

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Avaliação de inibidores para controle da corrosão interna de equipamentos e tubulações de sistema de refrigeração**

Ladimir J. Carvalho<sup>a</sup>, Leila Y. Reznik<sup>a</sup>, Simone L.D.C. Brasil<sup>a</sup>,  
Daniel Andrade<sup>b</sup>, Eduardo G. B. Leite<sup>b</sup>, Allana B. Simões<sup>c</sup>

### **Abstract**

Industrial equipment and pipelines are predominantly made of carbon steel and stainless steel. In order to prevent or control internal corrosive processes, the evaluation of the performance of these materials in relation to the medium is necessary. In cooling systems, water is a potentially corrosive medium and corrosion inhibitors are widely used. In order to ensure the control of internal corrosion, parameters such as: output water temperature, concentration of biocides and inhibitors, corrosion rate, concentration of dissolved salts and pH of the medium should be monitored. Tests in the laboratory and in situ allow the evaluation of the materials performance and the definition of appropriate protection systems. This paper presents the results of tests performed in the laboratory and in situ, with the exposure of coupons in a cooling system of a pulp mill. Electrochemical tests were carried out in AISI 1020 carbon steel and stainless steel AISI 304 and AISI 316, and gravimetric tests to determine corrosion rates. Field tests were conducted in two different conditions: with and without application of inhibitors and at different exposure times. The performance of the inhibitor in controlling the corrosion was evaluated.

**Keywords:** corrosion inhibitors, cooling systems, corrosion rates.

### **Resumo**

Equipamentos e tubulações industriais são, predominantemente, constituídos de aço-carbono e de aços inoxidáveis. A fim de evitar ou controlar processos corrosivos internos, é necessário avaliar o desempenho desses materiais em relação aos meios circulantes. Em sistemas de resfriamento, água é um meio potencialmente corrosivo e inibidores de corrosão são amplamente utilizados. De forma a assegurar o controle da corrosão interna, devem ser monitorados parâmetros tais como: temperatura de saída de água dos permutadores, dosagens de inibidores e de biocidas, taxa de corrosão, concentração de sais dissolvidos e de sólidos e pH do meio. Ensaio em laboratório e *in situ* possibilitam avaliar o desempenho dos materiais e permitem a definição mais adequada de sistemas de proteção. Neste trabalho são apresentados os resultados de ensaios realizados em laboratório e *in situ*, com a exposição de corpos-de-prova em sistema de resfriamento de uma fábrica de celulose. Foram realizados

<sup>a</sup> D.Sc., Professor, Escola de Química/UFRJ

<sup>b</sup> Graduando, Escola de Química/UFRJ

<sup>c</sup> Engenheira Química, Veracel Celulose S/A

---

ensaios eletroquímicos em aço-carbono AISI 1020 e aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316, além de ensaios gravimétricos visando determinar as taxas de corrosão. Os ensaios em campo foram realizados em duas diferentes condições: com e sem aplicação de inibidores e em tempos de exposição diferentes. Foi avaliada a capacidade do inibidor de controlar a corrosão dos equipamentos metálicos.

**Palavras-chave:** inibidores de corrosão, sistemas de resfriamento, taxas de corrosão.

## Introdução

---

A aplicação de substâncias chamadas inibidores de corrosão é um dos tratamentos mais convencionais utilizados na proteção de metais ferrosos e não ferrosos em sistemas de resfriamento industrial <sup>[1]</sup>. Geralmente essas substâncias vêm acompanhadas de outras com características anti-incrustantes e biocidas, de forma a garantir a integridade dos materiais envolvidos com relação à corrosão sob depósitos e à corrosão induzida microbiologicamente. Dentre os tratamentos à base de inibidores de corrosão estão os que envolvem substâncias de origem organofosfônica, bastante convencionais, que juntamente com zinco baixam os potenciais de materiais como o aço-carbono com formação de filme inibitivo estável, de característica catódica, na superfície metálica <sup>[2]</sup>.

Apesar da literatura científica mostrar inúmeros trabalhos envolvendo esses inibidores orgânicos, nem sempre sua aplicação é viabilizada principalmente se dentro do circuito de resfriamento, em pontos após o de dosagem, existam sub-sistemas que utilizem membranas sensíveis a íons bivalentes como o zinco, sendo este o caso de certos sistemas de desmineralização de água.

Nestes casos específicos, a aplicação de polifosfatos se torna uma boa alternativa aos inibidores fosfônicos. Os polifosfatos são provenientes da desidratação de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e, acredita-se que apresentem-se geralmente na forma de um hexametáfosfato de sódio,  $(\text{NaPO}_3)_6$ . Essas substâncias, além de serem capazes de inibir os processos de corrosão metálica em concentrações que variam entre 0,5 a 100 mg/L, são responsáveis por evitar a incrustação comum nesses sistemas devido a sais de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  devido à formação de complexos estáveis com esses íons <sup>[3]</sup>.

Embora os polifosfatos sejam bastante aplicados em sistemas de tratamento de águas naturais e em circuitos de resfriamento industrial, seu mecanismo de atuação ainda não é muito bem esclarecido: de um modo geral apresentam característica catódica, porém há alguns polifosfatos que se caracterizam por apresentarem ação anódica <sup>[4]</sup>. Os fatores mais críticos relacionados à boa filmagem são a velocidade de fluido, pH da água, temperatura e a relação entre concentração de íons cálcio e de polifosfatos que, pela literatura científica não deve ser menor do que 0,5. Com relação ao pH da solução, este deve ser mantido entre 5 e 7 pois em meios mais alcalinos, polifosfatos podem levar ao aparecimento de pites. Na presença de íons zinco, o valor de pH pode ser elevado até 7,5 <sup>[3]</sup>.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a partir de experimentos de perda de massa (em laboratório e in situ) e acompanhamento de potencial de corrosão com o tempo, a performance inibitiva de polifosfato como inibidor de corrosão em circuito de resfriamento de Fábrica de Celulose. Os materiais estudados foram aço-carbono AISI 1020 e os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316.

---

## Metodologia

---

Os seguintes ensaios foram realizados em laboratório:

- Medição do pH da água tratada com e sem inibidor. Essa medição é importante, tendo em vista que o desempenho do inibidor pode ser influenciado por esse parâmetro.
- Determinação da taxa de corrosão dos materiais através de ensaios de perda de massa;
- Ensaio eletroquímico: acompanhamento de potencial de corrosão do aço-carbono com e sem inibidor.

Além dos ensaios em laboratório, corpos-de-prova de aço-carbono, AISI 304 e AISI 316 foram expostos por período de 54 dias sem aplicação de inibidor e posteriormente, em ensaio com adição de inibidor, por período de 30 dias. Os corpos-de-prova foram dispostos em quatro sistemas de recirculação que ficaram expostos em diferentes localizações de uma fábrica de celulose.

---

## Resultados e discussão

---

### ➤ Medição do pH da água:

Água tratada sem inibidor: pH = 7,85

Água tratada com solução 3 ppm de inibidor: pH = 6,63

### ➤ Determinação da taxa de corrosão dos materiais através de ensaios de perda de massa: em laboratório (com agitação) e *in situ*

#### • Em laboratório – ensaios de imersão

As taxas de corrosão foram determinadas após ensaio de imersão (**Figura 1**). Foram dispostos corpos-de-prova de aço-carbono na água tratada (sem inibidor) que foram retirados após 9, 21 e 30 dias de ensaio em triplicata.



**Figura 1 - Cuba de ensaio de imersão**

Para determinação das taxas de corrosão, os corpos-de-prova foram decapados em solução de Clark segundo a Norma ASTM G31<sup>[5]</sup>. Em cada período de retirada dos corpos-de-prova, foi realizada uma curva de decapagem objetivando definir o tempo ótimo de imersão para completa remoção dos produtos formados. Como exemplo, a Figura 2a apresenta a curva obtida na retirada feita com 9 dias de imersão e as Figuras 2b e 2c, os corpos-de-prova antes e após decapagem, respectivamente.

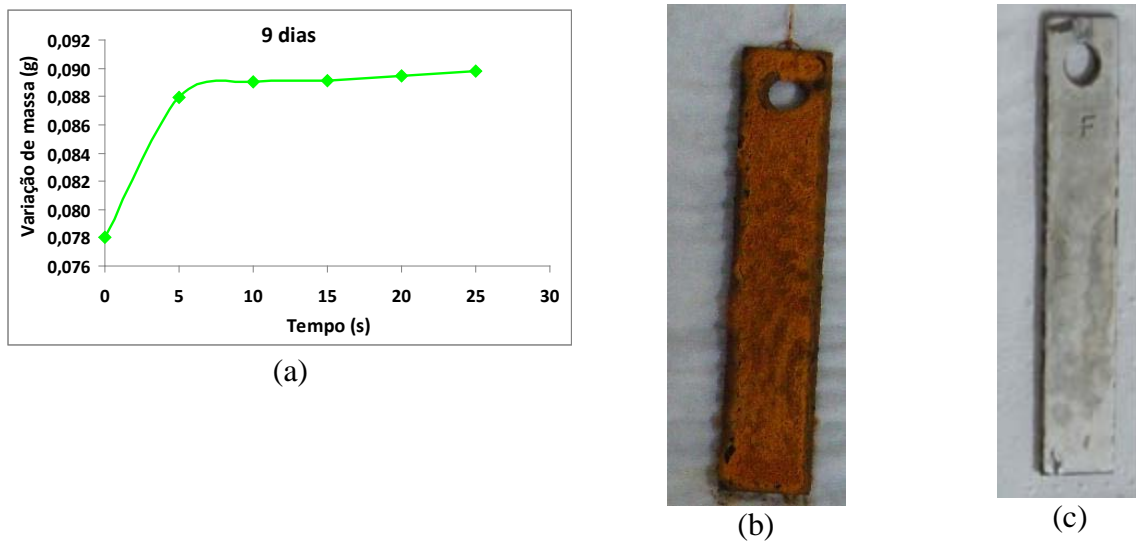


Figura 2 – Curva de decação após 9 dias de imersão.

A Figura 3 apresenta as taxas de corrosão calculadas para os 9 corpos-de-prova testados em condições de agitação, temperatura ambiente e sem inibidor.

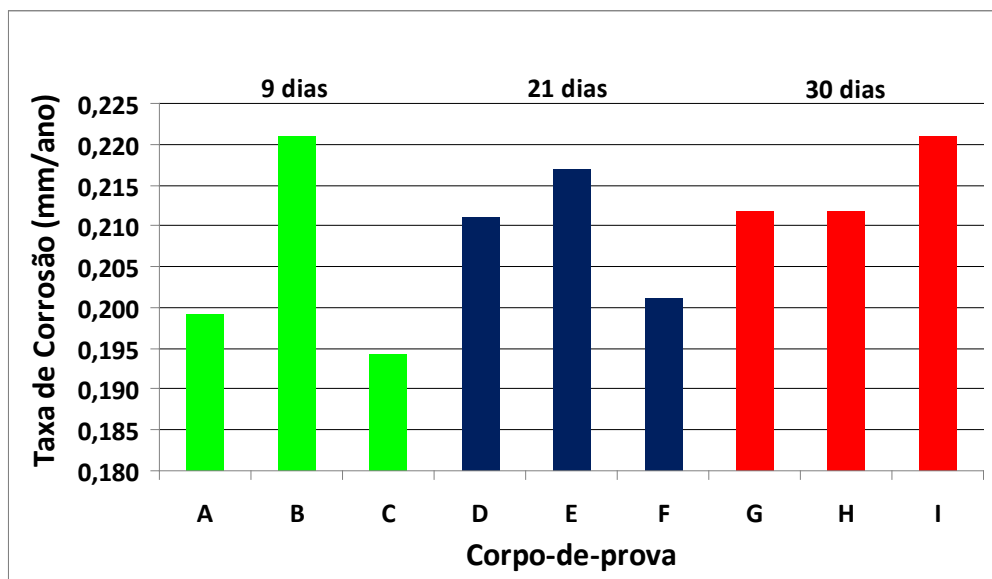


Figura 3 – Taxas de corrosão do aço-carbono em ausência de inibidor.

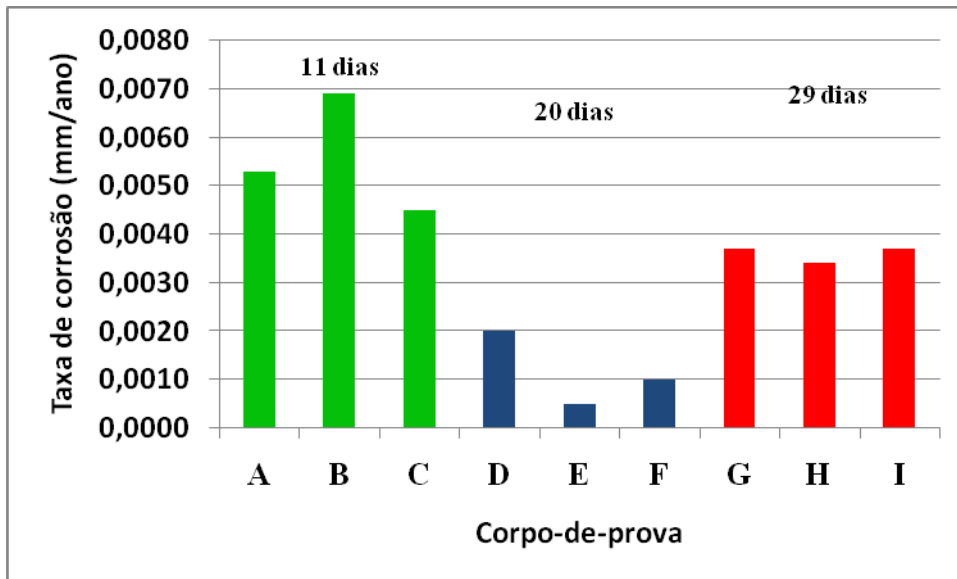


Figura 4 – Taxas de corrosão do aço inoxidável AISI 304 em ausência de inibidor.

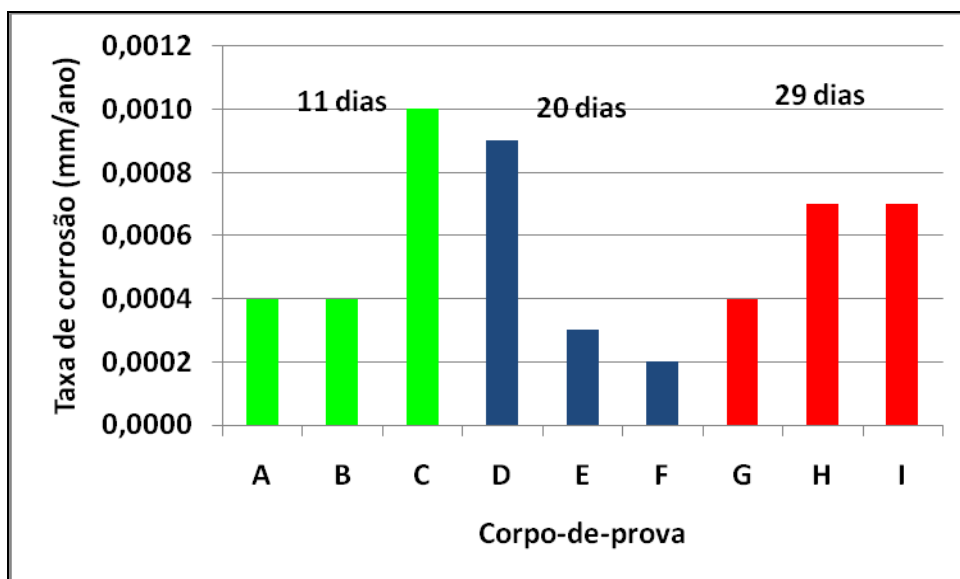


Figura 5 – Taxas de corrosão do aço inoxidável AISI 304 em ausência de inibidor.

- **Em Campo**

Corpos-de-prova de aço-carbono e de aços inoxidáveis foram inseridos em quatro sistemas de recirculação e ficaram expostos em diferentes localizações de uma fábrica de celulose por 54 dias, em ausência de inibidor, e um período de 30 dias com aplicação de inibidor. A Figura 4 apresenta o tipo de sistema de recirculação usado sendo que em cada um desses sistemas foram incluídos 2 corpos-de-prova de aço-carbono, 2 de aço inoxidável AISI 304 e 2 de aço inoxidável AISI 316.

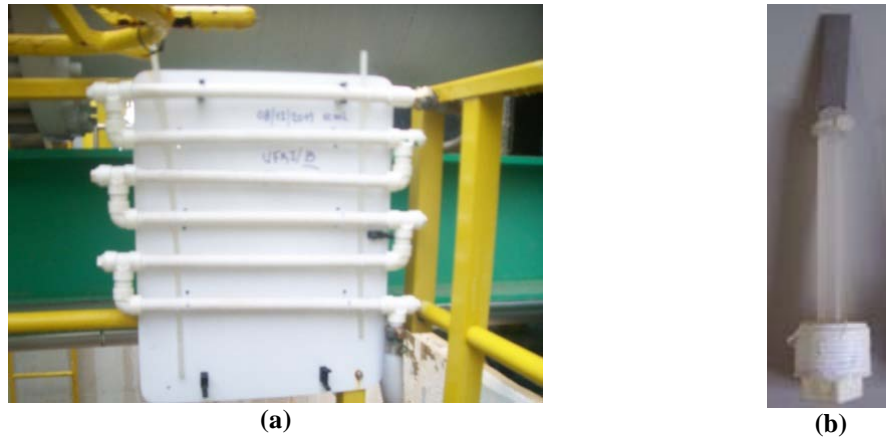


Figura 4 – (a) Tipo de sistema de recirculação usado para ensaios *in situ* e (b) haste de fixação do corpos-de-prova.

Os corpos-de-prova retirados do ensaio em campo foram decapados conforme procedimentos específicos para aço-carbono (solução de Clark) e os aços inoxidáveis foram decapados em  $\text{HNO}_3$  à  $60^\circ\text{C}$ . A Figura 5 apresenta as curvas de decapagem obtidas após 54 dias de ensaio em ausência de inibidor.

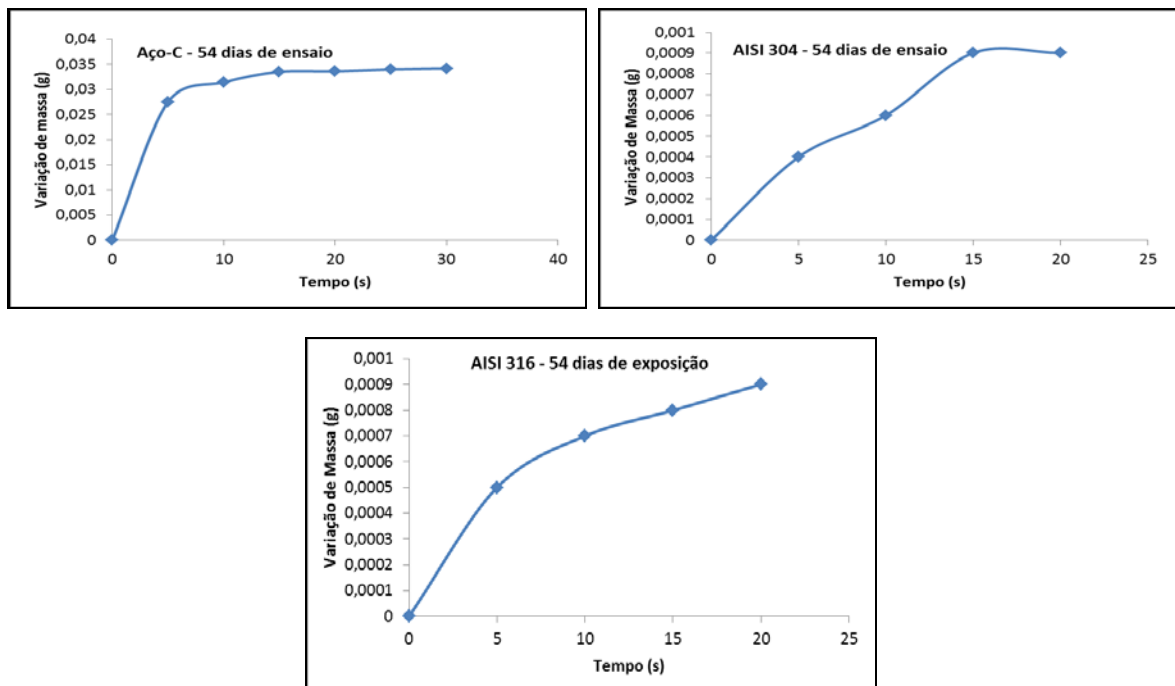
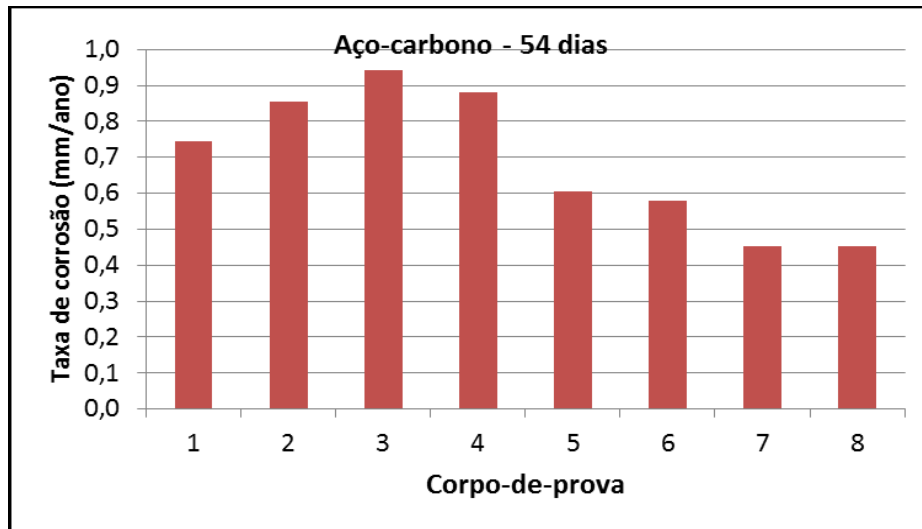
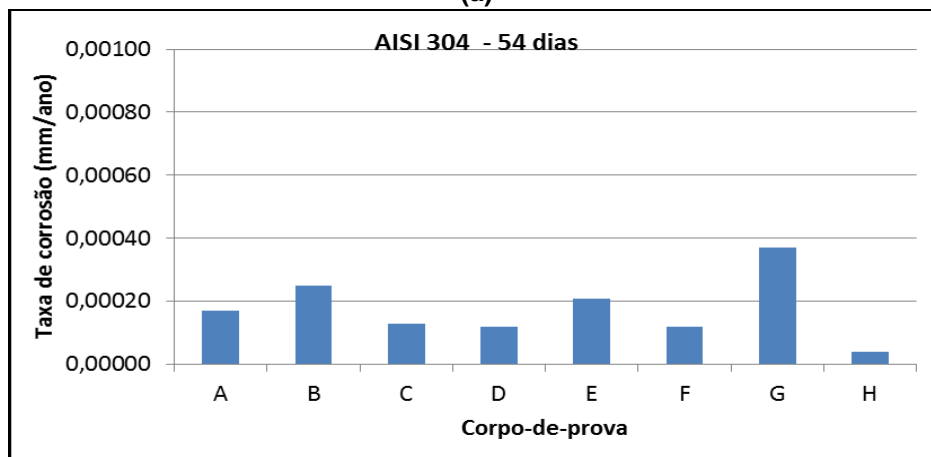


Figura 5 – Curvas de decapagem após ensaio de 54 dias.

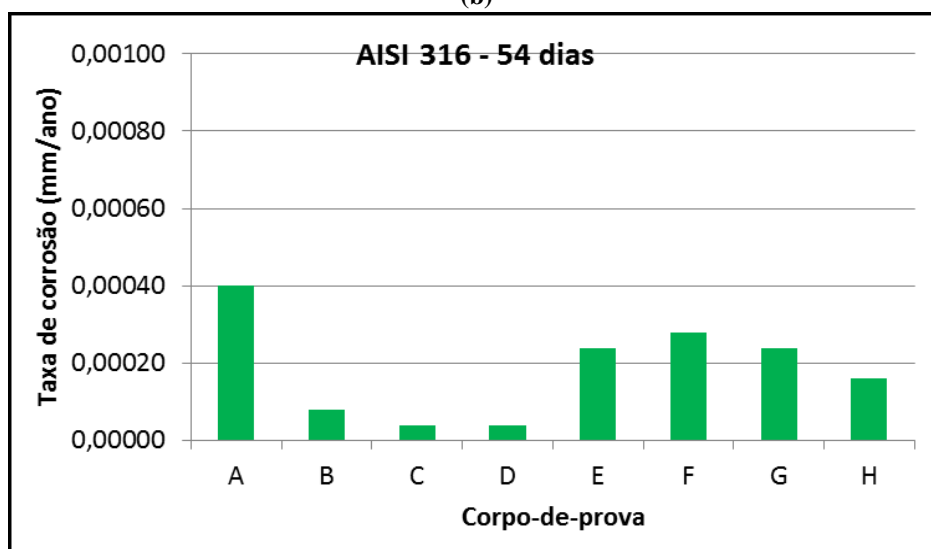
Os resultados dos ensaios são apresentados nas Figuras 6a, 6b e 6c, para os três materiais testados. Durante o período de ensaio (54 dias) não foi adicionado inibidor de corrosão. Nas Figuras 7 a e 7b pode-se ver o aspecto visual dos corpos-de-prova de aço inoxidável após o período de teste. Observa-se a formação de filme sobre os corpos-de-prova.



(a)



(b)



(c)

Figura 6 - Taxas de Corrosão após 54 dias de ensaio sem inibidor: (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável AISI 304 e (c) aço inoxidável AISI 316.



Figura 7 – Aspecto visual dos corpos-de-prova de aço inoxidável após exposição por 54 dias sem inibidor: (a) 304; (b) 316.

Após esse ensaio, os corpos-de-prova foram recolocados nos sistemas de recirculação para ensaio por mais 30 dias, com aplicação de inibidor. A Figura 8 apresenta as curvas de decaimento e a Figura 9, as taxas de corrosão obtidas nesse período.

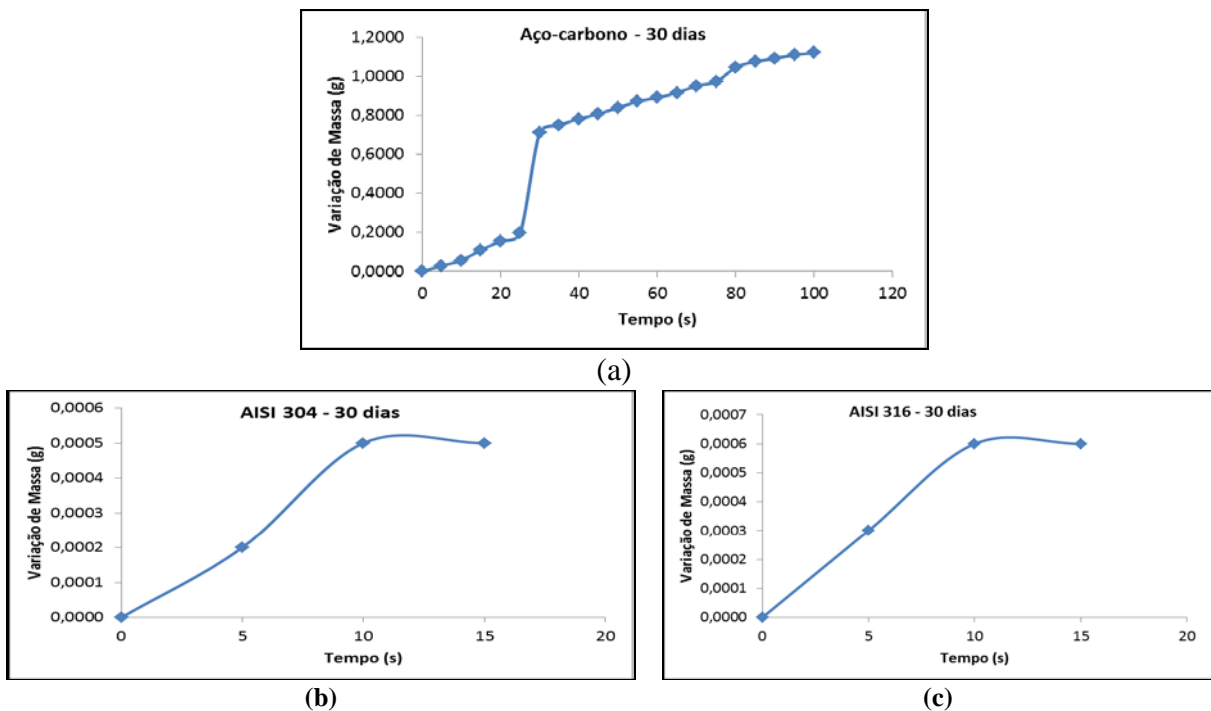
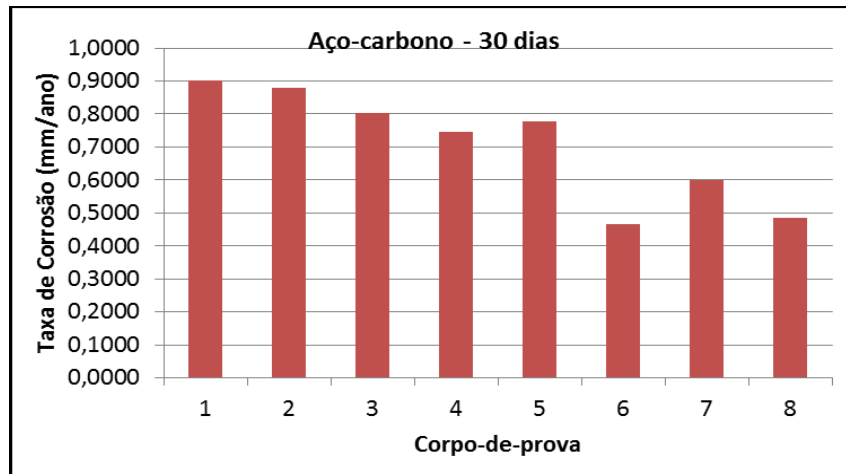
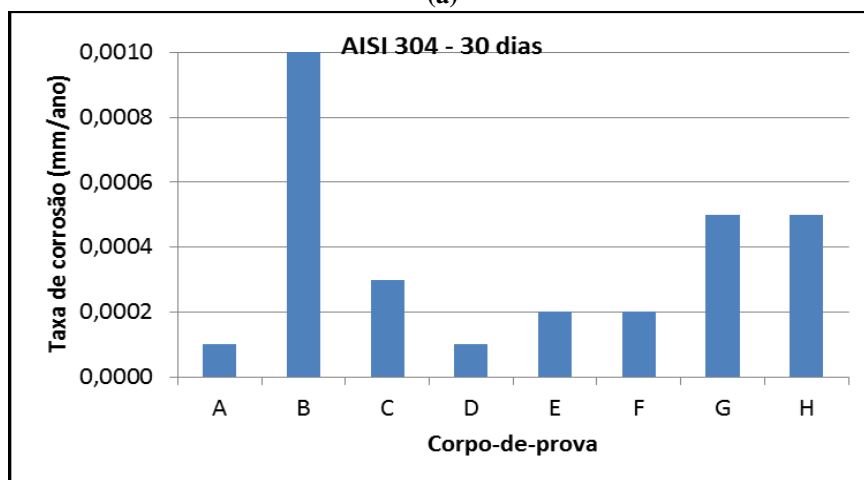


Figura 8 – Curvas de decaimento após ensaio de 30 dias para (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável AISI 304 e (c) aço inoxidável AISI 316

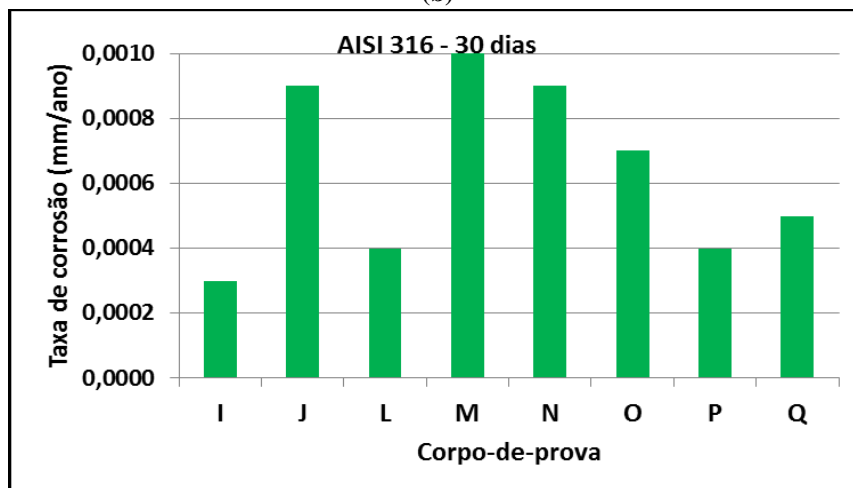




(a)



(b)



(c)

Figura 9 - Taxas de Corrosão após 30 dias de ensaio com inibidor: (a) aço-carbono, (b) aço inoxidável AISI 304 e (c) aço inoxidável AISI 316.

Nas Figuras 10a e 10b estão apresentados corpos-de-prova de aço inoxidável após o período de teste com inibidor. Observa-se a formação de filme sobre os corpos-de-prova.

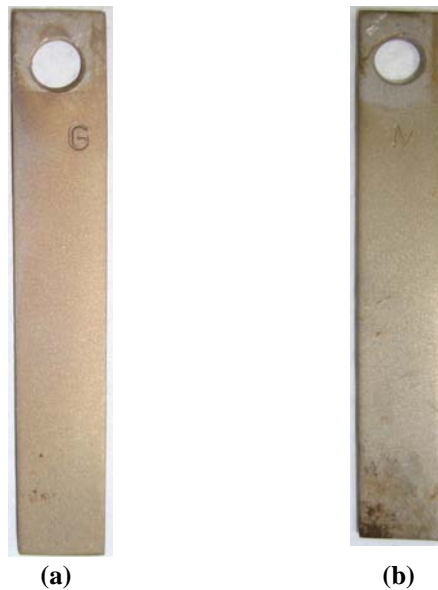


Figura 10 – Aspecto visual dos corpos-de-prova de aço inoxidável após ensaios por 30 dias com inibidor: (a) 304; (b) 316.

#### ➤ Ensaios eletroquímicos

##### • Potencial de Corrosão

Foi realizado o acompanhamento da variação do potencial de corrosão de aço-carbono imerso na água sem e com inibidor, de forma a avaliar se há degradação do material, o tempo de estabilização do processo corrosivo e se os produtos formados promovem proteção ao material (vide Figuras 11 e 12). A montagem para o ensaio consistiu em um corpo-de-prova de aço-carbono AISI 1020, um eletrodo de referência e um multímetro digital acoplado a um sistema de aquisição de dados.



Figura 11 – Equipamento para medição do potencial eletroquímico.



Figura 12 – Detalhe do procedimento de medida do potencial.

A seguir, na Figura 13, mostra-se o perfil da variação do potencial do aço-carbono em solução sem e com inibidor. Os valores apresentados na figura se referem ao eletrodo de referência de calomelano saturado ( $\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ).

Em ambos os casos, observou-se um período de estabilização do potencial de, aproximadamente, 10h. Pequenas oscilações no potencial foram observadas durante todo o período de ensaio. No aço-carbono sem inibidor, o potencial apresenta um decaimento ao início do ensaio, coerente com a formação de processo corrosivo. Os valores menos negativos do potencial em solução com inibidor em comparação com os aquisitados para a solução isenta deste, podem inferir um comportamento anódico do inibidor, provavelmente devido à presença de oxigênio no meio.

A Figura 14 apresenta o aspecto visual do corpo-de-prova de aço-carbono em água com inibidor. Apesar da presença do inibidor de corrosão na concentração aplicada ao sistema de refrigeração da fábrica, observa-se em apenas 42 horas de ensaio, um produto escuro em parte da superfície do material o que pode caracterizar a instalação de processo corrosivo em regiões não filmadas ou de uma degradação do filme inibitivo existente. A concentração do inibidor no meio e/ou o pH da solução podem ter concorrido para tal.

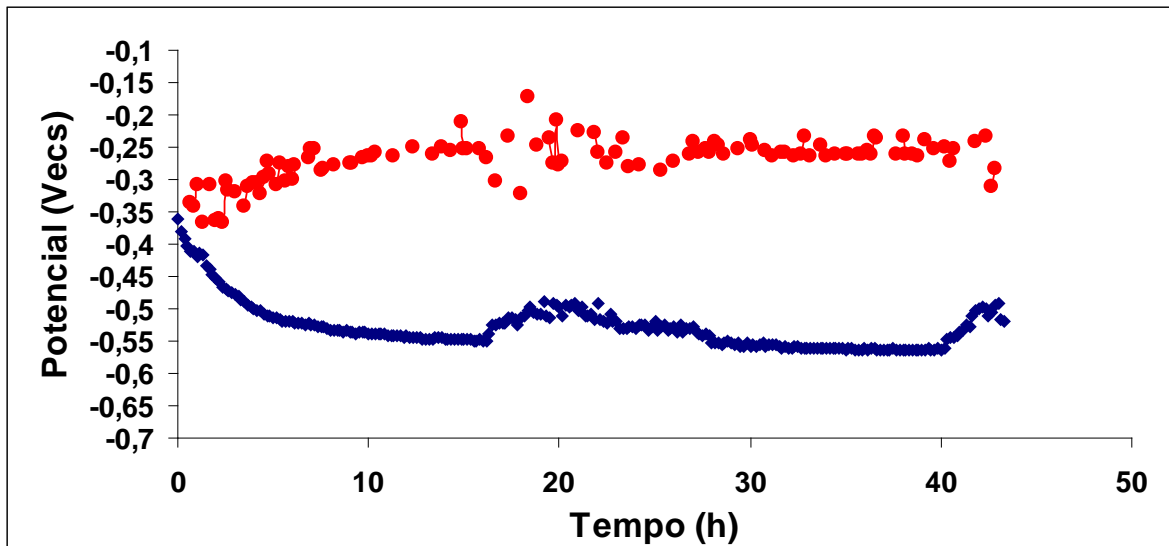


Figura 13 – Acompanhamento do potencial eletroquímico. Condições: aço-carbono em água tratada, sem inibidor (curva azul) e com inibidor (curva vermelha), com agitação e temperatura ambiente.



Figura 14 – Corpo-de-prova de aço-carbono, após ensaio de acompanhamento do potencial em água com inibidor.

---

## Conclusões

---

Após adição do inibidor, o pH da água tratada foi reduzido, o que pode influenciar o desempenho do inibidor quanto à capacidade de proteção do aço-carbono.

Foram obtidas taxas de corrosão para o aço-carbono em valores muito mais elevados nos ensaios em campo, mesmo na presença de inibidor, em relação às obtidas em laboratório. Embora os ensaios tenham sido procedidos com agitação, a temperatura e a velocidade da água nas condições operacionais reais podem influenciar diretamente essa observação.

Após os ensaios de imersão em laboratório, os corpos-de-prova apresentaram aspecto de corrosão uniforme, com taxas de corrosão consideradas altas na ausência de inibidor.

Os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 apresentaram taxas bastante reduzidas, mesmo em ausência de inibidor. Embora as taxas de corrosão sejam insignificantes, ensaios de avaliação da corrosão localizada devem ser realizados tendo em vista a observação prática de ocorrência de pites. Houve clara formação de filme com característica protetora sobre esses materiais, independente da ação do inibidor.

---

## Referências bibliográficas

---

- [1] DANTAS, E.; **Geração de Vapor e Água de Refrigeração: Falhas - Tratamentos - Limpeza Química**, Interciência, 1ª edição, Porto Alegre, 1988.
- [2] REZNIK, L.Y.; **Estudo do Mecanismo de Inibição da Corrosão do Aço-carbono pelo Ácido 1,1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP) em Presença de Íons  $Zn^{2+}$  por Meio de Medidas Eletroquímicas, Análises de Superfície e Modelagem Molecular**. Tese de Doutorado – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- [3] ROZENFELD, I.L.; **Corrosion Inhibitors**, McGraw Hill, USA, 1981.
- [4] SASTRI, V.S.; **Corrosion Inhibitors – Principles and Applications**, John Wiley & Sons Ltd., England, 1998.
- [5] ASTM G1 – 90, **Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens**, 1999.