso, os ensaios eletroquímicos são considerados um método rápido e efetivo para determinar a taxa de corrosão dos materiais metálicos.

2.11.1 Medidas de potencial em circuito aberto

O potencial de corrosão é o potencial que os metais apresentam quando corroem em meios de baixa resistência elétrica. O potencial pode ser determinado cruzando as curvas de polarização anódica e catódica. Quando o potencial de corrosão é medido e determinado com relação a um eletrodo de referência (ER), surge o chamado potencial de circuito aberto (OCP). Sendo assim, é possível obter a medida do potencial de corrosão diretamente ou monitorar o valor ao longo do tempo. O material metálico que está sendo testado é chamado de eletrodo de trabalho (ET). Para medir o potencial de circuito aberto um multímetro de alta impedância é conectado às extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (STERN & GEARY, 1957).

Os eletrodos de referência mais frequentemente utilizados para as medições eletroquímicas são o de calomelano, de prata-cloreto de prata e de cobre-sulfato de cobre (WOLYNEC, 2003).

Woly nec (2003) considera que a compreensão do potencial de circuito aberto pode fornecer informações valiosas no estudo dos processos corrosivos e para as técnicas de medidas de proteção. Entretanto, o monitoramento do potencial versus o tempo é essencial principalmente nos estágios iniciais da investigação do processo de corrosão. Os principais casos em que ocorre uma variação significativa do potencial de circuito aberto são:

- Dissolução do filme protetor de óxidos: inúmeros metais - especialmente aqueles que passivam – produzem uma fina película de óxidos e hidróxidos em sua superfície. Quando o metal é imerso em uma solução agressiva, pode ocorrer a dissolução da película. Neste caso, é observado que o potencial permanece em um valor mais elevado e nobre e, após um certo período, o potencial reduz bruscamente para valores inferiores e mais ativos. Essa queda do potencial é atribuída à dissolução do filme de óxido por meio do processo de dissolução redutiva.

- Formação de película de óxido por precipitação: em alguns meios, uma película passiva ou pseudopassiva pode ser formada na superfície do substrato metálico através do mecanismo de precipitação. A formação do filme acontece após um determinado tempo de imersão, o que indica que é necessário um tempo para a reação. Durante o processo de precipitação, o potencial de circuito aberto aumenta significativamente e, após essa alteração, a superfície do metal é coberta por uma película protetora.

Os casos acima demonstram como a medida de potencial em circuito aberto, além de simples, constitui-se numa potente ferramenta de investigação.

2.11.2 Curvas de polarização anódica e catódica

As curvas de polarização podem fornecer informações relevantes a respeito da cinética do processo corrosivo e do comportamento anódico e catódico do material. Esse ensaio tem como finalidade verificar a agressividade das soluções e seu efeito sobre os metais através das correntes geradas, verificar o intervalo de passivação e de ocorrência de corrosão localizada. O potencial aplicado corresponde à energia de ativação e a resposta em corrente revela a velocidade do processo eletroquímico, que pode ser anódico e / ou catódico (SILVA, 2015).

Segundo Wolynech (2003), a polarização de um eletrodo através de um potenciostato leva a construção de uma curva de polarização, que não representa mais uma única reação, mas o efeito global de todas as reações que ocorrem ao mesmo tempo sobre o eletrodo. Portanto, se o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão (E_{corr}), o dispositivo não detectará corrente, pois neste potencial, a corrente anódica (i_a) é completamente neutralizada pela corrente catódica (i_c), conforme mostrado na equação seguinte:

$$i_{corr} = i_a = |i_c| \quad (18)$$

No entanto, quando o potencial anódico (E_a) é maior do que E_{corr} , a magnitude da corrente anódica (i_a) excederá o valor da corrente catódica (i_c). Neste caso, o potenciostato fornecerá e registrará a diferença:

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad (19)$$

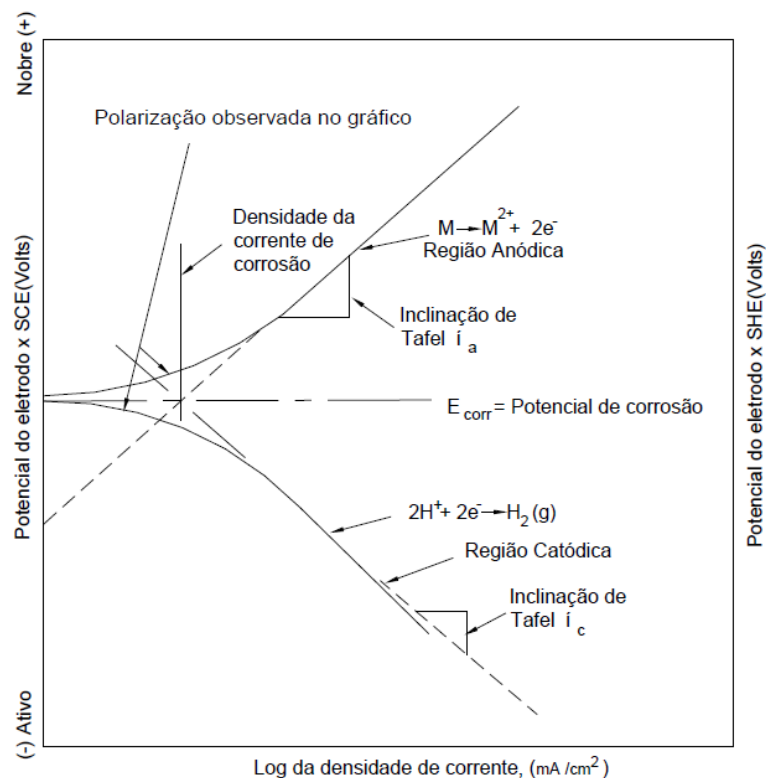
Da mesma forma, em um potencial catódico (E_c) menor do que E_{corr} , a magnitude da corrente catódica (i_c) excede o valor da corrente anódica (i_a). Neste caso, o potenciostato fornece e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad (20)$$

Quando esse procedimento é estendido a uma determinada faixa de potenciais, se obtém um gráfico E vs Δi , na qual o potenciostato define as curvas de polarização das duas reações envolvidas. Portanto, a curva de polarização experimental é uma ferramenta importante para estudar os processos corrosivos e as propriedades da solução. Além disso, essa análise pode fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos da corrosão, tais como a taxa de corrosão, os declives de Tafel e outros.

Dessa forma, após a estabilização das curvas de OCP, são realizados os ensaios de polarização potenciodinâmicas através de um potenciostato. Considerando que a equação de Tafel é de natureza logarítmica, uma das formas mais convenientes de expressar a curva de polarização é através de um gráfico potencial E versus \log da densidade de corrente i (WOLYNEC, 2003). Ao longo da polarização, os fenômenos catódicos e anódicos são reproduzidos separadamente e se aproximam das retas de Tafel (JONES,1996). As inclinações de Tafel anódicas (i_a) e catódicas (i_c) podem ser determinadas por extrapolação das retas, conforme ilustra a Figura 11. Para a extrapolação das retas de Tafel, é levado em consideração a porção da linha mais linear possível, ou seja, que apresenta menor interferência eletroquímica, reta que ocorre geralmente a mais de 50 mV do potencial de circuito aberto e por no mínimo uma década logarítmica (WOLYNEC, 2003).

Figura 11 – Diagrama de Tafel.



Fonte: ASTM G3-98 (2004).

A corrente de corrosão i_{corr} pode ser calculada com a Equação 21 presente na norma ASTM G102-89 (2015):

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (21)$$

Em que i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); b_a é a inclinação anódica de Tafel; b_c é a inclinação catódica de Tafel; ΔE é a diferença de potencial; Δi é variação de corrente para cada variação de tensão.

A taxa de corrosão uniforme (TC) (mm/ano) por métodos eletroquímicos pode ser calculada de acordo com a Equação 22, existente na norma ASTM G102-89 (2015).

$$TC = 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{i_{corr} \cdot Eq}{\rho} \quad (22)$$

Em que Eq é a massa equivalente da liga (g) e ρ é a densidade do material (g/cm^3).

2.12 DESCRIÇÃO DO SISTEMA INVESTIGADO

A estação de tratamento de água (ETA) é responsável pela produção de água tratada, nas especificações adequadas para cada tipo de aplicação, visando atender as necessidades de consumo das empresas do Pólo Petroquímico de Triunfo - RS.

A água bruta (AB) possui diversas impurezas, sendo elas matéria orgânica responsáveis por gosto, odor e doenças, sais minerais dissolvidos e partículas sólidas em suspensão de várias formas e baixo peso responsáveis pela turbidez. A água bruta captada do rio Caí é desinfetada com dióxido de cloro (ClO_2) e bombeada por 2,4 km até a ETA para um tanque de mistura rápida, onde são adicionados os produtos químicos designados para clarificação da AB: sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), polieletrólito e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). O sulfato de alumínio é o agente coagulante, que ao reagir com a alcalinidade da água formará hidróxido de alumínio, o qual neutraliza as cargas das partículas em suspensão permitindo a aglomeração das mesmas. Polieletrólito é um polímero de alto peso molecular cuja finalidade é melhorar a eficiência da clarificação atuando como uma auxiliar da floculação. Cal hidratada é adicionada com o intuito de corrigir o pH para o valor ótimo de floculação. Essa dosagem é feita quando a água não contém alcalinidade suficiente para reagir com o sulfato de alumínio, já que o sulfato de alumínio na água faz com que o pH se torne mais ácido, devido ao consumo da alcalinidade e formação de CO_2 .

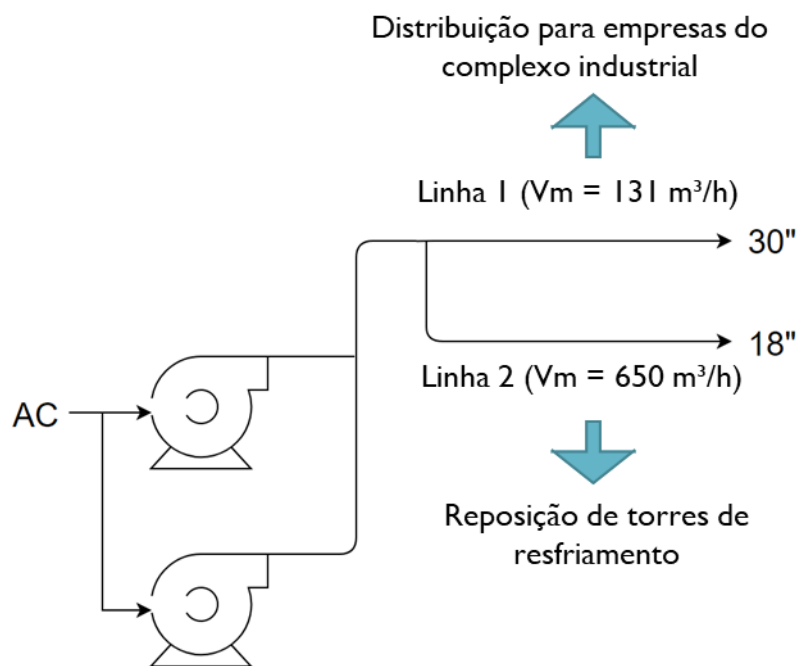
A clarificação tem como objetivo promover a redução da turbidez, cor e carga orgânica da água, através da remoção de sólidos suspensos por meio de processos físico-químicos (coagulação, floculação e sedimentação). Parte da matéria insolúvel na água sedimenta com relativa facilidade, porém a matéria mais finamente dividida (partículas coloidais) possui cargas elétricas negativas que se repelem mantendo as partículas em suspensão, conferindo cor e turbidez à água.

Do tanque de mistura rápida, a água vai por gravidade para os clarificadores do tipo “*pulsator*”, entrando em uma câmara de vácuo sendo daí distribuída uniformemente, ocasionando a passagem da água por um colchão de lodo onde são retidos os flocos. Em suma, a finalidade da câmara de vácuo é manter o colchão em suspensão através da pulsação do volume de água que está entrando na câmara por meio de formação de vácuo e quebra do mesmo, com isso garantindo que não se forme caminhos preferências danificando o colchão e afetando a qualidade da água clarificada.

A água clarificada dos clarificadores irá abastecer o sistema de filtração e um reservatório com 20000 m³ de água de combate a incêndio e água clarificada (AC). Nesse ponto existe novamente a correção do pH da AC com hidróxido de cálcio. A partir desse tanque, duas bombas em paralelo distribuem a AC para o abastecimento de todas as empresas do complexo industrial (coligadas), reposição das torres de resfriamento, arraste de cinzas das caldeiras e preparo de produtos químicos da ETA.

A distribuição de água clarificada para as empresas coligadas é realizada através de uma tubulação de 30" na descarga das bombas (linha 1), conforme Figura 12. A reposição de água clarificada para as torres de resfriamento é feita por uma tubulação de 18" (linha 2) que deriva do coletor de 30". Em relação a vazão, duas bombas operam em paralelo, com vazão máxima de 1200 m³/h cada. Em média, a vazão por hora da linha de 18" fica em 650 m³/h, enquanto a tubulação de 30" em 131 m³/h.

Figura 12 – Fluxograma do sistema de clarificação.



Fonte: Autoria própria.

Pelo que se tem registro, ainda que ambas as tubulações possuem o mesmo tempo de operação, isto é, 37 anos, a tubulação de diâmetro menor (linha 2) não apresenta episódios de vazamentos devido à corrosão, diferente da tubulação de 30", que já necessitou de inúmeras intervenções de manutenção, devido a furos e falhas.

A extensão de todas as tubulações de distribuição da água clarificada e suas reduções constam na Tabela 10:

Tabela 10 – Relação da extensão da linha de água clarificada e os respectivos diâmetros.

Diâmetro (pol)	Extensão (m)
30	1385,088
24	489,794
20	1183,47
18	662,63
16	256,85
12	105,5
8	64,905
6	71,07
Total	4219,31

Os parâmetros de controle da água clarificada da empresa em estudo estão escritos na Tabela 11:

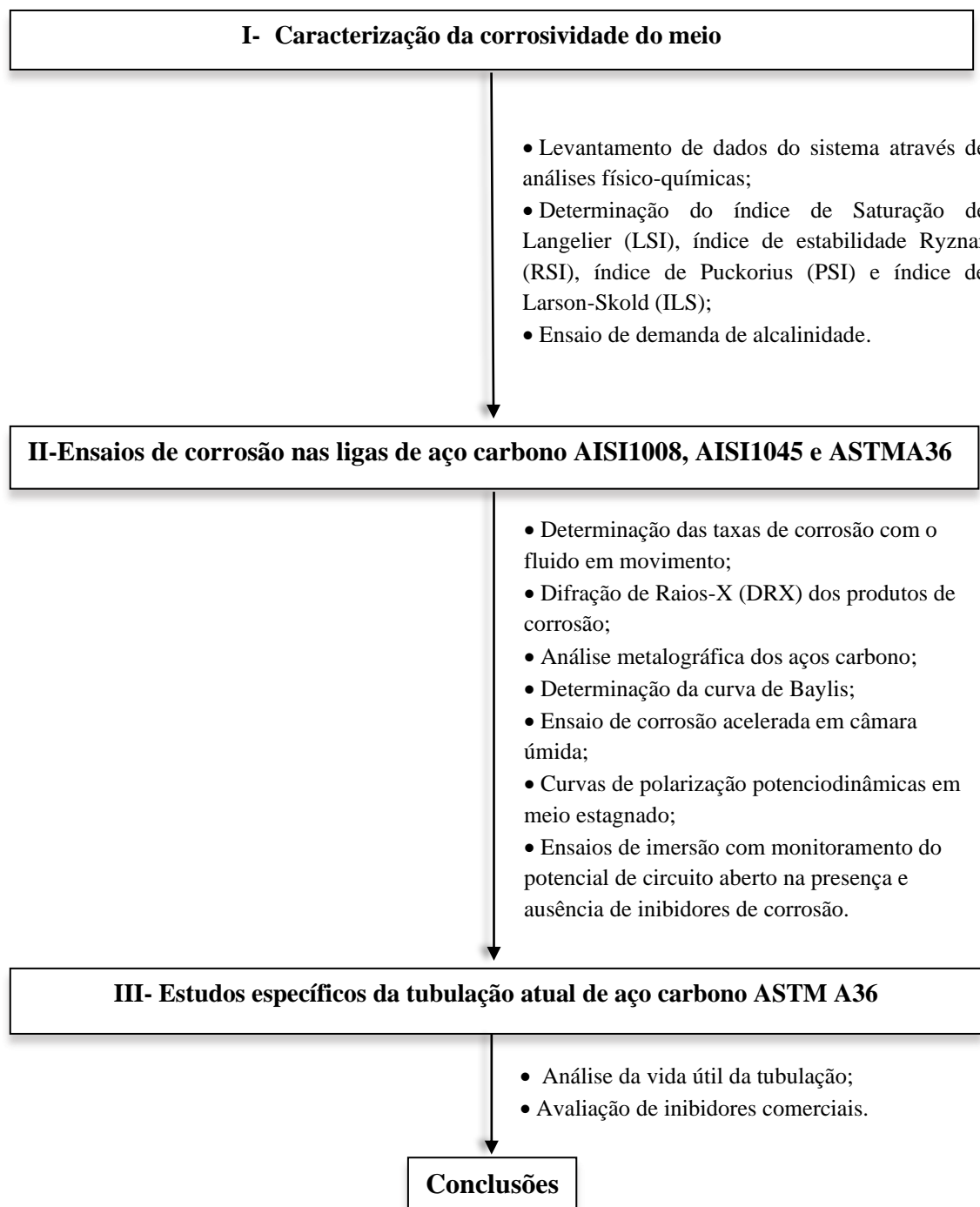
Tabela 11 – Parâmetros da água clarificada.

Água Clarificada	Parâmetros	Límites
	pH	6,5 a 7,5
	Turbidez	máx. 5,0 NTU
	Cloro livre	0,2 a 1,2 ppm
	Sólidos suspensos	máx. 5,0 ppm
	Cor aparente	máx. 10 uH
	Sílica solúvel	máx. 22 ppm
	Dureza cálcica	máx. 40 ppm
	Ferro	máx. 0,3 ppm
	Manganês	máx. 0,07 ppm
	Cloretos	máx. 30 ppm
	Sulfatos	máx. 40 ppm
	DQO	máx. 15 ppm
	TOC	máx. 4 ppm

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada na estação de tratamento de água no sistema de distribuição de água clarificada, que apresenta elevado processo corrosivo, localizada no complexo do Polo Petroquímico de Triunfo-RS.

Para o desenvolvimento desta pesquisa o estudo foi dividido em três etapas básicas, a saber:



A metodologia deste trabalho consistiu, em sua primeira etapa, no levantamento de dados do sistema de água clarificada e na caracterização do meio através de análises de parâmetros físico-químicos. Na sequência, foram determinados os índices de Saturação de Langelier (LSI), de estabilidade Ryznar (RSI), de Puckorius (PSI) e de Larson-Skold (ILS) para avaliar o potencial de corrosividade da água clarificada. Através do ensaio de demanda de alcalinidade, foram simuladas diferentes condições buscando reduzir o comportamento agressivo do fluido em questão.

A etapa seguinte constitui no estudo de diferentes ligas de aço carbono (AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36), avaliando o comportamento dos mesmos em meio estagnado e meio com fluido em movimento. Foram realizadas as técnicas de gravimetria (perda de massa), análise metalográfica dos metais, DRX dos produtos de corrosão, determinação da curva de Baylis, ensaio acelerado em câmara úmida, curvas de polarização potenciodinâmicas em meio estagnado e ensaios de imersão com monitoramento do potencial de circuito aberto na presença e ausência de inibidores de corrosão.

A última etapa consistiu na avaliação específica da tubulação de aço carbono ASTM A36, através da estimativa do tempo remanescente da tubulação e da avaliação dos inibidores de corrosão comerciais pré-selecionados em meio estagnado, através do ensaio de imersão com monitoramento do potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas.

A seguir, apresenta-se detalhadamente a metodologia adotada em cada uma das etapas realizadas neste trabalho.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO MEIO

3.1.1 Análises físico-químicas

As análises físico-químicas são utilizadas como ferramenta na avaliação e quantificação do processo corrosivo das tubulações e equipamentos e como auxílio da identificação dos constituintes gerados pelos processos corrosivos. A corrosividade, ou seja, a agressividade dos fluidos, depende também da sua origem e dos tratamentos realizados.

No presente trabalho foi avaliada a influência dos seguintes parâmetros físico-químicos da água clarificada:

- Velocidade de fluxo;
- pH;
- Alcalinidade total;

- Turbidez;
- Sólidos suspensos totais;
- Cor aparente;
- Condutividade elétrica;
- Dureza total e dureza cálcica;
- Cloro residual livre;
- Teores de cloreto, sulfato, ferro e manganês;
- Sílica solúvel;
- Demanda química de Oxigênio (DQO);
- Carbono orgânico total (TOC).

Esses parâmetros da água clarificada foram acompanhados durante o período de janeiro de 2019 até agosto de 2020. As análises foram realizadas pelo laboratório da própria empresa seguindo as especificações e procedimentos da publicação *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, de autoria das instituições *American Public Health Association (APHA)*, *American Water Works Association (AWWA)* e *Water Environment Federation (WEF)*.

3.1.2 Índices de Tendência à Corrosão e Incrustação

Foi determinado os índices de saturação de Langelier (LSI), de estabilidade de Ryznar (RSI), de incrustação de Puckorius (PSI) e de Larson-Skold (ILS) da água clarificada e da água bruta diretamente captada do rio para estudo, durante doze meses, no período de março de 2019 até março de 2020.

O índice de saturação de Langelier (LSI) é calculado estabelecendo a diferença entre o pH medido da água (pH) e o pHs (Equação 23), que corresponde ao pH desta mesma água saturada com carbonato de cálcio (CaCO₃), parâmetro obtido pela relação entre os coeficientes A, B, C e D indicado na Equação 24:

$$LSI = pH - pHs \quad (23)$$

$$pHs = 9,3 + A + B - C - D \quad (24)$$

Onde: $A = (\log_{10} [STD] - 1) / 10$

$B = -13,12 \cdot [\log_{10}(T + 273,15)] + 34,55$

$$C = \log_{10} [\text{Ca}^{2+}] - 0,4$$

$$D = \log_{10} [\text{Alc}]$$

Sendo: STD = Total de sólidos dissolvidos (mg/L);

T = Temperatura (°C);

Ca²⁺ = Concentração de cálcio como mg CaCO₃/L;

Alc = Alcalinidade total como mg CaCO₃/L.

O índice de estabilidade de Ryznar (RSI) é obtido pela Equação 25:

$$RSI = 2(pH_s) - pH \quad (25)$$

De acordo com Souza (2019), o índice de incrustação de Puckorius (PSI) fornece uma indicação mais precisa da tendência à incrustação do carbonato de cálcio. O PSI utiliza o pH de equilíbrio (pHeq) no lugar do pH da amostra (Equações 26 e 27):

$$PSI = 2(pH_e) - pH_{eq} \quad (26)$$

$$pH_{eq} = [1,465 \cdot \log_{10}(\text{Alc})] + 4,54 \quad (27)$$

O índice de Larson-Skold (ILS) é calculado através da relação entre os agentes corrosivos, sulfato e cloreto, e os agentes inibidores, bicarbonato e carbonato, como mostra a Equação 28. As concentrações de Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ e CO₃²⁻ utilizadas no cálculo do ILS são expressas em miliequivalentes por litro (meq/L).

$$ILS = \frac{[\text{Cl}^-] + [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad (28)$$

Para interpretação dos valores dos índices calculados utiliza-se as Tabelas 5, 6, 7 e 8 exibidas no item 2.8 da revisão da literatura.

3.1.3 Ensaio de demanda de alcalinidade

A alcalinidade tem importância no controle da corrosão da água tratada. Foi realizado um ensaio de demanda de alcalinidade na água clarificada. O ensaio consiste em dosar

hidróxido de cálcio (Cal hidratada) em concentrações predefinidas para avaliar e analisar essa água e seu comportamento corrosivo/incrustante através dos cálculos dos índices de saturação de Langelier (LSI) com a Equação 23 e de estabilidade de Ryznar (RSI) com a Equação 25. Dessa forma, é possível observar a evolução do grau de corrosividade em relação a dosagem de cal hidratada na água clarificada. As concentrações do hidróxido de cálcio escolhidas para testar foram: zero, 30 ppm, 50 ppm, 70 ppm e 90 ppm.

3.2 ENSAIOS DE CORROSÃO NAS LIGAS DE AÇO CARBONO AISI 1008, AISI 1045 E ASTM A36

3.2.1 Corpos de prova

Os corpos de prova foram adquiridos da empresa *Vidyatec* e são padronizados para os ensaios de perda de massa conforme norma ASTM G1. Os cupons foram fornecidos em embalagem individual, com número de série para rastreio e proteção anticorrosiva VCI. A empresa *Vidyatec* informou que os cupons são fabricados a partir de chapas, cortados em jato d'água, usinados quando necessário, jateados e limpos pelo processo de ultrassom. Teoricamente, o corte por jato d'água não ocasiona tensão mecânica e distorção devido ao calor ou zona termicamente afetada (ZTA), mantendo sua integridade estrutural.

De acordo com o fornecedor, os corpos de prova foram confeccionados de acordo com as normas ASTM D2688 e ASTM G1, em formato retangular nas dimensões de 75 mm x 12,7 mm x 3 mm (Figura 13), em aços carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36, sendo esse último o material utilizado atualmente nas tubulações da empresa em estudo. Antes de realizar os ensaios os cupons foram limpos através de “esfregamento” com solvente orgânico e secos com jato de ar frio.

Figura 13 – Cupons de corrosão.



Fonte: Autoria própria.

A composição química das amostras é apresentada na Tabela 12, de acordo com o relatório de análise química via espectrometria de emissão ótica emitido pelo fornecedor.

Tabela 12 – Composição química do aço-carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36.

Elementos (% massa)	AISI 1008	AISI 1045	ASTM A36
C	0,110	0,446	0,127
Si	0,012	0,225	0,033
Mn	0,487	0,759	0,453
P	0,013	0,014	0,011
S	0,010	0,007	0,007
Al	0,036	0,041	0,048
Cu	0,011	0,021	0,018
Ni	0,005	0,025	0,020
Cr	0,019	0,039	0,037
Mo	0	0	0
V	0	0	0
Ti	0	0,002	0,001
B	0	0	0
Fe	Restante	Restante	Restante

Fonte: Fornecedor Vidyatec, 2019.

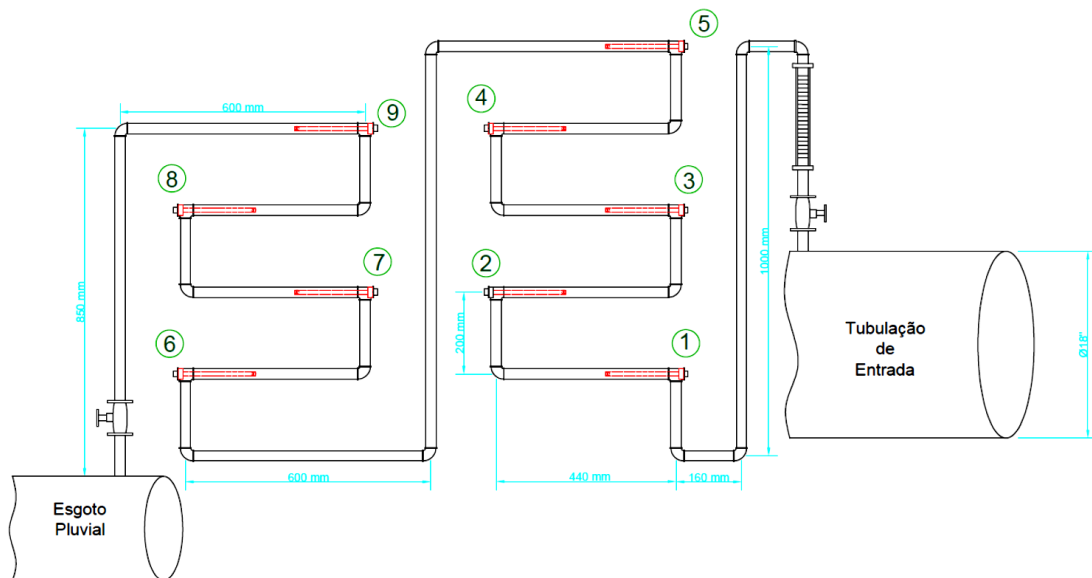
3.2.2 Determinação da taxa de corrosão com fluido em movimento

As taxas de corrosão uniforme dos cupons foram determinadas através da técnica de perda de massa em um sistema dinâmico, de acordo com as normas ASTM D2688, ASTM G1 e NACER P0775. Os cupons, ou seja, os corpos de prova dos materiais testados, foram pesados previamente em uma balança analítica modelo ML204 marca Mettler Toledo, com precisão de 0,0001 g, e inseridos em uma coluna de corrosão. A coluna de corrosão foi construída em PVC em uma derivação na linha da água clarificada (AC), conforme o projeto da Figura 14.

A coluna de corrosão em linha foi confeccionada com 9 pontos de instalação dos corpos de prova, retratado pelos números de 1 a 9 na Figura 14. Essa quantidade de pontos foi projetada

para auxiliar durante o ensaio, possibilitando a exposição concomitante de 9 amostras, bem como facilitando a retirada e substituição dos cupons.

Figura 14 – Detalhes do projeto da coluna de corrosão com indicação dos pontos de colocação dos corpos de prova.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 15 exibe o resultado da montagem da coluna de corrosão no local.

Figura 15 – Coluna de corrosão instalada e detalhe do rotâmetro.



Fonte: Autoria própria.

Na entrada da coluna de corrosão foi instalado um rotâmetro para possibilitar o controle de velocidade do fluxo de água. É muito importante que a velocidade da coluna seja semelhante com a da linha em estudo, para reproduzir todas as condições do meio corrosivo. Utilizando a vazão da linha de AC e a área da secção da tubulação, é possível calcular a velocidade do fluxo através da Equação 29 e reproduzir a mesma no ensaio de corrosão *online*.

$$velocidade (m/s) = \frac{vazão (m^3/h)}{área (m^2)} \quad (29)$$

Em relação ao tempo de exposição, foram realizados ensaios com diferentes tempos de exposição, sendo que as amostras foram removidas após 30, 60, 90 e 180 dias de imersão.

Após o tempo de imersão, foi realizada uma observação visual minuciosa dos cupons e a limpeza dos resíduos e produtos da corrosão aderidos através de processo químico e mecânico, seguido da secagem com ar frio e registro do peso final.

Na decapagem química, os cupons foram imersos, à temperatura ambiente, em solução de *Clarke* até a remoção dos resíduos aderidos, enquanto na limpeza mecânica foi utilizado escovas de cerdas macias. A solução de Clarke é composta de 1 L de ácido clorídrico, 20 g de trióxido de antimônio e 50 g de cloreto estano II. Durante a decapagem é inserido também um “cupom testemunho” (também conhecido como branco) de cada material com as mesmas dimensões do cupom testado, para medir a perda de massa provocada pela solução química. A perda de massa deste cupom testemunho é adicionada à massa final do cupom exposto (ASTM G1, 1999).

A perda de massa fornece a taxa de corrosão uniforme dos cupons. A taxa de corrosão uniforme (T_c) é usualmente calculada em mm/ano ou em mpy (milésimo de polegada de penetração por ano) utilizando as Equações 30 e 31. Ambas as unidades representam na prática uma estimativa da perda de espessura por unidade de tempo.

$$TC (mm/ano) = \frac{K \cdot \Delta M}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (30)$$

Sendo: K = fator de conversão para mm/ano ($8,76 \cdot 10^4$); ΔM = perda de massa (peso inicial – peso final após limpeza, em g); A = área do cupom (cm^2); t = tempo (h); ρ = densidade do material (g/cm^3).

$$TC \text{ (mpy)} = \frac{k \cdot \Delta M}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (31)$$

Sendo: k = fator de conversão para mpy (534); ΔM = perda de massa (peso inicial – peso final após limpeza, em mg); A = área do cupom (pol^2); t = tempo (horas); ρ = densidade do material (g/cm^3).

A classificação qualitativa da taxa de corrosão de cupons de aço carbono é feita de acordo com a norma NACE RP 0775 (2005) que classifica a taxa de corrosão como baixa, moderada, alta ou severa, conforme descrito na Tabela 13.

Tabela 13 – Classificação qualitativa da taxa de corrosão uniforme.

Taxa de corrosão Uniforme (TC)		Classificação qualitativa
mm/ano	mpy	
<0,025	<1,0	Baixa
0,025-0,12	1 - 4,9	Moderada
0,13-0,25	5-10	Alta
>0,25	>10	Severa

Fonte: Adaptado de NACE RP0775, 2005.

Após inúmeras avaliações em instalações industriais, a *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) estabeleceu os critérios apresentados na Tabela 14 para orientar os usuários em relação aos valores de taxa de corrosão (mm/ano) e a viabilidade econômica de substituição do material empregado.

Tabela 14 – Relação entre taxa de corrosão e resistência à corrosão.

Taxa de corrosão (mm/ano)	Resistência à corrosão	Avaliação
Até 0,051	Excelente	Manter as condições e controles operacionais
0,052 a 0,25	Boa	Manter as condições e reforçar controles operacionais
0,26 a 0,50	Média	Melhorar as condições e controles operacionais
0,51 a 1,25	Baixa	Estudar a viabilidade econômica de se substituir material
Acima de 1,25	Muito baixa	Substituir o material

Fonte: Adaptado de NACE RP0775, 2005.

3.2.3 Análise de difração de raios-x (DRX) dos produtos de corrosão dos corpos de prova

Os produtos de corrosão dos diferentes aços carbono expostos por cerca de 30 dias sob fluxo de água clarificada (sistema dinâmico) foram mecanicamente removidos para a análise de difração de raios X. As amostras foram secas em estufa à 55 °C, moídas com auxílio de almofarizes e pistilos e, por fim, peneiradas em malha #200mesh.

As análises por difratometria de raios X foram realizadas no Laboratório de Difratometria de Raios X (LDRX) no Centro de estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) em um difratômetro de raios X Siemens (BRUKER AXS) D-5000 com monocromador curvado de grafite no feixe secundário operando a 40 kV/ 25 mA (radiação Cu K α λ = 1,54178 Å). O intervalo angular analisado foi de 5 2θ 85°. As amostras foram analisadas a 0,05°/1s com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,6 mm.

3.2.4 Análise metalográfica

A análise metalográfica dos aços em estudo foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAR), do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. Uma parte longitudinal dos aços carbonos AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36 foi seccionada em um tamanho apropriado utilizando-se uma cortadora metalográfica disco abrasivo, e embutidas à quente, utilizando-se baquelite, a fim de facilitar os procedimentos

posteriores. Após o embutimento, as amostras foram devidamente identificadas e submetidas ao processo de lixamento, utilizando-se lixas de carbeto de silício, com cinco granulações distintas (240, 320, 400, 600 e 1000 mesh). A sequência do procedimento incluiu o polimento utilizando uma politriz e uma suspensão de alumina n°4 (2 µm), a fim de se obter uma superfície espelhada. As amostras foram analisadas o microscópio invertido Zeiss-Axio Scope A1 com aumento de 100x para avaliar a presença de inclusões. Posteriormente as amostras foram atacadas quimicamente com Nital 3% por cerca de 10 s, para revelação das microestruturas típicas dos aços em questão.

3.2.5 Ensaio de câmara úmida

Ensaio de aceleração de corrosão são amplamente utilizados para avaliação da corrosão dos materiais. O objetivo do ensaio de câmara úmida, normatizado segundo ASTM D-2247/ABNT NBR 8095, é acelerar o processo de corrosão com a exposição das amostras de materiais a uma atmosfera com 100 % de umidade relativa e uma temperatura de 38 ± 2 °C. Isto assegura uma completa umectação das faces do corpo de prova, acelerando os parâmetros cinéticos da corrosão e da difusão. As amostras ficam em exposição a um ambiente agressivo, sendo avaliadas em relação ao avanço da corrosão a cada 24 h. No presente estudo, este ensaio foi realizado na câmara úmida modelo UK-MP-01 e marca BASS, disponível no laboratório LACOR da UFRGS. Nesse ensaio, foram testadas as três ligas de aço carbono, ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045, em triplicata. A realização deste ensaio foi para comparar a resistência à corrosão dos três diferentes aços carbono testados sob condições atmosféricas relacionando-a com o meio aquoso sob fluxo e estagnado.

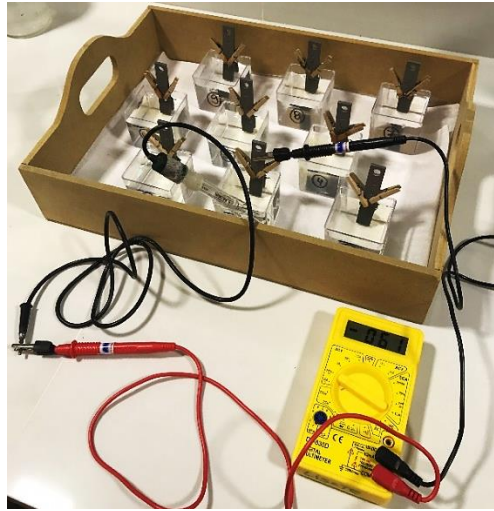
3.2.6 Ensaio eletroquímico em meio estagnado

a) Potencial de circuito aberto *versus* tempo

Ensaio de imersão em meio estagnado de água clarificada com medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo foram realizados. Esse ensaio tem a finalidade de permitir a estabilização do corpo de prova frente à solução de trabalho, sendo indicada sua realização anteriormente a outros ensaios eletroquímicos por ser capaz de fornecer informações quanto a facilidade de corrosão ou passivação do material

O potencial de circuito aberto foi monitorado com um multímetro modelo VC9805A marca *VictorBrasil* conectado a amostra do material e a um eletrodo de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgClKCl sat). As amostras foram imersas em um recipiente com 150ml de solução por 10 dias ininterruptos, conforme Figura 16.

Figura 16 – Medidas de potencial pelo tempo em meio estagnado.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios foram realizados nas três ligas dos aços carbono (ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045) e em diferentes soluções: água clarificada (AC) na presença e ausência dos inibidores de corrosão estudados, sob condições de aeração natural e temperatura ambiente. A Tabela 15 apresenta a relação das soluções e materiais testados. Estes ensaios foram conduzidos em triplicatas.

Tabela 15 – Relação das soluções e materiais testados no ensaio de potencial de circuito aberto vs tempo.

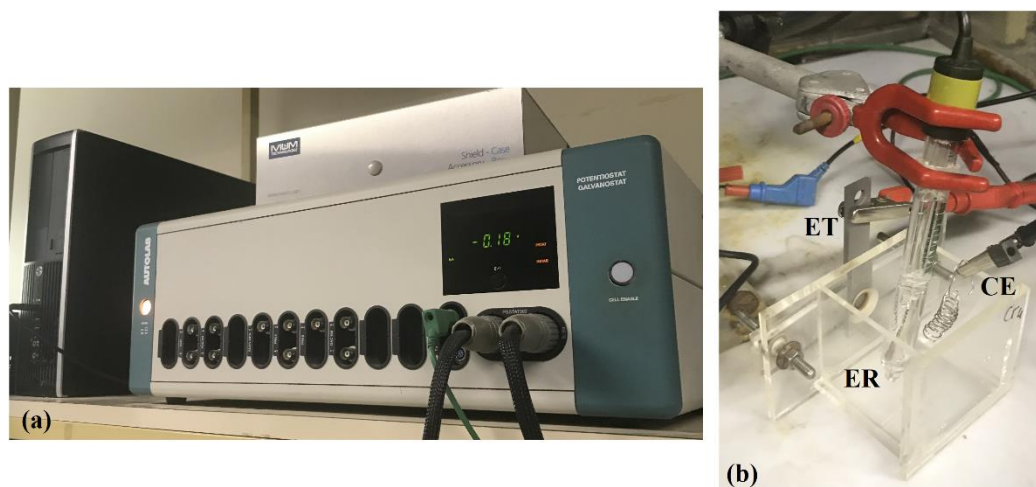
Material	Solução	Concentração do inibidor de corrosão
AISI1008	AC	Isento
AISI 1045	AC	Isento
ASTM A36	AC	Isento
AISI1008	AC + Molibdato de sódio	0,01 mol/L ou 2,42 g/L
AISI 1045	AC + Molibdato de sódio	0,01 mol/L ou 2,42 g/L
ASTM A36	AC + Molibdato de sódio	0,01 mol/L ou 2,42 g/L
AISI1008	AC + Fosfato de sódio	0,01 mol/L ou 1,42 g/L
AISI 1045	AC + Fosfato de sódio	0,01 mol/L ou 1,42 g/L
ASTM A36	AC + Fosfato de sódio	0,01 mol/L ou 1,42 g/L
AISI1008	AC + Tanino	2 g/L
AISI 1045	AC + Tanino	2 g/L
ASTM A36	AC + Tanino	2 g/L

b) Curvas de polarização potenciodinâmicas

Para as curvas de polarização foi utilizado um potenciostato/galvanostato modelo AutoLab PGSTAT 302 da Echochemie conectado ao software NOVA, localizado no laboratório LACOR, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. Foi utilizada uma célula eletroquímica, composta por um eletrodo de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgCl KCl_{sat}), um eletrodo de trabalho (corpos de prova) e um contra-eletrodo constituído de um fio fino de platina. A solução eletrolítica utilizada foi 100 ml de água clarificada (AC). Na Figura 17, é possível visualizar o equipamento e a célula eletroquímica utilizada nas medidas eletroquímicas, construída em acrílico, com a montagem do sistema, sendo ET – eletrodo de Trabalho, ER – eletrodo de referência e CE – contra eletrodo.

Todo estudo foi desenvolvido em meio naturalmente aerado e à temperatura ambiente. Durante os ensaios, a célula eletroquímica foi colocada dentro de uma Gaiola de Faraday, com o objetivo de minimizar possíveis perturbações de sinais externos.

Figura 17 – (a) Potenciostato AutoLab PGSTAT 302 e (b) célula eletroquímica utilizada.



Fonte: Autoria própria.

O potencial de circuito aberto foi monitorado durante 10 min antes do início da varredura. O ensaio foi realizado com o potencial variando de -1,5 V a +1,5 V. A velocidade de varredura utilizada foi de 5 mV/s. A área de teste do eletrodo de trabalho foi de 0,785 cm². Os resultados foram apresentados na forma de gráficos de densidade de corrente em função do potencial aplicado. Os ensaios foram conduzidos em triplicatas.

Previamente aos ensaios, as amostras de aços carbono passaram por um procedimento de lixamento e posteriormente limpas em banho ultrassônico com etanol 95% por 30 s e secas sob fluxo de ar frio.

3.3 ESTUDOS ESPECÍFICOS DA TUBULAÇÃO ATUAL DE AÇO CARBONO ASTM A36

3.3.1 Vida útil ou tempo remanescente da tubulação

Para avaliação da integridade, foram realizadas medições de espessura de 20 pontos da tubulação de 30" de água clarificada, utilizando o medidor de espessura ultrassônico modelo CTS-30A fabricante SIUI.

Para calcular a vida remanescente (Rvida) com a Equação 17 do item 2.10.2, além da taxa de corrosão e espessura média da tubulação embasado nas medidas em campo, é necessário saber a espessura mínima exigida T_{min}, que é calculada através da Equação 32 a seguir. Esta fórmula é baseada na norma ASME B.31.3 (*American Society of Mechanical Engineers*) para o cálculo da espessura mínima de tubos sujeitos à pressão interna.

$$T_{min} = \frac{PD}{2(SE+PY)} + C \quad (32)$$

Sendo:

T_{min} = Espessura mínima exigida;

P = Pressão nominal do tubo;

D = Diâmetro externo do tubo;

S = Tensão admissível do material;

E = Fator de qualidade da solda;

Y = Coeficiente de redução de acordo com o material e a temperatura do tubo;

C = Margem para corrosão.

3.3.2 Avaliação de inibidores comerciais

O objetivo deste ensaio foi avaliar os diferentes inibidores de corrosão comerciais disponibilizados pela empresa em estudo no aço carbono atual da tubulação de água clarificada (ASTM A36), com o intuito de avaliar a possibilidade de dosagem em planta futuramente. Em relação a composição dos inibidores comerciais, identificados pelos códigos PQ1 (à base de ácido fosfórico), PQ2 (à base de ácido fosfórico e zinco) e PQ3 (à base de óxido de carboxilato), é de conhecimento somente o principal princípio ativo, em função de sigilo empresarial. As soluções contendo inibidores tiveram seu pH corrigido para neutro (7,0 – 7,5) com solução de NaOH 0,1 mol/l, a fim de manter o pH próximo ao da água clarificada. Os ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas foram conduzidos sempre em triplicatas de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.6.

No monitoramento de potencial de circuito aberto foi testado uma concentração de 25 ppm dos inibidores PQ1, PQ2 e PQ3. Esta concentração foi sugerida pela empresa que forneceu os produtos. Para a realização das curvas potenciodinâmicas foram utilizadas duas concentrações diferentes: 25 ppm e 500 ppm dos três inibidores selecionados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo exhibe os resultados obtidos nas etapas da pesquisa e apresenta as discussões pertinentes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO MEIO

4.1.1 Análises físico-químicas da água clarificada

No presente trabalho, inicialmente foram consideradas diferentes variáveis e parâmetros físico-químicos da água clarificada (AC), analisando a agressividade da mesma.

A seguir serão apresentados gráficos das análises realizadas com o valor máximo ($V_{m\acute{a}x}$), valor mínimo ($V_{m\acute{i}n}$), mediana, primeiro e terceiro quartil (Q1 e Q3) e a média de cada mês ($V_{m\acute{e}d}$). O $V_{m\acute{a}x}$ é aquele de maior magnitude, ou seja, o maior valor encontrado na série. O $V_{m\acute{i}n}$, por sua vez, é o menor valor encontrado na série. A mediana é uma medida de localização do centro da distribuição dos dados. O Q1 representa o valor em que 25% das amostras são menores ou iguais a esta medida, enquanto o Q3 deixa 75% dos dados abaixo e 25% acima. A média corresponde à média aritmética, que indica a tendência central ou o valor típico de um conjunto de números. Essas informações permitem visualizar como o intervalo de medidas está distribuído no conjunto de dados.

Os dados da composição da água clarificada foram acompanhados durante o período de janeiro de 2019 até agosto de 2020. O intervalo de alguns parâmetros foi alterado devido a mudanças do plano de análise da empresa em estudo e da pandemia da COVID-19.

4.1.1.1 Velocidade de fluxo

A velocidade de fluxo tem uma grande influência nos processos corrosivos em tubulações de fluidos, uma vez que uma velocidade muito alta geralmente resulta em um incremento da taxa de dissolução metálica e na corrosão erosão e, por outro lado, uma velocidade muito pequena facilita o acúmulo de depósitos, possibilitando a corrosão por aeração diferencial.

Na empresa em questão, existem duas tubulações que derivam da descarga das bombas de água clarificada que abastecem diferentes consumidores do complexo industrial, sendo uma de 30" (linha 1) e outra de 18" (linha 2). Historicamente, apesar de ambas possuírem o mesmo

tempo de operação, a tubulação de diâmetro menor (linha 2) não apresenta ocorrências de furos ou falhas devido a corrosão, diferente da tubulação de 30”, que já apresentou inúmeros vazamentos. Conhecendo a vazão média de água clarificada e o diâmetro da tubulação, é possível calcular a área da secção transversal da linha e, utilizando a Equação 29, calcular a velocidade do fluido:

$$velocidade\ 1\ (linha\ 1) = \frac{131m^3/h}{0,456\ m^2} = 287,3\ m/h = 8\ cm/s \quad (33)$$

$$velocidade\ 2\ (linha\ 2) = \frac{650m^3/h}{0,1642\ m^2} = 3958,6\ m/h = 110\ cm/s \quad (34)$$

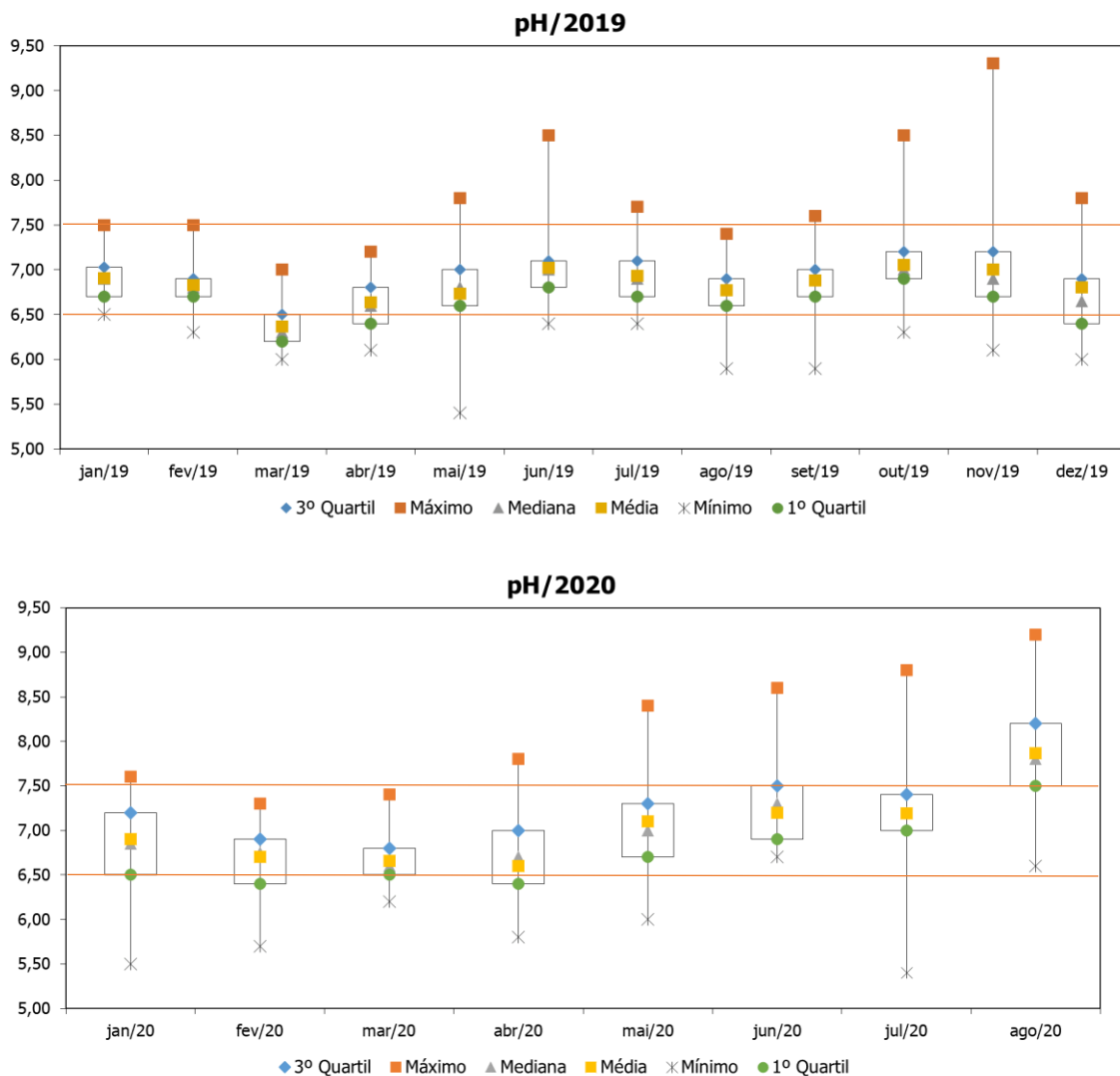
Gentil (2003) afirma que a velocidade de circulação ideal para os aços carbono é de 120 cm/s, sendo aceitável a faixa de 80 – 180 cm/s. No sistema em estudo, a linha 1 ficou extremamente abaixo da velocidade mínima indicada, enquanto a linha 2 ficou próxima a ideal. Esse resultado corresponde ao histórico de falhas das tubulações, sendo a velocidade de fluxo da linha de 30” um dos fatores de incremento de corrosão.

4.1.1.2 pH

O pH é um parâmetro muito importante relacionada às concentrações de íons OH⁻ ou de H⁺ presentes na solução. Com relação ao efeito do pH, a faixa normal para um sistema de água clarificada é de 6,5 a 9,0, isto é, pH neutro ou acima (GENTIL, 2003). O parâmetro de controle da água clarificada (AC) da empresa em estudo é de 6,5 a 7,5. A Figura 18 exibe os valores de pH no período analisado. Na Figura 18 é possível verificar que existe uma grande oscilação nos valores mensais, permanecendo a distribuição da maior parte dos valores dentro da faixa de controle, como pode ser verificado pelos Q1, Q3 e média. As exceções foram os meses de março/19 e agosto/20, em geral com os valores de pH abaixo e acima dos limites de controle, respectivamente. Todos os meses acompanhados apresentaram valores médio de pH abaixo de 6,0, exceto junho/19, tendo potencial para intensificar a corrosão, devido ao aumento da solubilidade do Fe²⁺ e da redução da camada protetora. Além disso, o pH menor que 6,0 favorece o ataque ácido no aço carbono devido à conversão do gás carbônico em ácido carbônico. Para pH acima de 6,0 ocorre a redistribuição das espécies carbônicas dissolvidas e o ácido carbônico irá se dissociar para formar íons bicarbonatos e íons carbonatos. Esses valores, no entanto, não indicam necessariamente corrosividade elevada, pois a corrosão

predominante uniforme se inicia em meios moderadamente ácidos (pH 5,0) e segue intensificada com o decréscimo do mesmo. Os valores acima da faixa de controle de 7,5 não provocam grande influência em relação a incrustações pois, com exceção do mês de novembro/19 e agosto/20, não ultrapassam o pH 9,0. Sendo assim, um aumento no valor de controle do pH pode auxiliar na redução da corrosividade da AC.

Figura 18 – pH da água clarificada (ano 2019/2020).



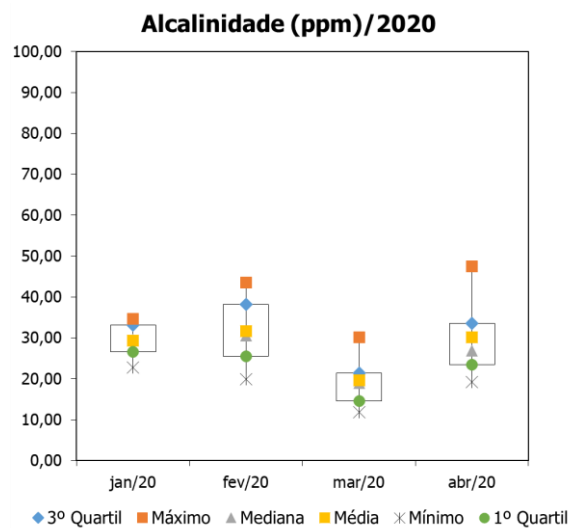
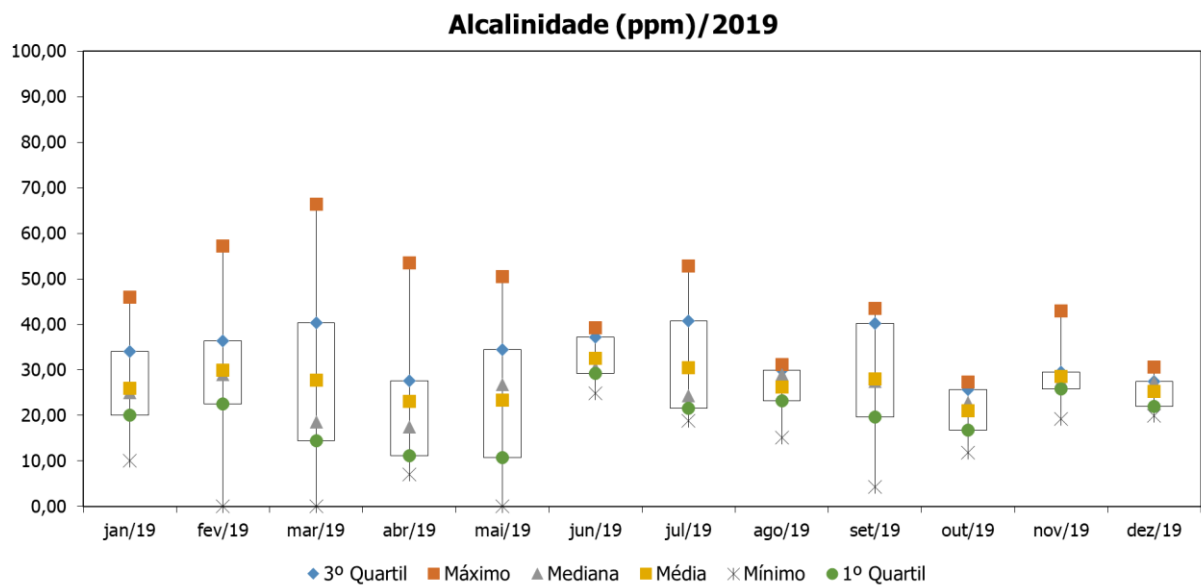
Fonte: Autoria própria.

4.1.1.3 Alcalinidade total

De modo geral, a alcalinidade das águas naturais está relacionada com a presença de sais de ácidos fracos, carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos de cálcio, magnésio e sódio. Esses sais, quando presentes, são resultantes da ação da água sobre os carbonatos presentes no solo,

especialmente bicarbonatos de cálcio. As águas ácidas tendem a ser corrosivas, enquanto as alcalinas tendem a ser incrustantes. Sendo assim, a alcalinidade e o pH da água final devem ser controlados, com o intuito de equilibrar os carbonatos presentes e não ocorrer nenhum dos efeitos indesejados mencionados. Na empresa estudada, a água clarificada possui a correção do pH com hidróxido de cálcio (cal hidratada). A Figura 19 exibe os valores de alcalinidade analisados.

Figura 19 – Alcalinidade total da água clarificada (ano 2019/2020).



Fonte: Autoria própria.

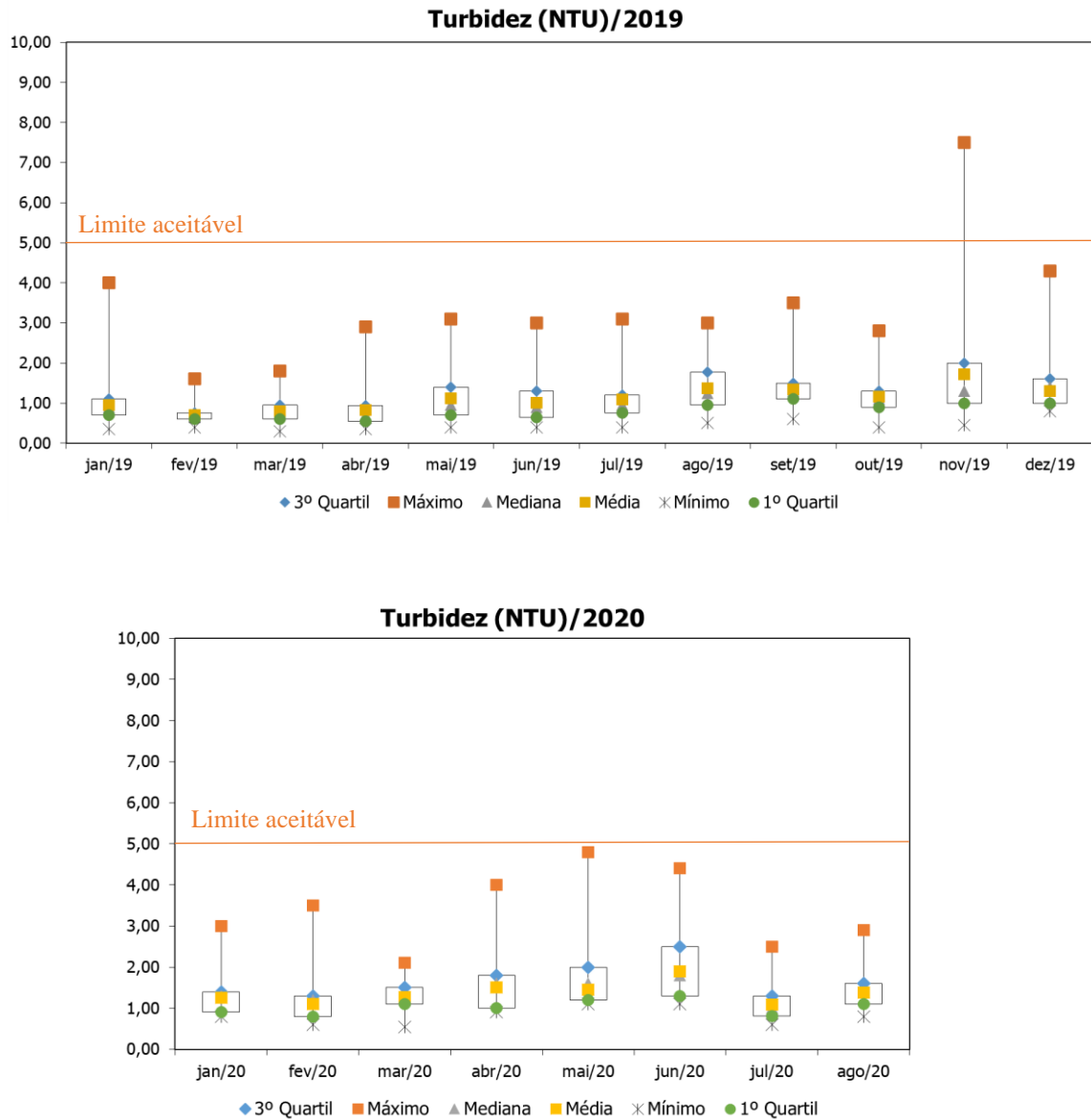
A média da alcalinidade total ficou em 26,8 mg/L de CaCO₃ em 2019 e 28 mg/L de CaCO₃ nos quatro primeiros meses de 2020. A empresa não determina uma faixa de controle para este parâmetro. Entretanto, alcalinidade abaixo de 30 ppm ocasiona dificuldade de manutenção do filme protetor e acima de 100 ppm geralmente resulta em incrustações (GENTIL, 2003; ROYANI *et al.*, 2018). Os valores de Q1 indicam que parte das amostras apresentaram baixos valores de alcalinidade, inclusive obtendo alguns V_{mín} em zero. A V_{máx} registrada no período de acompanhamento foi de 66,48 mg/L de CaCO₃. Dessa forma, analisando esses valores, existe uma margem para se elevar levemente a alcalinidade da AC e garantir a formação de uma película protetora de carbonato na parede interna da tubulação.

4.1.1.4 Turbidez

A turbidez está associada à presença de partículas em suspensão na água, tais como partículas inorgânicas, como areia, sílica, argila, e detritos orgânicos, como algas, bactérias e plâncton em geral. O valor da turbidez da água clarificada é função, essencialmente, da turbidez da água bruta, das dosagens dos produtos coagulantes e floculantes e da própria eficiência da operação do clarificador. Dessa forma, qualquer aumento acentuado no valor da turbidez em comparação com o valor médio que venha sendo obtido indica escape exagerado de flocos com a água clarificada e a necessidade de revisão das dosagens dos produtos químicos, do funcionamento das bombas dosadoras, dos períodos das pulsações e das descargas de lodo, por exemplo.

O limite de controle da empresa é 5 NTU. A Figura 20 apresenta os valores de turbidez. Com exceção do mês de novembro/19, todos os valores ficaram dentro da faixa de parâmetro, com uma média geral de 1,1NTU em 2019 e 1,4 NTU em 2020. A turbidez elevada em novembro pode ser uma consequência sazonal, já que a turbidez da água bruta se eleva em época de chuvas, dificultando o processo de clarificação.

Figura 20 – Turbidez da água clarificada (ano 2019/2020).

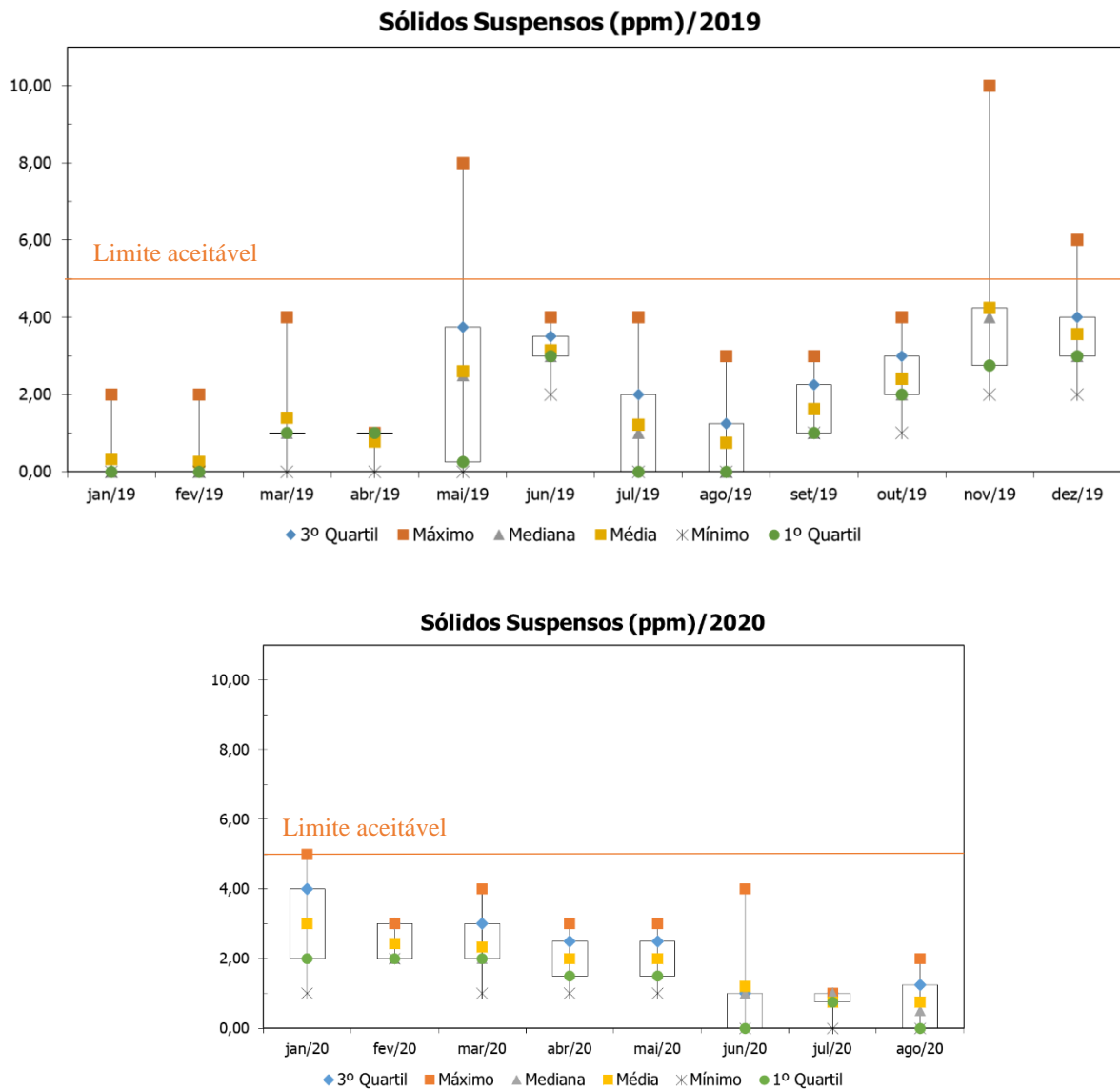


4.1.1.5 Sólidos suspensos totais

Sólidos suspensos totais (Ss) são partículas em suspensão de matéria orgânica e inorgânica e podem predispor o sistema à corrosão, principalmente quando associado a fatores mecânicos que provocam a sedimentação desses sólidos antes em suspensão. Estes materiais são geralmente leves e abrasivos. Dessa forma, são capazes de se depositar nas áreas de baixo fluxo, formando uma barreira física que impede a difusão do oxigênio até a base dos metais, favorecendo a formação de células de aeração diferencial ou corrosão sob depósito (FERRAZ, 2007). Além disso, os sólidos suspensos em áreas de elevado fluxo podem remover as camadas

de oxidação protetoras da superfície do metal, devido suas propriedades abrasivas (NALCO, 1979). A Figura 21 demonstra a quantidade de sólidos suspensos na água clarificada durante o intervalo de tempo estudado. O limite aceito de sólidos suspensos pela empresa é 5 ppm. A AC apresenta baixos teores de Ss, com média geral de 1,9 ppm em 2019 e 1,8 ppm em 2020. Como o valor da análise de Ss está ligado a turbidez da água, é admissível verificar que o tratamento da água, através da clarificação, está adequado. Com distinção para os meses de março, novembro e dezembro de 2019 que apresentaram $V_{máx}$ acima do limite, com a média e mediana dentro da faixa, podendo ser uma consequência sazonal de aumento da turbidez da água bruta.

Figura 21 – Sólidos suspensos da água clarificada (ano 2019/2020).



Fonte: Autoria própria.

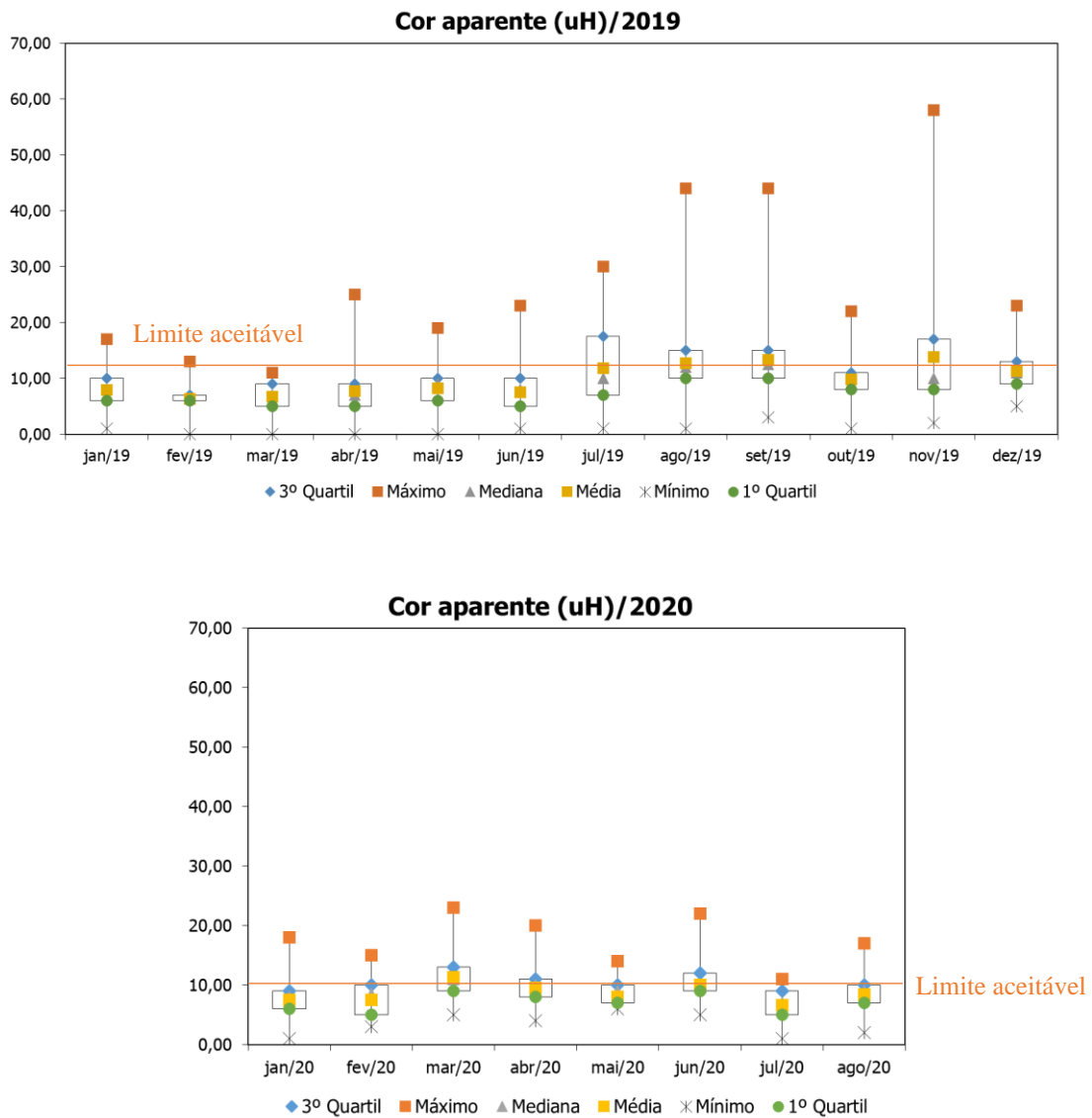
4.1.1.6 Cor aparente

A cor na água origina dos compostos orgânicos vegetais que, pela atividade de microrganismos e pelos resíduos das atividades humanas, se decompõem. Alguns íons metálicos, como o ferro e manganês, podem influenciar na cor. Normalmente, a cor aumenta com a elevação do pH da amostra. A cor verdadeira, ao contrário da turbidez e dos sólidos suspensos, é provocada por partículas dissolvidas, obtida quando a turbidez da amostra é removida por centrifugação. O termo “cor aparente” inclui a matéria em suspensão e essas substâncias dissolvidas. Dessa forma, se a cor aparente de determinada amostra é inferior ao limite máximo de um padrão, a cor verdadeira também atenderá a esse padrão (DAVINO, 1976; VOGUEL, 1978).

O limite de cor aparente da água clarificada aceitável pela empresa é 10 uH. É possível verificar valores constantemente acima deste limite na Figura 22 a seguir, principalmente no ano de 2019. Em ambos os anos analisados, a média geral ficou em 9 uH. O mês de novembro/19 se destacou novamente com $V_{máx}$ de 58 uH, muito acima do valor máximo de controle. Apesar das análises de turbidez e Ss também terem apresentados valores altos em novembro, os mecanismos de coagulação da cor são distintos dos da turbidez. Além disso, a coagulação da cor é mais eficiente em pH ácidos. Sendo assim, pode ocorrer a dificuldade de remoção de cor quando é adicionado cal hidratado na água bruta para ajudar no processo de coagulação.

Em relação à corrosão, a cor e turbidez da água são parâmetros indicativos da formação de subprodutos originados pela deterioração dos componentes metálicos dos sistemas de distribuição. Neste caso, a concentração de íons metálicos deve estar alterada, parâmetro que será analisado a seguir.

Figura 22 – Cor aparente da água clarificada (ano 2019/2020).



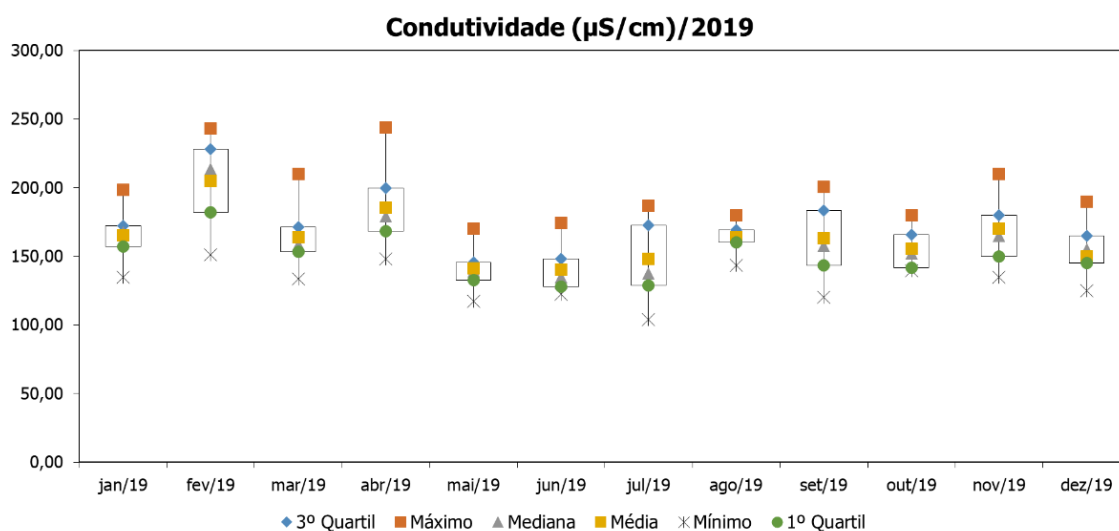
Fonte: Autoria própria.

4.1.1.7 Condutividade elétrica

A Figura 23 exibe os valores da condutividade elétrica da água clarificada durante o ano de 2019. Esse parâmetro não é específico de um íon, mas sim, uma medida da concentração e mobilidade iônica total. Refere-se aos sólidos ionizáveis, capazes de servir de meio de transporte de corrente elétrica, que por sua vez tende a elevar a corrosividade da água, favorecendo o processo corrosivo e aumentando a cinética de dissolução dos materiais metálicos. A medida de condutividade elétrica, multiplicada por um fator que varia entre 0,55 e 0,75, fornece uma boa estimativa dos sólidos totais dissolvidos (STD) (DAVINO, 1976). Altas concentrações de sólidos totais dissolvidos são prejudiciais em processos industriais

podendo causar corrosão e/ou incrustações. A condutividade da AC ficou com a média de 162 $\mu\text{s}/\text{cm}$, com $V_{\text{máx}}$ de 244 $\mu\text{s}/\text{cm}$ em abril/19 e $V_{\text{mín}}$ de 140 $\mu\text{s}/\text{cm}$ em julho/19. A empresa em questão não determina uma faixa de controle desse parâmetro. Os resultados obtidos ficaram dentro do usual para águas clarificadas.

Figura 23 – Condutividade da água clarificada (ano 2019).



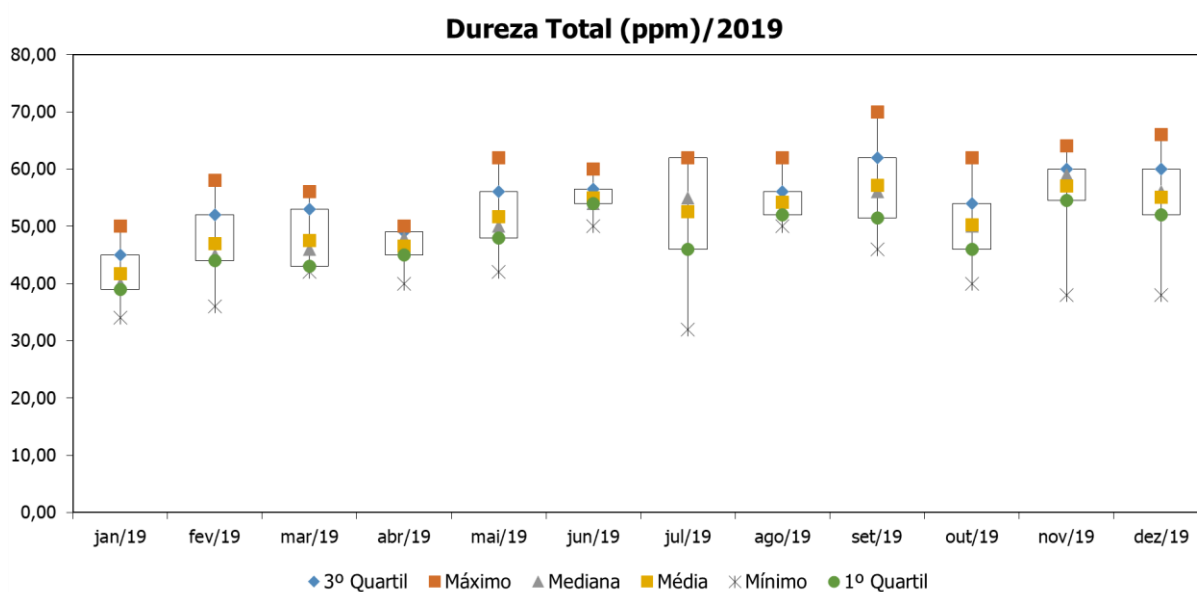
Fonte: Autoria própria.

4.1.1.8 Dureza total

A dureza total indica a concentração dos cátions bivalentes precipitados de cálcio e magnésio presentes na amostra, independente da natureza dos íons existentes. Usualmente é expressa em termos de carbonato de cálcio (CaCO_3), sendo composto, em geral por um terço de dureza de magnésio e, o restante, dureza de cálcio (NALCO, 1979). A empresa em estudo não especifica uma faixa de controle desse parâmetro. A água clarificada apresentou no período íntegro analisado um $V_{\text{médio}}$ de 51 mg/L de CaCO_3 , com $V_{\text{máx}}$ de 70 em set/19 e $V_{\text{mín}}$ de 32 mg/L de CaCO_3 em jul/19, como pode ser visto na Figura 24. Assim, a AC tem potencial para ser classificada como água branda (15 – 50 mg/L CaCO_3), de acordo com os limites padrões da dureza na água (VOGUEL, 1978). Águas brandas são mais corrosivas do que águas duras. Por outro lado, águas muito duras podem promover maior ocorrência de depósitos e incrustações. Todavia, os problemas de incrustação normalmente ocorrem acima dos níveis de dureza de 100 ppm de CaCO_3 (ROYANI *et al.*, 2018), não sendo o caso das amostras analisadas de água clarificada.

A corrosividade da água pode ser reduzida aumentando a concentração dos íons de dureza. Muitas águas industriais empregadas como água de resfriamento, por exemplo, adotam valores de pH em torno de neutro ou acima, para aumentarem a concentração desses íons. Esta condição é em geral o meio ideal para a formação de uma crosta de filme protetor de carbonato de cálcio, exatamente um pouco abaixo do nível de saturação do CaCO_3 (SOUZA, 2007). Dessa forma, a baixa dureza dessa água pode ser um agente causador da corrosão.

Figura 24 – Dureza total da água clarificada (ano 2019).

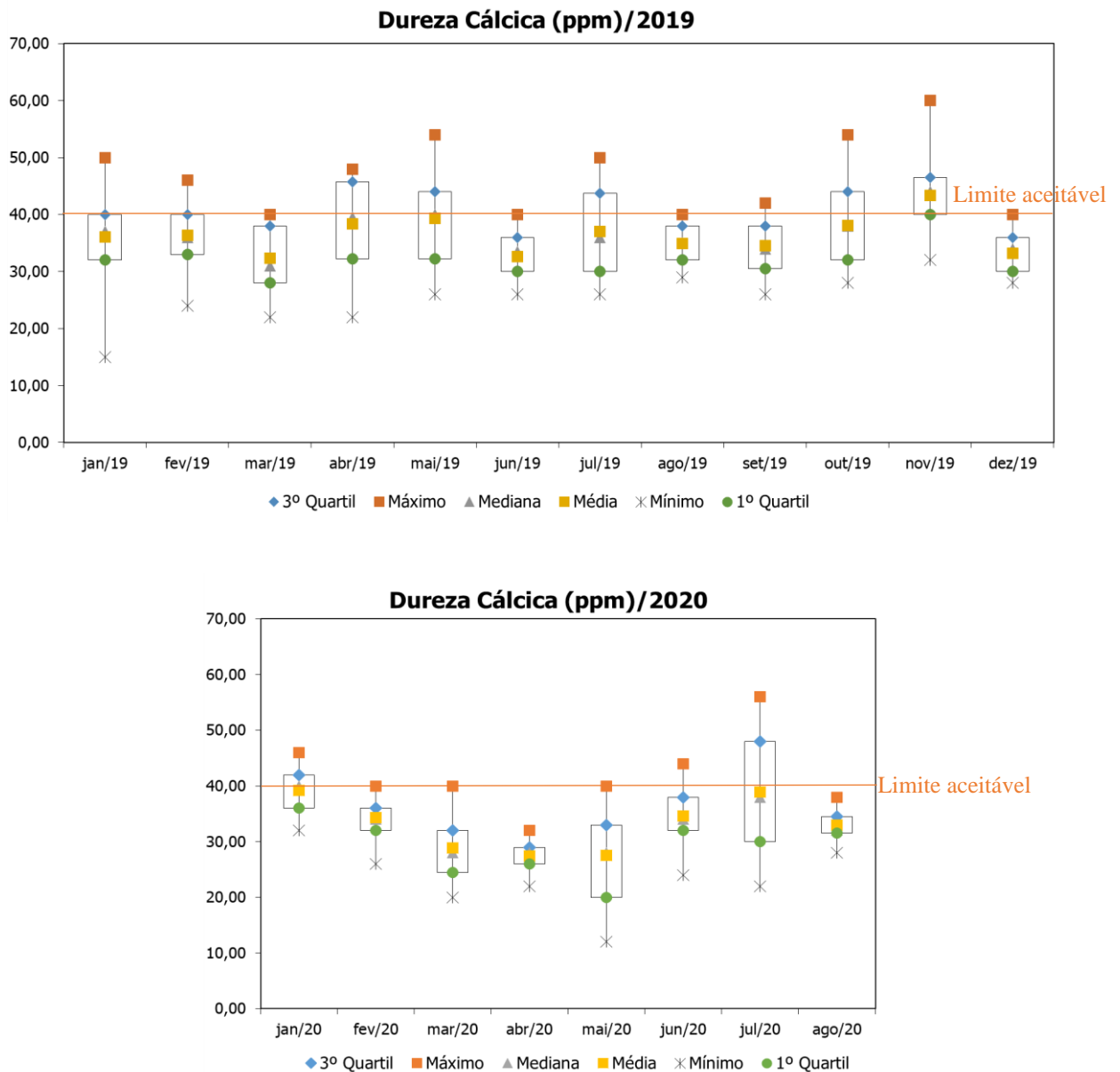


Fonte: Autoria própria.

4.1.1.9 Dureza cálcica

O cálcio é o principal componente da dureza total da água e é um parâmetro muito importante também na avaliação da formação de incrustações (PEREIRA,2001). Como um dos principais destinos da água clarificada é reposição de torres de resfriamento, para atender as especificações e os ciclos de concentração destas torres, o limite de controle da dureza de cálcio adotado pela empresa é 40 mg/L de CaCO_3 . Como pode ser visto na Figura 25, o $V_{\text{médico}}$ em 2019 ficou em 36 mg/L de CaCO_3 e 33 mg/L de CaCO_3 em 2020. Diversos meses apresentaram resultados acima do parâmetro de especificação, o mês de novembro/19 sobressai com Q1 e Q3 acima do limite. Em suma, pode ser necessário controlar a dureza cálcica da água clarificada. Uma opção é adicionar soda cáustica na preparação da solução de cal hidratado dosada como alcalinizante na água bruta e água clarificada.

Figura 25 – Dureza cálcica da água clarificada (ano 2019/2020).



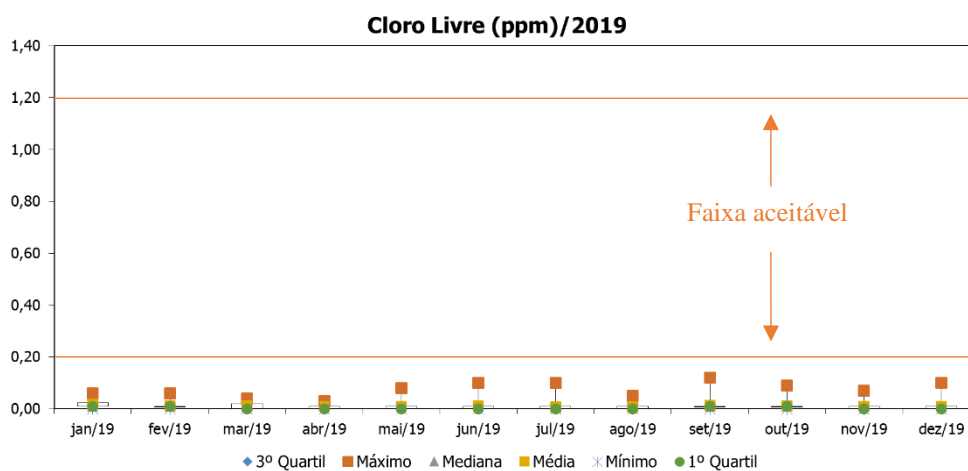
Fonte: Autoria própria.

4.1.1.10 Cloro residual

O cloro tem a finalidade de degradar os microrganismos, oxidar a matéria orgânica e os metais dissolvidos, além de remover gosto e odor das águas. Na ETA em estudo não é mais empregado cloro gás (Cl_2) na água bruta e na água clarificada recentemente, devido à formação de subprodutos prejudiciais, como por exemplo, os compostos carcinogênicos trihalometanos. Como agente oxidante está sendo utilizado dióxido de cloro (ClO_2) na captação de água bruta e hipoclorito de sódio em alguns outros pontos do tratamento. A faixa de controle determinada

pela empresa é entre 0,2 ppm a 1,2 ppm de cloro residual na água clarificada. Em relação à corrosão, águas com elevado teor de cloro livre apresentam maior corrosividade. Por outro lado, a carência de biocidas nas águas facilita a formação de biofilmes e da corrosão induzida micro biologicamente (OLIVEIRA, 2013). A Figura 26 apresenta os valores de cloro residual da AC. Devido aos baixíssimos resultados, praticamente inexistente, é admissível constatar a carência de dosagem de uma substância oxidante e desinfetante específica na água clarificada.

Figura 26 – Cloro residual da água clarificada (ano 2019).



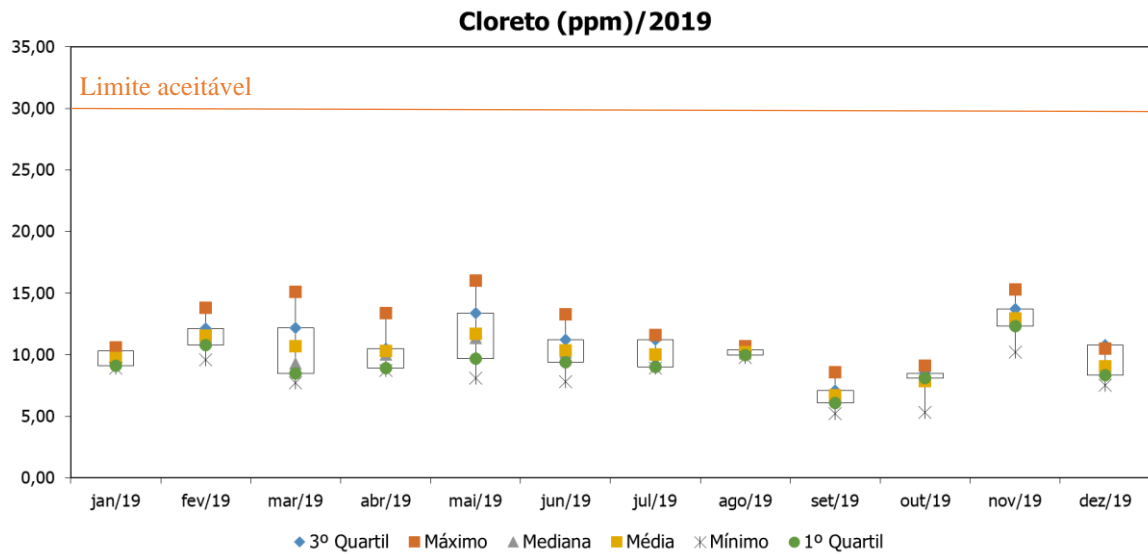
Fonte: Autoria própria.

4.1.1.11 Cloretos e sulfatos

Os íons encarregados pela dureza (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e os íons HCO_3^- (bicarbonato) são geralmente inibidores e podem desacelerar o processo de corrosão, enquanto os íons Cl^- (cloreto) e SO_4^{2-} (sulfato) são agressivos e contribuem para o ataque corrosivo.

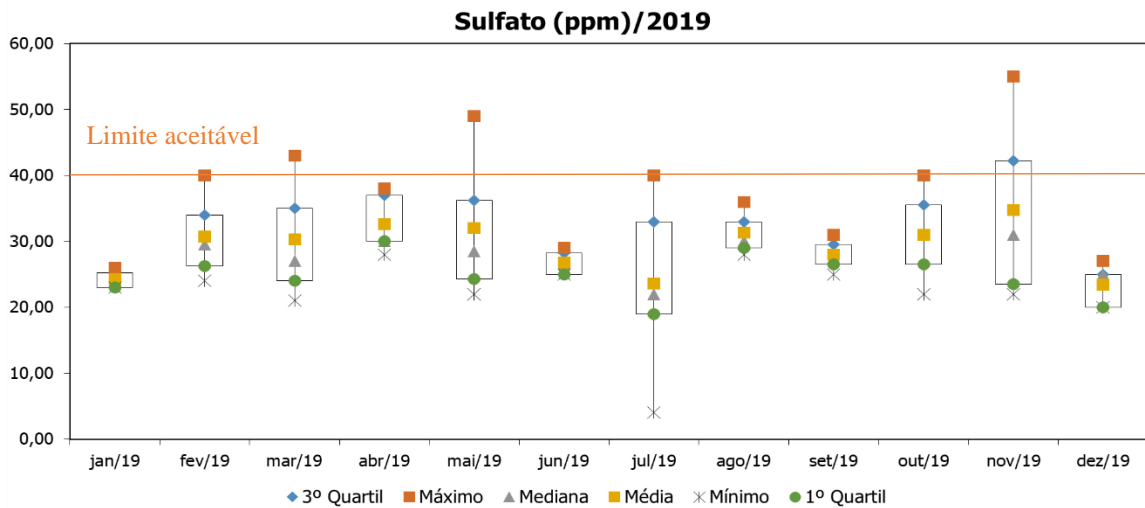
É possível verificar os valores dos íons Cl^- dissolvidos na água clarificada na Figura 27. Normalmente, a corrosão dos cloretos em aço carbono é caracterizada por corrosão localizada (SILVA, 2005). O limite de trabalho para cloretos utilizado pela empresa é de 30 ppm. Todos os valores ficaram dentro da faixa, com $V_{\text{médio}}$ de 10 ppm, $V_{\text{mín}}$ de 5,2 ppm e $V_{\text{máx}}$ de 16 ppm. Detalhe para a utilização do dióxido de cloro que produz como subprodutos cloretos, cloritos e cloratos (GENTIL, 1984).

Figura 27 – Íons cloreto presentes na água clarificada (ano 2019).



Assim como o cloreto, os íons sulfato aceleram a corrosão, à medida que dissolvem o metal, evitando a formação de uma camada oxidada protetora (SILVA, 2005). É possível verificar os valores dos íons SO_4^{2-} dissolvidos na água clarificada na Figura 28.

Figura 28 – Íons sulfato presentes na água clarificada (ano 2019).



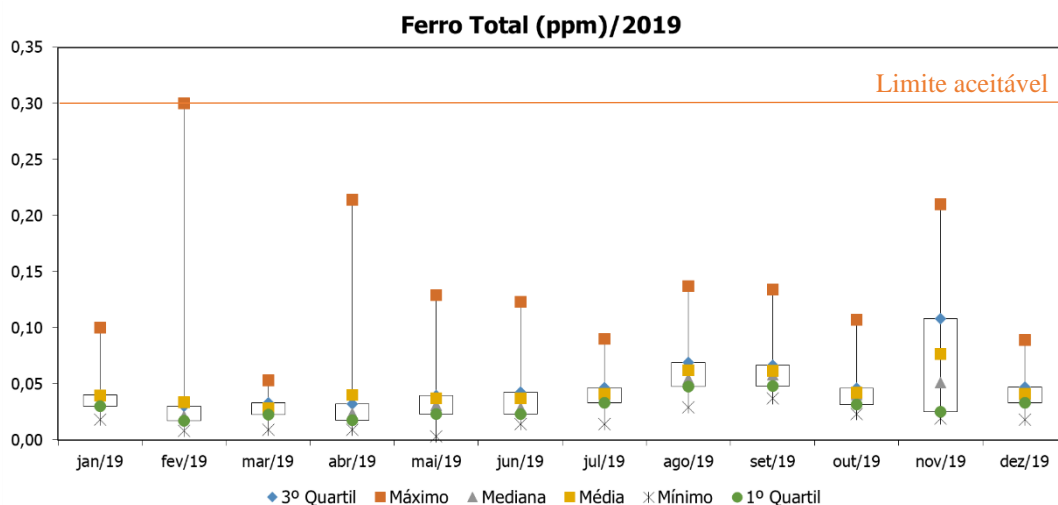
A força de reação do íon sulfato é geralmente mais fraca se comparado ao cloreto. Íons cloreto reagem com o metal até três vezes mais que o sulfato (LEE,2009). O sulfato pode ser elevado no processo de clarificação com a adição de sulfato de alumínio (TANG *et al.*,2006).

Além disso, a alta concentração sulfato afeta diretamente a atividade de micróbios e corrosão. No caso da presença desses íons, deve-se considerar a possibilidade de ocorrência de corrosão microbiológica, originada por bactérias redutoras de sulfato que aceleram o processo corrosivo. O crescimento destas bactérias depende de um pH normalmente entre 5,5 e 8,5, presença de sulfato e nutrientes, incluindo matéria orgânica e temperatura acima de 25 °C. Em geral, esses fatores estão presentes na AC, podendo a corrosão por bactérias redutoras de sulfatos (BRS) ser um agente corrosivo do sistema. O valor máximo aceitável de sulfato pela empresa é 40 ppm. O $V_{\text{médio}}$ ficou dentro do limite, em 30 ppm, enquanto o $V_{\text{mín}}$ ficou em 4 ppm e o $V_{\text{máx}}$ em 55 ppm. À exceção dos meses de março, maio e novembro de 2019, a distribuição dos resultados ficaram na faixa de controle.

4.1.1.12 Ferro e manganês

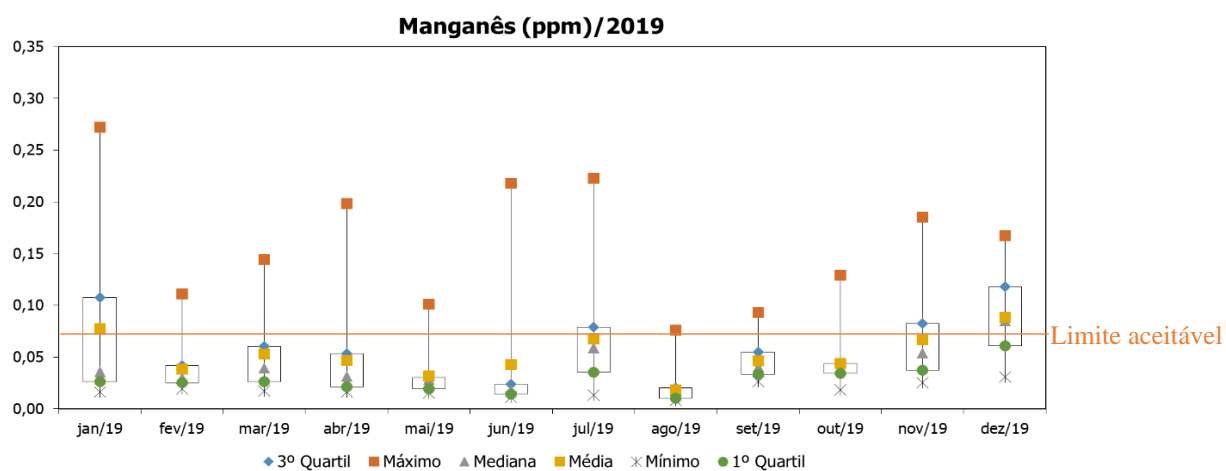
O ferro geralmente é encontrado na água na forma de bicarbonatos de ferro e em concentrações bastante variáveis dependendo da região. A concentração de ferro interfere na turbidez e cor da água. Em sistemas que utilizam tubulações de ferro, uma alta concentração desse elemento pode indicar corrosão. Além disso, o ferro pode ser um agente causador de incrustações em sistemas industriais. A precipitação de ferro é um fenômeno diferente das demais formações de depósitos. Inicialmente, o íon ferroso (Fe^{2+}) encontra-se na forma solúvel, entretanto, ao ser aerado nas torres de resfriamento, por exemplo, ou durante a cloração da água, é convertido a íon insolúvel férrico (Fe^{3+}), o qual precipita na forma de tubérculos (PONTE, 2003). Os depósitos de ferro são porosos e podem possibilitar a concentração de produtos altamente corrosivos debaixo deles, assim como propiciar o desenvolvimento das bactérias oxidantes do ferro, principalmente em regiões de baixo fluxo (OLIVEIRA, 2013). Dessa forma, é muito importante controlar o ferro durante todas as etapas do processo. A Figura 29 reproduz os resultados de ferro na água clarificada. O $V_{\text{médio}}$ ficou em 0,05 ppm, $V_{\text{mín}}$ em zero e $V_{\text{máx}}$ em 0,3 ppm, sendo esse último o valor limite de trabalho. Dessa forma, todos os resultados ficaram dentro das especificações.

Figura 29 – Ferro presente na água clarificada (ano 2019).



O manganês ocorre em geral na forma de bicarbonatos e apresenta os mesmos inconvenientes que o ferro, como incrustações. É limitado a 0,07 mg/L na água clarificada. No entanto, concentrações inferiores são capazes de originar efeitos, pois o manganês pode se depositar no sistema de distribuição e, caso ocorra alteração do ambiente, como mudança de pH, alcalinidade ou CO₂, pode ocorrer o desprendimento posterior em concentrações elevadas (DAVINO,1976). Pode ainda propiciar o desenvolvimento de bactérias oxidantes do manganês. A Figura 30 mostra os valores de manganês na água clarificada. Apesar do Vmédio atender ao valor de especificação, resultando em 0,05 ppm, todos os meses monitorados tiveram resultados fora do limite, devendo ser um ponto de atenção ao processo corrosivo. O Vmáx do período foi de 0,27 ppm e o Vmín de 0,01 ppm.

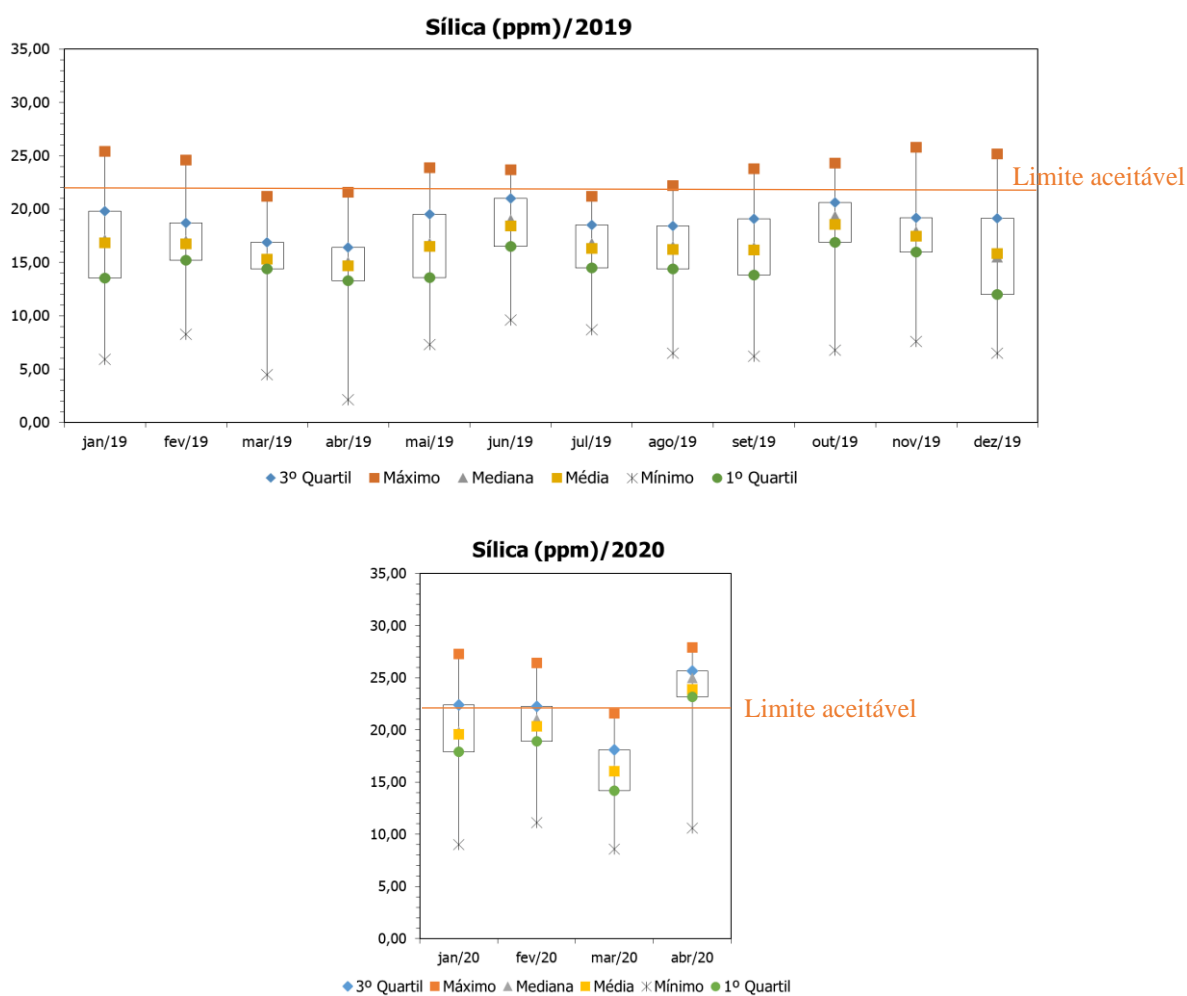
Figura 30 – Manganês presente na água clarificada (ano 2019).



4.1.1.13 Sílica solúvel

A sílica solúvel geralmente está presente em águas brutas na forma de ácido silícico e silicatos. Em conjunto com a dureza tem efeito incrustante de difícil remoção. Na empresa em estudo, é utilizado o processo de osmose reversa na etapa de desmineralização da água, sendo a corrente do rejeito desse processo direcionado para o tanque de AC. Essa corrente possui elevada concentração de sílica. A água clarificada é limitada em 22ppm para os clientes. A Figura 31 mostra os valores de sílica na AC. Há uma grande variação na distribuição dos resultados. Em 2019, o $V_{médio}$ apresenta o valor de 16,6 ppm, $V_{mín}$ de 2,1 ppm e $V_{máx}$ de 25,8 ppm. Já em 2020, o $V_{médio}$ ficou em 20,5ppm, $V_{mín}$ em 8,6 ppm e $V_{máx}$ em 28ppm. Com exceção a abril/20, na generalidade os valores ficaram dentro da faixa de controle, como poder ser observado pelos limites de Q1 e Q3, possivelmente sendo a qualidade da água proveniente do rejeito da osmose reversa a causa dessas flutuações.

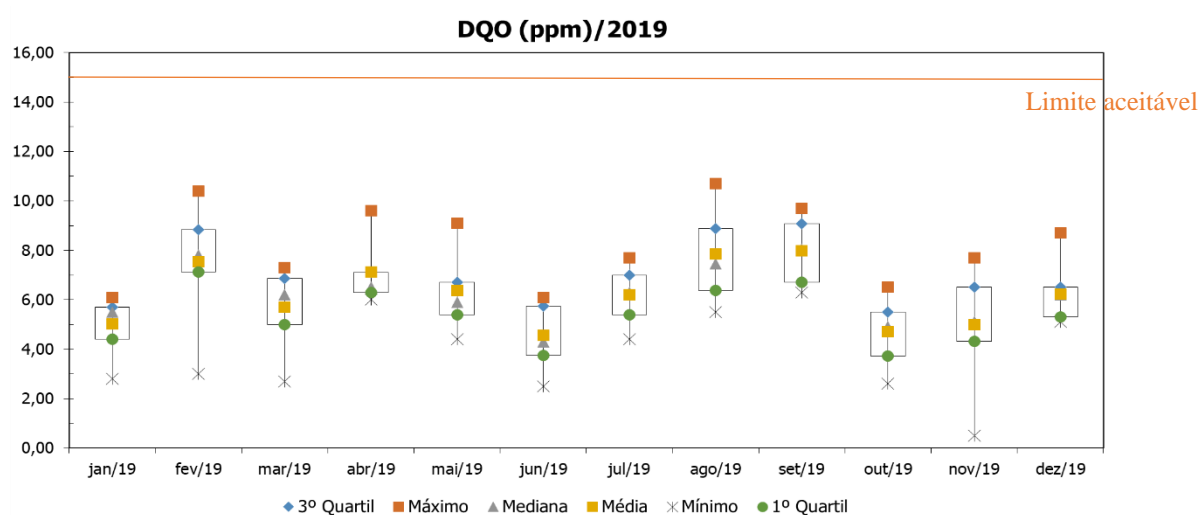
Figura 31 – Sílica presente na água clarificada (ano 2019/2020).



4.1.1.14 Demanda química de oxigênio (DQO)

Esta análise permite estimar a quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam presentes na água. Normalmente, valores elevados desse parâmetro indicam um crescimento microbiológico acentuado. Portanto, a demanda química de oxigênio é a medida da quantidade de oxidante químico energético necessário para oxidar a matéria orgânica de uma amostra (VOGUEL, 1978). Na Figura 32 constam os resultados de DQO na água clarificada. O $V_{médio}$ é de 6,2 ppm, $V_{mín}$ de 0,5 ppm e $V_{máx}$ de 10,7 ppm. O valor de controle máximo aceitável pela empresa é 15 ppm e, dessa forma, não houve resultados fora do especificado.

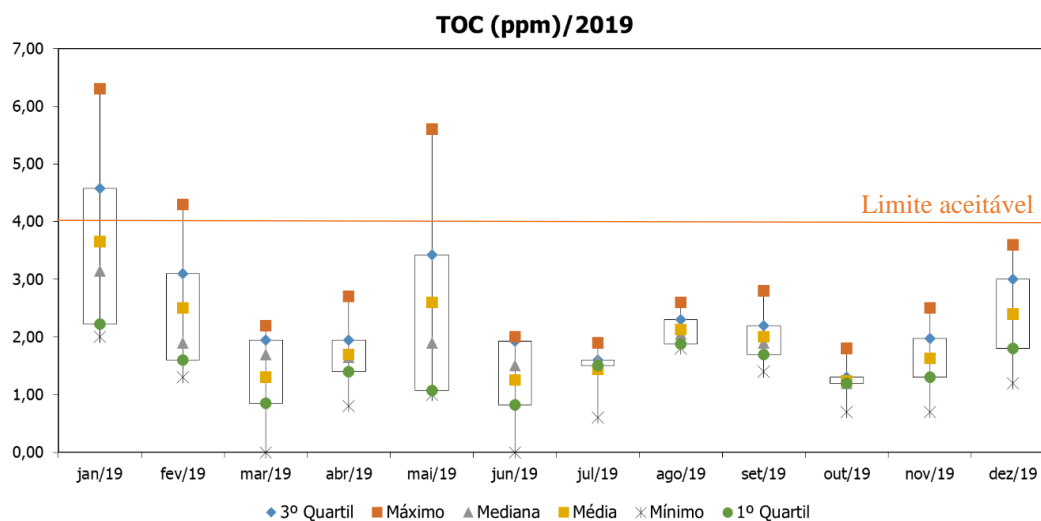
Figura 32 – DQO da água clarificada (2019).



4.1.1.15 Carbono orgânico total (TOC)

Assim como DQO, o carbono orgânico total (TOC) é uma análise que determina a matéria orgânica presente na amostra. Dessa forma, o TOC também indica a atividade microbiana da água analisada, já que pode ser utilizado pelas bactérias como fonte de energia para o crescimento, podendo resultar em biofilmes nas tubulações. A Figura 33 apresenta os valores de TOC na água clarificada. O $V_{médio}$ ficou em 2 ppm, $V_{mín}$ em zero e $V_{máx}$ em 6,3 ppm. A empresa procura controlar o TOC abaixo de 4 ppm. A partir da distribuição dos valores, é admissível afirmar que o TOC esteve mais alto durante os meses de estiagem do rio Caí, possivelmente devido à redução do efeito de diluição dos rios.

Figura 33 – TOC da água clarificada (ano 2019).



4.1.2 Índices de tendência à corrosão e incrustação

No período de março de 2019 até março de 2020, os Índices de Saturação de Langelier (LSI), de Estabilidade de Ryznar (RSI), de Incrustação Puckorius (PSI) e de Larson Skold (ILS) da água clarificada foram calculados utilizando as Equações 23, 25, 26 e 28 e estão especificados na Tabela 16. Além disso, a partir do mês de junho foram acompanhados também os índices, com exceção do ILS, da água bruta captada do rio para comparação. Os detalhes dos cálculos estão apresentados na Apêndice A e B deste trabalho.

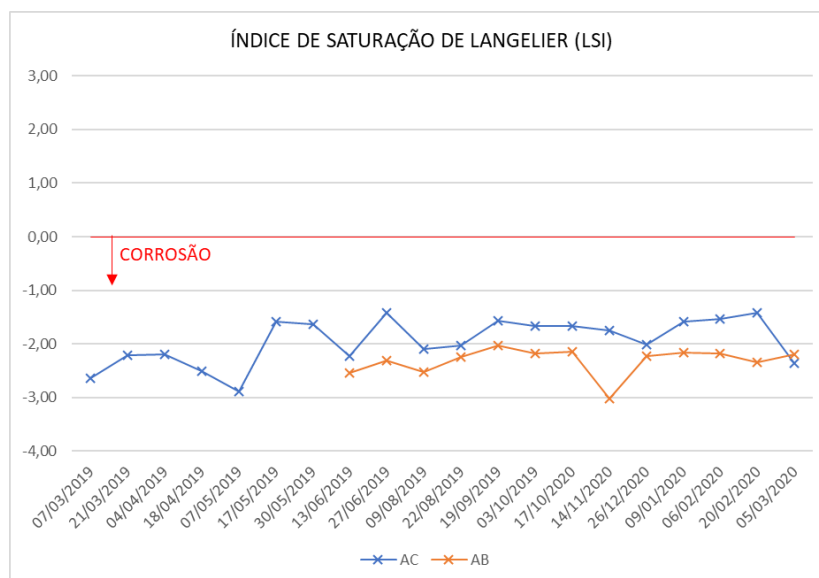
De acordo com as características e componentes específicos, a água pode favorecer incrustação, corrosão ou ambos, sendo tais distúrbios muito críticos no ramo de tratamento de água.

Tabela 16 – Valores dos índices LSI, RSI, PSI e ILS da água clarificada.

Data da Amostra	LSI	RSI	PSI	ILS
07/03/2019	-2,65	11,79	11,80	3,15
21/03/2019	-2,22	10,97	10,30	0,77
04/04/2019	-2,20	11,11	11,03	1,53
18/04/2019	-2,51	11,89	12,74	6,21
07/05/2019	-2,88	12,14	12,46	7,42
17/05/2019	-1,59	10,40	10,65	1,18
30/05/2019	-1,64	10,49	10,91	1,63
13/06/2019	-2,23	11,26	11,31	1,40
27/06/2019	-1,41	10,35	11,01	1,43
09/08/2019	-2,09	11,34	12,16	3,27
22/08/2019	-2,02	10,94	11,15	2,18
19/09/2019	-1,57	10,24	10,20	0,80
03/10/2019	-1,67	10,67	11,34	1,34
17/10/2020	-1,66	10,40	10,59	1,63
14/11/2020	-1,76	10,56	10,75	1,29
26/12/2020	-2,02	11,13	11,72	2,44
09/01/2020	-1,58	10,32	10,70	1,53
06/02/2020	-1,53	9,93	9,35	0,66
20/02/2020	-1,43	10,25	10,81	1,94
05/03/2020	-2,36	11,42	11,61	2,36
Valor mínimo	-2,88	9,93	9,35	0,66
Valor máximo	-1,41	12,14	12,74	7,42
Média	-1,95	10,88	11,13	2,21

Em relação ao Índice de Saturação de Langelier (LSI), a água clarificada apresentou tendência forte de corrosão, com LSI < -1,4, como pode ser visto na Figura 34. A água bruta também indicou características corrosivas, com LSI < -2, indicando um potencial corrosivo natural das águas superficiais do rio Cai e uma deficiência no tratamento alcalino da AC.

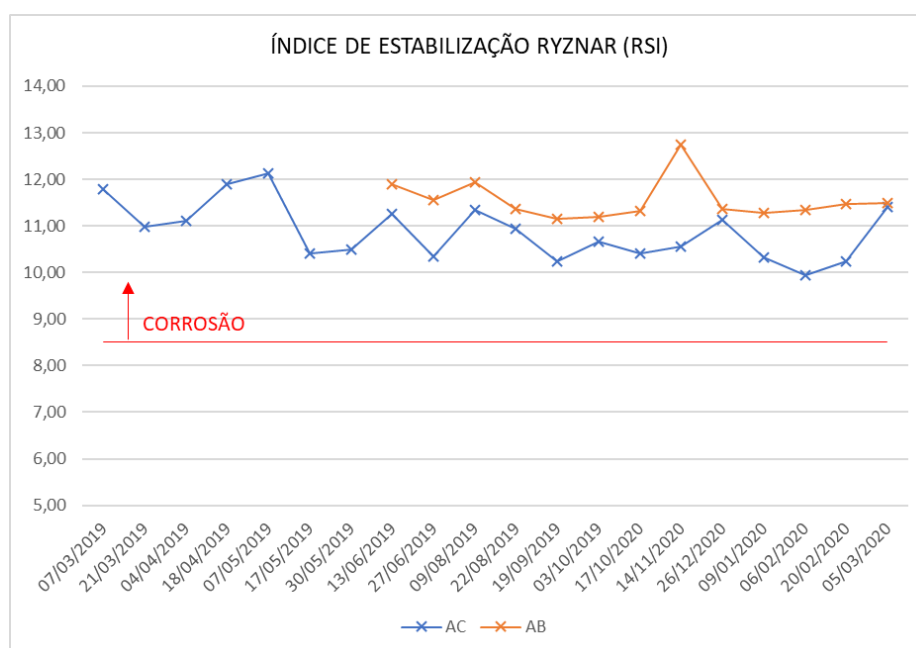
Figura 34 – Índice de Saturação de Langelier (LSI).



Fonte: Autoria própria.

A avaliação da estabilidade da água clarificada e água bruta com o RSI mostrou que todas as amostras apresentaram $RSI > 8,5$ com potencial muito corrosivo, evidenciado na Figura 35 a seguir. A média do RSI da AC foi de 10,9 e da AB de 11,5. Segundo Shah *et al.* (2019), $RSI > 7$ indica que não haverá a formação um filme inibidor da corrosão de carbonato de cálcio.

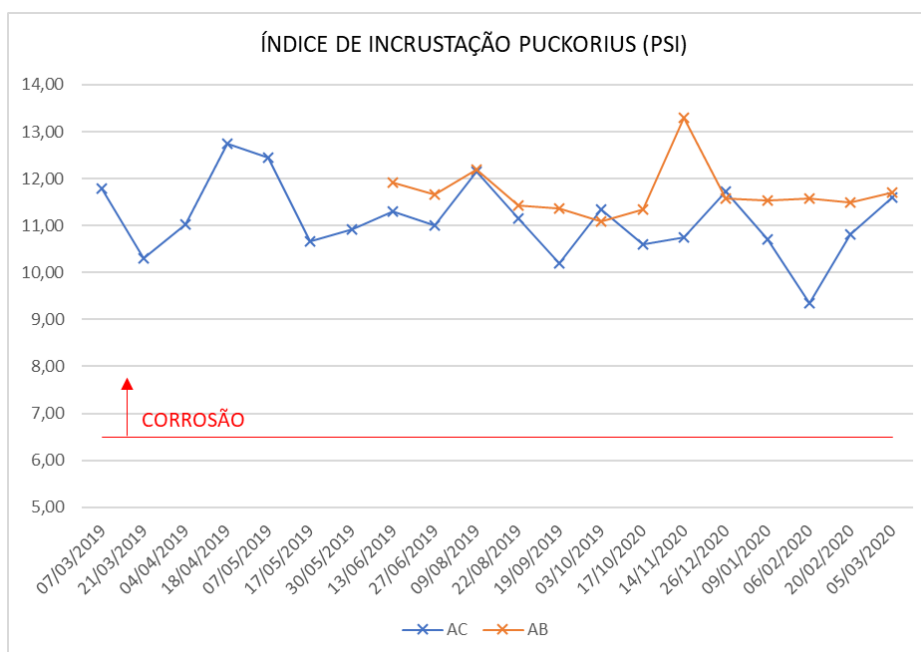
Figura 35 – Índice de Estabilidade de Ryznar (RSI).



Fonte: Autoria própria.

Baseado no PSI, as águas estudadas exibiram tendência à corrosão independente do período avaliado, com $PSI > 6,5$, como mostra a Figura 36, demonstrando que essas águas eram carentes de íons responsáveis pela formação de incrustações. A média do PSI no período analisado foi de 11,1 na AC e 11,7 na AB. Dessa forma, as águas avaliadas podem ter ocasionado corrosão.

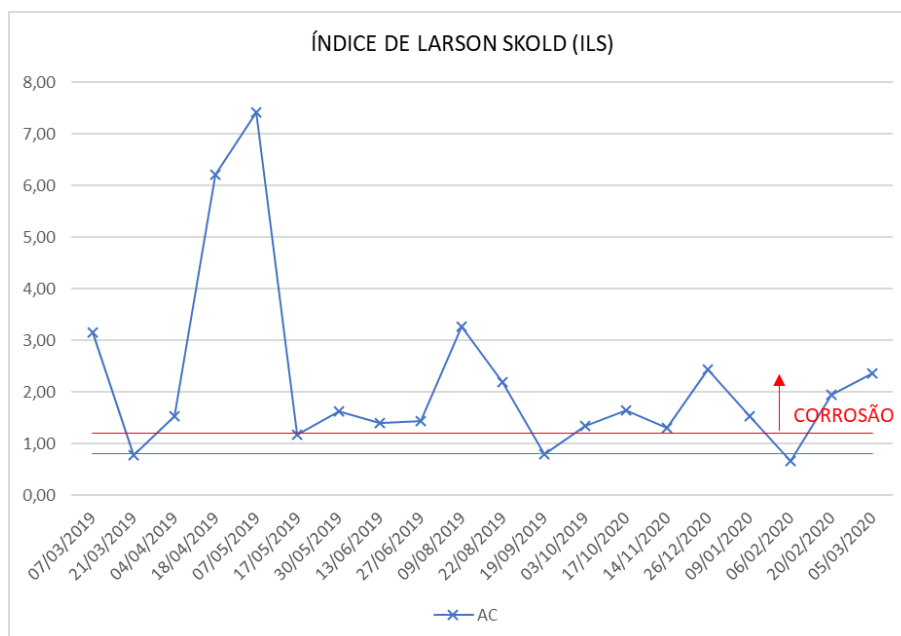
Figura 36 – Índice de Incrustação Puckorius (PSI).



Fonte: Autoria própria.

Quanto ao ILS, o predomínio das amostras de água clarificada exibiu tendência para corrosão forte, com dois resultados na faixa de corrosão significativa e um em corrosão baixa, demonstrado na Figura 37. Sendo assim, a AC é propensa à corrosão das tubulações de aço e ferro fundido, podendo ocasionar falhas do processo industrial. É de conhecimento que a corrosão metálica observada é fortemente relacionada às concentrações dos íons cloreto e sulfato em relação ao bicarbonato e carbonato (IMRAN *et al.*, 2005).

Figura 37 – Índice de Larson Skold (ILS).



Fonte: Autoria própria.

É possível verificar, que no geral todas as águas analisadas apresentaram tendência forte ou muito forte de corrosão, de acordo com os indicadores das Tabelas 5, 6, 7 e 8. No entanto, estes índices devem ser usados como referência e não como uma medida quantitativa, já que duas águas diferentes, uma com baixa dureza e, portanto, corrosiva e outra com alta dureza e, portanto, incrustante, podem apresentar o mesmo índice de Langelier, por exemplo (BETZ, 1991). Isso é evidente, já que a corrosão é um fenômeno complexo que pode ser devido a diversos fatores: físicos, eletroquímicos, metalúrgicos e outros que estejam presentes no conjunto água e material metálico.

4.1.3 Ensaio de demanda de alcalinidade

Valores baixos de alcalinidade podem dificultar a prevenção da corrosão nas partes metálicas do sistema de abastecimento de água (SOUZA, 2007; PANOSSIAN, 1993). Na Tabela 17 é possível ver os resultados do ensaio de demanda da dosagem de hidróxido de cálcio na água clarificada. Os itens A, B, C, e D são os coeficientes determinados para calcular pHs, conforme Equação 24.

Tabela 17 – Resultados do ensaio de demanda de alcalinidade.

Ca(OH) ₂ (ppm)	pH	Alcali- nidade	Dureza de Ca	T (°C)	SDT	A	B	C	D	pHs	LSI	RSI
Zero	5,88	2,42	14	21,1	57,01	0,08	2,16	0,75	0,38	10,41	-4,53	14,94
30	6,71	12,4	26	21,1	63,64	0,08	2,16	1,01	1,09	9,44	-2,73	12,16
50	7,05	15,3	30	21,1	68,84	0,08	2,16	1,08	1,18	9,29	-2,24	11,52
70	8,14	20,8	32	21,1	72,02	0,09	2,16	1,11	1,32	9,13	-0,99	10,11
90	9,38	21,4	38	21,1	76,44	0,09	2,16	1,18	1,33	9,04	0,34	8,70

Dessa forma, o resultado teórico viável de aplicação de alcalinização na água clarificada é a partir de 70 ppm de hidróxido de cálcio, resultando em um pH de 8,14 e um índice LSI de -0,99, apontando uma tendência de redução da corrosividade do meio.

Apesar dos resultados com a dosagem de 90ppm apresentarem tendência menor de corrosão, essa concentração pode não ser recomendada devido ao limite de especificação de dureza de cálcio ser 40 mg/L de CaCO₃ na água clarificada. Visto que um dos empregos da AC é a reposição de água em torres de resfriamento, valores de dureza acima de 40 mg/L associados a ciclos de concentração na ordem de 8 a 10 podem ter grande risco de incrustações/deposições e/ou corrosão sob depósitos (PEREIRA, 2001).

4.2 ENSAIOS DE CORROSÃO NAS LIGAS DE AÇO CARBONO AISI 1008, AISI 1045 E ASTM A36

4.2.1 Taxas de corrosão com fluido em movimento

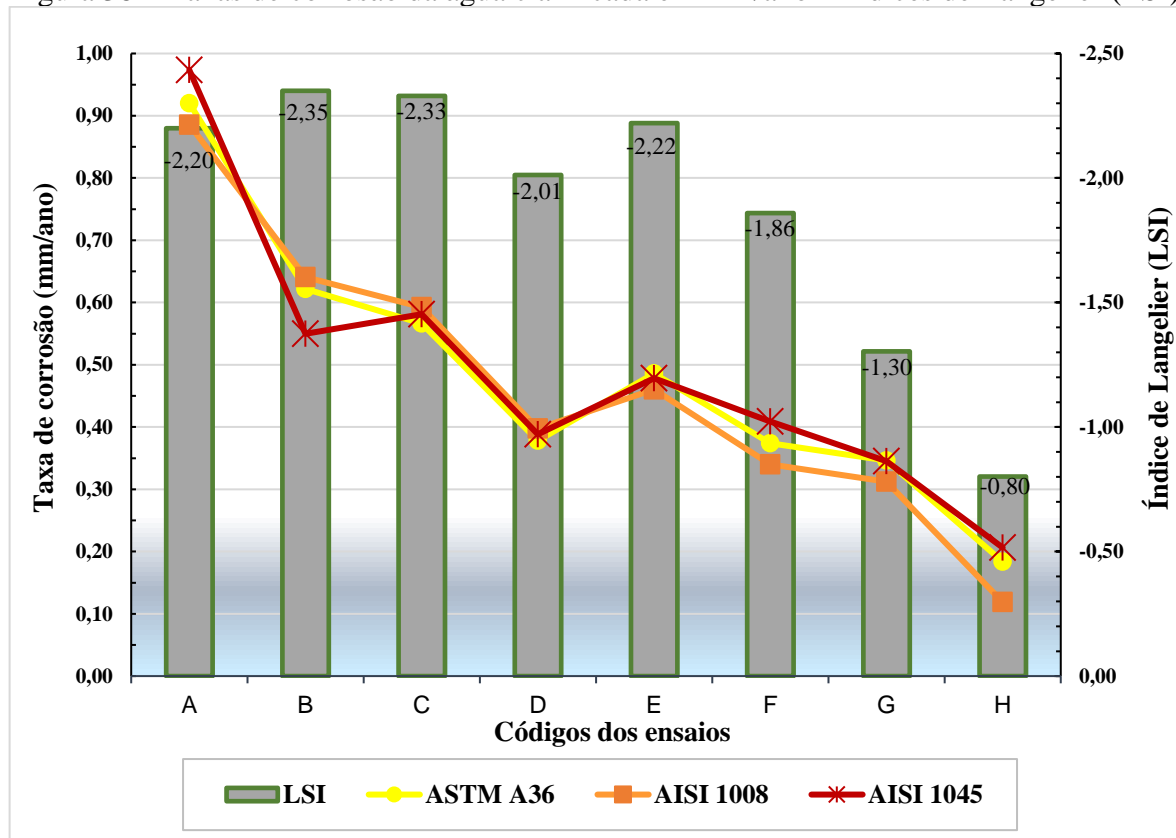
As taxas de corrosão dos metais ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045 foram determinadas através da técnica de perda de massa com o fluido em movimento, posicionados conforme indicado na Figura 14 do item 3.2.2. O Índice de Langelier (LSI) também foi determinado e calculado a partir das médias das análises da água clarificada de cada intervalo de tempo. A Tabela 18 sintetiza os resultados, apresentando a data da instalação dos cupons, a duração de exposição dos metais na coluna de corrosão e o índice de Langelier referente a este período de exposição. Os códigos das amostras é somente uma nomenclatura para facilitar a menção dos mesmos no texto e gráfico a seguir. Os detalhes dos cálculos das taxas de corrosão estão no Apêndice C deste trabalho.

Tabela 18 – Taxas de corrosão uniforme x LSI.

Data de instalação	Código	Duração (dias)	LSI	Taxa de corrosão (mm/ano)			Taxa de corrosão (mpy)		
				ASTM A36	AISI 1008	AISI 1045	ASTM A36	AISI 1008	AISI 1045
				08/12/2019	A	30	-2,20	0,92	0,89
08/12/2019	B	92	-2,35	0,62	0,64	0,55	24,45	25,21	21,63
21/02/2020	C	64	-2,33	0,57	0,59	0,58	22,26	23,31	22,85
08/12/2019	D	180	-2,01	0,38	0,40	0,39	14,86	15,64	15,27
28/05/2020	E	23	-2,22	0,49	0,46	0,48	19,12	18,10	18,81
20/06/2020	F	27	-1,86	0,37	0,34	0,41	14,70	13,38	16,08
03/07/2020	G	31	-1,30	0,35	0,31	0,35	13,62	12,28	13,58
13/08/2020	H	38	-0,80	0,18	0,12	0,21	7,23	4,67	8,12

A Figura 38 mostra graficamente as taxas de corrosão média de cada aço carbono e a evolução do índice de saturação de Langelier (LSI).

Figura 38 – Taxas de corrosão da água clarificada em mm/ano x Índices de Langelier (LSI).



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 38, é possível verificar uma relação direta entre a redução das taxas de corrosão e o aumento do LSI, evidenciando que quanto mais negativo for este índice mais corrosivo tende a ser o meio. De acordo com a classificação qualitativa da corrosão da Tabela 13, baseada na norma NACE RP 0775 (2005), os resultados foram classificados como corrosão severa, com exceção da taxa de corrosão do teste na condição “H”, cujo também obteve o valor do índice LSI mais positivo.

Comparando os valores obtidos na água clarificada com os valores de taxa de corrosão do aço carbono em meio de água do mar encontrados na literatura, que variam de 0,06mm/ano a 0,12mm/ano (MODESTO, 2008), observa-se que os valores obtidos inicialmente ficaram muito acima e que após a elevação do pH da AC para uma média de 8,0 foi obtido valores semelhantes, validando a agressividade da água clarificada.

Em relação ao tempo de exposição, foram avaliados diferentes períodos – 30 dias, 64 dias, 92 dias e 180 dias – com o objetivo de determinar a influência desse parâmetro. A partir do teste na condição “E” procurou-se manter uma média de 30 dias de exposição dos cupons de corrosão. Analisando os testes de código “A”, “B”, “C” e “D”, verifica-se que grau de corrosividade do fluido permaneceu constante ao longo do tempo (índices LSI semelhantes), mas houve uma tendência de redução nos valores médios de taxa de corrosão com o aumento do tempo de exposição. Este resultado segue a literatura (JAMBO & FÓFANO, 2008; PANOSSIAN, 1993; PONTE, 2003), já que de acordo com a cinética da corrosão, valores de taxa uniforme são geralmente mais elevados no início do ensaio, após um tempo e dependendo do meio, ocorre a formação de uma “barreira” protetora devido aos produtos de corrosão insolúveis formados na superfície dos materiais metálicos.

A Figura 39 apresenta a imagem da evolução da camada dos produtos de corrosão dos cupons de aço carbono após 30 dias, 64 dias, 92 dias e 180 dias de exposição em linha com fluxo de água clarificada. Em todos os casos observou-se a formação de produtos de corrosão castanho-avermelhados, espessos e pouco aderentes, característicos da corrosão aquosa de metais ferrosos.

Figura 39 – Evolução da corrosão dos cupons de aços carbono com diferentes tempos de exposição.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 40 apresenta os cupons após 27 dias de exposição no ensaio de perda de massa, exibindo na sequência os cupons com a camada de corrosão aderida e os cupons após a limpeza (frente e verso) dos aços carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36, respectivamente. Após a decapagem observou-se uma superfície atacada, com a presença de corrosão localizada (pites).

Figura 40 – Cupons de perda de massa após 27 dias de exposição.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 41 mostra a condição dos cupons de perda de massa do ensaio de duração de 180 dias. É possível verificar o grande acúmulo de resíduos e produtos da corrosão aderidos nos cupons retirados da coluna de corrosão. As imagens dos cupons após procedimento de

limpeza químico e mecânico, revelam grande áreas corroídas (corrosão generalizada), perda de espessura e alguns pontos de corrosão puntiforme.

Figura 41 – Cupons de perda de massa após 180 dias de exposição.



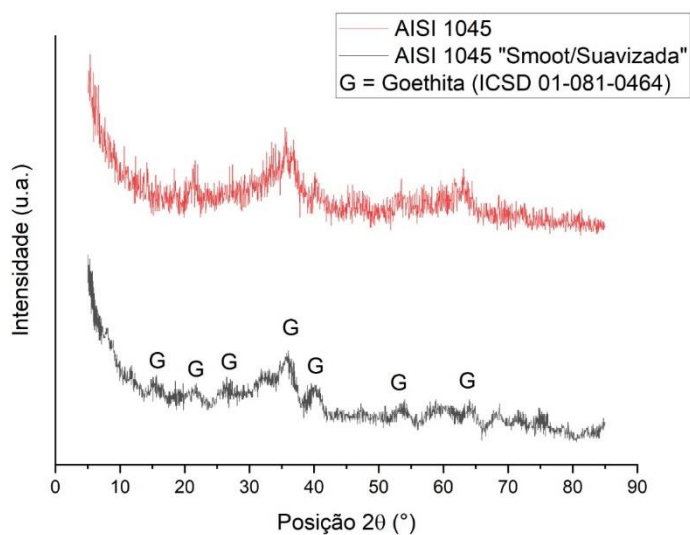
Fonte: Autoria própria.

Os produtos de corrosão provenientes do teste código “G” após 31 dias de exposição foram removidos individualmente e avaliados por difração de raios X (DRX), sendo os difratogramas mostrados nas Figuras 42, 43 e 44. Para os três aços foi evidenciada a formação de *goethita*.

As análises de difração de raios X revelaram que os produtos de corrosão dos aços carbono AISI 1045, AISI 1008 e ASTM A36 são semelhantes e constituídos predominantemente pela fase *goethita* (α -FeOOH). Conforme literatura (HAJJ *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013), a *goethita* é formada em meio aquoso com a presença de oxigênio dissolvido. A *goethita* costuma apresentar elevada proteção contra corrosão das superfícies metálicas por ser estável, compacta e densa. Entretanto, no caso de aços carbono, essa camada protetora é porosa, propiciando que espécies agressivas penetrem até a superfície do material, permitindo o ataque corrosivo (WANG *et al.*, 2013).

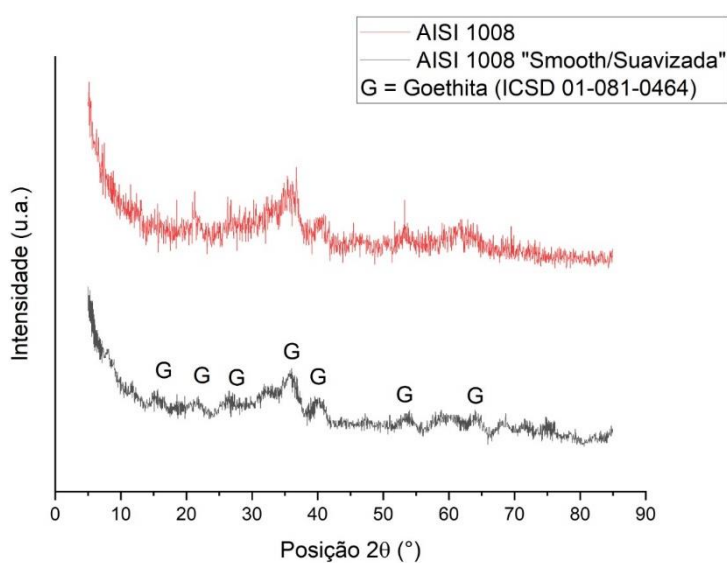
Dessa forma, os três aços carbono testados não apresentaram diferenças. Além disso, os óxidos formados durante o processo corrosivo da tubulação de água clarificada não são suficientes para proteger o material e aumentar a vida útil do mesmo, sendo necessária a utilização de outros mecanismos em conjunto.

Figura 42 – Difratomogramas dos produtos de corrosão dos aços carbono AISI 1045.



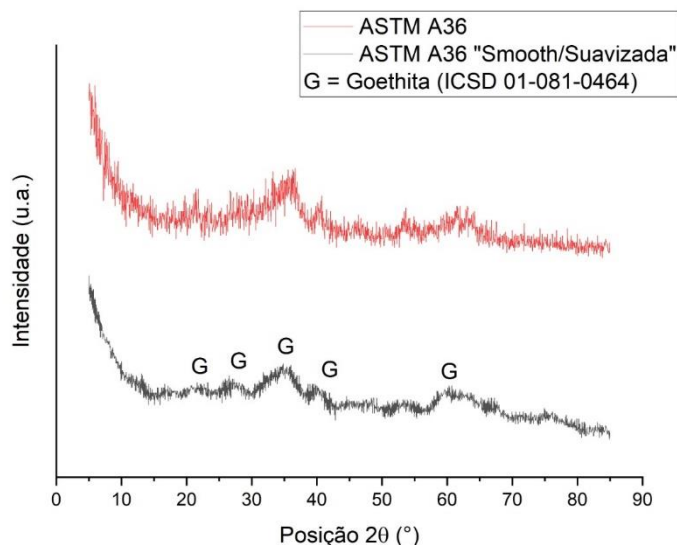
Fonte: Autoria própria.

Figura 43 – Difratomogramas dos produtos de corrosão do aço carbono AISI 1008.



Fonte: Autoria própria.

Figura 44 – Difratogramas dos produtos de corrosão do aço carbono ASTM A36.



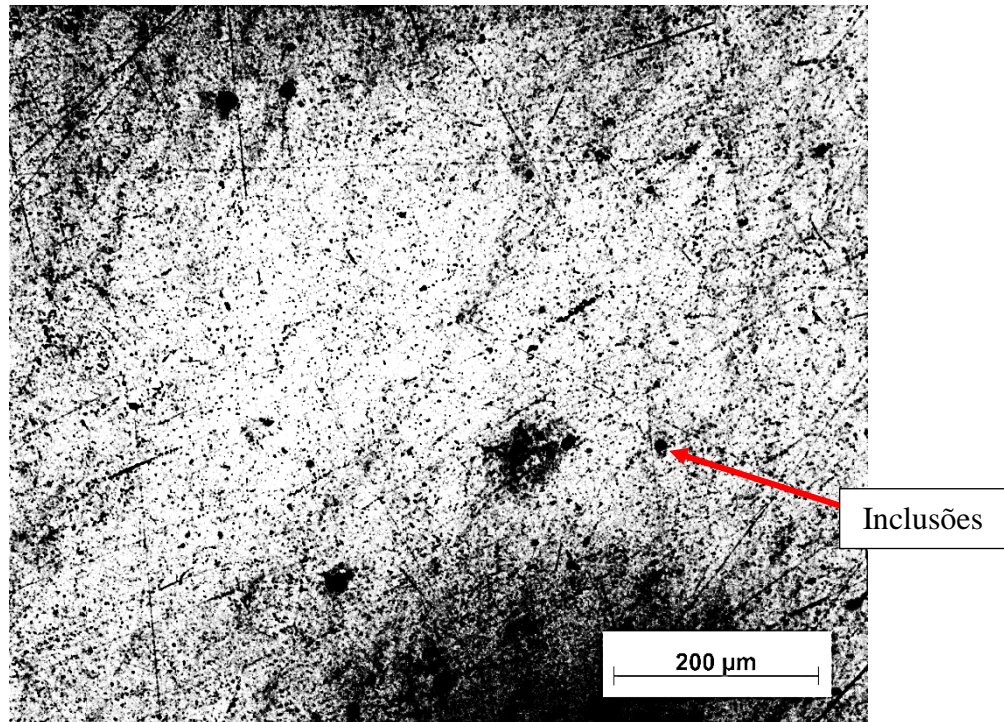
Fonte: Autoria própria.

Alguns trabalhos analisaram a influência e encontraram algumas relações entre parâmetros como microestrutura, defeitos, inclusões e processos de fabricação dos cupons frente às taxas de corrosão obtidas (KLOK, 2013; FINAMORE *et al.*, 2014; FINAMORE, 2016). O tipo de processamento na fabricação dos cupons e a presença de inclusões são fatores que estão correlacionados ao desenvolvimento de pites de corrosão em cupons de perda de massa. Em função disso, foi realizada análise metalográfica dos cupons de aços carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36 utilizados neste trabalho.

A análise das imagens por microscopia ótica no aumento de 100x, juntamente com a norma ASTM E45, possibilita a determinação do teor de inclusões pelo método comparativo, através da comparação da amostra observada no microscópio óptico com padrões visuais de inclusões encontrados na norma.

A Figura 45 mostra a superfície do aço AISI 1008 após polimento (sem ataque) em magnitude de 100x. É possível visualizar inclusões globulares (pontos pretos) dispersas, que se enquadram como do Tipo D, de acordo com a norma ASTM E45. Nesta micrografia, tirada ao longo da direção de laminação do material, pode-se ver os constituintes ferrita (indicada pela cor clara) e perlita no contorno do grão (indicada pela cor preta) além das inclusões, microestrutura característica para aços de baixo carbono. A ferrita (ou ferro α) é o ferro cúbico de corpo centrado e a perlita é constituída pelas fases ferrita e cementita (Fe_3C) na forma de lamelas intercaladas.

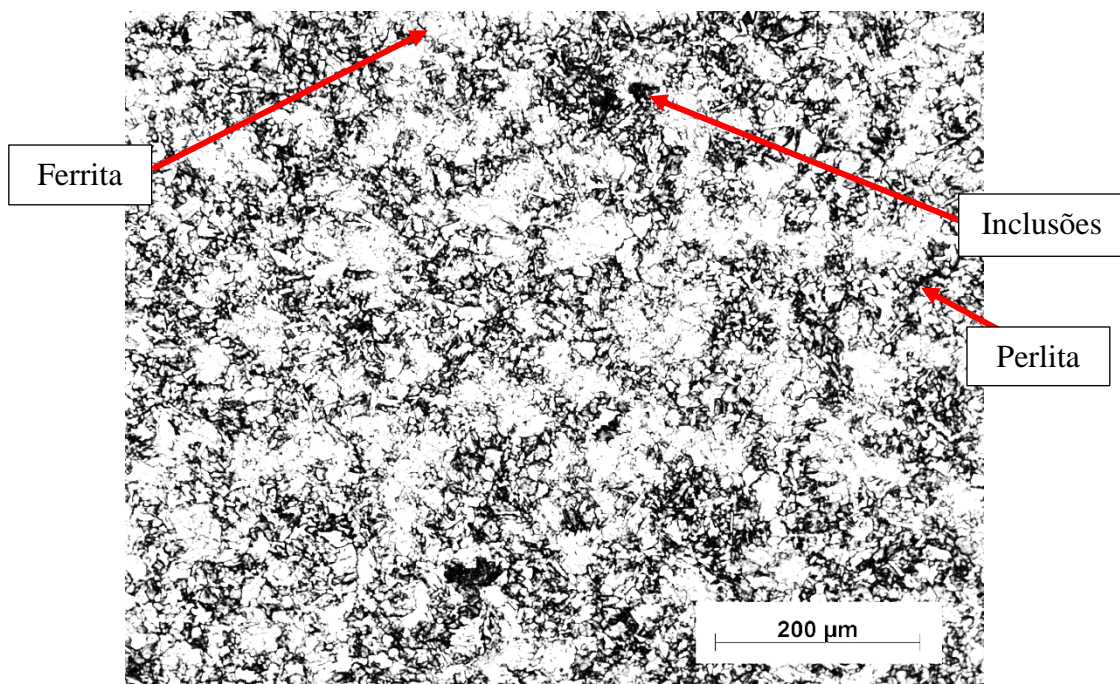
Figura 45 – Micrografia do aço AISI 1008 após polimento sem ataque.



Fonte: Autoria própria.

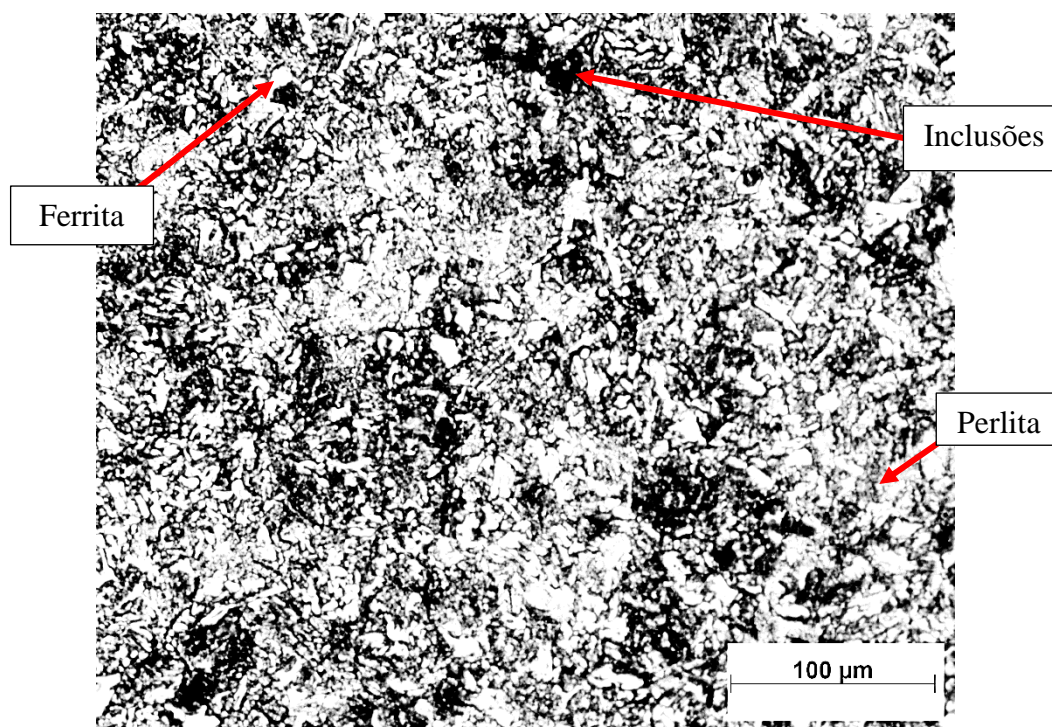
A microestrutura do AISI 1008, após polimento e ataque, é mostrada na Figura 46 e 47, em magnitudes de 100x e 200x. A Figura 47 exhibe o tamanho de grão entre 20 a 50 μm.

Figura 46 – Micrografia do aço AISI 1008 após ataque químico em magnitude de 100x.



Fonte: Autoria própria.

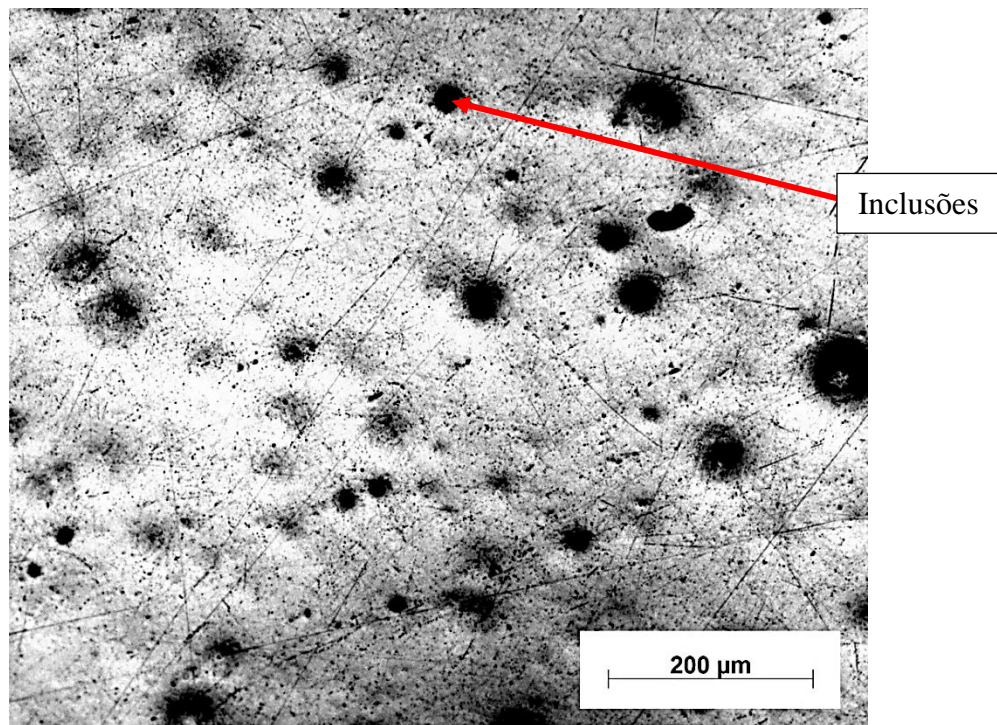
Figura 47 – Micrografia do aço AISI 1008 após ataque químico em magnitude de 200x.



Fonte: Autoria própria.

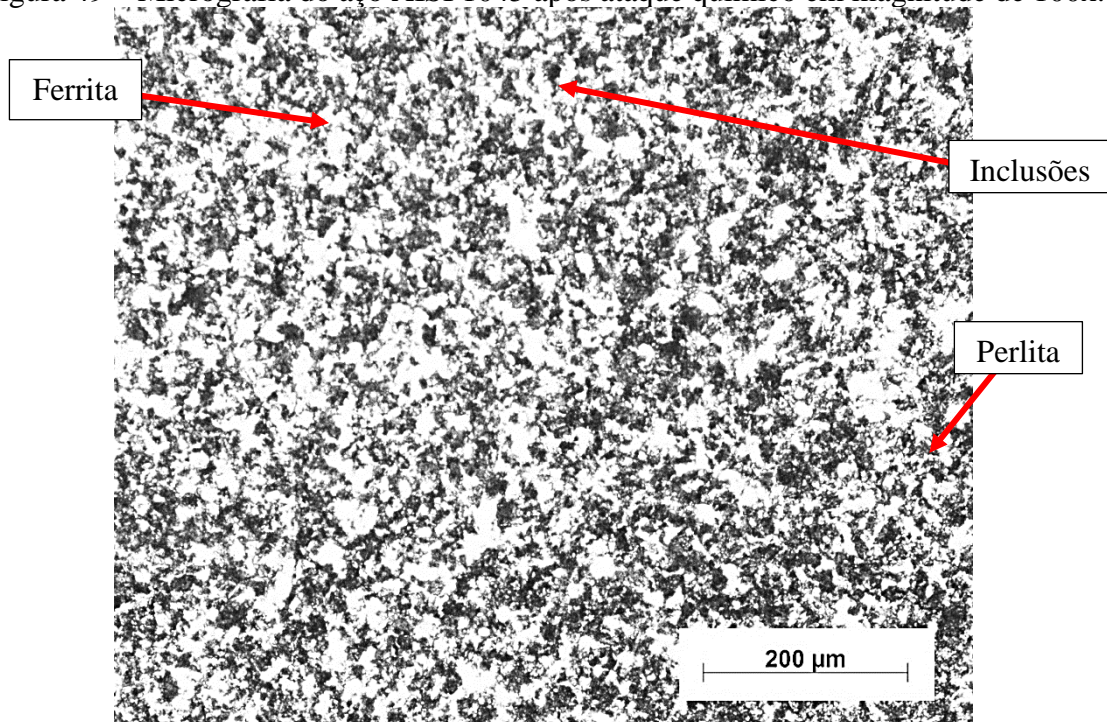
O aço AISI 1045 é um aço com médio teor de carbono, cuja concentração de carbono varia entre 0,3% e 0,7%. Na Figura 48 é possível observar inclusões dispersas de grande tamanho, sugerindo a possibilidade de se tratar de um “aço efervescente”. No caso de “aços efervescentes”, as inclusões de óxidos podem apresentar dimensões maiores que 30 microns na camada superficial do material. Esses óxidos são constituídos principalmente de FeO, MnO, Al₂O₃, e SiO₂, podendo originar defeitos superficiais nos laminados à frio devido ao seu agrupamento junto à superfície. Além disso, os sulfetos FeS e MnS são outros tipos de inclusões que podem surgir nas regiões de maior segregação nos aços efervescente, sendo também muito prejudiciais (CHIAVERINI, 1996). Na Figura 49 e 50 têm-se fotomicrografias do aço AISI 1045, onde podem ser observados os microconstituintes ferrita (parte clara) e perlita (parte escura). A Figura 50 exhibe o tamanho de grão entre 20 a 50 µm.

Figura 48 – Micrografia do aço AISI 1045 após polimento sem ataque.



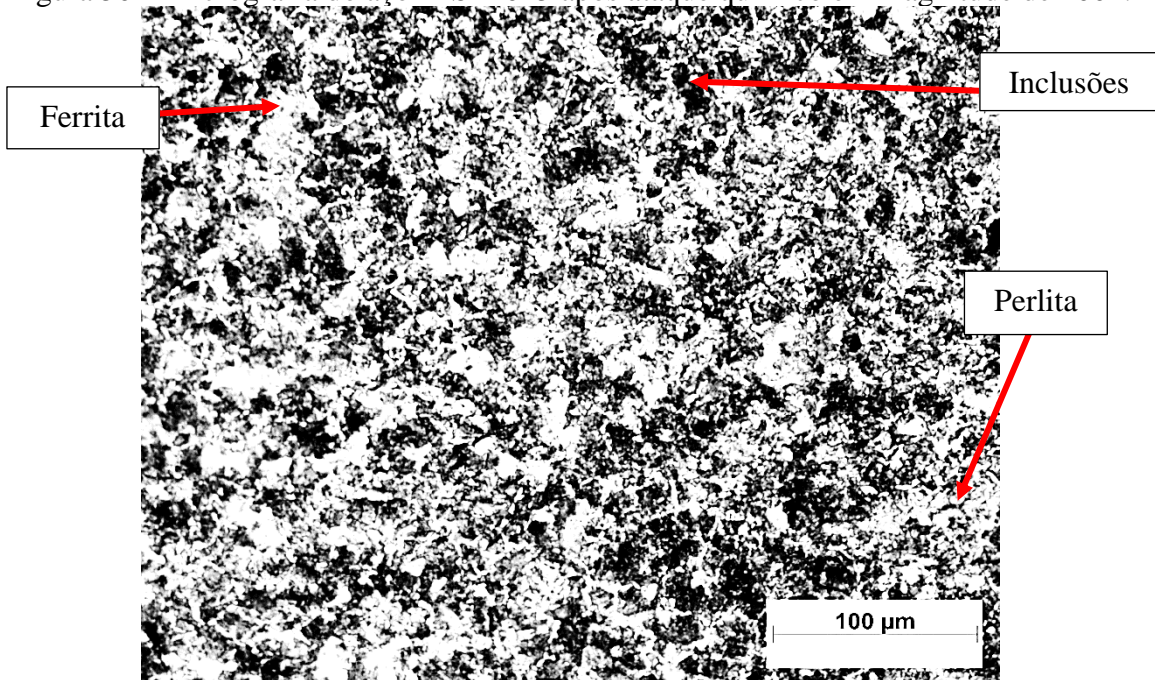
Fonte: Autoria própria.

Figura 49 – Micrografia do aço AISI 1045 após ataque químico em magnitude de 100x.



Fonte: Autoria própria.

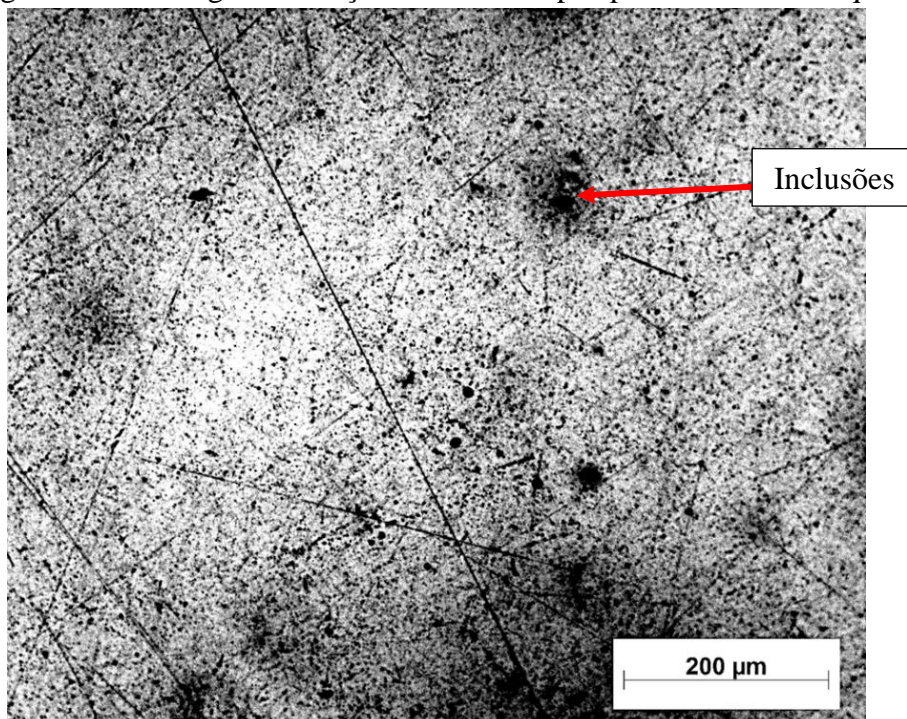
Figura 50 – Micrografia do aço AISI 1045 após ataque químico em magnitude de 200x.



Fonte: Autoria própria.

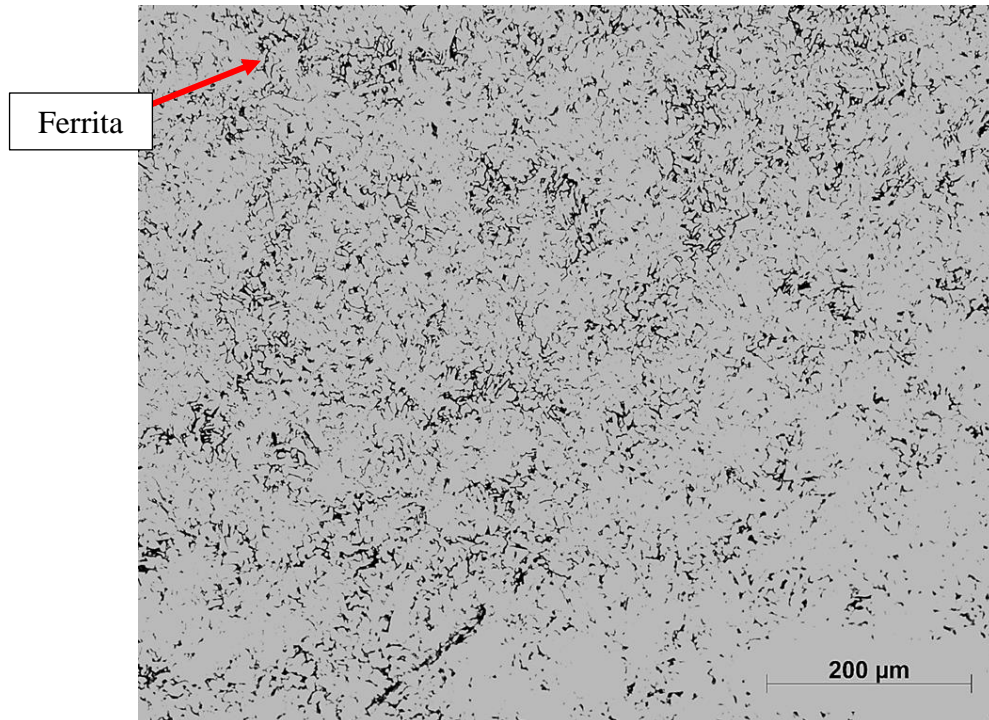
A Figura 51 mostra a superfície do aço ASTM A36 após polimento (sem ataque) e as Figuras 52 e 53 após ataque em magnitude de 100x e 200x. Pode-se observar que a microestrutura do do aço exibiu basicamente uma matriz de ferrita (em branco) com veios de perlita (parte escura).

Figura 51 – Micrografia do aço ASTM A36 após polimento sem ataque.



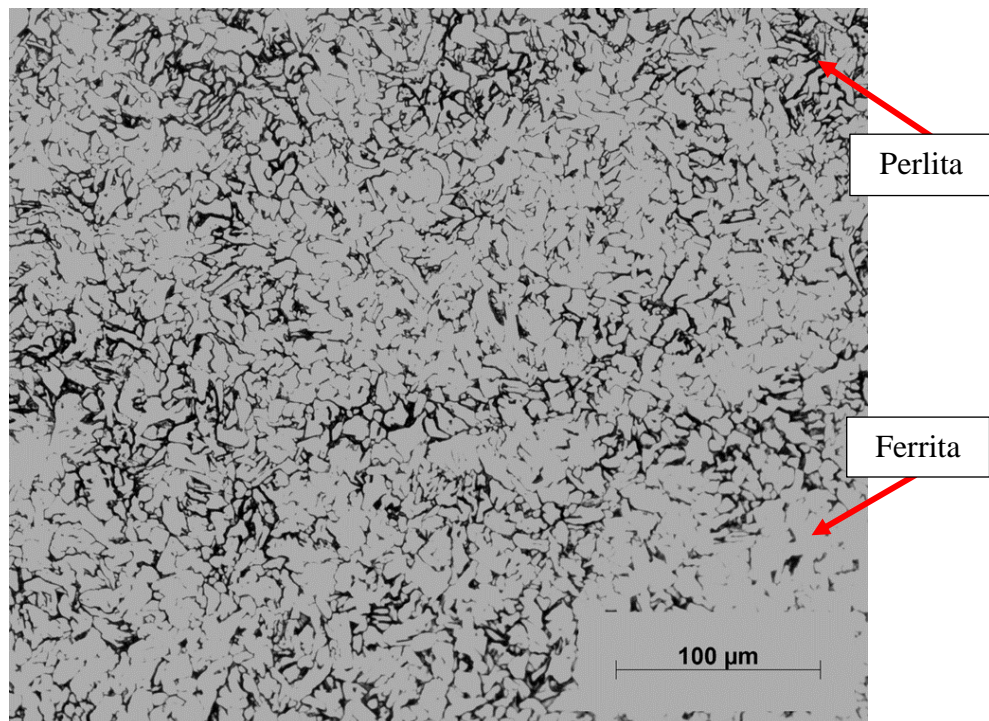
Fonte: Autoria própria.

Figura 52 – Micrografia do aço ASTM A36 após ataque químico em magnitude de 100x.



Fonte: Autoria própria.

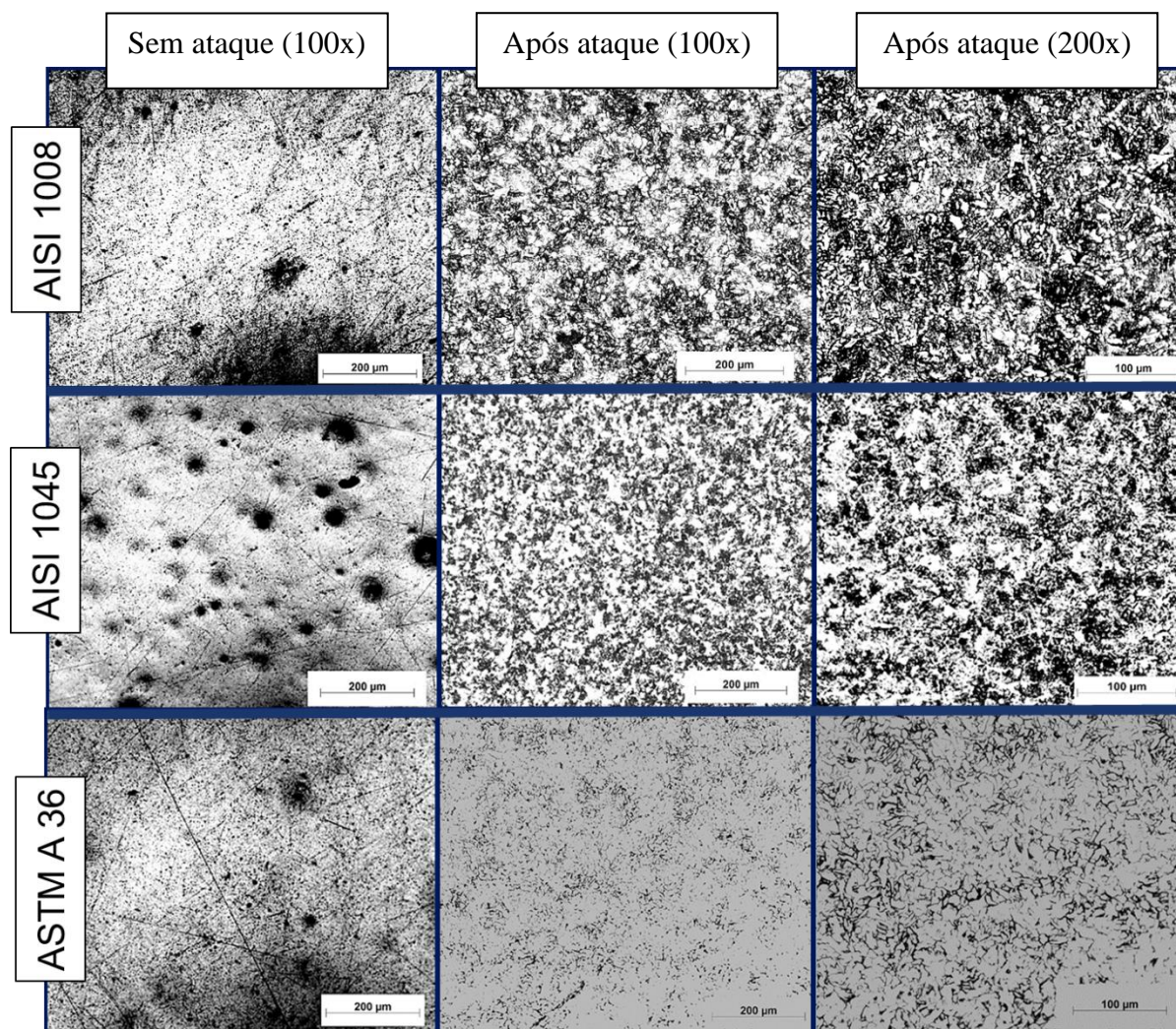
Figura 53 – Micrografia do aço ASTM A36 após ataque químico em magnitude de 200x.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 54 apresenta uma imagem para facilitar a análise e comparação entre as análises metalográficas dos três aços carbonos estudados, AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36.

Figura 54 – Resumo das micrografias dos aços AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36.



Fonte: Autoria própria.

As inclusões são geradas normalmente durante o processo de fabricação do aço ainda no estado líquido e são formadas basicamente por nitretos, óxidos e sulfetos. São partículas, isoladas ou não, cujo tamanho varia de menos de 1 µm até no máximo 10 µm de diâmetro (ASTM E45). É possível estabelecer uma relação entre forma e composição:

- Sulfetos se mostram alongados e/ou segmentados.
- Nitretos possuem morfologia próxima ao retângulo ou losângulo.
- Óxidos são circulares ou ovais.

As inclusões observadas no presente estudo são circulares (globulares), de modo que podem ser principalmente associadas a óxidos metálicos. A presença de inclusões reduzem as

propriedades mecânicas dos aços. As inclusões frágeis de óxidos são mais nocivas à resistência à fadiga dos aços do que as inclusões deformáveis de sulfetos, enquanto que as inclusões de silicatos apresentam comportamento intermediário entre os óxidos e sulfetos.

A taxa de corrosão do aço carbono não é governada apenas pelas condições do eletrólito, mas também pode ser influenciada por sua composição química e microestrutura. A força motriz para a corrosão em meios aquosos é a diferença no potencial de pequenas áreas devido a heterogeneidades no material, as quais variam da escala atômica a várias centenas de micrômetros e podem surgir de vários fatores, como defeitos na estrutura do metal, diferentes fases, segregação de elementos ou fases, inclusões não metálicas, etc. (AL-RUBAYEY *et al.*, 2013). A presença de inclusões não metálicas em aços, por exemplo, os tornam mais suscetíveis à ação corrosiva de qualquer meio, até mesmo ao ar. As inclusões, com composição química totalmente distinta da matriz do aço, possuem características físico-químicas completamente diferentes, proporcionando a possibilidade de ataque corrosivo localizado (causado por pites e frestas, por exemplo), principalmente na interface inclusão-matriz, que é uma região de alta energia, onde os átomos estão mais desordenados e as ligações químicas não são tão fortes (INFOMET, 2020; PERKINS & BACHE, 2005). Contudo, pelos resultados obtidos, as diferenças observadas na composição e microestrutura dos aços estudados não ocasionaram diferenças apreciáveis na resistência à corrosão.

Assim, em relação às variedades dos aços carbono avaliados, não foram observadas diferenças significativas entre o comportamento dos metais nas taxas de corrosão, sendo as características e composição do meio mais relevante, visto que os materiais foram simultaneamente avaliados em campo. De acordo com a literatura, (DAVIS, 2000; MAREK, 1987) a microestrutura e o teor de carbono nos aços têm pouca influência na corrosão uniforme em soluções alcalinas/neutras ou em ambiente atmosférico. Os resultados obtidos neste trabalho corroboram com a literatura, validando que em casos de formação de barreira protetora na interface metal/meio, a velocidade de corrosão será proporcional à agressividade dos componentes do meio e à maneira como esses agentes corrosivos se difundem nessa barreira. Dessa forma, mesmo os aços carbonos testados apresentarem composição e microestruturas distintas, não apresentam diferenças nas condições testadas neste trabalho.

4.2.2 Curva de baylis

A Figura 55 na sequência ilustra graficamente a relação entre a média do pH e da alcalinidade total da água clarificada em cada ciclo de teste com os cupons de corrosão, através

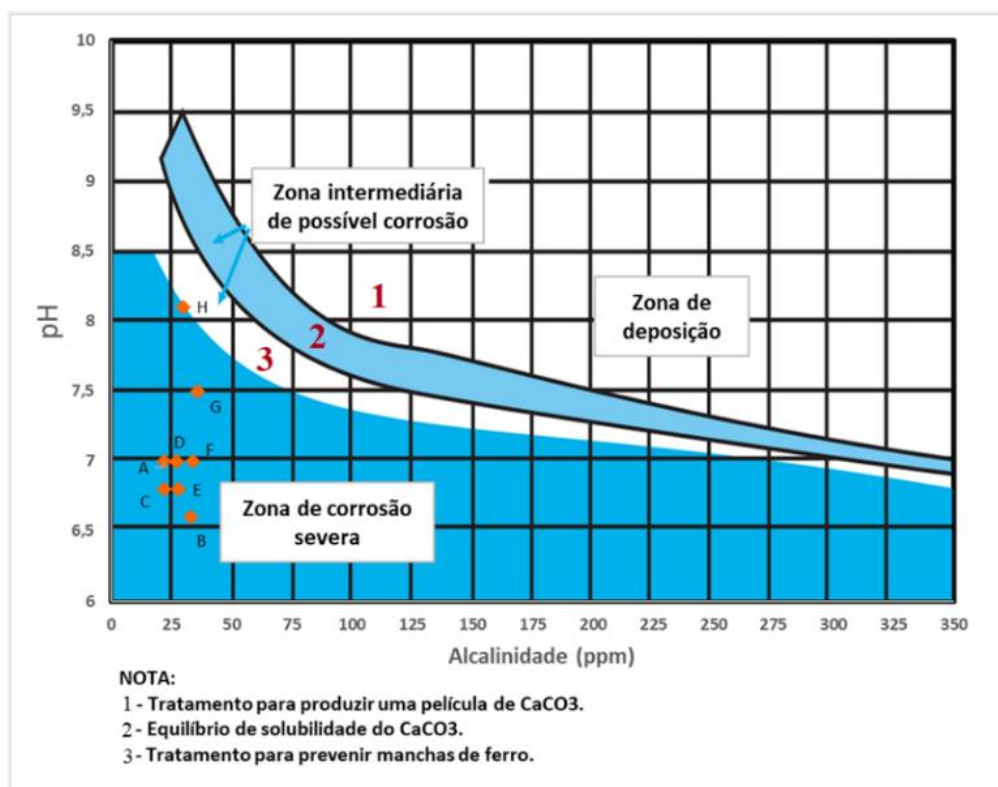
da curva de Baylis, a partir dos dados da Tabela 19.

Tabela 19 – Relação entre pH e alcalinidade total média da água clarificada.

Data inicial	Data final	Código	Duração (dias)	pH médio	Alcalinidade média
08/12/2019	07/01/2020	A	30	7,0	22
08/12/2019	09/03/2020	B	92	6,6	30
21/02/2020	25/04/2020	C	64	6,8	22
08/12/2019	05/06/2020	D	180	7,0	27
28/05/2020	20/06/2020	E	23	6,8	28
20/06/2020	18/07/2020	F	27	7,0	34
03/07/2020	03/08/2020	G	31	7,5	36
13/08/2020	20/09/2020	H	38	8,1	30

Na Figura 55, o ponto de intersecção está representado pelos pontos em destaque e pelos respectivos códigos.

Figura 55 – Curva de Baylis da água clarificada durante os ensaios de taxa de corrosão.



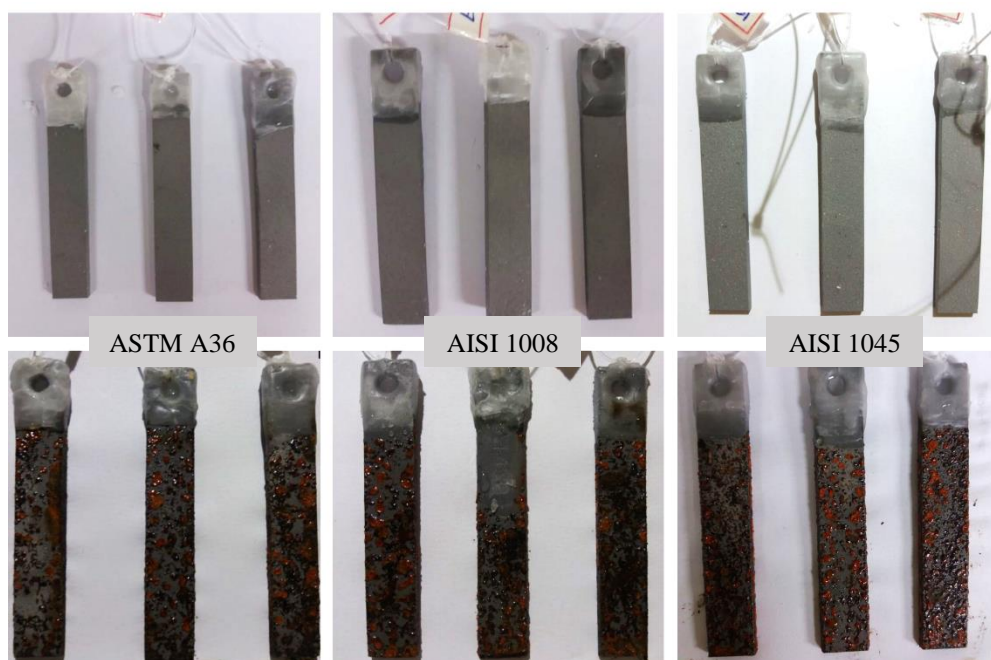
Fonte: Adaptado de Ripp, 1991.

Através da curva de Baylis, é possível estimar a corrosividade do meio. Assim como no caso da taxa de corrosão, a característica agressiva da água clarificada durante o ensaio “H” estava menor, com a elevação do pH médio para 8,1. Tratamentos com a elevação da alcalinidade e do pH é um método prático preventivo da corrosão de tubulações. Essa alcalinização da água remove o gás carbônico livre e forma uma película de carbonato protetora na superfície interna dos dutos (RIBEIRO, 2007). Utilizando cal hidratada ou carbonato de sódio, eleva-se o pH/alcalinidade até que o ponto de intercessão esteja ligeiramente acima da curva central.

4.2.3 Ensaio em câmara úmida

Nesse ensaio, foram utilizadas três amostras de cada liga de aço carbono testadas: ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045. Em todas as amostras, a corrosão foi uniforme após 24 h de exposição, apresentando produtos de corrosão volumosos e de aspecto castanho-avermelhado característico de óxido de ferro, como é possível verificar na Figura 56. Não foi possível identificar comportamento diferente nas superfícies corroídas entre os materiais testados.

Figura 56 – Corpos de prova dos aços ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045, antes a após 24 h de exposição em câmara úmida.

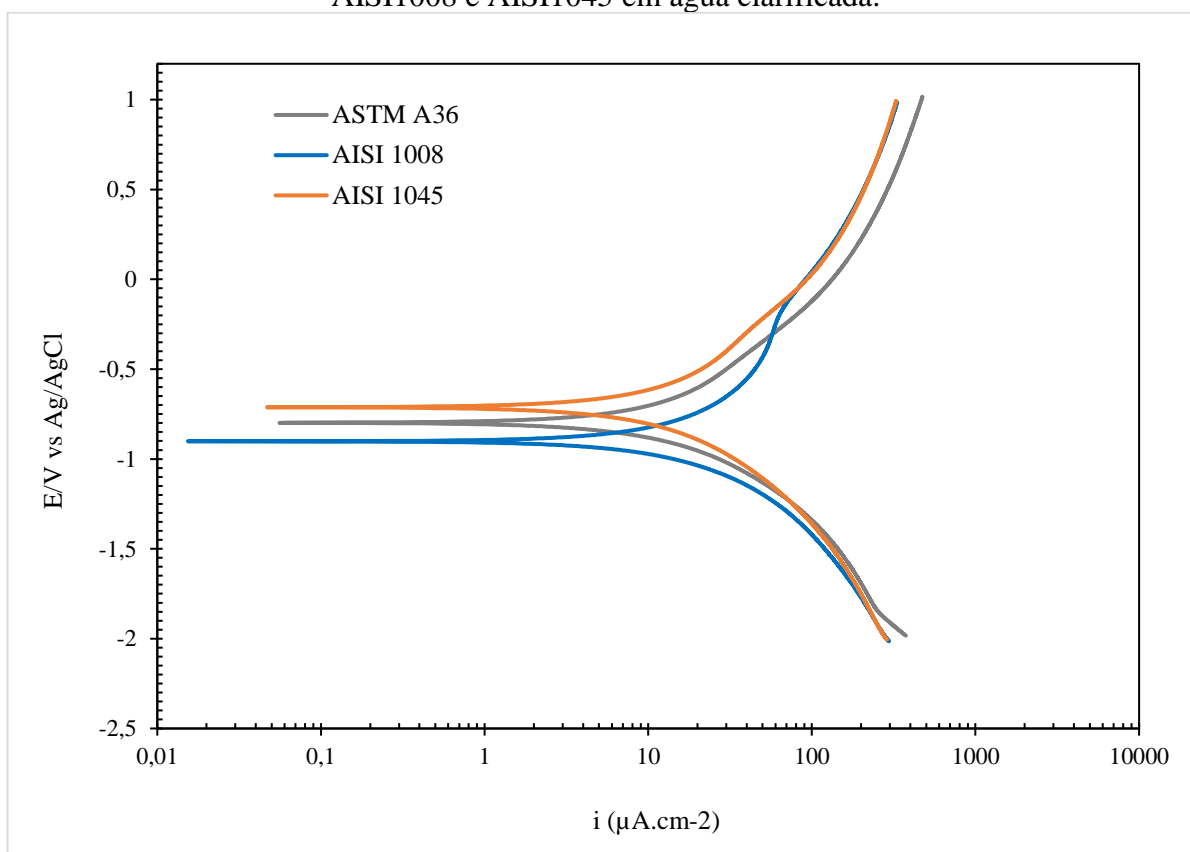


Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 57 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas dos aços carbono ASTM A36, AISI 1008 e AISI 1045 em soluções de água clarificada com o pH em 7,0. As curvas foram obtidas após 10 minutos de imersão.

Figura 57 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para aços carbono ASTM A36, AISI1008 e AISI1045 em água clarificada.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 20 reúne os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), do potencial de corrosão (E_{corr}) e das taxas de corrosão (TC) obtidos a partir das curvas de polarização para os aços carbono ASTM A36, AISI1008 e AISI1045 em água clarificada.

Tabela 20 – Valores de E_{corr} , i_{corr} e TC obtidos a partir das curvas de polarização para os aços carbono ASTM A36, AISI1008 e AISI1045 em água clarificada.

Material	E_{corr} (V(Ag/AgCl))	i_{corr} (A/cm ²)	TC (mm/ano)
ASTM A36	-0,81	1,7E10-5	0,19
AISI 1045	-0,71	1,9E10-5	0,22
AISI 1008	-0,91	2,4E10-5	0,28

As curvas de polarização dos três aços carbono exibiram comportamentos semelhantes, composto pela zona de ativação e zona de controle difusional. Além disso, as densidades de corrente icorr apresentaram a mesma ordem de grandeza. O aço AISI 1045 apresentou um potencial de corrosão mais elevado em direção a valores mais nobres. As pequenas variações entre os resultados podem ser decorrentes das diferenças nas composições químicas e microestruturas dos aços carbono, não sendo muito significativas.

É possível observar que os valores de taxas de corrosão obtidas no ensaio de perda de massa divergem dos resultados nas curvas de polarização, possivelmente devido as diferentes condições de teste, sendo um estático e instantâneo e outro dinâmico.

Com base nestes resultados, foram realizados os ensaios de imersão com medidas de potencial de circuito aberto para avaliar o comportamento das ligas de aço carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36 frente a alguns inibidores de corrosão.

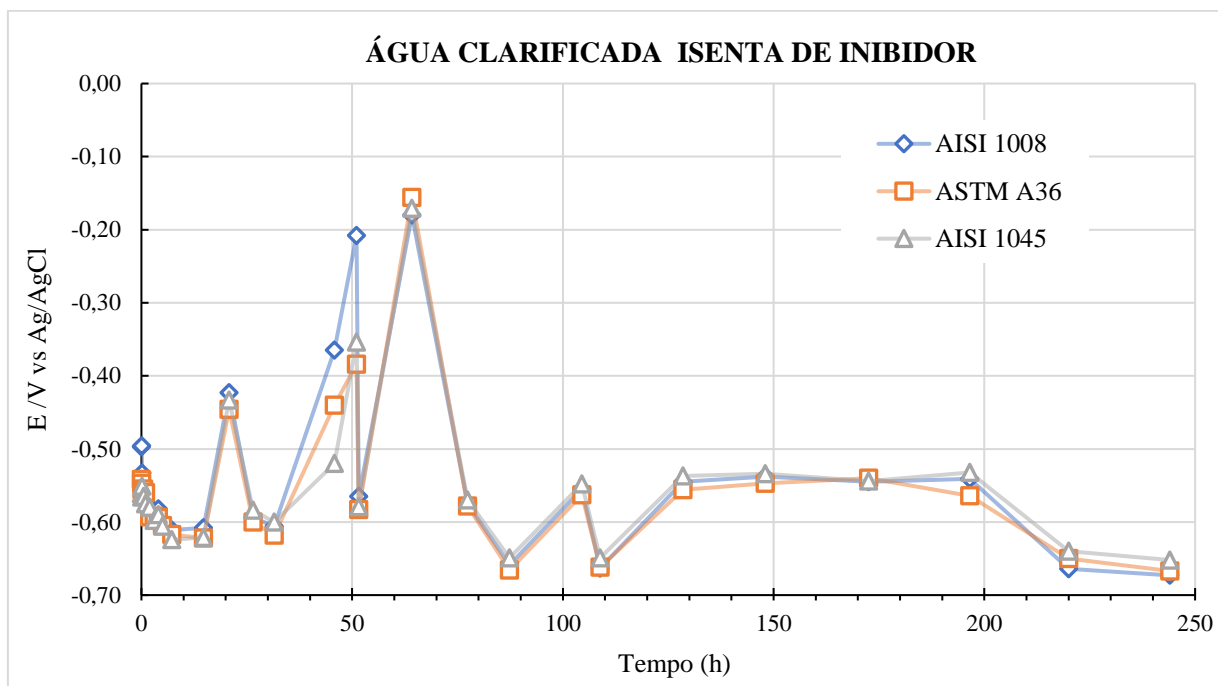
4.2.5 Medidas de potencial em função do tempo em meio estagnado

Ensaio de potencial *versus* tempo em água clarificada na ausência e na presença de inibidores de corrosão foram realizados com o objetivo de avaliar o comportamento dos diferentes aços carbono. Foram utilizadas as substâncias molibdato de sódio, ortofosfato e tanino por serem inibidores comumente utilizados e estudados na literatura.

A Figura 58 apresenta os valores do potencial E em relação ao tempo t dos aços carbono AISI 1008, ASTM A36 e AISI 1045 em água clarificada. Assim como foi observado nos ensaios de perda de massa e na curva de polarização, os três metais apresentaram um comportamento muito semelhante ao longo do tempo. Analisando o gráfico, observa-se a elevação do potencial em alguns momentos, chegando a $-0,20 \text{ V(Ag/AgCl)}$, decaindo bruscamente na sequência, evidenciando a formação e posterior dissolução de uma película protetora de óxidos precipitados frágeis. Wolynech (2003) afirma que grande parte dos metais formam uma fina camada de óxidos em sua superfície. Ao imergir um metal que se passiva em uma solução corrosiva ocorre inicialmente a dissolução dessa película protetora para posteriormente, dependendo das condições do meio, ocorrer a formação novamente. Essa transição normalmente é seguida por uma intensa variação do potencial de circuito aberto, como pode ser observado pelas alterações no gráfico. Os substratos apresentaram características de corrosão após 15 h de imersão e o potencial de circuito aberto estabilizou nos três metais em aproximadamente $-0,65 \text{ V(Ag/AgCl)}$ no final do ensaio. O potencial de circuito aberto costuma diminuir lentamente com o tempo de imersão até atingir a estabilização. Possíveis oscilações

posteriores nas medições podem ser associadas à formação de pites provocando certa descontinuidade da película protetora (REIS, 2005).

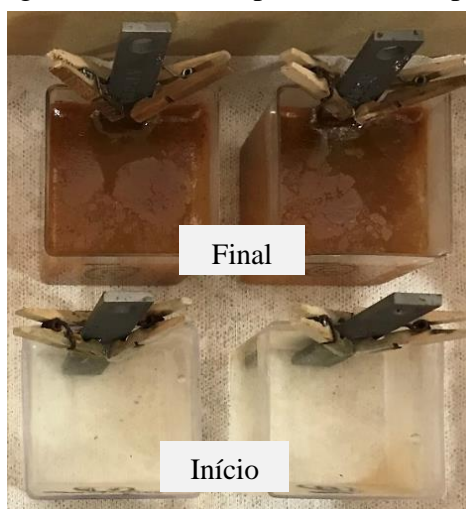
Figura 58 – Gráfico E x t da água clarificada isenta de inibidor.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 59 exibe o contraste entre as soluções no início e no final de um ensaio sem inibidor de corrosão.

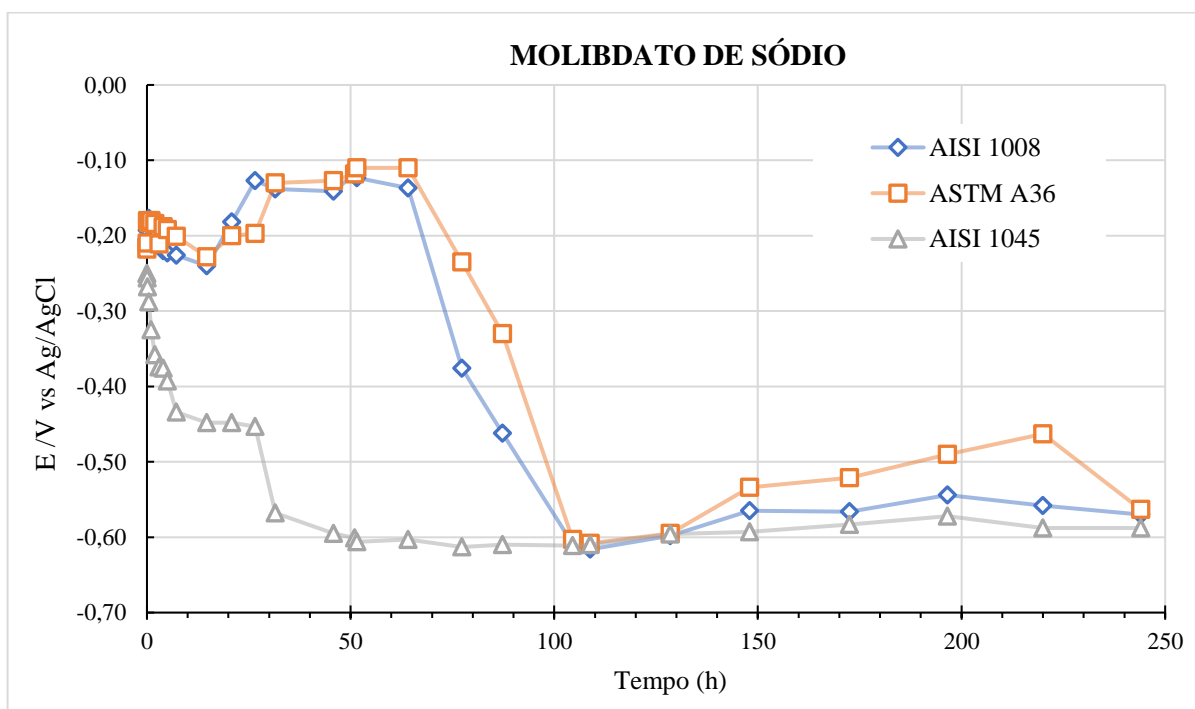
Figura 59 – Medida potencial x tempo.



Fonte: Autoria própria.

No teste de imersão realizado com água clarificada e 0,01 mol/L de molibdato de sódio (Na_2MoO_4), os potenciais de corrosão dos aços AISI 1008 e ASTM A36 foram deslocados para valores mais positivos durante aproximadamente 75 h, como pode ser visto na Figura 60. Esse resultado corrobora com a literatura, indicando a ação inibidora anódica da substância, tornando os metais menos ativo através da adsorção dos íons de molibdato na superfície dos metais, formando um filme protetor nos sítios anódicos (VUKASOVICH *et al.*, 1986). De acordo com Gentil (2011), a película formada é uma mistura de óxido de ferro e óxido de molibdênio. Para tempos crescentes de imersão, houve uma queda do potencial gradual até estabilizar em $-0,58 \text{ V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$, sendo observado também o início do ataque dos substratos, indicando a perda da ação protetora, embora ainda seja menos ativo que os potenciais sem inibidor.

Figura 60 – Gráfico E x t da água clarificada com molibdato de sódio.



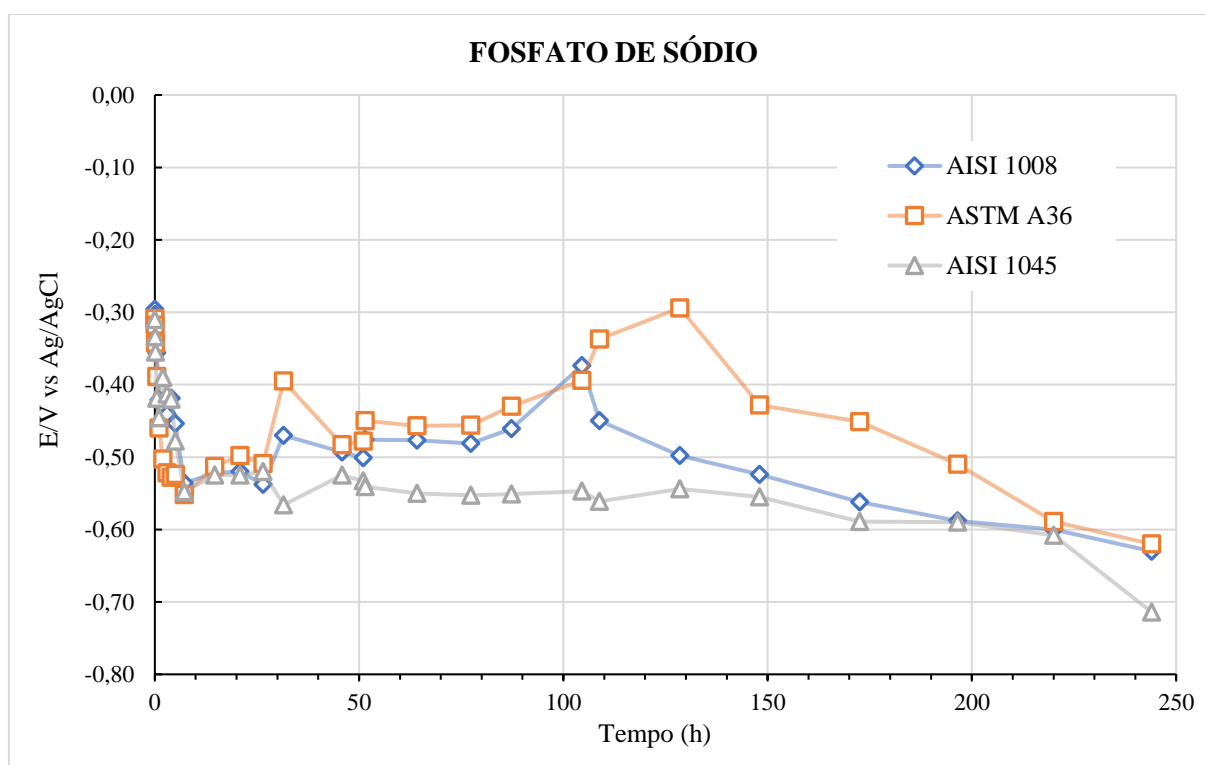
Fonte: Autoria própria.

O aço carbono AISI 1045 apresentou um comportamento diferente dos demais metais testados. O potencial de circuito aberto inicial foi semelhante aos demais, seguido do deslocamento para valores mais negativos, até aproximadamente $-0,45 \text{ V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$, etapa em que já apresentou camada de corrosão se acumulando na superfície. Após algumas horas, o potencial reduziu novamente, estabilizando em $-0,60 \text{ V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$, indicando que o molibdato aparentemente não protegeu o material. É necessário um maior aprofundamento nesse tópico para estabelecer as causas desse comportamento, mas é possível observar, através da Tabela 12,

que o AISI 1045 possui o teor de carbono significativamente maior que os outros metais analisados. A literatura apresenta estudos com resultados conflitantes em relação ao efeito do teor de carbono nos processos corrosivos (HO & ROY, 1994; AL-HASSAN *et al.*, 1998; LÓPEZ *et al.*, 2003; MELCHERS, 2003; KNAG *et al.*, 2004; ROYANI *et al.*, 2018). Além disso, o resultado da metalografia desse aço também apresentou uma microestrutura diferente, com alto nível de inclusões ou porosidades superficiais.

O comportamento dos potenciais de circuito aberto da água clarificada na presença de 0,01 mol/L de ortofosfato, utilizando o fosfato dibásico ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$), é apresentado na Figura 61.

Figura 61 – Gráfico E x t da água clarificada com fosfato de sódio.



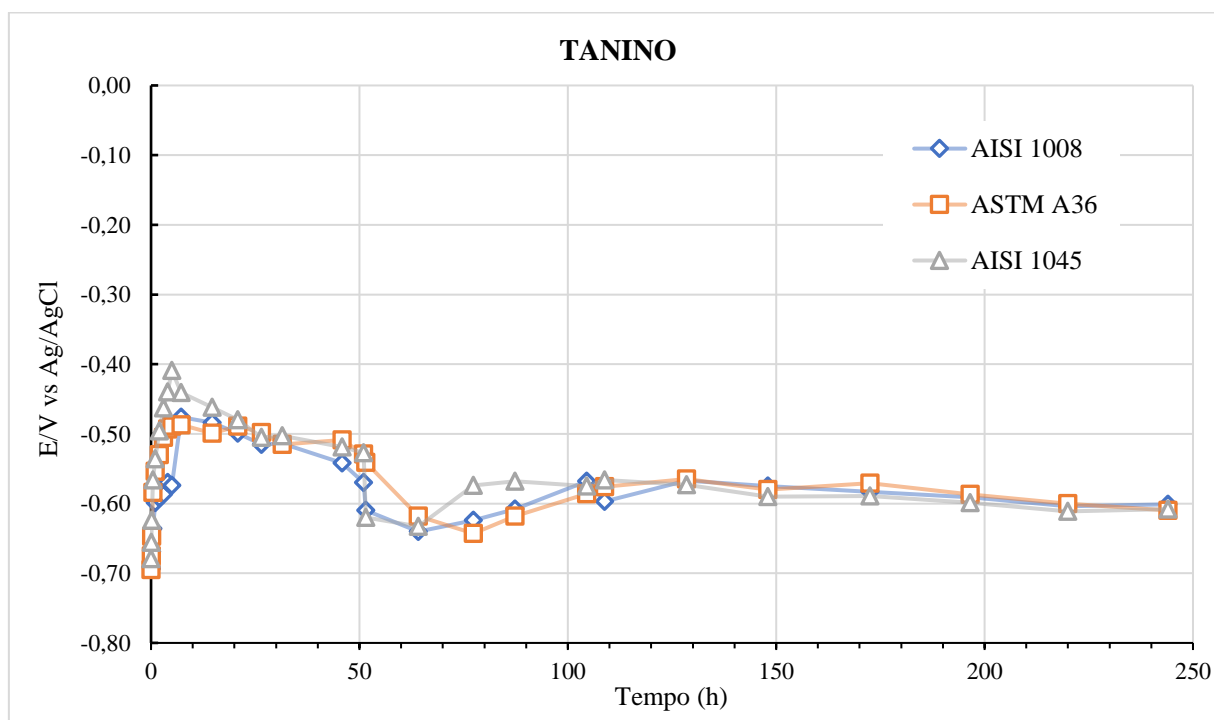
Fonte: Autoria própria.

Nos aços carbono AISI 1008 e ASTM A36, ocorreu o ataque seguido de uma passivação, já que houve uma redução do potencial, seguido da elevação. Essa formação de uma película passiva de óxidos precipitados necessita de um tempo de imersão, conforme pode ser verificado no teste. Cohen & Pryor afirmam que o íon fosfato (PO_4^{3-}) pode se aderir à camada defeituosa de óxidos de ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), melhorando e acelerando a formação da película e prevenindo a difusão dos íons ferrosos (Fe^{2+}) da superfície metálica. De acordo com Gentil (2003), a composição do filme protetor nos aços carbono na presença de ortofosfatos é $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e fosfato ferroso. Para tempos crescentes de imersão, houve uma queda do potencial

gradual até estabilizar em $-0,60$ V(Ag/AgCl). Não foi constatado indícios de ataques corrosivos, sendo observada somente a camada de precipitados de fosfato com óxidos nos substratos. O aço carbono AISI 1045 não apresentou o comportamento de passivação, entretanto também não exibiu corrosão nos substratos, aparentemente havendo a formação da camada protetora na superfície.

No ensaio realizado com água clarificada e 2 g/L de tanino, o potencial de circuito aberto dos três metais evoluiu de forma semelhante, conforme Figura 62. O potencial iniciou em torno de $-0,70$ V(Ag/AgCl), ocorrendo um deslocamento para valores mais positivos, indicando uma leve passivação, seguido da queda após 50 h de imersão até estabilizar em torno de $-0,60$ V(Ag/AgCl).

Figura 62 – Gráfico E x t da água clarificada com tanino.



Fonte: Autoria própria.

Assim que os substratos entraram em contato com a solução, houve a formação de um filme preto-azulado (Figura 63), corroborando com os estudos de Peres *et al.* (2012) e Iglesias *et al.* (2001). De acordo com esses autores, esse filme precipitado composto de tanato férrico teria uma ação protetora contra corrosão.

Figura 63 – Detalhe da camada preto azulado formada no ensaio com Tanino.



Fonte: Autoria própria.

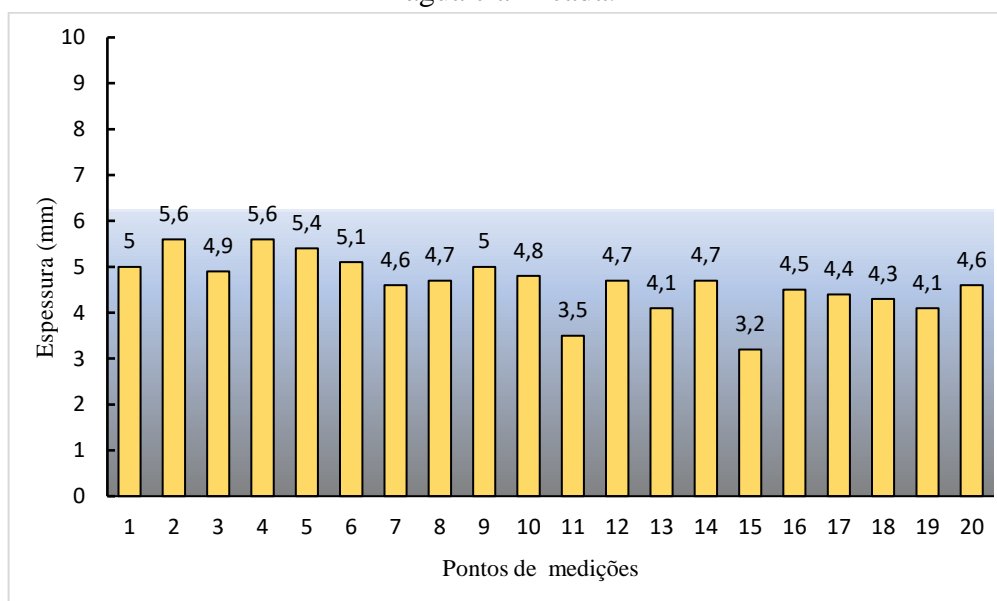
4.3 ESTUDOS ESPECÍFICOS DA TUBULAÇÃO ATUAL DE AÇO CARBONO ASTM A36

4.3.1 Vida útil ou tempo remanescente da tubulação

Pela inspeção visual externa, a tubulação de água clarificada de 30 polegadas de diâmetro apresenta danos aparentes, vazamentos ativos e vazamentos vedados pelos produtos de corrosão, evidenciando corrosão severa. Assim, o sistema existente sofre corrosão internamente ocasionada pelo escoamento de água clarificada e externamente pela atmosfera circundante.

As medições de espessura da tubulação de água clarificada foram realizadas em vinte pontos dispersos a fim de obter uma visão geral do estado físico da mesma, onde foram encontradas espessuras entre 5,6 mm e 3,2 mm, com média de 4,64 mm, conforme Figura 64.

Figura 64 – Valores medidos da espessura da tubulação de 30” de aço carbono ASTM A36 de água clarificada.



A espessura mínima da parede do tubo (T_{min}), incluindo a margem de corrosão, foi calculada com a Equação 32 do item 3.3.1, considerando os dados conforme projeto da espessura nominal da tubulação de 6,35 mm, pressão nominal de 8,5 kgf/cm², tensão admissível máxima em função da temperatura do aço carbono ASTM A36 de 1286,6 kgf/cm², fator de junta de 0,8 e margem de corrosão de 1,5 mm, teremos:

$$T_{min} = \frac{8,5 \times 768,35}{(2(1286,6 \times 0,8) + (8,5 \times 1))} = 3,15 \text{ mm} \quad (35)$$

$$T_{min} \text{ com margem de corrosão} = 3,15 + 1,5 = 4,65 \text{ mm} \quad (36)$$

Os resultados foram preocupantes visto que alguns dos valores medidos não atendem a espessura mínima requerida e o ponto com espessura de 3,2 mm está praticamente sem margem para corrosão, podendo apresentar falhas a qualquer momento.

Para o cálculo da vida remanescente (R_{vida}) foi utilizado a Equação 17 do item 2.10.2, considerando a média das taxas de corrosão determinadas por perda de massa anteriormente de 0,62 mm/ano, a média das espessuras determinadas em campo e a espessura mínima T_{min} , teremos:

$$R_{vida} \frac{(4,64 - 3,15)}{0,62} = 2,4 \text{ anos} \quad (37)$$

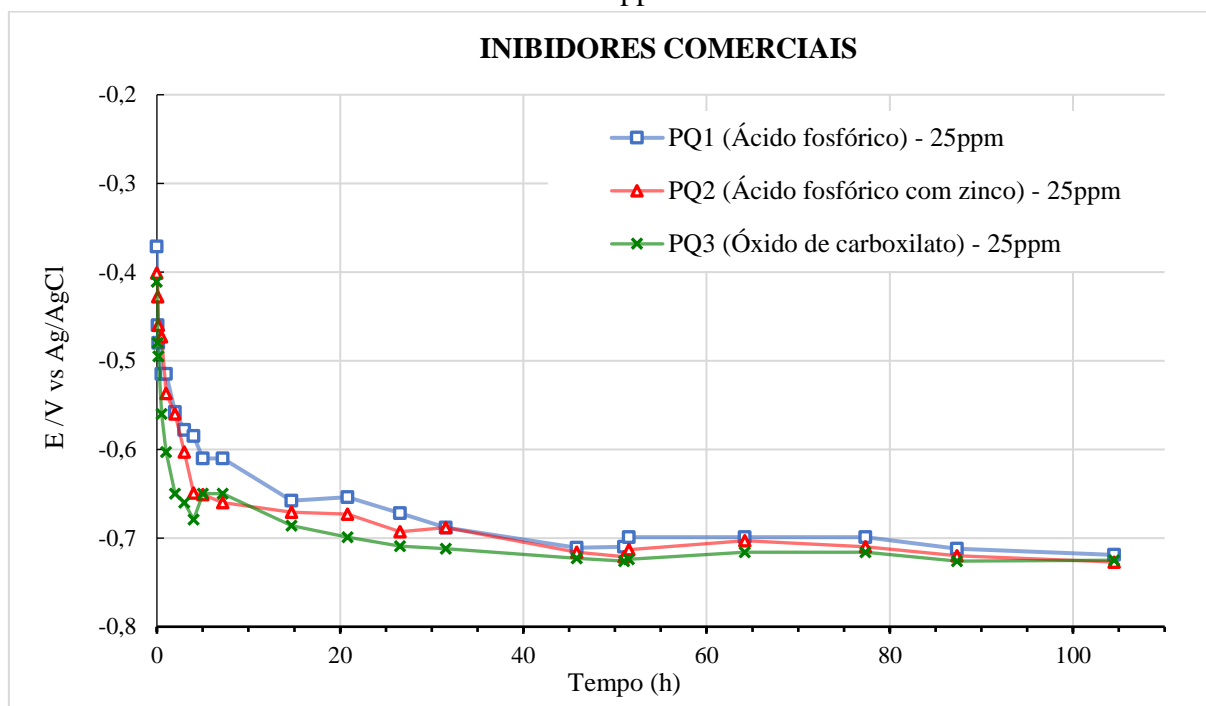
Dessa forma, em caso de não haver intervenções no processo, a previsão de vida útil da tubulação é de 2,4 anos. Esse valor calculado é uma estimativa, já que o processo corrosivo é multifatorial, podendo ocorrer alterações do meio e ações secundárias, acentuando ou reduzindo sua agressividade. Entre as ações possíveis para estender a vida útil do duto, em função da corrosão interna, está o uso de inibidores de corrosão ou o aumento da alcalinidade do fluido, reduzindo a agressividade do meio. Outra opção para prolongar o tempo remanescente e reduzir as falhas, é diminuir a pressão de trabalho, caso o sistema aceite, admitindo uma espessura mínima requerida menor. Entretanto, a necessidade de substituir a linha do processo em um determinado período é inquestionável. Esse estudo também teve o objetivo de avaliar outros aços carbonos para substituição do material atual.

4.3.2 Avaliação de inibidores comerciais

a) Medidas de potencial de circuito aberto em meio estagnado

Os inibidores de corrosão de códigos PQ1 (à base de ácido fosfórico), PQ2 (à base de ácido fosfórico e zinco) e PQ3 (à base de óxido de carboxilato) foram fornecidos pela empresa e testados somente no material atual da tubulação, aço carbono ASTM A36. Os resultados do ensaio com 25 ppm dos inibidores comerciais PQ1, PQ2 e PQ3 não foram conclusivos nas medidas de potencial em função do tempo nas condições testadas, como pode ser visto na Figura 65. Dessa forma, não foi observado a passivação do metal através do monitoramento do potencial de circuito aberto ao longo do tempo, possivelmente devido à baixa concentração dos inibidores empregada. Os substratos apresentaram indícios do ataque corrosivo após 20 horas de teste, muito semelhante aos resultados obtidos com a água clarificada isenta de inibidor.

Figura 65 – Gráfico E x t da água clarificada com os inibidores comerciais com concentração de 25 ppm.



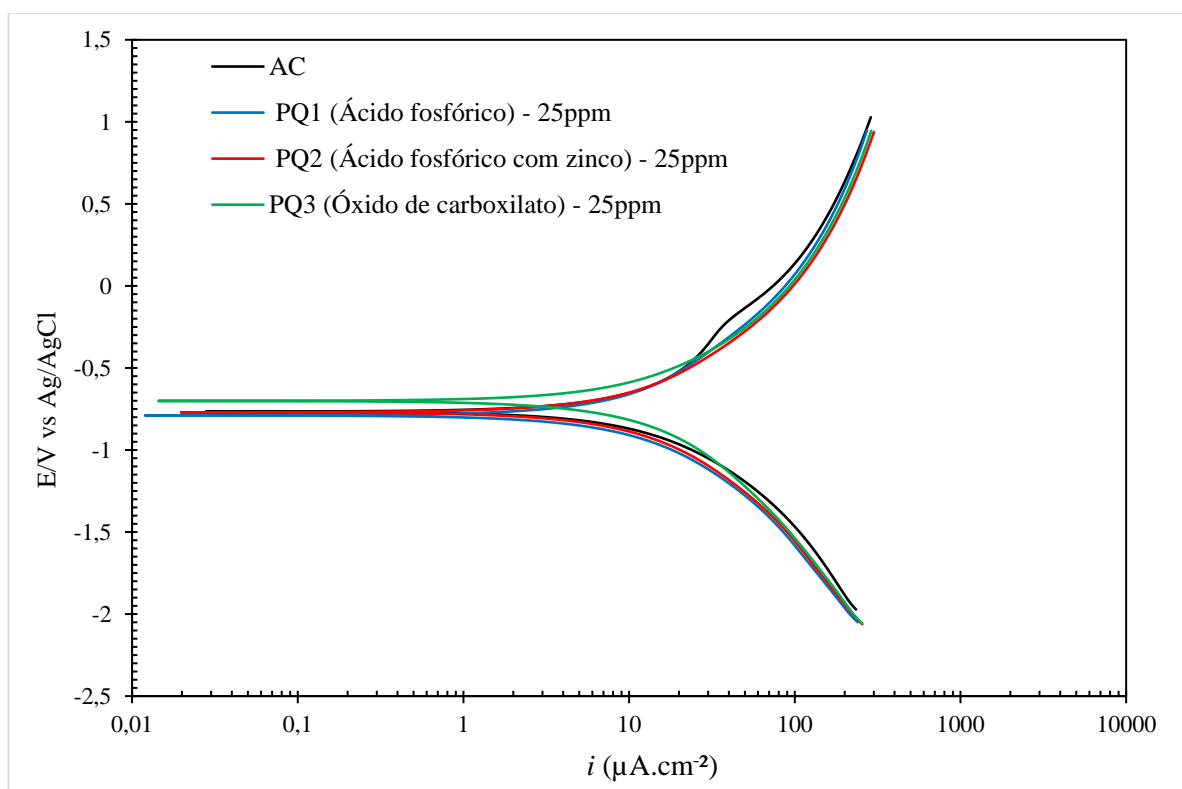
Fonte: Autoria própria.

b) Curvas de polarização potenciodinâmicas

A Figura 66 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço-carbono ASTM A36 em soluções de água clarificada na ausência e na presença de 25 ppm dos inibidores de corrosão de código PQ1, PQ2 e PQ3.

As curvas de polarização anódica e catódica na concentração de 25 ppm dos inibidores selecionados (Figura 66) não apresentaram diferenças em relação a curva com água clarificada isenta de inibidor. Esse resultado confirma o efeito verificado no ensaio de imersão com medida de potencial de circuito aberto. Possivelmente a concentração dos inibidores utilizada está muito pequena para as condições testadas. Com intuito de aprofundar esse estudo, foram preparadas soluções de água clarificada com 500 ppm de cada inibidor para um novo teste.

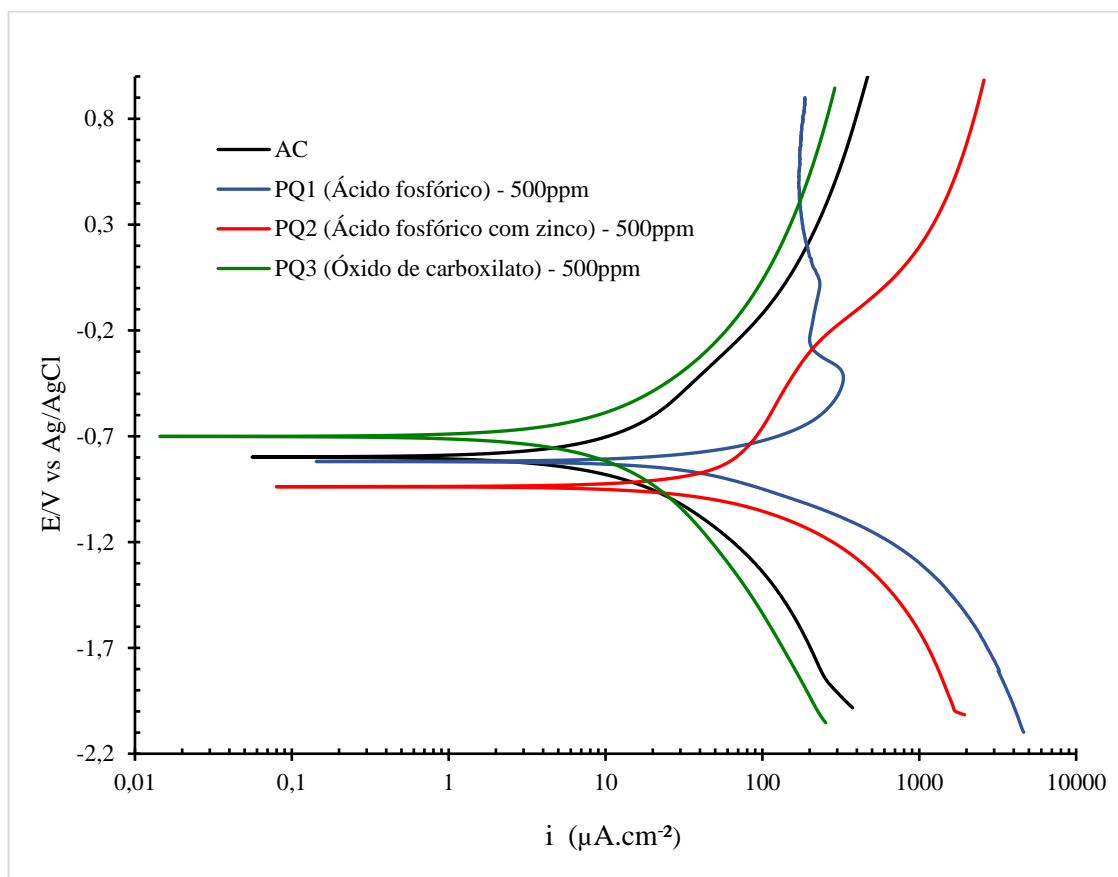
Figura 66 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono ASTM A36 em meio de água clarificada na ausência e presença de 25 ppm de inibidores com pH corrigido.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 67 apresenta as curvas de polarização anódicas e catódicas do aço-carbono ASTM A36 em soluções de água clarificada na ausência e presença de 500 ppm dos inibidores de corrosão de código PQ1, PQ2 e PQ3.

Figura 67 – Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço-carbono ASTM A36 em meio de água clarificada na ausência e presença de 500 ppm de inibidores com pH corrigido.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 21 reúne os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), do potencial de corrosão (E_{corr}) e das taxas de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização para o aço-carbono ASTM A36 em meio de água clarificada na ausência e presença de 500 ppm dos inibidores comerciais PQ1, PQ2 e PQ3.

Tabela 21 – Valores de E_{corr} , i_{corr} e TC obtidos a partir das curvas de polarização para o aço carbono ASTM A36 em meio de AC na ausência e presença de inibidores comerciais.

Solução	E_{corr} (V(Ag/AgCl))	i_{corr} (A/cm ²)	TC (mm/ano)
AC	-0,81	1,7E10-5	0,19
AC + 500ppm PQ1	-0,82	2,2E10-5	0,25
AC + 500ppm PQ2	-0,94	8,7E10-5	1,00
AC + 500ppm PQ3	-0,70	1,3E10-5	0,15

As curvas de polarização apresentadas na Figura 67 mostram que a presença do ácido fosfórico (PQ1) promove uma tendência à passivação em potenciais acima de -0,50 V (Ag/AgCl). Este resultado revela que os íons fosfato possam reagir com o óxido de ferro presente nos sítios anódicos do aço carbono ASTM A36 formando um filme que dificulta o contato do metal com o meio eletrolítico. Além disso, verifica-se que o potencial de corrosão na presença de ácido fosfórico praticamente não é alterado em relação a solução isenta de inibidor, porém foram obtidos maiores valores para as densidades de corrente anódicas/catódicas e taxa de corrosão.

O inibidor composto pela mistura entre o ácido fosfórico e zinco (PQ2) não apresentou um efeito de proteção contra corrosão, evidenciando um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais ativos e aumento nas densidades de corrente anódicas e catódicas. Esse efeito pode estar associado a correção do pH para um valor neutro (pH 7,0 - 7,5), semelhante ao da água clarificada isenta de inibidor, conforme descrito no item 3.3.2. De acordo com Gentil (2003), o pH ótimo de atuação do zinco como inibidor é de 6,4 a 7,4, entretanto existem relatos na literatura que em pH acima de 6,0 esse cátion precipita e perde sua eficácia de inibição (ALI *et al.*, 2009).

O óxido de carboxilato (PQ3) elevou o potencial de corrosão para valores mais nobres. Além disso, também houve redução das densidades de corrente anódicas e catódicas. Esse inibidor é uma substância orgânica e está sendo recentemente estudada com boa eficiência de inibição de corrosão, devido principalmente a um efeito eletrostático que repulsa os íons agressivos, evitando ataques na superfície metálica. A ação inibidora em aço carbono ocorre pela interação química de quelação entre os óxidos de ferro e grupos carboxilas. Os íons carboxilatos adsorvidos na superfície formam uma camada hidrofóbica junto da camada passivadora (HEFTER *et al.*, 1997; ORMELLESE *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2016; LIN & ZUO, 2019). Embora este inibidor tenha apresentado o melhor resultado, seu efeito ainda é pouco expressivo, podendo-se obter um efeito mais acentuado se maiores concentrações forem utilizadas.

5 CONCLUSÕES

O potencial de corrosão do sistema de água clarificada em uma estação de tratamento de água industrial foi investigado. As principais conclusões do presente trabalho são:

- Os parâmetros físico-químicos das águas devem ser considerados em estudos no controle da corrosão em tubulações de água, uma vez que podem intensificar os processos corrosivos. A baixa velocidade de fluxo da tubulação de ASTM A36 de 30”, os valores de pH médios inferiores a 6,0 e os resultados baixos na alcalinidade são os principais parâmetros que proporcionam condições de incremento no processo corrosivo do sistema de água clarificada.

- Os resultados dos Índices de Saturação de Langelier (LSI), de Estabilidade de Ryznar (RSI), de Incrustação Puckorius (PSI) e de Larson Skold (ILS) da água clarificada revelam a elevada corrosividade do meio. Os resultados foram: $LSI < -1,4$, $RSI > 9,9$, $PSI > 9,35$ e $ILS > 0,7$, ou seja, tendência forte ou muito forte de corrosão, indicando a deficiência do tratamento alcalino na água clarificada. A água bruta também indicou características corrosivas, revelando um potencial corrosivo natural das águas superficiais do rio Caí.

- O ensaio de demanda de alcalinização na água clarificada definiu como valor ideal de dosagem de 70 ppm de hidróxido de cálcio, resultando em um pH de 8,14 e um índice LSI de -0,99, ocasionando uma tendência de redução da corrosividade do meio.

- As taxas de corrosão determinadas através da técnica de perda de massa com o fluido em movimento validaram a representatividade do índice LSI, já que pode ser verificada uma relação direta entre a redução das taxas de corrosão e o aumento do LSI, evidenciando que quanto mais próximo de zero for este índice menos corrosivo tende a ser o meio.

- Tempos de exposição dos cupons de corrosão maiores apresentam uma tendência a redução das taxas de corrosão em condições semelhantes do meio, devido à formação de produtos de corrosão volumosos, que dificultam o acesso de espécies agressivas do fluido ao substrato.

- Não houve diferenças significativas entre os valores das taxas de corrosão das três ligas de aço carbono testadas (AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36), assim como os produtos de corrosão analisados por DRX indicaram a presença de única fase goethita (α -FeOOH). Além disso, os óxidos formados durante o processo corrosivo da tubulação de água clarificada não são suficientes para proteger o material e aumentar sua vida útil.

- As observações constatadas na análise metalográfica comprovaram uma microestrutura de ferrita e perlita nos aços estudados. A presença de inclusões celulares, mesmo

variado em tamanho e quantidade, aparentemente não ocasionaram efeito na resistência à corrosão.

- As amostras dos diferentes aços carbono (AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36) apresentaram comportamento semelhante nas curvas de polarização e potencial de circuito aberto em água clarificada isenta de inibidor e em ensaio acelerado de câmara úmida.

- O aço carbono ASTM 1045 apresentou um comportamento diferente frente aos inibidores de corrosão molibdato de sódio e ortofostato nas medidas de potencial de circuito aberto, não evidenciando a ação protetora dos mesmos.

- Houve a formação de um filme precipitado preto azulado composto provavelmente de tanato férrico nos aços carbono em solução de água clarificada em presença de ácido tânico.

- O óxido de carboxilato apresentou o melhor resultado na curva de polarização potenciodinâmica quando comparado aos outros inibidores de corrosão comerciais testados no aço ASTM A36. Assim, óxido de carboxilato pode ser uma promissora opção principalmente em indústrias que necessitam de inibidores sem fósforo ou metais pesados para atendimento às mudanças de legislações ambientais locais.

- Conclui-se que as opções para prolongar a vida útil da tubulação de água clarificada são: aumento da alcalinidade do meio, uso de substâncias inibidoras de corrosão e/ou redução da pressão de trabalho, sendo a substituição da tubulação em um dado tempo inquestionável. Em relação à resistência à corrosão, não foi constatado vantagens em substituir a liga de aço carbono da tubulação de água clarificada (ASTM A36) pelos aços AISI 1008 ou AISI 1045.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, citam-se:

- Realizar ensaio de metalografia dos aços carbono corroídos em água clarificada a fim de identificar a ocorrência de corrosão intergranular;
- Realizar análises de DRX e espectroscopia Raman dos produtos de corrosão em cupons expostos por mais tempo na água clarificada;
- Conduzir ensaios de polarização potenciodinâmicas e medidas de impedância eletroquímica em diferentes aços carbono na presença de água clarificada com inibidores comerciais;
- Comparar os diferentes inibidores utilizados nesse trabalho, com diferentes concentrações, através do cálculo da eficiência dos inibidores em água clarificada;
- Analisar a composição química dos cupons por espectroscopia de emissão ótica e/ou espectrometria de raios X para validar os tipos de aços carbono utilizados na fabricação dos cupons pelo fornecedor;
- Avaliar a superfície dos cupons antes e após os ensaios de corrosão empregando MEV e EDS.
- Verificar a viabilidade técnica e econômica de utilização de outros materiais para a substituição da tubulação atual.

REFERÊNCIAS

AL-HASSAN, S. *et al.* Effect of microstructure on corrosion of steels in aqueous solutions containing carbon dioxide. *Corrosion*, V. 54, n. 6, p. 480-491, Jun. 1998.

ALI, M. R.; MUSTAFA, C. M.; HABIB, M. Effect of molybdate, nitrite and zinc ions on the corrosion inhibition of mild steel in aqueous chloride media containing cupric ions. *Journal of Scientific Research*, V.1, p. 82-91, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM G46-94*. Examination and evaluation of pitting corrosion. West Conshohocken, PA, 2018.

_____. *ASTM D2688 - 15E1*. Standard Test Method for Corrosivity of Water in the Absence of Heat Transfer (Weight Loss Method). Philadelphia, USA, 2005.

_____. *ASTM G1-03*. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. West Conshohocken, PA, 2003.

_____. *ASTM G3-98*. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. West Conshohocken, PA, 2004.

_____. *ASTM G31-72*. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. Philadelphia, USA (1999).

_____. *ASTM G102-89*. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. West Conshohocken, PA, 2010.

_____. *ASTM E45-05e3*. Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel. West Conshohocken, PA, 2005.

APHA, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 21 ed. Washigton - DC. 2005.

BARROS, A. L. *Corrosão dos aços SAE 1010, API K55 e API N80 na presença de CO₂ em condições de armazenamento geológico de carbono*. Tese de Doutorado. Engenharia e tecnologia de materiais, Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. 2015.

BAYLIS, J.R. *Factors other than oxygen influencing the corrosion of iron pipes*. Ind. Engg. Chem. 1926.

BETZ, D. *Tratamento de Água de Resfriamento*, 9ª Edição, 1991.

BLEKKENHORST F.; FERRARI, G.M.; VAN DER WEKKEN, C.J.; IJSSELING, F.P., *Development of high strength low alloy steels for marine ppplications*, Part 1: results of longterm exposure tests on commercially available and experimental steels, Brit. Corros. J. 21. P 163–176. 1986.

- BOFFARDI, B. P., “Corrosion Inhibitor in the Water Treatment Industry”, *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, Vol. 13A, *ASM Handbook*, ASM International, p 891 – 906. 2003.
- BOFFARDI, B. P., and SCWEITZER, G. W., Water Quality, Corrosion Control and Monitoring, *The Ninth International Congress on Metallic Corrosion*, National Research Council of Canada, 1984.
- CARNEIRO, H. P.; JUNIOR, O. C.; DAMASCENO, L. H. S.; JUNIOR, J. D. A.; CAMPOS, J. R. Estabilização de efluentes de sistemas de tratamento de águas residuárias visando reuso. *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES)*, Campo Grande. 2005.
- CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros fundidos*. 7º Ed. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM. 1996.
- COBUCCI, J. C. *PETROBRÁS - Introdução aos Sistemas de Monitoramento Interno da Corrosão*, 2005.
- COETSER, S. E.; CLOETE, T. E. *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*. *Critical Reviews in Microbiology*, v. 31, n. 2, p. 213-232, 2005.
- COHEN, M.; PRYOR, M. J., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 28, p 263, 1951.
- DANTAS, E. *Geração de Vapor e Água de Refrigeração, Falhas – Tratamentos – Limpeza Química*, Rio de Janeiro, Ecolab Química LTDA, 1988.
- DAVINO, F. *Tecnologia de Tratamento de Água – Água na Indústria*. 1 ed. Rio de Janeiro: Almeida Neves, 1976.
- DAVIS, J. R. *ASM specialty handbook – stainless steels*. ASM: Metals Park. p. 51-4. 1994.
- DAVIS, J. *Corrosion: understanding the basics*. Materials Park, OH: ASM International. p.12-110. 2000.
- ELLS, J. W. *Water purification*. New York: McGraw-Hill Book Co, 594p. 1928.
- FERNANDES, G.R.S. *Avaliação do Molibdato como Inibidor de Corrosão do Aço em Águas de Refrigeração*. Dissertação de Mestrado, COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro- RJ. Jun 1997.
- FERRAZ, R. C. *Avaliação de sistema alternativo de proteção contra a corrosão em circuito de água de refrigeração*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007.
- FERREIRA, L.R.M.; KLOK, S.M.; PONTE, H.; FARELAS, F. A formação da camada protetora de FeCO₃ e o controle da corrosão por CO₂ em condições de fluxo turbulento. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 39, n. 9, p. 1027-1033, Nov 2016.

FINAMORE, D. J. *Avaliação da corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa*. 2016. Tese - Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2016.

FINAMORE, D.J.; PEREIRA, E.C.; SILVA, A.G.P.; ROCHA, R.P.; FILGUEIRA, M.F.; SALVADOR, A.D. Determinação das Taxas de Corrosão Uniforme e Puntiforme dos Cupons produzidos por diferentes Fornecedores. *INTERCORR 2014*, Fortaleza/CE. Maio de 2014.

FRAGA, L.F. L. *Verificação de adequação do projeto de uma tubulação de incêndio de uma refinaria de petróleo conforme as normas da Petrobras*. Monografia. Departamento de Engenharia Mecânica. UFRGS - RS. 2010.

GENTIL, V. *Estudo sobre corrosão em instalações de sistemas distribuidores de água potável*. Relatório Técnico SABESP. 1984.

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

GONDIM, N.M. *Alternativas para redução do consumo de água e energia em sistemas de água de resfriamento e geração de vapor em refinarias de petróleo do Brasil*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola Politécnica e Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

GREGORY, R. *Impact of physical conditioning on small particles and consequences for flocculation and corrosion*. Proceedings of Anti-Scale Magnetic Treatment and Physical Conditions, Cranfield University, UK. 1999.

HAJJ, H. E.; ABDELOUAS, A.; MENDILI Y. E.; KARAKURT, G.; GRAMBOW, B.; MARTIN, C. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic–anaerobic environmental conditions. *Corrosion Science*, v.76, p.432–440, jul. 2013.

HEFTER, G.T.; NORTH, N. A. ; TAN, S. H.: Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Solutions; Part 1 - Inhibition of Steel, Copper, and Aluminum by Straight Chain Carboxylates . *CORROSION*. Vol 53 pág 657–667. 1997.

HO, K.H., ROY, S.K. Corrosion of steel in tropical sea water, *Brit. Corros. J.* p. 233–236. 1994.

HU, Y. B.; DONG, C. F.; SUN, M.; XIAO, K.; ZHONG, P.; LI, X. G. Effects of solution pH and Cl⁻ on electrochemical behavior of an AERmet 100 ultra-high strength steel in acidic environments. *Corrosion Science*, V.53, p. 4159-4165, 2011.

IMRAN, S.A.; DIETZ, J. D.; MUTOTI, G.; TAYLOR, J. S.; RANDALL, A. A. Modified Larsons ratio incorporating temperature, water age, and electroneutrality effects on red water release. *Journal of Environmental Engineering*, v. 131, n. 11, p. 1514-1520, 2005.

INFOMET. Inclusões Não Metálicas em Aços - efeito das Inclusões nas Propriedades dos Aços. disponível em: <<https://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=228>>. Acesso em 18 de nov. de 2020.

ISOLANI, D; BOLINELLI, R. Utilização de orto-polifosfato no tratamento de água para a eliminação de cor na água da rede de distribuição. *24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES)*, Rio de Janeiro. 2006.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. *Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle*. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda. 2008.

IGLESIAS, J.; GARCÍA, E. S.; JAÉN, J. A. On the Tannic Acid Interaction with Metallic Iron. *Hyperfine Interactions 134*: p.109–114. Netherlands 2001

KLOK, S. M. *Aplicação da técnica de ruído eletroquímico no estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono 1020 em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono*. Dissertação de Mestrado. – Universidade Federal do Paraná Curitiba, 2013.

KNAG, M., SJÖBLOM, J., ØYE, G., GULBRANDSEN, E. A quartz crystal microbalance study of the adsorption of quaternary ammonium derivatives on iron and cementite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. p. 269–278. 2004.

LANGELIER, W. F. *Journal of American Water Workers Association*, Vol. 28, p. 1500. 1936.

LEE, Y. *Study on Corrosion Characteristics in the Water Distribution Pipeline Depending on Water Quality*. Dissertação de Mestrado - University of Seoul, Seoul, Korea, 2009.

LI, M.; LIU, Z.; CHEN, Y. Physico-chemical characteristics of corrosion scales from different pipes in drinking water distribution systems. *Water Journal*. v. 10, n. 7, p.931. 2018.

LIN, B.; ZUO, Y. *Corrosion inhibition of carboxylate inhibitors with different alkylene chain lengths on carbon steel in an alkaline solution*. RSC Advances. 2019.

LIN, J., ELLAWAY, M., ADRIEN, A. Study of corrosion material accumulated on the inner wall of steel water pipe. *Corrosion Science*, V. 43. p. 2065-2081.2001.

LOEWENTHAL, R. E. Condicionamento químico no tratamento da água para prevenção da corrosão nas unidades dos sistemas de saneamento: a experiência sul-africana. In: *Seminário Internacional: O problema da corrosão na engenharia sanitária e ambiental*. Sociedade Mineira de Engenheiros. Belo Horizonte. 1994.

LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal. *Materials & Design*, V. 24, n. 8, p. 561-575, Dec. 2003.

MAGALHÃES, T. A. *Análise da penetração de íons cloreto em compósitos cimentícios contendo diferentes teores de escória de alto forno*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. 2019.

MARSH, J.; DUNCAN, Philip C. Pipeline Internal Corrosion Assessment, Fitness for Purpose and Future Life Prediction. *Nace Corrosion Conference and Expo 2010*, P.14-18, San Antonio, Texas, USA. 2010.

MCNEILL, L. S.; EDWARDS, M. Iron pipe corrosion in distribution systems. *Journal-American Water Works Association*. v. 93, n 7, p. 88-100. 2001.

MEDEIROS, J. G. de. *Corrosão do aço API K55 causada por salmouras de cloreto de sódio utilizadas na indústria de petróleo*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN. 2019.

MELCHERS, R. E. Effect on marine immersion corrosion of carbon content of low alloy steels. The University of Newcastle, Australia. *Science Direct*. 2003.

National Association of Colleges and Employers. *NACE STANDARD RP0775*. Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. 2005.

NALCO, an Ecolab Company. *Guide to Cooling Water System Failure Analysis*, 1ª Edição, 1979.

NOGUEIRA, P. M. Estudo da viabilidade da utilização de filmes de carbono tipo diamante como camada de revestimento interno em dutos de transporte de petróleo. *Boletim Técnico PETROBRAS*, Rio de Janeiro. n 45, p. 63 – 113, 2002.

NUNES, L. de P. *Fundamentos de resistência à corrosão*, Rio de Janeiro: Editora Interciência. 330p. 2007.

OLIVEIRA, E. S. D. *Biocorrosão em cupons de aço carbono expostos à água doce*. Dissertação de Mestrado -Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

ORMELLESE, M.; LAZZARI, L.; GOIDANICH, S.; FUMAGALLI, G.; BRENNNA, A. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science*, Volume 51, Issue 12, 2009.

PANNONI, F.D. *Condições para formação da pátina protetora em aços patináveis*. São Paulo: Gerdau Açominas, p. 3. 2005.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; OHBA, M. *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. São Paulo: IPT, Vol. 2. 1993.

PAOLINELLI, L. D.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. The effect of pré-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion. *Corrosion Science*, V.50, p.2456 – 2464, 2008.

PATEL, S., NICOL, A.J., *Materials Performance*. p. 41-46, Junho, 1996.

PEREIRA, C. A. *Tratamentos Físico-Químicos de Águas*, Vol. 1, 2 e 3, UERJ - Campus Regional de Resende - Centro de Tecnologia e Ciências. Faculdade de Engenharia - Departamento de Ciências Básicas e Aplicadas, 2001.

PERES, R. S.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D. S. Black wattle tannin as steel corrosion inhibitor. *International Scholarly Research Network*. ISRN Corrosion. p. 9. 2012.

PERKINS, K.M.; BACHE, M.R. The influence of inclusions on the fatigue performance of a low pressure turbine blade steel. *International Journal of Fatigue*, vol. 27, p. 610-616. 2005.

PONTE, H. A. *Fundamentos da corrosão*. Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, PR. 2003.

POURBAIX, M. *Lectures On Electrochemical Corrosion*. 1.ed. New York: Plenum Press, 1973.

PRINCE, A. A. Estudo para o controle de corrosão interna de tubulações de aço do sistema de abastecimento de água da Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH). In: *Seminário Internacional: O problema da corrosão na engenharia sanitária e ambiental*, Belo Horizonte: Sociedade Mineira de Engenharia. 1994.

RAUCHLE, F. Conceituação da corrosão e as implicações técnicas e econômicas. In: *Seminário Internacional: O problema da corrosão na engenharia sanitária e ambiental*. Belo Horizonte: Sociedade Mineira de Engenheiros. 1994.

REIS, F. M. *Investigação do tratamento com moléculas auto-organizáveis ara substituição da cromatização da liga AA5052 H32 no preparo da superfície prévio a pintura*. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

RIBEIRO, F. L. M. *Quantificação e caracterização química dos resíduos da ETA de Itabirito – MG*. Dissertação de Mestrado- Universidade de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 133p. 2007.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J.M.D. *Tratamento de Água – Tecnologia Atualizada*, 2ª Edição, Editora Edgard Blücher LTDA, 1998.

RIPP, K. M. Causes and cures of distribution system corrosion. *Opflow Publications Award*. AWWA. 1991.

RYZNAR, J. W. *Journal of American Water Workers Association*, Vol. 36 (nº 4), p 472. 1944.

ROYANI, A.; NURAINI, L.; PRIFIHARNI, S.; PRIYOTOMO, G.; SUNDJONO. Corrosion Rate of Various Carbon Steels in Raw Water for Water Cooling System at Ammonia Plant. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*, V.59, p.51-58. 2018.

SANTOS, J. R. K. *Estudo sobre a corrosão causada por águas brandas de caráter ácido em sistemas de distribuição de água de abastecimento*. Dissertação de Mestrado. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos/Universidade de São Paulo, São Paulo. 1995.

SALCEDO, T. *Análise do sensor de um pig instrumentado do tipo palito*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. 2009.

SAREMI, M.; DEGHANIAN, C; SABET, M. M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water. *Corrosion Science*, 48, pp. 1404-1412, 2006.

SARIN, P., SNOEYINK, V.L., BEBEE, J., KRIVEN, W.M., Clement, J.A. Physicochemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes, *Water Research*, V. 35.p. 2961-2969. 2001.

SASTRI, V. S., *Corrosion Inhibitors*, Wiley, New York, 1998.

SHAH, M.; SIRCAR, A.; VARSADA, R.; VAISHNANI, S.; SAVALIYA, U.; FALDU, M.; VAIDYA, D.; BHATTACHARYA, P. Assessment of geothermal water quality for industrial and irrigation purposes in the Unai geothermal field, Gujarat, India. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 8, p. 59-68, 2019.

SINGLEY, J. E., Search for a corrosion index. *Journal AWWA*, v.73, n.11, p 579-582, Denver-USA. Nov. 1981.

SILVA, L. J. *Corrosão microbiologicamente influenciada em superfícies metálicas expostas à água de processo industrial de usinas hidrelétricas*. Tese de Doutorado. Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo - USP. São Paulo, 2015.

SRINIVASAN, S.; COOK, S.W. Program for Evaluation and Determination of Corrosion of Steels. *InterCorr International Inc.* Houston, Texas.1999.

STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal Electrochem. Soc.*, 104 (1): p. 56-63. January, 1957.

SONTHEIMER, H. Non stationary corrosion. In: *AWWA Seminar on internal corrosion control developments and research needs: annual conference*. 97p. Los Angeles, California. 1989.

SOUZA, S. de O., *et al.* Variação em índices de tendência à corrosão e incrustação em reservatório do trópico semiárido - *X Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*- Fortaleza/CE. 2019.

SOUZA, E. A. *Avaliação De Inibidores De Corrosão Para Sistemas De Resfriamento Industrial Operando Com Ciclo Elevado De Concentração*. Tese de Doutorado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

TANG, Z., HONG, S., XIAO, W., TAYLOR, J. Impacts of blending ground, surface, and saline waters on lead release in drinking water distribution systems. *Water Research*, V. 40: p. 943-950. 2006.

TELLES, P. C. S. *Materiais para equipamentos de processo*. 6 ed., Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda, 2003.

TERZI, R.; MAINIER, F.B. *Monitoramento da corrosão interna em plataformas offshore*. TECNOLÓGICA, Santa Cruz do Sul, V. 12, n. 1, p. 14-21. 2008.

VAKASOVICH, M. S.; FARR, J. P. G., *Material Perform*, Vol. 25 (nº 5), 1986.

VOGUEL, A. I., *Análise Inorgânica Quantitativa - incluindo Análise Instrumental*, 4ª Edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 1978.

VUKASOVICH, M.S.; FARR, J.P.G. *Molybdate in corrosion inhibition – a review*. Poyhedron, Vol 5, n. 1-2, p. 551-559, 1986.

WANG, Z., LIU, J., WU, L., HAN, R., SUN, Y. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments. *Corrosion Science*, Vol.67, p.1-10. set. 2013.

WANG, J.; WANG, D.; HOU D. Hydroxyl carboxylate based non-phosphorus corrosion inhibition process for reclaimed water pipeline and downstream recirculating cooling water system. *Journal of Environmental Sciences*, Volume 39, p. 13-21. 2016.

WISMER, R. K. *Qualitative Analyses with Ionic Equilibrium*. New York, Macmillan Publishing Company, 1991.

WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

ZAID, B.; SAIDI, D.; BENZAID, A.; HADJI, S. Effectes of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 alluminum alloy. *Corrosion Science*, v. 50, p. 1841-1847, 2008.

ZHOU, Yong *et al.* The Structure and Composition of Corrosion Product Film and its Relation to Corrosion Rate for Carbon Steels in CO₂ Saturated Solutions at Different Temperatures. *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, V. 28, n. 12, p. 2490-2499. 2017

APÊNDICE A – ÍNDICES LSI, RSI, PSI E ILS NA ÁGUA CLARIFICADA

Detalhes dos cálculos dos Índices de Saturação de Langelier (LSI), de estabilização Ryznar (RSI), de Incrustação Puckorius (PSI) e de Larson Skold (ILS) na água clarificada.

ÁGUA CLARIFICADA										
Data	22/08/2019	19/09/2019	03/10/2019	17/10/2020	14/11/2020	26/12/2020	09/01/2020	06/02/2020	20/02/2020	05/03/2020
pH	6,89	7,1	7,32	7,08	7,05	7,09	7,16	6,87	7,39	6,7
STD (ppm)	156	147	133	128	151	100	191	158	262	145
T (°C)	20,4	20,2	20,6	21,5	23,1	26,7	27,3	25,8	24,6	26,3
Dureza cálcica (ppm CaCO ₃)	42	36	36	42,1	36	26	40	32	36	30
Alcalinidade (ppm CaCO ₃)	28,8	59,1	27,3	40	38,1	21,5	33,8	97	36,6	22,1
Sulfato (ppm)	36,00	28,00	22,00	40,00	28,00	29,00	30,00	40,00	44,00	32,00
Sulfato (mEq/L)	0,75	0,58	0,46	0,83	0,58	0,60	0,62	0,83	0,92	0,67
Cloreto (ppm)	10,00	6,70	5,00	8,50	8,00	9,10	8,00	7,60	8,80	6,70
Cloreto (mEq/L)	0,28	0,19	0,14	0,24	0,23	0,26	0,23	0,21	0,25	0,19
Bicarbonato (mEq/l)	0,47	0,97	0,45	0,66	0,62	0,35	0,55	1,59	0,60	0,36
pHe	8,91	8,67	8,99	8,74	8,81	9,11	8,74	8,40	8,82	9,06
pHeq	6,68	7,14	6,64	6,89	6,86	6,49	6,78	7,45	6,83	6,51
LSI	-2,02	-1,57	-1,67	-1,66	-1,76	-2,02	-1,58	-1,53	-1,43	-2,36
RSI	10,94	10,24	10,67	10,40	10,56	11,13	10,32	9,93	10,25	11,42
PSI	11,15	10,20	11,34	10,59	10,75	11,72	10,70	9,35	10,81	11,61
ILS	2,18	0,80	1,34	1,63	1,29	2,44	1,53	0,66	1,94	2,36

ÁGUA CLARIFICADA										
Data	07/03/2019	21/03/2019	04/04/2019	18/04/2019	07/05/2019	17/05/2019	30/05/2019	13/06/2019	27/06/2019	09/08/2019
pH	6,5	6,54	6,71	6,86	6,37	7,22	7,2	6,8	7,52	7,16
STD (ppm)	167	79	161	164	166	117	129	115	153	85
T (°C)	25,9	22,8	24,2	22,7	22,2	21,1	21,4	21,8	19,1	21,2
Dureza cálcica (ppm CaCO ₃)	26	22	30	38	48	32	40	26	32	30
Alcalinidade (ppm CaCO ₃)	21,5	66,4	34,5	10	10,7	45,2	33,4	32,4	38,2	16,9
Sulfato (ppm)	43,00	24,00	28,00	34,00	49,00	23,00	32,00	25,00	28,00	30,00
Sulfato (mEq/L)	0,90	0,50	0,58	0,71	1,02	0,48	0,67	0,52	0,58	0,62
Cloreto (ppm)	7,70	12,00	10,00	11,00	10,00	14,00	8,00	8,00	11,00	10,00
Cloreto (mEq/L)	0,22	0,34	0,28	0,31	0,28	0,39	0,23	0,23	0,31	0,28
Bicarbonato (mEq/l)	0,35	1,09	0,57	0,16	0,18	0,74	0,55	0,53	0,63	0,28
pHe	9,15	8,76	8,91	9,37	9,25	8,81	8,84	9,03	8,93	9,25
pHeq	6,49	7,21	6,79	6,01	6,05	6,96	6,77	6,75	6,86	6,34
LSI	-2,65	-2,22	-2,20	-2,51	-2,88	-1,59	-1,64	-2,23	-1,41	-2,09
RSI	11,79	10,97	11,11	11,89	12,14	10,40	10,49	11,26	10,35	11,34
PSI	11,80	10,30	11,03	12,74	12,46	10,65	10,91	11,31	11,01	12,16
ILS	3,15	0,77	1,53	6,21	7,42	1,18	1,63	1,40	1,43	3,27

APÊNDICE B – ÍNDICES LSI, RSI E PSI NA ÁGUA BRUTA.

Detalhes dos cálculos dos Índices de Saturação de Langelier (LSI), de estabilização Ryznar (RSI) e de Incrustação Puckorius (PSI) na água bruta.

ÁGUA BRUTA								
Data	13/06/2019	27/06/2019	09/08/2019	22/08/2019	19/09/2019	03/10/2019	17/10/2020	14/11/2020
pH	6,82	6,92	6,88	6,86	7,1	6,82	7,02	6,71
STD (ppm)	109	92	103	133	107	98	97	79
T (°C)	20,6	19,5	20,8	20,8	20,1	20,8	22,3	23,1
Dureza cálcica (ppm CaCO ₃)	12	16	14	22	18	22	12	12
Alcalinidade (ppm CaCO ₃)	34,6	35,5	26,3	34	40,3	41,9	48,6	12,7
pHe	9,36	9,24	9,40	9,11	9,13	9,00	9,17	9,73
pHeq	6,79	6,81	6,62	6,78	6,89	6,92	7,01	6,16
LSI	-2,54	-2,32	-2,52	-2,25	-2,03	-2,18	-2,15	-3,02
RSI	11,90	11,55	11,93	11,36	11,15	11,19	11,33	12,75
PSI	11,92	11,66	12,19	11,43	11,36	11,09	11,34	13,31

ÁGUA BRUTA				
Data	26/12/2020	06/02/2020	20/02/2020	05/03/2020
pH	6,9	6,97	6,98	6,79
STD (ppm)	36	124	141	122
T (°C)	27	26,1	24,2	23,7
Dureza cálcica (ppm CaCO ₃)	16	18	18	18
Alcalinidade (ppm CaCO ₃)	29,4	31,2	31,7	34
pHe	9,13	9,13	9,16	9,14
pHeq	6,69	6,73	6,74	6,78
LSI	-2,23	-2,16	-2,18	-2,35
RSI	11,37	11,28	11,34	11,48
PSI	11,58	11,53	11,59	11,49

APÊNDICE C – CÁLCULOS DAS TAXAS DE CORROSÃO POR PERDA DE MASSA

Detalhes dos cálculos das taxas de corrosão por perda de massa.

MATERIAL	DURAÇÃO (dias)	horas	MASSA INICIAL	PESO SUJO	PESO LIMPO	MASSA FINAL	$\Delta M(g)$	$\Delta M(mg)$	TX CORROSÃO (mm/ano)	TX CORROSÃO (mpy)
ASTM A36	30	720	21,6662	22,9446	20,1912	20,2360	1,4302	1430,200	0,92	36,19
ASTM A36	92	2208	21,5481	24,2206	18,5403	18,5851	2,9630	2963,000	0,62	24,45
ASTM A36	180	4320	21,5581	23,7158	17,9895	18,0343	3,5238	3523,800	0,38	14,86
ASTM A36	64	1536	21,5385	22,2201	19,6167	19,6615	1,8770	1877,000	0,57	22,26
ASTM A36	23	552	21,4261	21,892	20,8021	20,8469	0,5792	579,200	0,49	19,12
ASTM A36	27	648	21,5199	21,9264	20,9522	20,9970	0,5229	522,900	0,37	14,70
ASTM A36	31	744	21,454	21,8835	20,853	20,8978	0,5562	556,200	0,35	13,62
ASTM A36	38	912	21,4836	22,0862	21,077	21,1218	0,3618	361,800	0,18	7,23
SAE 1008	30	720	21,6873	23,1185	20,2677	20,3104	1,3769	1376,9000	0,89	34,84
SAE 1008	92	2208	21,7565	24,8214	18,6589	18,7016	3,0549	3054,9000	0,64	25,21
SAE 1008	180	4320	21,6720	24,1268	17,9201	17,9628	3,7092	3709,2000	0,40	15,64
SAE 1008	64	1536	21,7738	23,1324	19,7661	19,8088	1,9650	1965,0000	0,59	23,31
SAE 1008	23	552	21,8182	22,243	21,2272	21,2699	0,5483	548,3000	0,46	18,10
SAE 1008	27	648	21,8228	21,1119	21,3041	21,3468	0,4760	476,0000	0,34	13,38
SAE 1008	31	744	21,7276	22,0951	21,1834	21,2261	0,5015	501,5000	0,31	12,28
SAE 1008	38	912	21,7304	22,1385	21,4537	21,4964	0,2340	234,0000	0,12	4,67
SAE 1045	30	720	21,7917	23,0570	20,2362	20,2787	1,5130	1513,0000	0,97	38,28
SAE 1045	92	2208	21,8518	24,0006	19,1882	19,2307	2,6211	2621,1000	0,55	21,63
SAE 1045	180	4320	21,9092	24,2897	18,2459	18,2884	3,6208	3620,8000	0,39	15,27
SAE 1045	64	1536	21,7179	22,7978	19,7490	19,7915	1,9264	1926,4000	0,58	22,85
SAE 1045	23	552	21,8707	22,3334	21,2582	21,3007	0,5700	570,0000	0,48	18,81
SAE 1045	27	648	21,9132	22,2807	21,2986	21,3411	0,5721	572,1000	0,41	16,08
SAE 1045	31	744	21,8830	22,3144	21,2859	21,3284	0,5546	554,6000	0,35	13,58
SAE 1045	38	912	21,8985	22,4406	21,4496	21,4921	0,4064	406,4000	0,21	8,12