

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## **AVALIAÇÃO DA EFETIVIDADE DE PROCEDIMENTOS DE PASSIVAÇÃO UTILIZADOS EM TROCADORES DE CALOR OPERANDO EM SISTEMA DE ÁGUA DE REFRIGERAÇÃO**

Francisco E. Junior<sup>a</sup>, Paulo M.B. Santana<sup>b</sup>, Eduardo Cabral<sup>a</sup>,

### **Abstract**

Water is used in various applications such as cooling agent, absorbing heat from a wide variety of equipment and processes from different industries. Due to the increasingly demanding environmental requirements, there is a relevant demand for these industries to adopt measures to restrict the discharge of water. An improper discard of this water has been causing an increase of concentration of dissolved salts and impurities, which highlights the aggressiveness of the water related to corrosion mechanisms, incrustation and deposition. One of the strategies used to reduce the corrosion rate in this cooling system is to perform preconditioning treatment, which consists of circulation of combined corrosion inhibitors before the equipment is in operation. This treatment intends to form a protector film on the carbon steel surface, so that the dosage of corrosion inhibitor during system operation will only be responsible to regenerate the protective layer, which improves the effectiveness of the process against corrosion. This research presents the results of the assessment carried out in the effectiveness of three passivation procedures used in a large petrochemical industry. The procedures were evaluated from a pilot system that simulated field conditions. The electrochemical impedance tests were used as well as the electrolytic polarization resistance, immersion test for coupons, copper displacement test and evaluation with scanning electron microscopy and microanalysis by EDS. The tests showed that the procedures were effective in forming the protective layer in coupons. However, they have partial effectiveness in specimens that simulates the actual conditions of the surfaces in exchange heater tubes.

**Keywords:** Corrosion, passivation, heat exchanger and cooling water

### **Resumo**

A água é utilizada em diversas aplicações como agente de resfriamento, absorvendo calor de uma grande variedade de equipamentos e processos, nas mais diferentes indústrias. Em função dos requisitos ambientais cada vez mais exigentes estes sistemas de resfriamento vêm sofrendo pressões crescentes para adoção de medidas que restrinjam os descartes de água. Tal condição vem provocando como consequência um aumento na concentração dos sais dissolvidos e impurezas, potencializando, por isso, a agressividade da água utilizada quanto aos mecanismos de corrosão, incrustações e deposição. Uma das estratégias mais utilizadas para reduzir a taxa de corrosão neste sistema é realizar tratamento de pré-condicionamento, que consiste na circulação de uma combinação de inibidores de corrosão antes de o equipamento entrar em operação, buscando assim, em condições específicas, provocar a

<sup>a</sup> Engenheiro Mecânico – Braskem Petroquímica

<sup>b</sup> Mestre, Engenheiro Mecânico – Instituto Federal da Bahia

formação de filmes protetores na superfície de aço carbono, de modo que a dosagem do inibidor de corrosão durante a operação do sistema terá apenas a função de regenerar a camada protetora formada, aumentando assim a efetividade do combate ao processo corrosivo. Este trabalho apresenta o resultado da avaliação realizada na efetividade de três procedimentos de passivação utilizados numa indústria petroquímica de grande porte. Os procedimentos foram avaliados a partir de um sistema piloto que simulou as condições de campo. Foram utilizados os ensaios de impedância eletroquímica, resistência a polarização eletrolítica, teste de imersão por cupons, teste do deslocamento do cobre e avaliação com microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS. Os testes evidenciaram que os procedimentos foram efetivos na formação da camada protetora em cupons. Contudo tiveram efetividade parcial nos corpos de prova que simulavam as condições reais das superfícies encontradas nos tubos dos trocadores.

**Palavras-chave:** Corrosão, passivação, trocador de calor e água de refrigeração

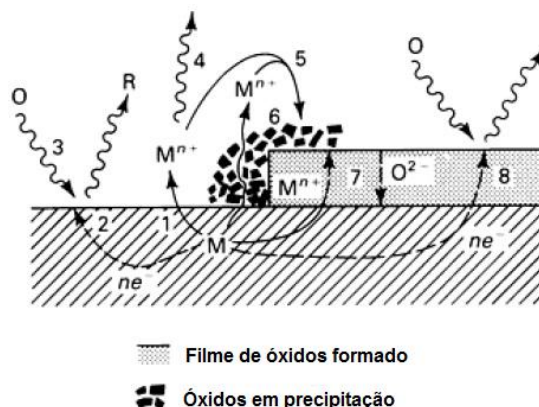
## 1.0 Introdução

O aço carbono, por suas propriedades mecânicas e seu baixo custo, é o material mais utilizado na construção de equipamentos e tubulações existentes nos sistemas de resfriamento.

Quando este aço entra em contato com a água, em poucas minutos áreas anódicas e áreas catódicas são formadas devido à heterogeneidade da superfície. [2. 3]. Foi demonstrado por BOFFARDI [1], que esse processo de corrosão é determinado por comportamento eletroquímico composto por três etapas principais:

1. Processo anódico - passagem dos íons para a solução;
2. Deslocamento de elétrons e íons - transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução;
3. Processo catódico - recepção de elétrons na área catódica pelos íons e moléculas existentes na solução.

Segundo SHOESMITH [3], o processo corrosivo em meio aquoso pode ser esquematicamente mostrado pela Figura 1.



**Figura 1 – Esquema simplificado do processo corrosivo em meio aquoso. Adaptado de [3]**

As reações eletroquímicas possíveis de ocorrer são indicadas a seguir. [3]

- a. Dissolução do ferro e redução da água em meio aerado
 
$$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \quad (1)$$

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- \quad (2)$$
- b. Combinação do íon hidroxila com o íon ferroso gerado pela dissolução do metal
 
$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \quad (3)$$
- c. Precipitação do hidróxido ferroso formado na interface metal/eletrólito devido sua baixa solubilidade e rápida oxidação para hidróxido férrico
 
$$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \quad (4)$$
- d. Formação de produtos de corrosão típicos encontrados sobre a superfície de materiais após a desidratação do hidróxido férrico
 
$$2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (5)$$

A água de resfriamento recebe um tratamento para minimizar seu efeito corrosivo sobre o aço carbono com adição de produtos químicos como dispersantes, biocidas e inibidores de corrosão. Cada um destes produtos contribui de modo específico na redução do processo corrosivo, sendo o inibidor de corrosão o de maior destaque. O inibidor de corrosão é utilizado a uma concentração inicial média de 20 mg/l e atua diretamente na formação de uma camada protetora passiva na superfície do metal. A taxa de desgaste desta camada é função da agressividade do meio e por isso deve ser sistematicamente regenerada durante o ciclo operacional do sistema, a partir de uma dosagem contínua do inibidor de corrosão. A falha nesta camada provoca a exposição do metal ao meio corrosivo, geralmente, de forma localizada, provocando por isso, um ataque pontual denominado pite [1, 2, 3, 5].

Uma prática usual, nas grandes empresas, é realizar durante a partida destes trocadores um tratamento de passivação denominado de pré-condicionamento [2, 5,]. Tal tratamento consiste na circulação de produtos químicos específicos na parte do sistema que tenha saído de operação para reconstituição da camada de óxidos passivantes. Caso seja assegurada a formação da camada passivada, a dosagem do inibidor de corrosão durante a operação do sistema teria apenas a função de promover sua regeneração, aumentando assim a efetividade do combate ao processo corrosivo [2, 4, 5,6].

Em função das características incrustantes da água de resfriamento os trocadores existentes neste sistema necessitam sofrer ciclos de manutenção preventiva, com realização de lavagem de água por hidrojateamento. Neste momento é removida a camada passiva e as superfícies dos tubos ficam expostas ao processo de corrosão atmosférica com formação de óxidos porosos que não possuem um caráter protetor. Infelizmente os óxidos porosos formados após a limpeza do trocador apresentam elevada estabilidade química e por isso impedem a formação de uma camada passiva efetiva que cubra toda a superfície, comprometendo o resultado. Para contornar este problema os procedimentos de pré-condicionamento são executados por um longo período de tempo (entre 8 e 12 horas contínuas de execução). Como o trocador fica fora de operação durante a execução deste procedimento e o mesmo só é realizado imediatamente antes início do ciclo operacional do equipamento, muitas vezes acaba gerando atrasos na partida operacional. Por esta razão, tal prática, sempre foi muito questionada. Contudo registros históricos das unidades industriais concluem que a não realização de tais procedimentos aumenta a taxa de corrosão e por isso compromete a vida útil dos equipamentos [2].

Os tubos de trocadores de calor são os mais afetados pelo processo corrosivo num Sistema de Resfriamento, que por apresentarem a menor espessura nominal e serem submetidos a carga térmica, são mais vulneráveis a falhas, com conseqüente vazamento. De um modo geral, os tubos dos trocadores são projetados com espessura nominal para atender a especificação

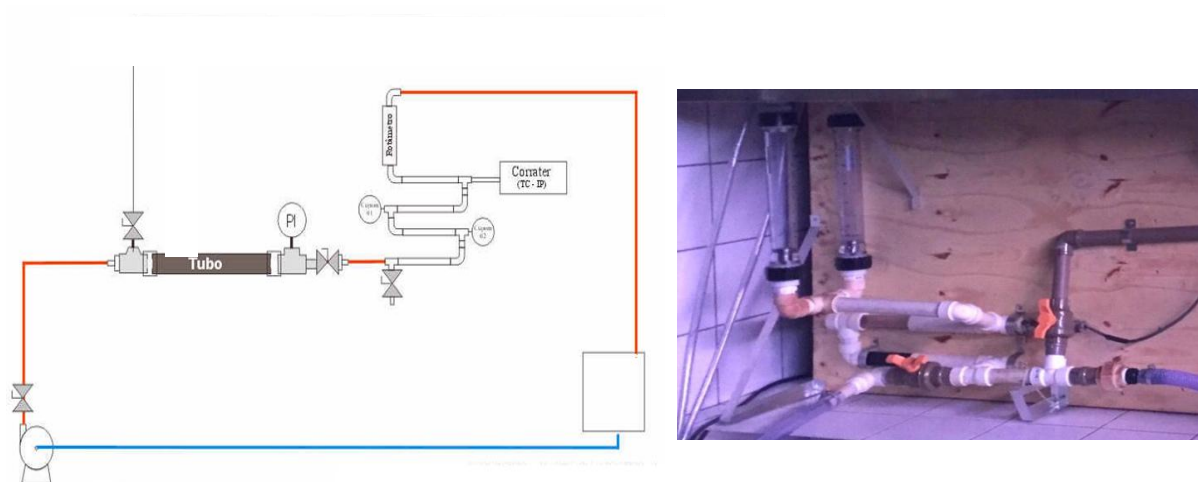
BWG 14 (padrão Birmingham Wire Gauge) que equivale a 2,1 mm, enquanto que o casco dos trocadores, tubulações e demais acessórios existentes no Sistema apresentam espessura acima de 6,35 mm [2].

## 2.0 Metodologia

### 2.1 Sistema piloto

Foi montado em laboratório um sistema piloto para circulação de água em corpos de prova confeccionados a partir de tubos de trocador de calor, com o intuito de simular a condição real de operação. Neste sistema foram realizados três procedimentos de passivação em trocador de calor utilizados pelas indústrias petroquímicas de grande porte.

A Figura 02 apresentam o esquema e a foto do sistema montado.



**Figura 02 – Esquema do sistema montado para simular um trocador de calor.**

### 2.2 Análise química da água utilizada no procedimento

A Tabela 1 apresenta o resultado da caracterização da água utilizada para preparar a solução passivante.

**Tabela 01 – Resultado da análise química da Água Clarificada (AGC)**

ANÁLISE	AGC
pH	8,1
Dureza Cálcio (ppm CaCO <sub>3</sub> )	10,0
Alcalinidade - M (ppm CaCO <sub>3</sub> )	20,0
Cloreto (ppm Cl <sup>-</sup> )	60,7
Sulfato (ppm SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	11
Sólidos Suspensos (ppm)	1
Condutividade (uS/cm)	128,4

### 2.3 Procedimento de passivação utilizado

Por questão de confidencialidade, solicitada pela indústria petroquímica usuário dos procedimentos avaliados, não serão identificados, neste artigo, o nome comercial dos produtos utilizados e sim o nome de seu princípio químico e a concentração utilizada.

**Tabela 2 – Descrição dos parâmetros utilizados em cada procedimento testado**

Procedimento	Descrição do produto	Dosagem	Faixa de pH	Duração
1	Inibidor de corrosão à base de Hexametáfosfato e Zinco	300 mg/l	7-8	12 h
2	dispersante inorgânico a base de do polímero	150 mg/l	7-8	12 h
	passivante a base de ortofosfato	100 mg/l		
	remoção de compostos de ferro, a base de pirofosfato	50 mg/l		
3	Inibidor de corrosão à base de Fosfato	180 mg/l	7-8	12 h
	Inibidor de corrosão à base de Zinco	4 mg/l		
	Dispersante a base de Terpolímero	90 mg/l		

**Cupons:** foram utilizados cupons em aço carbono (SAE 1018) com área de exposição igual a 21,18 cm<sup>2</sup>. A taxa de corrosão foi determinada através de medições de perda de massa. A formação da camada passiva foi verificada por análise de deslocamento do cobre, avaliação de superfície foi feita com uso de MEV e a micro análise por EDS.

**Corpos de Prova:** Foram utilizados trechos de tubos de trocador de calor com diâmetro externo de ½ polegadas, em condição de usados. Foram limpos por hidrojateamento com água, que é o procedimento usado nos tubos dos trocadores de calor. A avaliação da eficiência da passivação foi realizada através do ensaio de videoscopia, com um videoscópio GE Vídeo Probe XL63.

**Teste do Deslocamento do Cobre:** Consistiu em adicionar uma gota de solução de água destilada saturada com sulfato de cobre (4 g de sulfato pentahidratado de cobre - CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O em 250 ml de água destilada) na superfície do cupom após realização do procedimento de passivação e verificar em quanto tempo ocorre a deposição de cobre em comparação com um cupom que não foi realizado nenhum procedimento de passivação (virgem).

**Medição da Taxa de corrosão por LPR:** Foi instalado uma sonda LPR com eletrodos de aço carbono, conectada ao Corrater 9030 do fabricante Rhorback com registro dos parâmetros taxa de corrosão e imbalance a cada uma hora durante realização dos três procedimentos.

**Ensaio Eletroquímico:** Foram realizadas medidas de impedância eletroquímicas em células de corrosão contendo a solução e durante o tempo especificado em cada um dos três procedimentos testados. A área dos eletrodos foi igual a 1 cm<sup>2</sup>. As medições foram realizadas

a partir da aplicação perturbação com amplitude senoidal de 10 mV no valor do potencial de circuito. Foi utilizando a faixa de frequência variando entre 100 kHz a 0,5 MHz. As condições de casualidade, estabilidade e linearidade necessárias para realização dos ensaios por impedância eletroquímica foram testadas e validadas através de metodologia de transformação Kramers-Kronig.

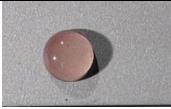



### 3.0 Resultados e discussão

#### 3.1 Avaliação dos cupons

##### 3.1.1 Teste de deslocamento de cobre

Como apresentado na Tabela 03, todos os procedimentos apresentaram um tempo maior para deposição de cobre, indicando que ocorreu a formação de uma camada atuando como barreira sobre a superfície do cupom. O procedimento 01 apresentou o maior tempo evidenciando que a barreira formada foi mais resistente

**Tabela 03 – Resultado do teste de deslocamento do cobre**

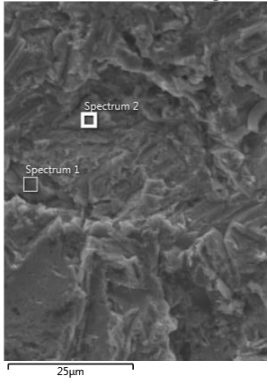
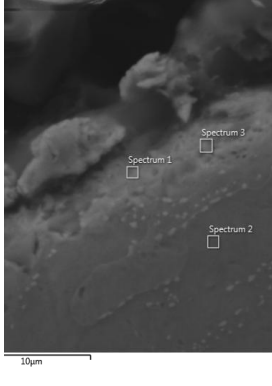
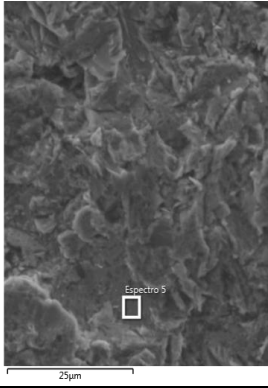
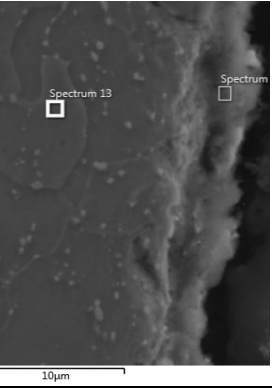
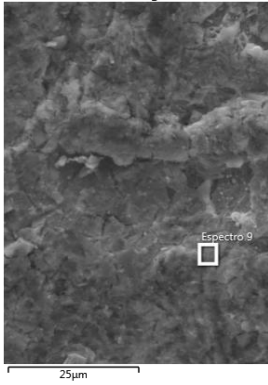
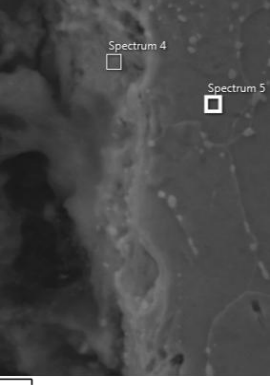
Procedimento	Tempo (s)	Imagem obtida no teste
Cupom virgem	90	
01	300	
02	180	
03	230	

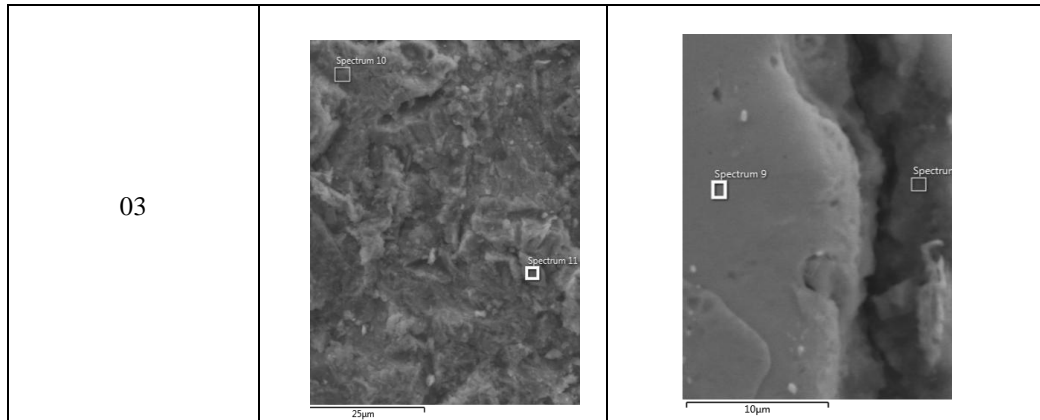
##### 3.1.2 Avaliação da superfície dos cupons com MEV

A avaliação da superfície dos cupons realizada com microscópio eletrônico de varredura (MEV) associada a microanálise por Energia Dispersiva por Raios X (EDS) evidenciaram a formação de uma camada a base de fosfato e/ou zinco sobre a superfície dos cupons avaliados, como mostrado nas Tabelas 04 e 05.



**Tabela 04 - Microscopia Eletrônica de Varredura (Avaliação de superfície)**

Procedimento	Superfície	Lateral
Cupom virgem (Referencia)		
01		
02		



**Tabela 05 - Microscopia Eletrônica de Varredura (Microanálise por EDS)**

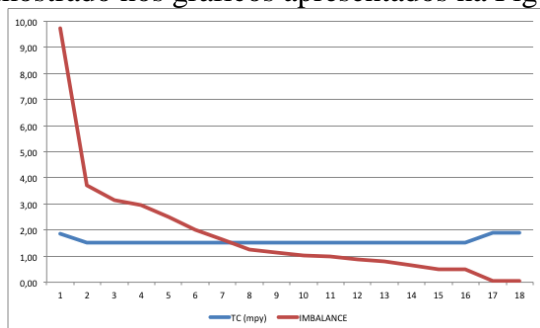
Procedimento	Superfície			Lateral – Ponto 1			Lateral - Ponto 2		
	% Fe	% Zn	% P	% Fe	% Zn	% P	% Fe	% Zn	% P
Cupom virgem	100	-	-	100	-	-	-	-	-
1	81,1	3,2	6,4	100	-	-	91,6	4,1	3,8
2	87,2	-	5,2	100	-	-	97,2	-	2,5
3	82,5	2,3	6,2	100	-	-	97,1	1,2	2,8

(Lateral – Ponto 1) = Análise no metal do cupom

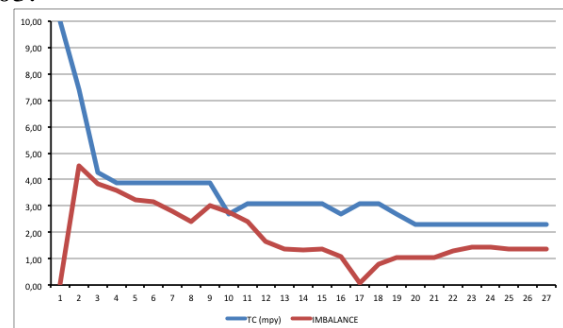
(Lateral – Ponto 2) = Análise na camada formada sobre o cupom

### 3.1.3 Avaliação da tendência da taxa de corrosão por LPR

Os três procedimentos testados apresentaram redução na tendência da taxa de corrosão, indicado pela curva azul e na tendência a ocorrência de corrosão por pite, indicado pela curva vermelha, confirmado a formação de uma camada protetora na superfície do cupom, como mostrado nos gráficos apresentados na Figura 03.

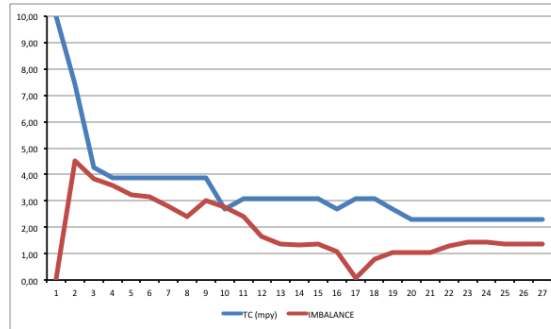


Procedimento 01



Procedimento 02



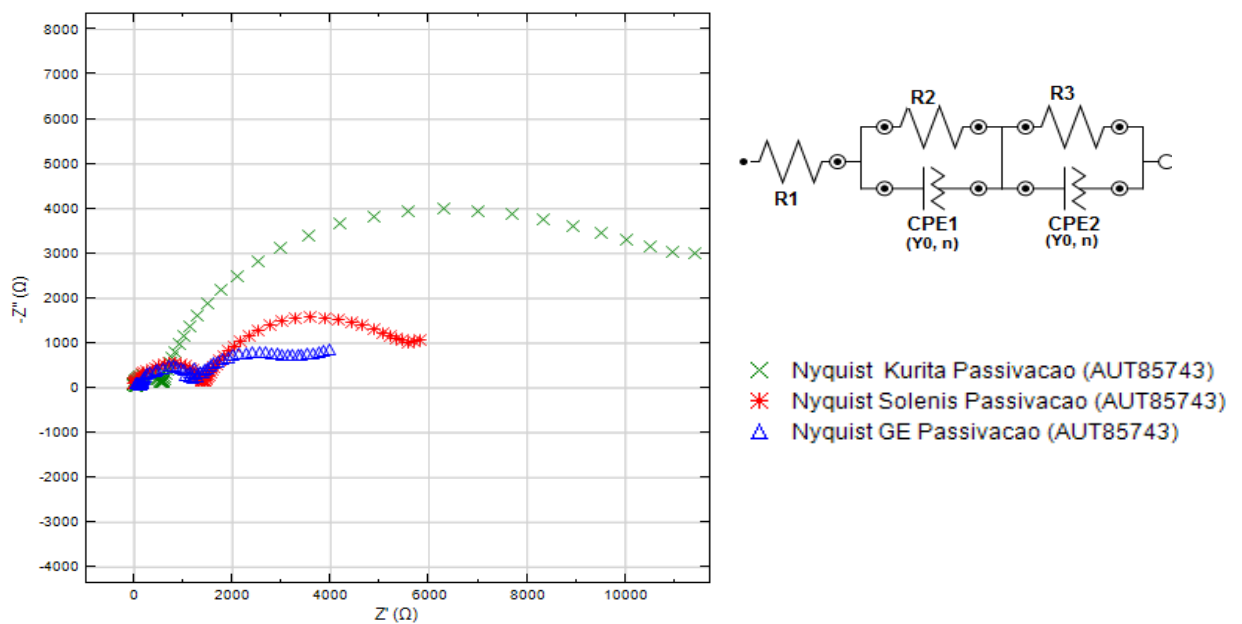


Procedimento 03

**Figura 03 – Resultado da avaliação da tendência da corrosão por LPR**

### 3.1.4 Teste por Impedância Eletroquímica:

A Figura 04 mostra os diagramas de impedâncias de Nyquist obtidos nos ensaios, utilizando eletrodo de aço carbono após ter sido exposto ao procedimento de passivação. Para cada procedimento foi obtido um diagrama. O formato dos gráficos de Nyquist com mais de um semicírculo indicam a existência de duas constantes de tempo, evidenciando a existência de uma barreira sobre a superfície dos eletrodos. Cada combinação RC característica de um semicírculo possui uma constante de tempo particular



**Figure 04 – Gráfico Nyquist dos ensaios de Impedância.**

Utilizando como referência resultados de estudos de camada passiva realizado por Wolyne e colaboradores, foi selecionado um circuito equivalente com duas combinações resistor/capacitor, como mostrado na Figura 04 [10,11]. A aderência dos valores obtidos neste circuito com o comportamento do ensaio foi validada, de acordo com o método de ajuste não linear dos mínimos quadrados complexo.

A Tabela 06 mostra os dados dos testes obtidos a partir do circuito equivalente adotado.





**Tabela 06 - Dados obtidos a partir do circuito equivalente adotado**

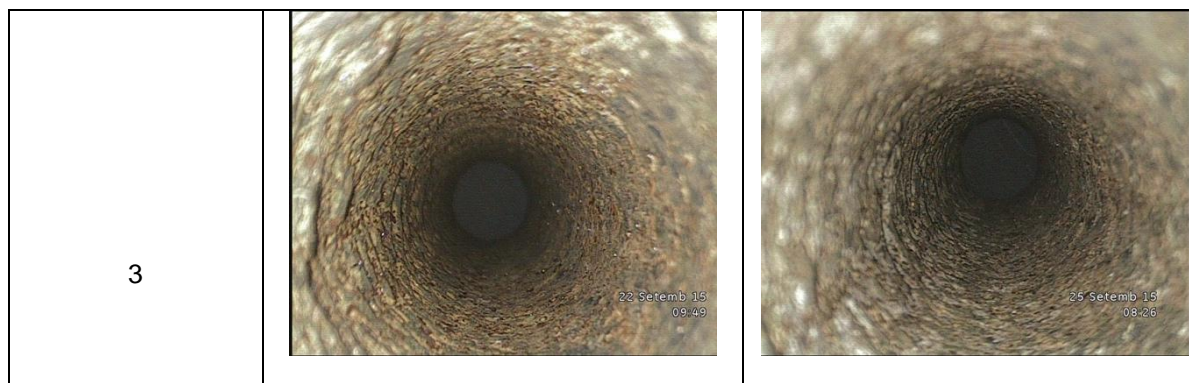
Proced.	PCA (V)	R1 ( $\Omega$ )	R2 ( $\Omega$ )	CPE 1 (Y0)	R3 ( $\Omega$ )	CPE 1 (n)	CPE 2 (Y0)	CPE 2 (n)	$\chi^2$
1	-0,633	27	530,47	3,33E-03	1,0	11620	1,46E-04	0,793	3,71
2	-0,641	-61	481,82	1,06E-02	1,1	21272	4,14E-04	0,232	1,42
3	-0,615	-23	4671,4	2,40E-04	0,8	1482,7	1,08E-02	0,744	0,22

### 3.2 Avaliação dos corpos de prova

#### 3.2.1 Avaliação visual

Foi realizada uma criteriosa avaliação visual interna nos tubos instalados no sistema piloto antes e após a circulação dos produtos de passivação, utilizando um videoscópio GE modelo XLG3 verificou-se que não ocorreu a formação da camada passivante que cobrisse todas as superfícies dos tubos. Como pode ser observado pela diferença de coloração observada na superfície dos tubos mostrados na sequência de fotos da Figura 5.

Procedimento	Antes da circulação de Produto	Após a circulação de produto
1		
2		



**Figura 5 – Foto mostrando as superfícies internas dos tubos avaliados, com o uso do videoscópio.**

## Conclusões

Os três procedimentos testados apresentaram eficiência para formar uma camada protetora na superfície dos cupons. Contudo, na superfície dos tubos, avaliados como corpos de prova, a camada formada não apresentou boa efetividade, pois não cobriu toda a área exposta, evidenciando que os procedimentos testados necessitam de melhorias para assegurar uma proteção efetiva dos tubos nas condições reais de serviço.

A deficiência observada na formação da camada protetora nos tubos é explicada pela condição superficial dos mesmos, que apresenta presença óxidos estáveis não protetores impedindo que os inibidores de corrosão atuem na formação de uma camada protetora totalmente efetiva.

## Referências bibliográficas

- (1) JAMBO, H.C. Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle, Rio de Janeiro, Editora Moderna Ltda., 2º Ed., 2008
- (2) BARD, A.J. Electrochemical Methods – Fundamentals. John Wiley & Sons Inc., 1980
- (3) DEEN, K.M., VIRK M.A. Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting corrosion. Engineering Failure Analysis, n. 17, pg. 886–893, 2010.
- (4) CHENG Y.F. , STEWARD F.R.. Corrosion of carbon steels in high-temperature water studied by electrochemical techniques.. Corrosion Science n. 46, pag.2405–2420, 2004
- (5) LIU Z.Y., CHENG Y.F. , Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization. Electrochemical Acta, n.60 ,pg.259– 263, 2012.
- (6) RAMESH S. , RAJESWARI S. Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives. Electrochemical Acta n.49 pag. 811–820 2011.
- (7) ROVERE C.A.D., ALANO J.H. Characterization of passive films on shape memory

- stainless steels . Corrosion Science n. 57, pg.154–161, 2012.
- (8) DONG Z.H.,SHI W. Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution . Corrosion Science, n. 53, pg.1322–1330, 2011.
- (9 ) COLE I.S.,MARNEY D. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. Corrosion Science n.56, pg.5-16, 2012.
- (10) WOLINECK, S. Técnicas Eletroquímicas em corrosão, 2 Ed, São Paulo, USP, 2003
- (11) MACDONALD, J.R., Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications, 2Ed, John Wiley, 2005