Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da Ação Corrosiva de Águas Salinas em Estruturas e Equipamentos de Termelétricas

Simone L. D. C. Brasil[1], José Claudio F. Telles[2], José Antonio F. Santiago[3], Ralf Lehtola[4]

Abstract

Many industrial fresh water hydraulic circuits are fed by existing river systems. In cases where the industry/power station is located near the seashore, high tide may produce considerable invasion of salt water up the mouth of the river systems, increasing the degree of salt content in the corresponding industrial hydraulic circuit. Such undesirable intrusion may well be over standard tolerable limits accepted by the structures and equipment, such as condenser circuits mainly designed for fresh water operation, resulting in an increase of corrosion activity over the complete hydraulic circuit. Nowadays, due to the ever increasing fresh water shortage, river systems have been more and more contaminated by salinity resulting in serious corrosion damaging problems. The present work aims at a deep evaluation of the effect of increasing water salinity on carbon steel, copper-nickel and 70/30 brass alloys as opposed to keeping the same materials in distilled water. In order to evaluate the degree of aggressiveness of such river water systems, the following experiments have been carried out: redox and corrosion potential measures; conductivity and pH measures; evaluation of anodic and cathodic polarization curves and weight loss test. The motivation behind the study has been the estimation of an acceptable water salinity limit, keeping it safe for usage in equipments of different materials.

Resumo

Os circuitos hidráulicos de sistemas de captação e circulação de águas de algumas indústrias contam com a utilização de água de rios. Nos casos de indústrias/usinas que operam próximas ao mar, em função da variação das marés, há uma alteração do teor de salinidade devido à entrada de água do mar nos rios. Este aumento de salinidade pode ser superior ao tolerável por equipamentos e estruturas metálicas que operam nas indústrias, como por exemplo, em circuitos de condensadores. A perspectiva da gradativa escassez da disponibilidade e fornecimento de água doce faz com que seja cada vez mais freqüente a captação de águas de rios, mesmo que estas estejam com alto teor de salinidade. Esse é um fator de grande preocupação com relação à deterioração dos equipamentos e estruturas dos sistemas envolvidos, que podem sofrer sérios danos devido aos processos de corrosão

[1] DSc., Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil
[2] Ph.D, COPPE/UFRJ, Brasil
[3] Ds.C., COPPE/UFRJ, Brasil
[4] M.Sc., Furnas Centrais Elétricas, Brasil

ocasionados pela alta salinidade. Este trabalho visa avaliar as conseqüências do aumento da salinidade de águas captadas de rios sobre aço-carbono, liga cupro-níquel e liga de latão 70/30, em águas com diferentes teores de salinidade, comparando os resultados com os outros sem água destilada. De forma a avaliar o grau de agressividade dessas águas, foram realizados os seguintes ensaios experimentais: medidas de potenciais de oxi-redução e de corrosão; medidas de condutividade e pH; levantamento de curvas de polarização anódicas e catódicas e ensaios de perda de massa. Desta forma, pretende-se estabelecer um limite de salinidade de água, mantendo viável sua utilização em equipamentos de diferentes materiais.

Palavras-chave: salinidade, equipamentos.

Introdução

A prevenção e o controle da corrosão de estruturas metálicas são realizados por diversos processos vinculados ao tipo de meio corrosivo e aos metais utilizados. Qualquer que seja a técnica de controle aplicada é fundamental definir, da forma mais exata possível, o grau de agressividade do meio aos materiais metálicos utilizados. Para avaliar a agressividade de um meio, diversos ensaios são realizados os quais podem envolver medidas físico-químicas e eletroquímicas.

Dentre os diversos ensaios eletroquímicos executados em laboratório, destacam-se medidas de potencial de corrosão e levantamento de curvas de polarização, que representam a variação do potencial em função da corrente, indicando processos na interface metal/meio, tais como dissolução ativa ou formação de películas protetoras.

Um ensaio amplamente utilizado com essa finalidade é o de imersão total, através do qual a taxa de corrosão é obtida a partir de medidas precisas das variações da massa do material em um período definido [1]. Esse ensaio é comumente aplicado na avaliação de processos com corrosão generalizada, onde corpos-de-prova são imersos no meio e, a partir dele, obtém-se a taxa de corrosão.

Medidas de potencial redox são realizadas em laboratório a partir da medição de potencial de um metal inerte, geralmente platina, com um eletrodo de referência.

O presente trabalho teve como objetivo realizar ensaios em laboratório e em campo para avaliar a compatibilidade dos materiais empregados em equipamentos de processo e demais instalações metálicas do sistema de resfriamento de uma usina termelétrica sujeita a águas com diferentes teores de cloreto.

A corrosividade da água do mar se deve à ação conjunta de constituintes, sendo a salinidade um fator relevante. Presença de vários sais, agentes poluentes e desenvolvimento de *biofouling* são exemplos de condições que a tornam um meio corrosivo complexo. Sendo assim, é importante realizar ensaios nas condições operacionais às quais os materiais podem estar sujeitos.

Metodologia

Foram realizados ensaios em laboratório e em campo, em uma usina termelétrica. Em laboratório, foi levantado o grau de corrosividade de soluções com salinidades variadas sobre aço-carbono, liga cupro-níquel e liga de latão 70/30, através dos seguintes levantamentos:
- potenciais de oxi-redução;
- curvas de polarização;
- acompanhamento de potenciais de eletrodo;
-perda de massa, incluindo medidas realizadas em campo.

Resultados e Discussão

Preparação de águas salinas

As amostras de água salina foram preparadas em laboratório, utilizando água destilada acrescida de NaCl nas seguintes concentrações (p/v): 0, 1, 2 e 3%.

Preparação dos corpos-de-prova

Corpos-de-prova de aço-carbono, latão e liga cupro-níquel foram preparados para os ensaios em laboratório. A Figura 1 apresenta os corpos-de-prova antes da realização dos ensaios de imersão.

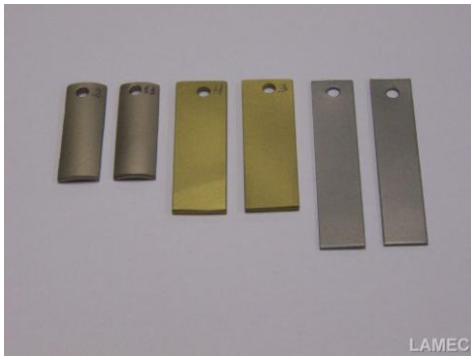


Figura 1 – Corpos-de-prova de liga cupro-níquel, latão e aço-carbono.

Ensaios de imersão

Foram realizados ensaios de imersão em amostras de água destilada e soluções com 1 %, 2 % e 3 % de NaCl. Após, aproximadamente, 500h de imersão, foram realizadas medidas de propriedades físico-químicas e eletroquímicas, cujos resultados são apresentados a seguir. A Figura 2 apresenta o aspecto visual dos corpos-de-prova após os ensaios.

(a) latão

(b) liga cupro-níquel

(c) aço-carbono

Figura 2 – Aspecto visual dos corpos-de-prova após os ensaios de imersão.

Potenciais de oxi-redução

O potencial de oxi-redução ou redox corresponde ao potencial de oxidação e redução de um ambiente. Um ambiente oxidante possui, portanto, um potencial redox positivo (mais elementos oxidantes que redutores). Os potenciais redox das soluções foram medidos através de um eletrodo de platina com eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), conforme apresentado na Figura 3.

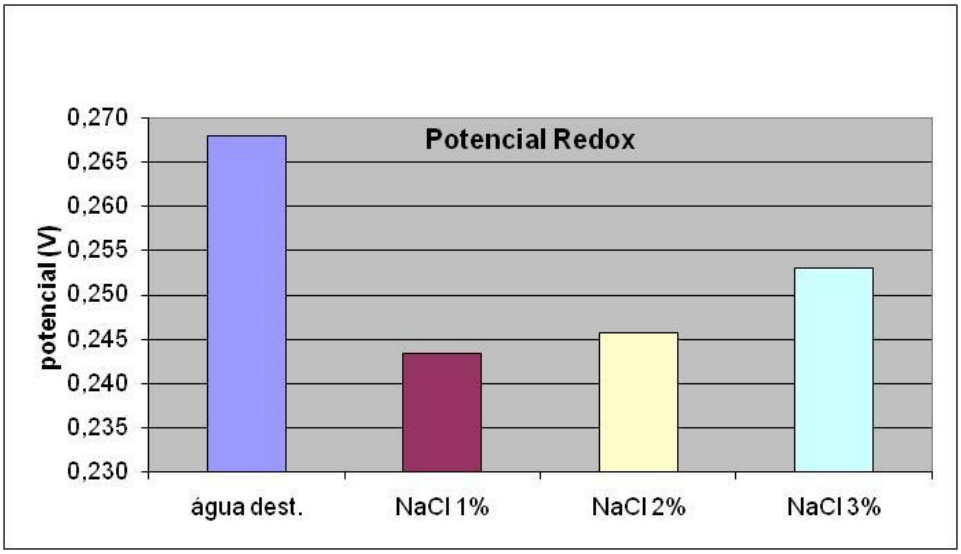


Figura 3 – Potenciais redox.

Valores de pH das soluções

A seguir, na Figura 4, são apresentados os valores de pH das soluções utilizadas.

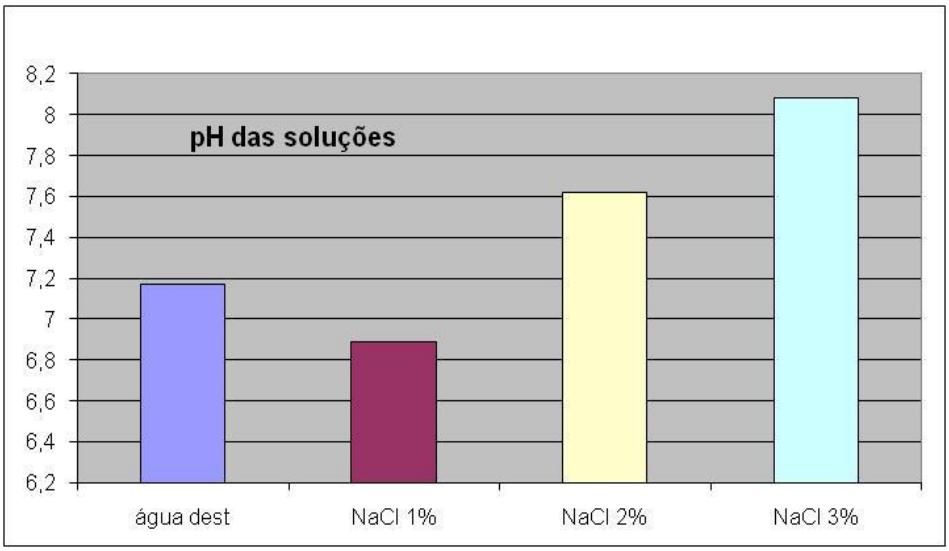


Figura 4 – Valores de pH das soluções utilizadas.

Potenciais de eletrodo

Ao longo dos ensaios, foram medidos os potenciais de corrosão dos materiais estudados submetidos às soluções com diferentes teores de salinidade. As medições foram feitas através de eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Os valores dos potencias são apresentados nas Figuras 5 e 6.

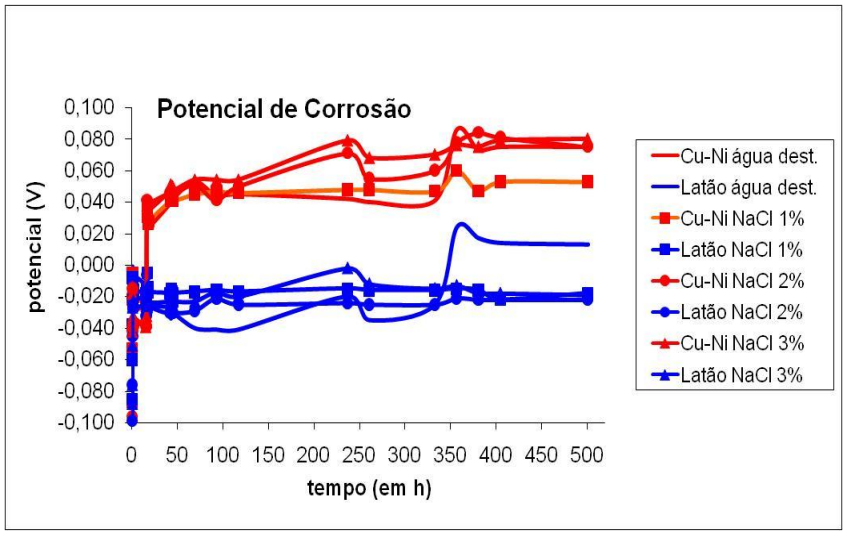


Figura 5 – Variação do potencial de corrosão das ligas Cu-Ni e latão.

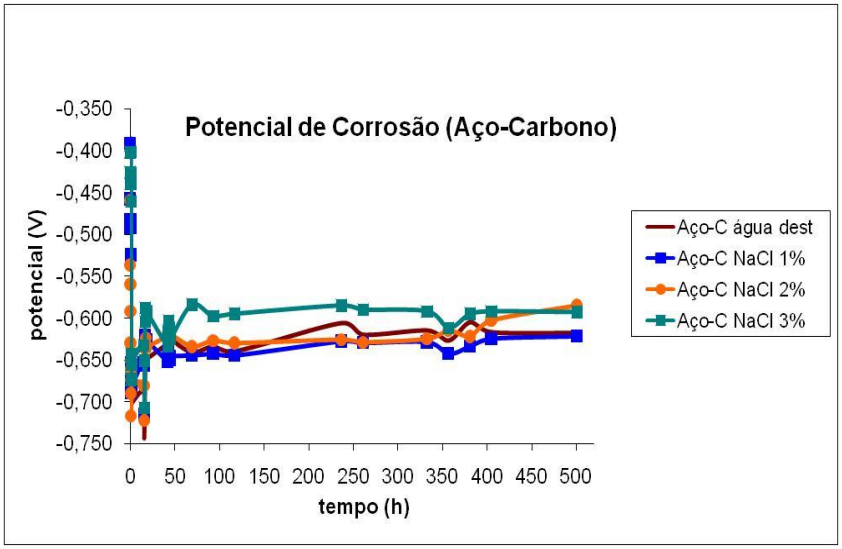


Figura 6 – Variação do potencial de corrosão do aço-carbono.

Avaliação da taxa de corrosão em laboratório

A partir da variação de massa dos corpos-de-prova nos ensaios de imersão, foram calculados os valores de taxa de corrosão.

Este teste seguiu norma específica[2], sendo adotada decapagem química por solução de Clark para tratamento dos corpos-de-prova após os ensaios. A Figura 7 apresenta os valores de taxa de corrosão, em mm/ano, para cada relação material/meio.

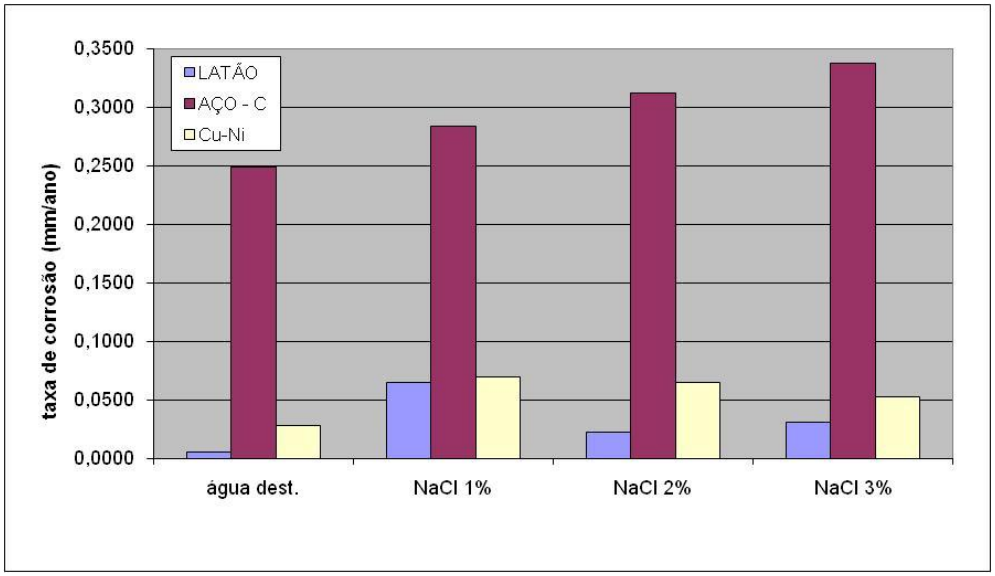


Figura 7 - Taxa de corrosão, em mm/ano.

As taxas de corrosão das ligas de latão apresentaram os menores valores para as amostras imersas tanto em água destilada quanto nas soluções salinas. Valores igualmente baixos foram registrados para a família de ligas Cu-Ni, ao passo que as amostras de aço-carbono apresentaram valores elevados, da ordem de 0,25 mm/ano em água destilada e em torno de 0,30 mm/ano nas soluções de NaCl a 3%.

A corrosão observada no aço-carbono está coerente com as medidas de potencial nestas amostras. Os valores de potencial na faixa de -0,600 a -0,650 $V_{Ag/AgCl}$, em pH entre 7 e 8, situam o material na região de corrosão, segundo o diagrama eletroquímico potencial *vs* pH, (Diagrama de Pourbaix) [3].

Quanto ao comportamento das ligas Cu-Ni, comparados às de latão, houve uma inversão nos seus aspectos eletroquímicos. Com efeito, os valores mais nobres, portanto com menores taxas de corrosão, foram obtidos pela liga Cu-Ni (entre +0,040 e +0,080 $V_{Ag/AgCl}$). Para o latão, a faixa estável de potenciais permaneceu em torno de -0,200 $V_{Ag/AgCl,}$ exceção feita à amostra imersa em solução a 2% que apresentou o valor final de 0,020 $V_{Ag/AgCl}$, praticamente igualando-se aos da liga Cu-Ni.

Comparando as Figuras 2a (latão) e 2b (Cu-Ni), pode-se observar um estado superficial mais homogêneo deste último ao passo que as amostras de latão apresentaram um estado superficial mais desigual, o que vem a corroborar a relação entre aspecto visual e curvas potencial *vs* tempo.

Uma possível explicação para tal fenomenologia pode ser associada ao ataque por solução de Clark, utilizada para realização da decapagem química das amostras de latão após o ensaio de perda de massa. Provavelmente alguma ação complexante originou um diferencial de oxidação entre óxido de cobre II (mais escuro) e óxido de cobre I (mais claro), fato esse que ocorreu com menos intensidade nas amostras de Cu-Ni (vide Figura 8). De acordo com o diagrama potencial *vs* pH para o sistema cobre-água, os potenciais se situaram na região de formação dos óxidos citados.

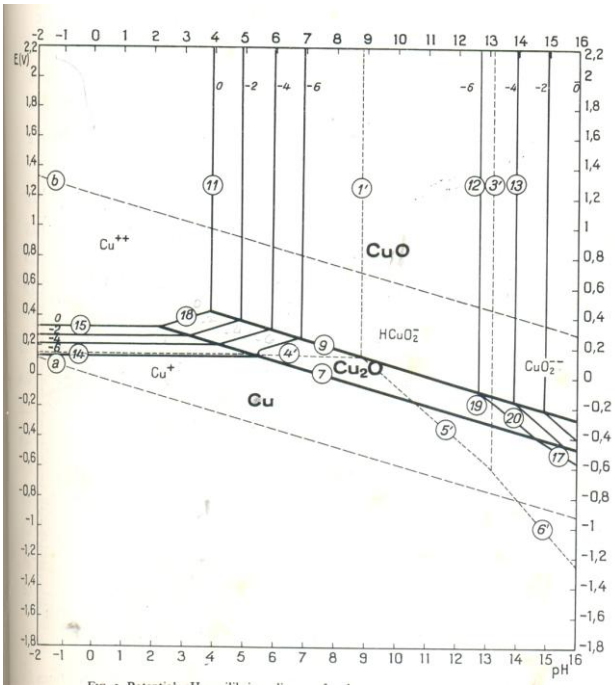


Figura 8 – Diagrama do sistema Cu-H_2O [3].

De toda maneira, as diferenças de perda de massa sendo pequenas, pode-se concluir que, tanto o latão quanto a liga Cu-Ni foram resistentes aos meios estudados, com maior ênfase nessa última. Quanto ao aço-carbono, este pode ser utilizado desde que medidas de proteção anti-corrosiva sejam adotadas. Como algumas medidas pode-se citar, por exemplo, metalização por latão ou niquelagem.

Foram realizados ensaios de corrosão com a exposição de corpos-de-prova às águas salinas que circulam nos equipamentos de uma usina termelétrica que se situa junto ao mar e, em função da variação das marés, há uma alteração do teor de salinidade devido à entrada de água do mar nos rios. Estes ensaios visaram complementar experimentos realizados em laboratório, em águas com diferentes salinidades.

Ensaios em campo

Para o levantamento da taxa de corrosão dos materiais metálicos em campo, foi adotado o ensaio de perda de massa, comumente realizado neste tipo de avaliação. Para isso, foram instaladas três *árvores para ensaios de corrosão* na usina, em pontos diferentes, de forma a avaliar as condições reais de campo.

Para serem instalados nas árvores de corrosão, os corpos-de-prova foram fixados em hastes de teflon que são rosqueadas nas extremidades dos tubos que compõem a estrutura da árvore de corrosão. A Figura 9*a* apresenta os corpos-de-prova de aço-carbono, latão e liga cupro-níquel presos nas hastes de fixação às árvores de corrosão.

(*a*)

(*b*)

Figura 9 – Corpos-de-prova de liga cupro-níquel, latão e aço-carbono;
(*a*) antes e (*b*) após os ensaios.

A Figura 10 apresenta a árvore de corrosão típica, que foi instalada em três diferentes localizações da usina. Os corpos-de-prova, em duplicata, foram instalados de forma a ficarem alinhados com o fluxo, representando o sistema de forma mais real. A entrada de água foi feita na parte inferior da árvore de corrosão e a saída, na superior. Essa forma de instalação garante que os corpos-de-prova fiquem sempre imersos.

Figura 10 – Árvore de corrosão usada para ensaios de perda de massa em campo.

As Figuras 11 *a*, *b* e *c* apresentam os locais onde foras instaladas as árvores de corrosão. Com essas instalações em diferentes locais, é possível estimar a variação de perda de massa, ou seja, a taxa de corrosão dos materiais metálicos sujeitos a diferentes condições.

(*a*)

(*b*)

(*c*)

Figura 11 – Árvores de corrosão instaladas na usina termelétrica.

Aspecto visual dos corpos-de-prova após ensaios em campo

Após um período de exposição em campo de, aproximadamente, quatro meses, os corpos-de-prova foram retirados e enviados ao laboratório para avaliação do processo corrosivo.

As Figuras 12 *a*, *b* e *c* apresentam os aspectos visuais dos corpos-de-prova após o ensaio. Nestas figuras, estão apresentados aos pares, os corpos-de-prova instalados seqüencialmente nas árvores 1, 2 e 3.

(*a*)

(*b*)

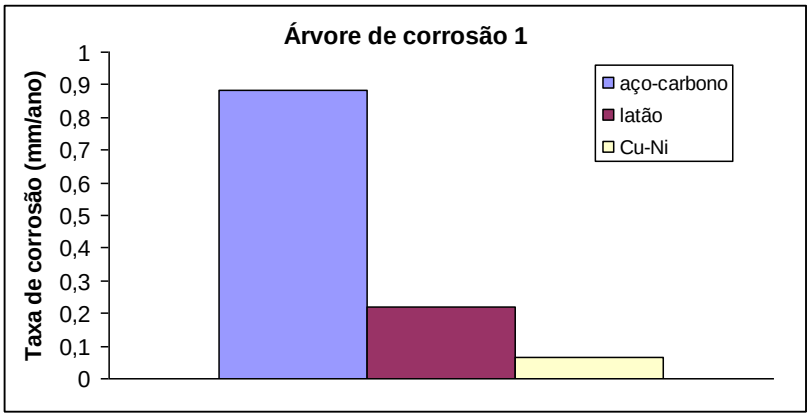
(*c*)

Figura 12 – Corpos-de-prova após os ensaios: (a) aço-carbono; (b) latão; (c) liga cupro-níquel.

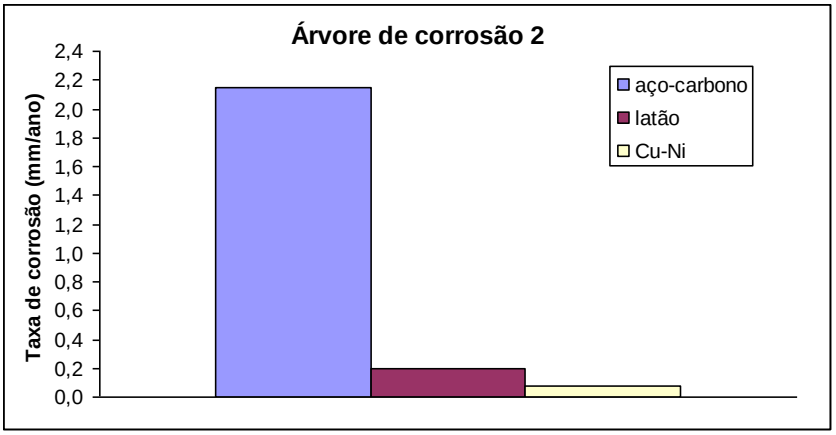
É observada uma variação entre os corpos-de-prova de latão (Figura 5 *b*) para cada par retirado de uma mesma árvore de corrosão. Essa diferença significativa no aspecto visual ocorreu devido à forma de decapagem química realizada após os ensaios o que, no entanto, não proporcionou alterações significativas nas taxas de corrosão obtidas.

Avaliação das taxas de corrosão em campo

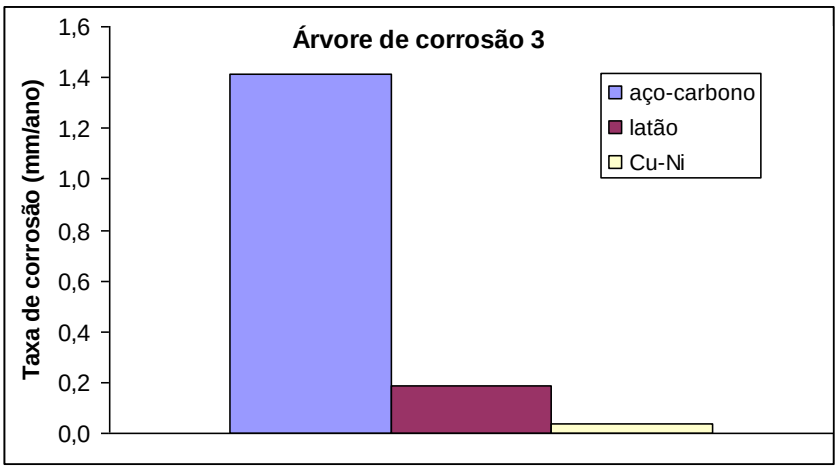
Para avaliação da perda de massa foi utilizada uma balança digital com precisão de 0,0001g, sendo seguida a norma ASTM G1-30. A Figura 13 apresenta os valores de taxa de corrosão, em mm/ano, para cada material exposto nas três diferentes localizações da Usina.



(a)



(b)



(c)

Figura 13 - Taxa de corrosão, em mm/ano.

Os corpos-de-prova expostos na árvore de corrosão 2 tiveram as maiores taxas de corrosão, o que pode ser constatado pelo aspecto visual indicado na Figura 14.

Figura 14 – Aspecto visual dos corpos-de-prova de aço-carbono após ensaio em campo.

Foram observadas taxas de corrosão muito mais elevadas nos ensaios em campo do que em laboratório, demonstrando a condição de maior agressividade presente nas águas correntes na usina. Tais discrepâncias podem ser atribuídas ao fato de que as soluções aquosas com as quais foram realizados os ensaios de laboratório foram produzidas com água destilada que é, de certa forma, isenta ou, caso existam alguns microrganismos residuais, estes se encontram em quantidade muito reduzida, tendo em vista o próprio processo de destilação. Já as águas de campo, sobretudo aquelas estagnadas, geram ações microbiológicas que podem aumentar, sobremaneira, as taxas de corrosão, desde que o ataque tenha característica de corrosão uniforme. Além disso, deve-se considerar que os ensaios em laboratório foram realizados em condições estáticas enquanto que no campo, em grande parte do tempo, há circulação de água nas árvores de corrosão.

Conclusões

Como conclusões do presente estudo em campo e em laboratório, podemos afirmar que:

- O aço-carbono mostrou um desempenho "inaceitável" em campo. Cabe ressaltar, contudo, que as amostras de aço-carbono utilizadas nos ensaios de campo foram preparadas em condições de tratamento de superfície que não são, necessariamente, as mesmas dos equipamentos da usina. Isso significa que as superfícies internas de equipamentos ou tubulações que sejam de aço-carbono, não necessariamente estariam sofrendo o processo intenso como o verificado nos ensaios. Possíveis óxidos e/ou hidróxidos presentes na superfície metálica podem atenuar o processo corrosivo. Os ensaios são, portanto, a favor da segurança do processo.
- Nos ensaios em campo foram observadas maiores taxas de corrosão, quando comparados aos de laboratório.
- Uma comparação entre as ligas de latão e Cu-Ni mostrou um melhor comportamento deste último material em campo, com diferenças significativas entre as ligas.

Referências bibliográficas

[1] ASTM G31 / 72 (2004) - “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”
[2] ASTM G1 - 90/ 2003 - “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”
[3] Pourbaix,M., “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, CEBELCOR, 1974