Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

AVALIAÇÃO DA CORROSIVIDADE DO MEIO E DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM ÁGUA CLARIFICADA DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA INDUSTRIAL

Jéssica B. Zortéa[1], Vinícius Martins[2] e Lisete C. Scienza[1,3*]

[1] Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)
[2]Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense (IFSUL)
[3] Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Porto Alegre, RS. Av: Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, CEP 91509-900, RS.
lisete.scienza@ufrgs.br

RESUMO

No setor industrial é comum fazer recircular a água de processo e as linhas de transporte e distribuição, usualmente feitas de aço carbono, precisam ser continuamente monitoradas a fim de garantir a qualidade da água de processo e a integridade dos componentes metálicos que integram o sistema. O objetivo deste estudo consistiu em determinar a corrosividade da água clarificada produzida em uma estação de tratamento de água industrial com base no Índice de Saturação de Langlier (LSI), Índice de Estabilidade de Ryznar (RSI), Índice de Incrustação de Puckorius (PSI) e Índice de Larson-Skold (ILS). O método de perda de massa foi empregado para avaliar as taxas de corrosão para os aços carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36 em uma estação de tratamento de água industrial sob condições reais de fluxo. Os resultados obtidos mostraram que a água clarificada apresentou tendência forte e muito forte de corrosão, com LSI < -1,4, RSI > 9,9, PSI > 9,35 e ILS > 0,7. Constatou-se que não houveram diferenças significativas entre os valores das taxas de corrosão das três ligas de aço carbono testadas. Foi constatada uma direta relação entre a redução das taxas de corrosão e o aumento do valor de LSI. Maiores tempos de exposição mostraram uma tendência de redução das taxas de corrosão devido à formação de produtos de corrosão volumosos, dificultando o acesso de espécies agressivas do fluido ao substrato, sem, contudo, impedir a continuidade do processo corrosivo. Os produtos de corrosão analisados por difração de raios X (DRX) indicaram a presença de única fase goethita (α-FeOOH). O monitoramento contínuo dos parâmetros físico-químicos de águas industriais é de fundamental importância para avaliar a integridade e estimar vida útil das tubulações de aço carbono.

Palavras-chave: *Corrosão, água clarificada, parâmetros físico-químicos, aço carbono.*

INTRODUÇÃO

As estações de tratamento de água (ETAs) apresentam um sistema complexo cujo a confiabilidade é afetada por diversos fatores, incluindo a durabilidade dos materiais empregados. Grande parte das tubulações das ETAs é fabricada em aço carbono e, com o passar do tempo, é possível ocorrer corrosão nas paredes externa e interna. A corrosão externa causa deterioração estrutural da rede e aumento da taxa de falhas no sistema, enquanto a corrosão interna causa deterioração funcional, alterando a qualidade da água em função dos subprodutos produzidos[(1,2)]. A descamação da parede interna da tubulação origina pontos de

depósitos ao longo das linhas, impactando na eficiência de equipamentos de processo como caldeiras e trocadores de calor, por exemplo.

A capacidade da água de corroer materiais é conhecida como corrosividade e é significantemente afetada pelas concentrações de espécies dissolvidas, assim como pelas variáveis do processo[3]. Dessa forma, podemos 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 dos dutos, velocidade de fluxo, dosagem de produtos químicos, concentração de oxigênio e de dióxido de carbono livre e micro-organismos presentes[4].

O Índice de Saturação de Langelier (LSI) é amplamente utilizado para determinar a possibilidade de corrosão ou incrustação do meio contendo carbonato e diretamente relacionado ao 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, temperatura da água, concentração de cálcio e alcalinidade, medida como mg de $CaCO_3/L$[5]. Um valor de LSI positivo indica que a água pode precipitar o carbonato de cálcio, indicando um potencial incrustante. Quando este 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 apresenta tendência à corrosão[6].

Ryznar(7) 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 $CaCO_3$ e sua camada formada. O RSI é uma extensão prática do LSI, fundamentado em ensaios e registros. Portanto, o RSI proporciona uma correlação mais similar entre os resultados esperados e os resultados obtidos na prática[3]. As indicações dos valores deste índice são: RSI < 5,5 - intensa formação de incrustações 5,5 < RSI < 6,2 - formação de incrustações, 6,2 < RSI < 6,8 - água neutra, 6,8< RSI < 8,5 - água corrosiva e RSI > 8,5 - água muito corrosiva.

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[5]. A tendência à corrosão e incrustação com relação aos valores deste índice são: PSI < 4,5 - tendência à incrustação, 4,5 < PSI < 6,5 - baixa tendência de incrustação e corrosão, e PSI > 6,5 - tendência à corrosão.

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, como cloretos e sulfatos, e agentes inibidores protetores, como bicarbonatos e carbonatos[8]. Os indicativos deste índice são: ILS < 0,8 - corrosão baixa, 0,8 < ILS < 1,2 - corrosão significativa e ILS > 1,2 - corrosão forte.

A literatura tem relatado poucos estudos que abordam a corrosão em tubulações de estações de tratamento de água apesar de ser um problema muito comum, sendo usualmente restritos aos casos da indústria de petróleo e gás. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho consistiu em avaliar a corrosividade da água para aço carbono em um sistema de água clarificada de uma planta de tratamento de água industrial.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada na estação de tratamento de água no sistema de distribuição de água clarificada (proveniente da água bruta do rio Caí) localizada no complexo do Polo Petroquímico de Triunfo - RS. A metodologia deste trabalho consistiu no levantamento de dados do sistema de água clarificada e na caracterização do meio através de análises de parâmetros físico-químicos, obtidos durante o período de janeiro de 2019 até agosto de 2020. Na sequência, foram determinados os índices LSI, RSI, PSI e ILS para avaliar o potencial de corrosividade da água clarificada de acordo com as Equações (A) a (D):

$$LSI = pH - pHs \quad \text{(A)}$$

$$RSI = 2(pHs) - pH \quad \text{(B)}$$

$$PSI = 2(pHs) - pHeq \quad \text{(C)}$$

$$ISL = \frac{[Cl^-]+[SO_4^{-2}]}{[HCO_3^-]+[CO_3^{-2}]} \quad \text{(D)}$$

Sendo: pHs = 9,3 + A + B – C – D pHeq = [1,425 log (Alc)] + 4,54
A = (log [STD] - 1)/10 B = -13,12 [log (T + 273,15)] + 34,55
C = log [Ca^{+2}] – 0,4 D = log [Alc]
STD = Total de sólidos dissolvidos (mg/L);
Ca^{+2} = Concentração de cálcio como mg $CaCO_3$ /L;
Alc = Alcalinidade total como mg $CaCO_3$ /L; T = Temperatura (°C).
Concentrações dos íons utilizadas no cálculo do ILS são expressas em meq/L.

Para avaliar a corrosão da tubulação de água clarificada, cupons padronizados (aços carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36, adquiridos da empresa Vidyatec) foram confeccionados de acordo com as normas ASTM D2688 e ASTM G1 nas dimensões de 75 mm x 12,7 mm x 3 mm. Os cupons foram limpos com solvente orgânico e secos com jato de ar frio, pesados em balança analítica, e então posicionados num sistema de recirculação de PVC para água clarificada conectado ao sistema original, construído para estudar a corrosão das amostras sob condições reais de fluxo. Após determinados tempos de exposição os cupons foram removidos do sistema e avaliada a perda de massa de acordo com a norma ASTM G1, sendo os produtos de corrosão removidos com solução de *Clarke*. A taxa de corrosão, estimada com base na redução de espessura, foi calculada pela Equação (E).

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

Sendo: K = fator de conversão para mm/ano ($8{,}76.10^4$); ΔM = massa inicial - massa final (após a limpeza); A = área do cupom (cm^2); t = tempo (h); ρ = densidade do material (g/cm^3)

Os produtos de corrosão formados após a exposição por cerca de 30 dias sob fluxo de água clarificada (sistema dinâmico) foram mecanicamente removidos para a análise de DRX. As amostras foram secas em estufa a 55 ºC, moídas e peneiradas em malha #200. As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difratometria de Raios X (LDRX), do Centro de estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) da UFRGS, empregando um difratômetro de raios X Siemens (BRUKER AXS) D-5000, operando a 40 kV/ 25 mA (radiação Cu Kαλ= 1,54178 Å). A análise foi efetuada a 0,05°/1s de $5 < 2\theta < 85°$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No período de março de 2019 até março de 2020, foram realizadas um total de 20 medições, sendo os valores de LSI, RSI, PSI e ILS da água clarificada calculados utilizando as Equações (A) a (D) e resumidamente apresentados na Tabela 1. 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 1 – Valores extremos e média dos índices LSI, RSI, PSI e ILS da água clarificada.

Valores/ índices	LSI	RSI	PSI	ILS
Mínimo	-2,88	9,93	9,35	0,66
Máximo	-1,41	12,1	12,74	7,42
Média	-1,95	10,8	11,13	2,21

Em relação ao LSI, a água clarificada apresentou tendência forte de corrosão, com LSI < -1,4. A avaliação da estabilidade da água clarificada e água bruta com o RSI mostrou que todas as amostras apresentaram RSI > 8,5, indicando potencial muito corrosivo. Segundo Shah et al.[9], RSI > 7 indica que não haverá a formação um filme inibidor da corrosão proporcionado pela presença de carbonato de cálcio na água.

A média do PSI no período analisado foi de 11,1. Com base neste índice, a água clarificada exibiu tendência à corrosão com PSI > 6,5, demonstrando haver escassez de íons responsáveis pela formação de incrustações.

Quanto ao ILS, o predomínio das amostras de água clarificada exibiu tendência para corrosão forte. Sendo assim, a água em estudo propensa a ocasionar a 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 aos íons bicarbonato e carbonato[8].

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos do ensaio de perda de massa, apresentando a duração de exposição dos metais, a taxa de corrosão e o índice de Langelier referente ao respectivo período de exposição. 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.

Tabela 2 - Taxa de corrosão uniforme e LSI.

Duração (dias)	LSI	Taxa de corrosão (mm/ano)		
		AISI A 1008	AISI 1045	ASTM A36
30	-2,20	0,89	0,97	0,92
92	-2,35	0,64	0,55	0,62
64	-2,33	0,59	0,58	0,57
180	-2,01	0,40	0,39	0,38

Analisando os dados da Tabela 2 constata-se que maiores tempos de exposição mostraram uma tendência à redução das taxas de corrosão devido à formação de produtos de corrosão volumosos, os quais dificultam o acesso de espécies agressivas do fluido ao substrato. É possível verificar também uma relação entre a redução das taxas de corrosão e o aumento do LSI, indicado que quanto mais negativo for este índice mais corrosivo tende a ser o meio. De acordo com a classificação qualitativa da corrosão baseada na norma NACE RP 0775 (2005), os resultados foram classificados como corrosão severa (> 0,25 mm/ano).

Os produtos de corrosão após 30 dias de exposição foram removidos e avaliados por DRX, sendo os difratogramas mostrados na Figura 1. A análise evidenciou a formação de goethita (α-FeOOH) nos três aços estudados. Conforme literatura[10,11], 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 a continuidade do ataque corrosivo[11] e comprometendo a integridade da tubulação.

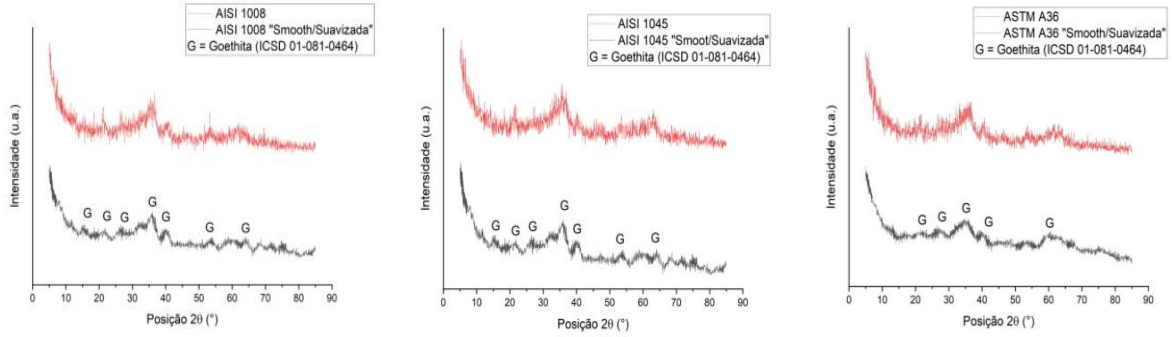

Figura 1 - Difratogramas dos produtos de corrosão dos aços carbono AISI 1008, AISI 1045 e ASTM A36 após 30 dias de exposição em fluxo de água clarificada.

CONCLUSÃO

O potencial de corrosão do sistema de água clarificada em uma estação de tratamento de água industrial foi investigado. 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 revelaram a elevada corrosividade do meio. 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 nos produtos de corrosão analisados por DRX, que indicaram a presença de única fase goethita (α-FeOOH). As características dos óxidos formados durante o processo corrosivo em fluxo de água clarificada não possibilitaram a proteção da tubulação visando aumentar sua vida útil. Os parâmetros físico-químicos de águas que escoam em tubos de aço carbono devem ser rigorosamente controlados e monitorados a fim de minimizar o processo corrosivo em tubulações de água industrial.

REFERÊNCIAS

1. NUNES, L. de P. Fundamentos de resistência à corrosão, Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2007.
2. PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; OHBA, M. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: IPT, v. 2. 1993.
3. 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, 1994, Belo Horizonte, MG. Anais...Belo Horizonte: Sociedade Mineira de Engenharia. 1994.

4. FERRAZ, R. C. Avaliação de sistema alternativo de proteção contra a corrosão em circuito de água de refrigeração. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
5. SOUZA, S. de O., NOBRE, A.C.O.; LIMA, G.R.R.; ALENCAR, F.K.M.; SILVA, F.J.A. Variação em índices de tendência à corrosão e incrustação em reservatório do trópico semiárido - In: X Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental- Fortaleza/CE. Anais... Fortaleza, 2019.
6. BETZ, D. Tratamento de Água de Resfriamento, 9ª Edição, 1991.
7. RYZNAR, J. W. Journal of American Water Workers Association, v. 36, n. 4, p 472. 1944.
8. 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. J. Environ. Eng., v. 131, n. 11, p. 1514-1520, 2005.
9. 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. Groundw. Sustain. Dev., v. 8, p. 59-68, 2019.
10. HAJJ, H. E.; ABDELOUAS, A.; MENDILI Y. E.; KARAKURT, G.; GRAMBOW, B.; MARTIN, C. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic–anaerobic environmental conditions. Corros. Sci., v. 76, p. 432–440, 2013.
11. WANG, Z., LIU, J., WU, L., HAN, R., SUN, Y. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments. Corros. Sci. v. 67, p. 1-10, 2013.

EVALUATION OF ENVIRONMENT CORROSIVITY AND CORROSION OF CARBON STEEL IN CLARIFIED WATER OF AN INDUSTRIAL WATER TREATMENT PLANT

ABSTRACT

In the industrial sector, the recirculation of process water is common and the transport and distribution lines, usually made of carbon steel, need to be continuously monitored to guarantee the water quality and the integrity of the metallic components that make up the system. The aim of this study was to determine the corrosivity of clarified water produced in an industrial water treatment plant based on Langlier Saturation Index (LSI), Ryznar Stability Index (RSI), Puckorius Scale Index (PSI) and Larson-Skold Index (ILS). The mass loss method was used to evaluate the corrosion rates of AISI 1008, AISI 1045 and ASTM A36 carbon steels in an industrial water treatment plant under real flow conditions. The results obtained showed that the clarified water presented a very strong trend to corrosion, with LSI < -1.4, RSI > 9.9, PSI > 9.35 and ILS > 0.7. It was found that there were no significant differences between the values of corrosion rates of the three carbon steel alloys tested. A direct relationship was found between the reduction in corrosion rates and the increase in the LSI value. Longer exposure times showed a tendency to reduce corrosion rates due to the formation of bulky corrosive products, hindering the access of aggressive fluid species to the substrate without, however, preventing the continuity of the corrosive process. Corrosion products analyzed by X-ray diffraction (XRD) indicated the presence of a single-phase goethite (α-FeOOH). Continuous monitoring of physicochemical parameters of industrial waters is of fundamental importance to evaluate the integrity and the useful life of carbon steel pipelines.

Keywords: *Corrosion, clarified water, physicochemical parameters, carbon steel.*