

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

## **Influência de parâmetros físico-químicos e químicos de água de reúso na corrosão de latão almirantado**

Rafael F. de Oliveira<sup>a</sup>, Izabel N. Ivancko<sup>a</sup>, Luiz H. C. Nogueira<sup>b</sup>, Vânia M. J. Santiago<sup>c</sup>,  
Andréa A. Veiga<sup>d</sup>, Sérgio Pagnin<sup>e</sup>, Ladimir J. de Carvalho<sup>f</sup>, Leila Y. Reznik<sup>f</sup>.

### **Abstract**

There is an increasing need to study reuse water, in order to properly employ it in industrial facilities, mainly in cooling systems. Due to high fluctuations in its physicochemical characteristics, a particular impact evaluation of each water parameter in the corrosion rates of the most used metals and alloys, such as the admiralty brass, is needed. In this context, this work aims to characterize, through gravimetric and electrochemical tests, the admiralty brass corrosion behavior in reuse water under different conditions of alkalinity, salts concentrations and in the presence or absence of recalcitrant ammonia and biocides. The chlorides and sulfates concentrations and the pH were kept constant, in the upper operation limit of the industry, in order to evaluate which of the changed parameters caused an increase or decrease in the brass corrosion rate. Although not all corrosion rate values were in the acceptable range for this alloy, the weight loss tests could demonstrate that between the two forms of industrial biocides tested, the chloramines presented a lower increase in the brass corrosion rate than the free residual chlorine under the same reuse water conditions.

Keywords: Corrosion, admiralty brass, reuse water, chloramines, free residual chlorine

### **Resumo**

Em vista da necessidade da reutilização de recursos e utilidades observa-se uma preocupação crescente no estudo de águas de reúso, visando seu reaproveitamento em plantas industriais, principalmente em sistemas de resfriamento. Devido às elevadas flutuações em suas características físico-químicas, torna-se necessária uma avaliação particular do impacto de cada parâmetro nas taxas de corrosão de metais mais comumente empregados nestes sistemas de resfriamento, dentre eles, latão almirantado. Dentro desse âmbito, este trabalho propôs-se a caracterizar a partir de ensaios eletroquímicos e gravimétricos, o comportamento do latão almirantado frente à corrosão infringida por águas de reúso em diferentes condições de alcalinidade, concentrações salinas, presença ou ausência de amônia recalcitrante e biocidas. Foram mantidos constantes os parâmetros concentração de íons cloreto e sulfato - para os limites máximos operados pela planta - e o pH, de forma a avaliar, entre os parâmetros

<sup>a</sup> Graduando(a) em Engenharia Química, EQ/ UFRJ

<sup>b</sup> Graduando em Química Industrial, EQ/UFRJ

<sup>c</sup> Engenheira Química, PETROBRAS/CENPES/PEDS/TTRA

<sup>d</sup> Engenheira Química, D.Sc., PETROBRAS/CENPES/PEDS/TTRA

<sup>e</sup> Engenheiro Químico, M.Sc., PETROBRAS/CENPES/PEDS/TTRA

<sup>f</sup> Engenheiro(a) Químico(a), D.Sc., DPI/EQ/ Laboratório de Corrosão e Sistemas de Proteção/ UFRJ

variados, quais deles geraram aumento e redução nas taxas de corrosão. Apesar dos valores de taxas obtidos nem sempre se apresentarem dentro da especificação para a referida metalurgia, os ensaios de perda de massa conseguiram demonstrar que, dentre os biocidas (cloraminas e cloro livre) passíveis de serem aplicados em sistemas de resfriamento industrial, as cloraminas apresentaram um impacto menor nas taxas de corrosão do latão almirantado nas condições de alcalinidade, pH, cloretos, sulfatos e amônia da água de reúso avaliada.

Palavras-chave: Corrosão, latão almirantado, água de reúso, cloraminas, cloro livre residual

---

## Introdução

---

No atual cenário de aumento da escassez de água e do rigor da legislação quanto à qualidade da água descartada pelas indústrias, há um forte incentivo econômico pelo reaproveitamento desse recurso, principalmente em unidades industriais que o utilizam continuamente. Com isso, permite-se a redução do consumo hídrico total, assim como a vazão de efluente gerado e os custos associados ao seu tratamento. No entanto, deve-se notar que a utilização de água de reúso interfere na sazonalidade da própria qualidade deste recurso relativa à concentração de parâmetros diversos, assim como contaminantes oriundos, dentre outras fontes, de processos corrosivos de tubulações e equipamentos, intensificando a corrosividade desse meio às diversas metalurgias empregadas industrialmente. Portanto, tornam-se necessárias novas pesquisas para determinar a influência dos diversos parâmetros químicos e físico-químicos da água de reúso alterados com o aumento de seu reciclo, como a sua alcalinidade total, nas taxas de corrosão dos metais e suas ligas.

O presente trabalho teve como inspiração uma demanda de uma refinaria de petróleo que apresentou uma significativa elevação nas taxas de corrosão do latão almirantado, uma liga constituída majoritariamente por cobre e zinco, presente no sistema de resfriamento após a substituição do emprego de água de make-up clarificada por 100% de água de reúso oriunda de diversos processos da própria refinaria. O objetivo consiste na determinação da influência das concentrações de amônia, cloraminas e cloro livre residual na taxa de corrosão dessa liga amarela em água de reúso, com baixa e média alcalinidade total, oriunda da refinaria em questão, visando determinar as condições que mais atenuam o processo corrosivo, prolongando a vida útil dos equipamentos e reduzindo o risco de acidentes e perdas causados pela corrosão.

---

## Metodologia

---

- Caracterização química e físico-química da água de reúso

A água de reúso empregada nos ensaios foi retirada da alimentação da unidade de eletrodíálise reversa (EDR), responsável pela remoção de sais desse meio antes de sua entrada na torre de resfriamento. Esse ponto de retirada das amostras foi escolhido devido à alta concentração de sais presentes na água antes de sua entrada na EDR, simulando a concentração desses compostos na água de reúso em regime de reciclo elevado na torre de resfriamento.

Foram medidas as concentrações de cloretos, sulfatos e amônia, assim como a alcalinidade total e o pH da água de reúso recebida (Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 2005). Em alguns ensaios, a alcalinidade total foi mantida inalterada (132 mg/L),

e em outros, ela foi ajustada para 40 mg/L de CaCO<sub>3</sub>, condição considerada severa. Já o pH foi normalizado e mantido em 7,5 durante todo o período de realização dos ensaios (168 horas). Foram realizados três experimentos em água de reúso em condições diferentes para cada valor de alcalinidade total empregado: o primeiro ensaio com a concentração de amônia mantida original (o chamado branco), outro ensaio em condições de “breakpoint” (com toda a amônia convertida a cloraminas) e sem cloro livre residual, e por fim, em condições de “breakpoint”, porém mantendo a concentração de cloro livre residual na faixa de 0,3 mg/L a 0,6 mg/L através de adições frequentes de hipoclorito de sódio ao longo do experimento, condição esta adotada na torre, a qual utiliza hipoclorito de sódio como biocida. A concentração de cloretos foi ajustada por adição de cloreto de sódio. Os valores dos parâmetros iniciais e finais na água de reúso podem ser visualizados na Tabela 1 e as condições dos experimentos realizados que variam entre eles podem ser visualizadas na Tabela 2. Os ajustes dos parâmetros tiveram como objetivo levar a água à condição operacional mais próxima da Torre de Resfriamento da Unidade da Refinaria:

**Tabela 1 – Parâmetros iniciais e ajustados na água de reúso**

Parâmetro	Valor inicial	Valor final após ajuste
Cloretos (mg/L)	94,03	500
Sulfatos (mg/L)	150	150
Alcalinidade total (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	132	132 ou 40
pH	6,69	7,5
Amônia (mg/L)	2,13	2,13 ou 0
Cloro livre residual (mg/L)	0	0 ou 0,3 a 0,6

**Tabela 2 – Parametrização dos experimentos realizados**

Experimento	Alcalinidade total (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	Amônia (mg/L)	Cloro livre residual (mg/L)
1	132	2,13	0
2	132	0	0
3	132	0	0,3 a 0,6
4	40	2,13	0
5	40	0	0
6	40	0	0,3 a 0,6

Cada experimento teve duração de 7 dias (168 horas) e consistia de dois ensaios de corrosão realizados em recipientes separados, denominados cubas: o ensaio de perda de massa e o de polarização potenciodinâmica, os quais são explicados a seguir. A condutividade do meio foi medida com um condutivímetro digital no início e no término de cada experimento, sendo o pH também controlado digitalmente.

- Ensaios de perda de massa

O ensaio gravimétrico ou de perda de massa visa determinar quantitativamente as taxas de corrosão médias do latão almirantado nas primeiras 72 e 168 horas após a sua imersão na água de reúso ajustada. Foram empregados seis corpos de prova para ensaio, os quais consistiam de pequenas chapas feitas integralmente de latão almirantado com um pequeno furo circular na parte superior (cupons). Previamente, as dimensões desses cupons foram medidas com paquímetro digital, calculando-se as suas áreas superficiais totais, medidas estas que possuem uma relação estreita com as taxas de corrosão. Eles também foram lixados manualmente com lixas d'água de granulometria 400 para a remoção de produtos de corrosão e impurezas da superfície, ativando-a e conseqüentemente aumentando a exposição da liga metálica à água de reúso, e por fim foram pesados em balança analítica. Foi empregado um agitador magnético para homogeneizar a solução ao longo do experimento.

Após 72 horas de imersão, três cupons foram cuidadosamente retirados do meio, decapados quimicamente em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol/L. Esse procedimento consistiu em inserir cada cupom nessa solução de decapagem por curtos períodos de tempo, secando-os e pesando-os entre cada inserção até que a massa medida não variasse mais que 1 mg, considerando esse último valor medido como a massa final do respectivo cupom. Os três demais cupons presentes na cuba foram retirados somente após 168 horas do início do ensaio. O mesmo procedimento de decapagem foi realizado para esses cupons, determinando as suas massas finais. Com a diferença entre as massas iniciais e finais de cada cupom, pode-se calcular as taxas de corrosão médias de cada cupom retirado após 72 ou 168 horas de imersão na água reúso através da equação 1, aplicada para cada cupom. Em seguida, calculou-se a média das taxas de corrosão dos três cupons de cada retirada, determinando-se a taxa de corrosão média do latão almirantado em 72 e 168 horas de imersão. A taxa de corrosão foi então calculada através da equação evidenciada abaixo. Pode-se visualizar na Figura 1 o arranjo das cubas ao longo dos ensaios de perda de massa:

$$T_c (mpy) = \frac{5,44}{0,0254} \times \frac{\Delta m (g) \times 3600}{d_{material} \left(\frac{g}{cm^3}\right) \times A_{média} (cm^2) \times t_{imersão} (h)} \quad \text{Equação 1 (GENTIL, 2011)}$$

Sendo:  $T_c (mpy)$  = Taxa de corrosão média em milésimos de polegada por ano

$\Delta m (g)$  = perda de massa do cupom

$d_{material} \left(\frac{g}{cm^3}\right)$  = densidade do latão almirantado em g/cm<sup>3</sup>

$A_{média} (cm^2)$  = área superficial do cupom em cm<sup>2</sup>

$t_{imersão} (h)$  = tempo total de imersão do cupom em horas



Figura 1 – Cubas dos ensaios de perda de massa

- Ensaios de polarização potenciodinâmica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica visam analisar a cinética do processo corrosivo ao longo de todo o tempo de imersão do experimento. A polarização é uma técnica eletroquímica que promove a aceleração das reações de corrosão anódicas e catódicas na superfície metálica na presença de um meio condutor. Para isso, foram empregados quatro corpos de prova constituídos de uma face de latão almirantado conectada eletricamente a um fio de cobre. Os corpos de prova foram embutidos em resina epóxi, isolando todas as suas superfícies com exceção da face de latão que permaneceu exposta ao meio. Previamente à imersão na água de reúso, essa face foi lixada com lixas d'água de granulometrias 220 e 600 em uma lixadeira polítrix, removendo qualquer impureza e produto de corrosão presente na superfície do latão. Além disso, as arestas dessa face foram recobertas com esmalte para impedir a percolação da água de reúso nessas frestas ao longo do ensaio.

Foram levantadas curvas de polarização anódicas e catódicas do latão em (1, 24, 72 e 168) horas após a imersão dos corpos com o auxílio de um equipamento Autolab Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT302N, um eletrodo de referência de calomelano saturado e um contra eletrodo de platina espiralado. Além disso, foram realizadas medições dos potenciais de equilíbrio do latão no meio (potencial de circuito aberto – OCP) e de oxirredução do meio frequentemente ao longo do ensaio. Pode-se visualizar na Figura 2 o arranjo da cuba ao longo do ensaio eletroquímico.

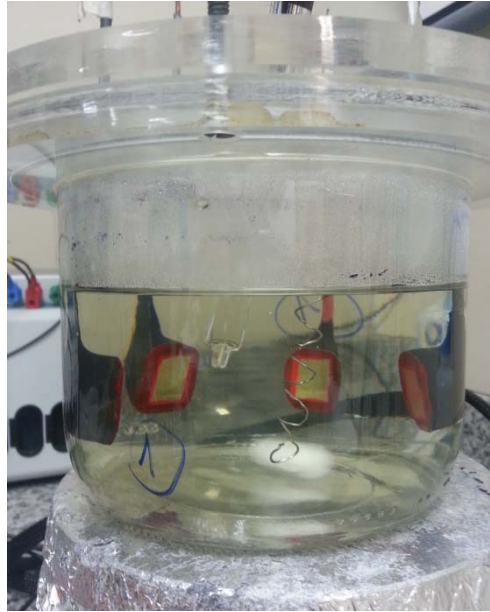


Figura 2 – Cuba do ensaio eletroquímico

## Resultados e discussão

- Ensaio de perda de massa

Na Tabela 3, estão disponíveis as taxas de corrosão médias do latão almirantado após 72 e 168 horas da imersão dos cupons nos seis experimentos realizados:

Tabela 3 – Taxas de corrosão médias do latão almirantado nos experimentos realizados

Experimento	Alcalinidade total (mg/L de CaCO <sub>3</sub> )	Amônia (mg/L)	Cloro livre residual (mg/L)	Taxa de corrosão média de 72h (mpy)	Taxa de corrosão média de 168h (mpy)
1	132	2,13	0	0,331 ± 0,05	0,122 ± 0,01
2	132	0	0	0,368 ± 0,02	0,194 ± 0,01
3	132	0	0,3 a 0,6	0,575 ± 0,01	0,260 ± 0,005
4	40	2,13	0	0,667 ± 0,01	0,352 ± 0,01
5	40	0	0	0,331 ± 0,02	0,276 ± 0,004
6	40	0	0,3 a 0,6	0,685 ± 0,01	0,459 ± 0,02

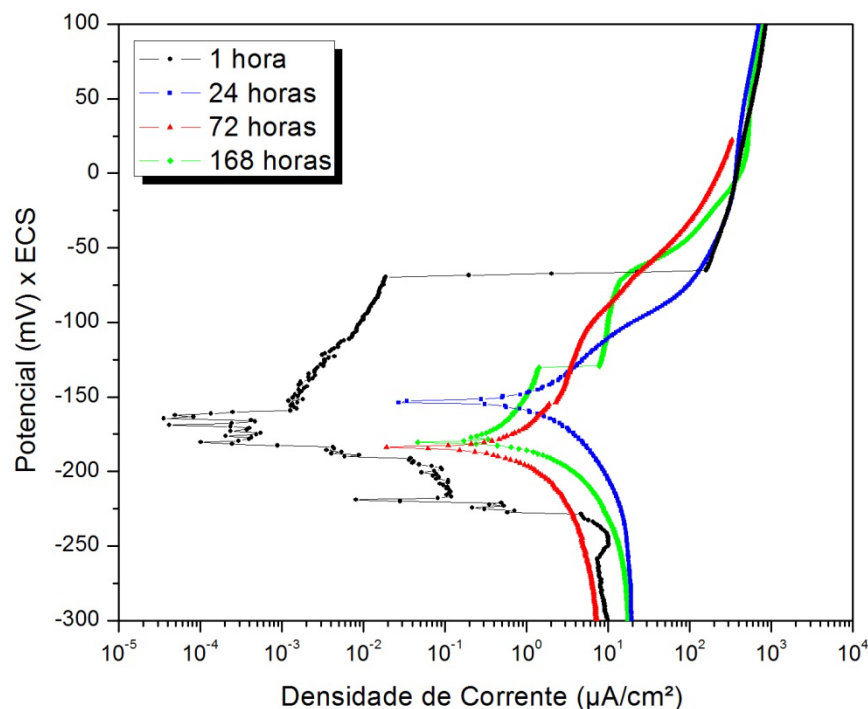
Pode-se notar que as taxas de corrosão médias de 168 horas de imersão são sempre consideravelmente menores que as taxas médias de 72 horas de imersão nos mesmos respectivos experimentos, sugerindo que ao longo do processo corrosivo, há a formação de uma barreira física porosa que dificulta, mas não impede, o acesso dos íons em solução à superfície metálica, retardando o processo corrosivo. Além disso, os cupons nas cubas com a menor alcalinidade total de 40 mg/L de CaCO<sub>3</sub> apresentaram taxas de corrosão maiores que

os corpos nas cubas com a maior alcalinidade total de 132 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , sugerindo que o processo corrosivo do latão nesse meio é favorecido em baixos valores de alcalinidade total.

- Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização de cada ensaio foram levantadas em tempos de (1, 24, 72 e 168) horas de imersão de forma a se avaliar se há tendência à formação e/ou degradação de filmes na superfície metálica. O aumento da condutividade do meio entre o início e o final de cada experimento é um indicativo da evolução do processo corrosivo.

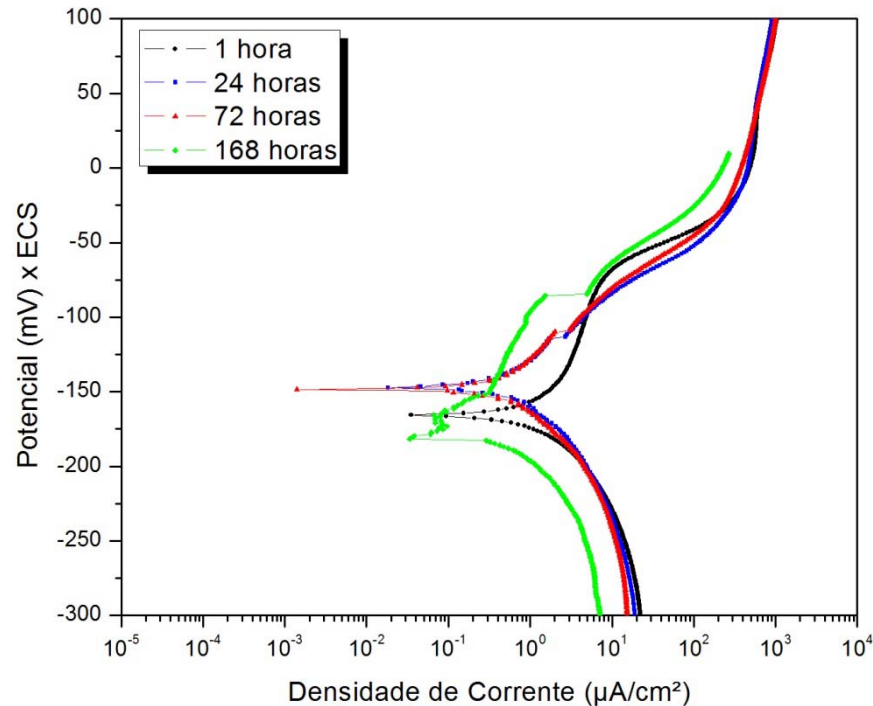
A figura 3 mostra as curvas de polarização da água de reúso com alcalinidade mediana e na presença de amônia. Nesse caso, pode-se notar uma redução do potencial de corrosão com o tempo até a polarização de 72 horas, seguida de um leve aumento na polarização de 168 horas, a qual também apresenta menores densidades de correntes. Esses resultados sugerem que inicialmente o latão sofreu um processo degradativo seguido de uma tendência à proteção devido provavelmente à formação de um filme poroso e levemente protetor. A formação dessa barreira física retarda o processo corrosivo, podendo justificar a menor taxa de corrosão média de 168 horas em relação à taxa de 72 horas. A condutividade da solução variou de 3170 uS/cm no momento da imersão dos corpos até 3600 uS/cm no final do experimento. Esse aumento de 470 uS/cm é coerente com essa suposição pois sugere uma lenta percolação de íons metálicos da superfície do latão para a solução através de um filme fino e poroso, gerados em um lento processo de dezincificação da liga nessa alcalinidade.



**Figura 3 – Curvas de polarização em água de reúso para diferentes tempos de imersão dos corpos de prova em meio com alcalinidade total de 132 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  e amônia dissolvida de 2,13 mg/L.**

A Figura 4 mostra as curvas de polarização da água de reúso com alcalinidade mediana no estado de breakpoint, ou seja, com toda a amônia convertida em cloraminas e sem a presença de cloro livre residual. Novamente, nota-se um aumento do potencial de corrosão até a

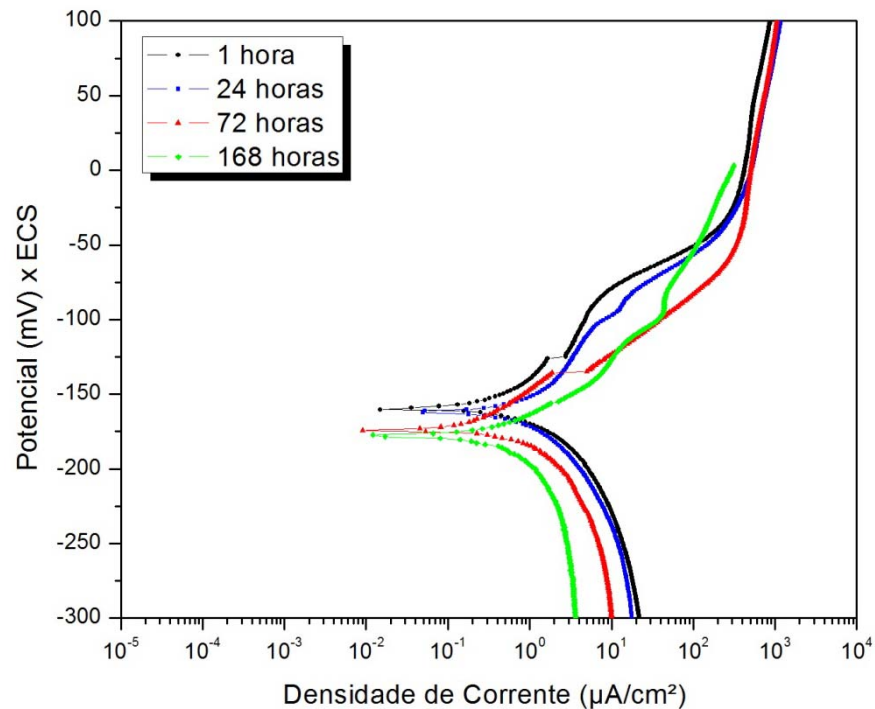
polarização de 72 horas, seguido de uma leve redução na polarização de 168 horas. As densidades de correntes da curva anódica foram maiores nas primeiras polarizações do ensaio. A condutividade do meio variou de 3460 uS/cm para 3910 uS/cm. Apesar dos resultados serem similares aos do ensaio com amônia na mesma alcalinidade total, a taxa de corrosão média de 168 horas foi ligeiramente maior no ensaio no breakpoint que no ensaio com amônia.



**Figura 4 – Curvas de polarização em água de reúso para diferentes tempos de imersão dos corpos de prova em meio com alcalinidade total de 132 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , sem amônia dissolvida e sem cloro residual livre (breakpoint).**

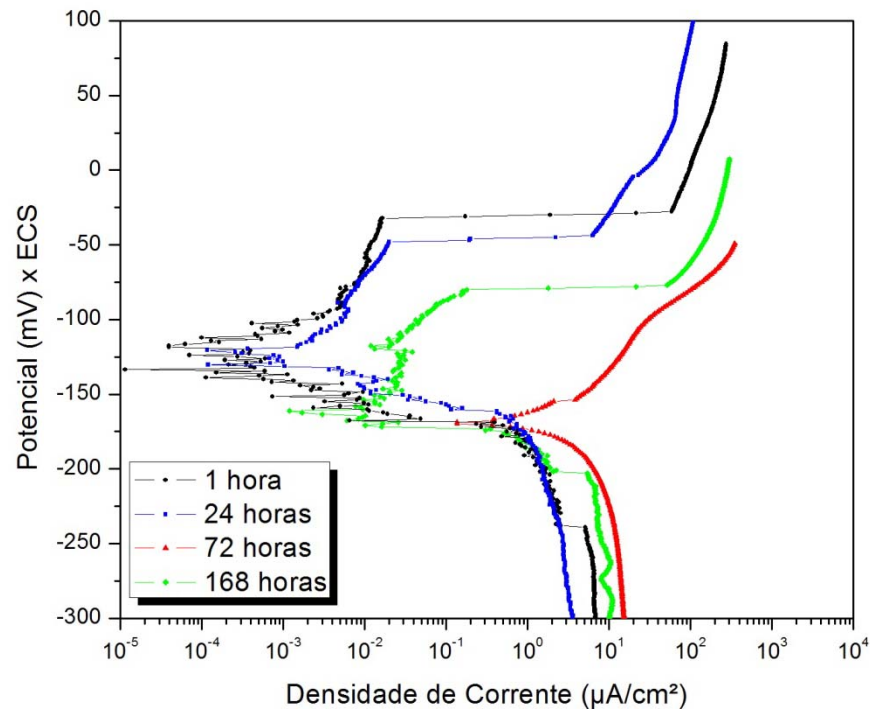
A Figura 5 mostra as curvas de polarização da água de reúso com alcalinidade mediana e na presença de cloro livre residual. Nesse caso, nota-se uma redução do potencial de corrosão com o tempo, sugerindo que não houve a formação de um filme protetor na superfície metálica, o que está condizente com a maiores taxas de corrosão médias verificadas nesse ensaio em relação às taxas dos demais experimentos realizados na mesma condição de alcalinidade total. A condutividade do meio variou de 3620 uS/cm para 4920 uS/cm. Essa grande variação de 1300 uS/cm indica uma alta taxa de transferência de íons metálicos para a solução, corroborando as elevadas taxas de corrosão.





**Figura 5 – Curvas de polarização em água de reúso para diferentes tempos de imersão dos corpos de prova em meio com alcalinidade total de 132 mg/L de CaCO<sub>3</sub> e cloro livre residual na faixa de 0,3 mg/L a 0,6 mg/L.**

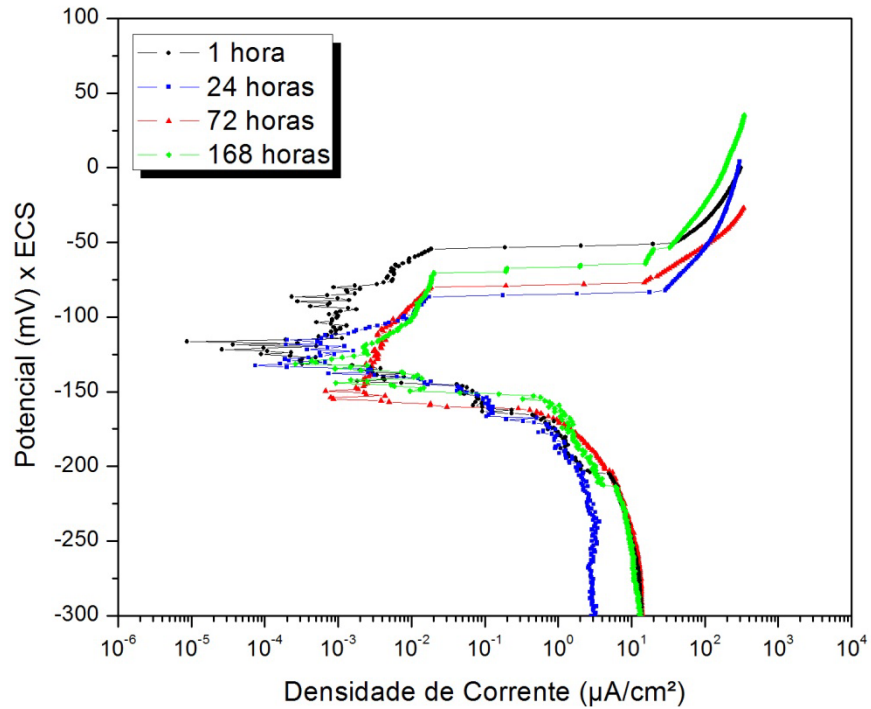
A Figura 6 mostra as curvas de polarização da água de reúso com alcalinidade baixa e na presença de amônia. Pode-se verificar uma maior instabilidade das curvas de polarização anódicas em relação aos ensaios com alcalinidade mediana, indicando rápidas formações e destruições de filmes protetores na superfície metálica. Algumas regiões das curvas anódicas apresentam baixas densidades de corrente da ordem de  $10^{-2}$  uA/cm<sup>2</sup> ou  $10^{-3}$  uA/cm<sup>2</sup>, sugerindo a presença de um filme protetor nas regiões anódicas. Esse efeito protetor é perdido na polarização de 72 horas, sugerindo a degradação desse filme, no entanto, tal efeito reaparece na polarização de 168 horas. A condutividade do meio variou de 2950 uS/cm para 3170 uS/cm. Essa baixa variação sugere baixa transferência iônica do metal para o meio, no entanto, as taxas de corrosão médias nesse ensaio foram significativamente maiores que no ensaio com alcalinidade mediana e na presença de amônia. Esses resultados sugerem que o filme formado é “pseudo-passivo”, ou seja, não protetor mas muito espesso, dificultando a passagem dos íons gerados na dezincificação para o meio. Provavelmente, os produtos de corrosão se acumularam majoritariamente no filme espesso mas sem prejudicar muito o acesso dos íons em solução à superfície metálica.



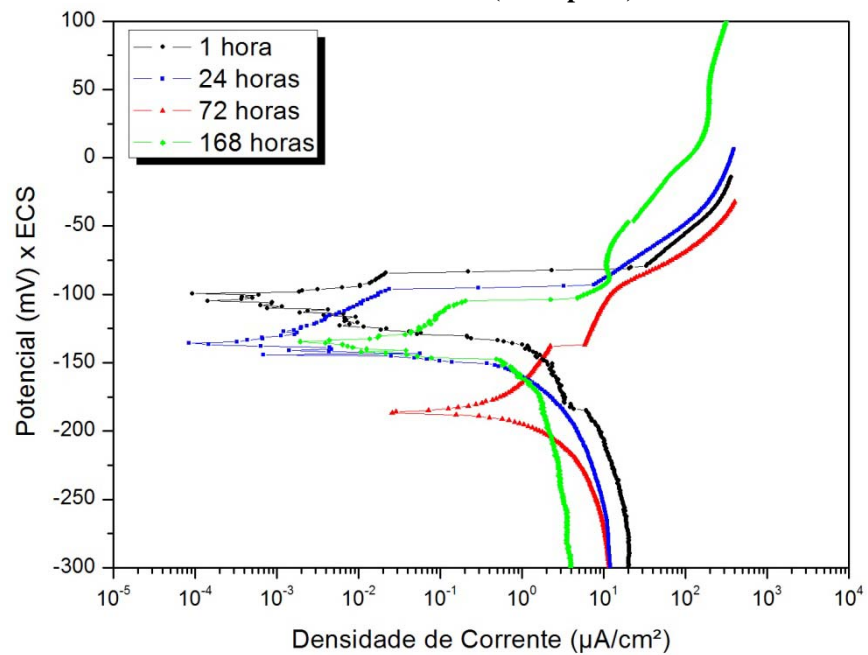
**Figura 6 – Curvas de polarização em água de reúso para diferentes tempos de imersão dos corpos de prova em meio com alcalinidade total de 40 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  e amônia dissolvida de 2,13 mg/L.**

A Figura 7 mostra as curvas de polarização da água de reúso com alcalinidade baixa e no estado de breakpoint. Verifica-se uma redução dos potenciais de corrosão até a polarização de 72 horas. Na polarização de 168 horas, nota-se uma elevação desse potencial e uma redução das densidades de corrente. De um modo geral, os potenciais de corrosão são maiores nesse ensaio no breakpoint que no ensaio com amônia na mesma alcalinidade, o que está condizente com a ligeiramente menor taxa de corrosão de 168 horas verificada nesse ensaio em relação ao ensaio anterior. Pode-se explicar também a maior corrosividade da água com amônia devido à maior exposição da superfície metálica ao meio em baixas alcalinidades, permitindo a ação da amônia como agente complexante do cobre. Já as cloraminas são bastante estáveis, principalmente a monocloramina, e portanto não apresentam essa tendência de complexação com o cobre. A condutividade do meio variou de 3510 uS/cm para 3770 uS/cm. Tal pequena variação sugere novamente a formação de um filme “pseudo-passivo”.

A Figura 8 mostra as curvas de polarização da água de reúso com alcalinidade baixa e na presença de cloro livre residual. Nota-se elevadas densidades de corrente nas curvas anódicas, o que condiz com a elevada taxa de corrosão identificada no ensaio de perda de massa. Esses resultados indicam uma maior agressividade ao latão nesse meio que no meio com cloro livre residual em alcalinidade mediana. A condutividade do meio variou de 3510 uS/cm para 4390 uS/cm, novamente sugerindo uma alta taxa de transporte de íons metálicos para a solução.



**Figura 7 – Curvas de polarização em água de reúso para diferentes tempos de imersão dos corpos de prova em meio com alcalinidade total de 40 mg/L de CaCO<sub>3</sub>, sem amônia dissolvida e sem cloro residual livre (breakpoint).**



**Figura 8 – Curvas de polarização em água de reúso para diferentes tempos de imersão dos corpos de prova em meio com alcalinidade total de 40 mg/L de CaCO<sub>3</sub> e cloro livre residual na faixa de 0,3 mg/L a 0,6 mg/L.**

## Conclusões

---

- O ensaio de polarização, de forma geral, mostrou uma tendência à descaracterização de camada passiva sobre o latão, com o tempo de ensaio;
- As curvas anódicas indicaram instabilidade no que diz respeito à passivação da liga, mais acentuadamente para o caso de alcalinidade baixa, provavelmente devido ao processo de dezincificação ser mais intenso nessa condição;
- A condição de 40 mg/L de alcalinidade foi a que apresentou as maiores taxas de corrosão para todas as cubas;
- Apesar dos valores de taxas obtidos nem sempre se apresentarem dentro da especificação para a referida metalurgia, os ensaios de perda de massa conseguiram demonstrar que, dentre os biocidas oxidantes aqui destacados (cloraminas e cloro livre) passíveis de serem aplicados em sistemas de resfriamento industrial, as cloraminas apresentaram um impacto menor nas taxas de corrosão do latão almirantado nas condições de alcalinidade, pH, cloretos, sulfatos e amônia da água de reúso avaliada.

## Referências bibliográficas

---

- (1) **STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER & WASTEWATER**, 21a Edição, Centennial Edition by Apha, 2005 *apud* IVANCKO, I. N., SILVEIRA, M. R., OLIVEIRA, R. F., NOGUEIRA, L. H. C., YOKOYAMA, L., CARVALHO, L. J., REZNIK, L. Y., SANTIAGO, V. M. J., VEIGA, A. A., PAGNIN, S.; **Metodologias de Análise de Águas de Reúso para Auxílio no Controle da Corrosão de Sistemas de Resfriamento Industrial de Refinaria de Petróleo**, 12a Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ), Porto de Galinhas, Pernambuco, 2013.
- (2) GENTIL, V. **Corrosão**. 6<sup>a</sup>. ed., LTC Editora: Rio de Janeiro, 2011.