



Estudo da corrosão de superfícies de aço carbono por diferentes soluções de limpeza química

Victor Maia Fernandes

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Victor Hugo Cardozo Americano Rego

Novembro de 2021

ESTUDO DA CORROSÃO DE SUPERFÍCIES DE AÇO CARBONO POR DIFERENTES SOLUÇÕES DE LIMPEZA QUÍMICA

Victor Maia Fernandes

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Simone Louise Delarue Cezar Brasil
Engenheira Química, D.Sc.

Larissa Araújo Carvalho
Química Industrial

Orientado por:

Ladimir José de Carvalho
Engenheiro Químico, D.Sc.

Victor Hugo Cardozo Americano Rego
Químico Industrial

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Novembro de 2021

Fernandes, Victor Maia.

Estudo da corrosão de superfícies de aço carbono por diferentes soluções de limpeza química/Victor Maia Fernandes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

x, 48 p.; il.

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadores: Ladimir José de Carvalho e Victor Hugo Cardozo Americano Rego.

1. Limpeza química. 2. Corrosão. 3. Incrustação. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ladimir José de Carvalho e Victor Hugo Cardozo Americano Rego. I. Estudo da corrosão de superfícies de aço carbono por diferentes soluções de limpeza química.

À minha mãe Nadja,
Ao meu pai Fernando,
À minha avó Neuzice,
Ao meu avô Aminthas:

Aqueles que semearam as árvores
que me dão sombra e frutos,
cujas flores perfumam meu caminho.

“Há muitas armadilhas no mundo
e é preciso quebrá-las.”
Ferreira Gullar

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família – em destaque à minha mãe Nadja, ao meu pai Fernando, à minha avó Neuzice e ao meu avô Aminthas – pelas sementes plantadas. São elas as árvores que me dão fruto e sombra, cujas flores perfumam meu caminho.

Agradeço ao meu irmão Renan por ser sempre e cada vez mais referência.

Ringrazio alla Sabrina, che anche se dell'altra parte dell'alba è sempre un raggio di sole.

Agradeço aos queridos amigos que esta universidade me deu, e cito aqui o Guilherme, o Iago, a Ivy e o Rafael.

Agradeço ao professor Ladimir José de Carvalho pela orientação atenciosa, pela compreensão e pela gentileza ao longo deste caminho.

Agradeço ao meu co-orientador Victor Hugo Cardozo por suas numerosas e valiosas contribuições na realização deste trabalho, pela sua grande dedicação e pelo apoio ao longo desta jornada.

Agradeço aos colegas do laboratório de corrosão, que tornaram este percurso mais agradável. Obrigado Ana Laura, Maria Júlia e Murilo.

Agradeço à técnica Maliu pela grande ajuda na realização da parte experimental deste trabalho.

Agradeço à professora Heloísa Firmo, cujo trabalho possibilitou que eu tivesse a oportunidade mais importante com que me deparei até então.

Agradeço aos professores da escola de química. Cito aqui os professores Fabiana de Araújo e Cristiano Borges a quem sou grato pelas vivências de enorme valor do ponto de vista científico, profissional e pessoal.

Agradeço à professora Simone Brasil e à química industrial Larissa Carvalho pela avaliação deste trabalho.

Agradeço à CTP Ambiental pela contribuição financeira para a realização deste trabalho. Cito aqui os engenheiros químicos Eduardo Barboza e Marcelo Oliveira, com quem pude aprender muito sobre a profissão que escolhi exercer e com quem tive o prazer de conviver ao longo de um ano cheio de desafios e aprendizado.

Eu agradeço ao Estado Brasileiro pela Educação de Qualidade, Pública e Gratuita a mim ofertada, o ombro que me permite enxergar mais longe.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

ESTUDO DA CORROSÃO DE SUPERFÍCIES DE AÇO CARBONO POR DIFERENTES SOLUÇÕES DE LIMPEZA QUÍMICA

Victor Maia Fernandes

Novembro, 2021

Orientadores: Prof. Ladimir José de Carvalho
Victor Hugo Cardozo Americano Rego

A limpeza química de equipamentos de troca térmica é fundamental para seu funcionamento adequado, razão pela qual existe um nicho econômico de empresas especializadas na prestação desse tipo de serviço. Os banhos utilizados na operação, no entanto, podem provocar corrosão nos equipamentos se medidas protetivas não forem adotadas. O presente trabalho teve, assim, o objetivo de avaliar a corrosividade de soluções de limpeza química à base de ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido cítrico e ácido sulfâmico com relação ao aço carbono. Para tal simulou-se as condições de realização das limpezas químicas durante o funcionamento do equipamento e avaliou-se as curvas de polarização obtidas para os sistemas, bem como realizou-se ensaios de perda de massa. Ademais, a caracterização visual dos produtos de corrosão teve importante papel na compreensão dos fenômenos observados. Os resultados evidenciaram taxas de corrosão relevantes para todas as soluções estudadas, sobretudo a solução de ácido cítrico, na qual observou-se uma perda de massa superior ao dobro da observada nas outras soluções de limpeza. Evidenciou-se uma importante correlação da corrosividade da solução com as características dos produtos de corrosão formados, indicando que a formação de uma camada aderente de produto de corrosão sobre a superfície metálica pode protegê-la do ataque corrosivo. As taxas de corrosão encontradas sugerem, ainda, não haver relação determinante entre a força dos ácidos, bem como seu caráter orgânico ou inorgânico, e a corrosividade da solução.

Palavras chave: corrosão, limpeza química, incrustação, aço carbono.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Trocadores de calor	2
2.1.1 Classificação dos trocadores de calor	2
2.1.2 Trocadores de calor e seus materiais	4
2.2 Corrosão	4
2.2.1 Formas de corrosão	5
2.2.1.1 Classificação segundo a Morfologia	6
2.2.1.2 Classificação segundo o Mecanismo	7
2.2.2 Meios Corrosivos	10
2.2.2.1 Atmosfera	10
2.2.2.2 Ambientes Submersos	11
2.2.3 Diagramas de Pourbaix	11
2.2.4 Métodos de Avaliação	12
2.3 Incrustação	15
2.4 Métodos de limpeza	16
2.4.1 Limpeza química	17
3. OBJETIVOS	19
3.1 Objetivo geral	19
3.2 Objetivos específicos	19
4. METODOLOGIA	20
4.1 Preparo das soluções de limpeza	20
4.2 Curvas de Polarização	21
4.3 Inspeção visual	21
4.4 Ensaio de Perda de Massa	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Curvas de Polarização	23
5.2 Inspeção visual	28
5.3 Ensaio de Perda de Massa	31
6. CONCLUSÃO	34
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	35
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de pilha eletroquímica	5
Figura 2: Formas de corrosão	6
Figura 3: Ilustração da purificação do cobre por eletrólise	8
Figura 4: Diagrama de Pourbaix para o Ferro em água.....	12
Figura 5: Esquema de arranjo para obtenção de curvas de polarização.	13
Figura 6: Classificação qualitativa da corrosividade de um fluido ao aço carbono baseado na taxa de corrosão	14
Figura 7: Curvas de Polarização - 1 hora de imersão.....	23
Figura 8: Curvas de Polarização - 2 horas de imersão	24
Figura 9: Curvas de Polarização - 3 horas de imersão	25
Figura 10: Curvas de Polarização - Branco	25
Figura 11: Curvas de Polarização – Ácido Nítrico.....	26
Figura 12: Curvas de Polarização – Ácido Fosfórico	26
Figura 13: Curvas de Polarização – Ácido Cítrico	27
Figura 14: Curvas de Polarização – Ácido Sulfâmico	27
Figura 15: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução Branco	28
Figura 16: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução Branco – 101 x	28
Figura 17: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Nítrico	28
Figura 18: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Nítrico – 101 x	29
Figura 19: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Fosfórico	29
Figura 20: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Nítrico – 101 x.....	29

Figura 21: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Cítrico	29
Figura 22: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Cítrico – 101 x	30
Figura 23: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Sulfâmico	30
Figura 24: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Sulfâmico – 101 x	30
Figura 25: Taxa média de corrosão nas soluções estudadas	32
Figura 26: Ensaio de perda de massa após 20h - Ácido Nítrico	33
Figura 27: Ensaio de perda de massa após 20h - Ácido Cítrico	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Substâncias comumente utilizadas para remoção de depósitos mais comuns	17
Tabela 2: Substâncias comumente utilizadas para remoção de depósitos mais comuns	18
Tabela 3: Composição da água de alimentação utilizada no trabalho	20
Tabela 4: Dimensões dos corpos de prova utilizados nas curvas de polarização.....	21
Tabela 5: Dimensões dos corpos de prova utilizados ensaio de perda de massa	22
Tabela 6: Quantidade adicionada de cada ácido para composição do banho	22
Tabela 7: Resultados dos ensaios de perda de massa	31
Tabela 8: pH e condutividade das soluções antes e depois do ensaio de perda de massa	32

1. INTRODUÇÃO

A manutenção e limpeza dos diferentes equipamentos presentes nas indústrias é fundamental para o funcionamento adequado das instalações e para assegurar a continuidade da atividade produtiva, garantindo a qualidade do produto, preservando a saúde dos colaboradores e respeitando as normas ambientais. Deste modo, surge um nicho econômico de empresas especializadas na limpeza de equipamentos industriais.

A limpeza de um equipamento pode se dar durante seu funcionamento, caracterizando o que se chama de limpeza online, ou pode ocorrer com o equipamento fora de operação, como no caso das limpezas off-line. Os métodos de limpeza variam de acordo com as características dos equipamentos e das sujidades presentes nos mesmos, podendo ser classificados em métodos físicos e químicos.

Os métodos de limpeza físicos utilizam-se normalmente da projeção do agente de limpeza a alta pressão e/ou temperatura contra as sujidades. Os agentes de limpeza mais empregados, neste caso, são água, areia, gralha, entre outros.

Os métodos químicos, por outro lado, baseiam-se na interação química entre o agente de limpeza e as sujidades. Promove-se o contato entre o agente de limpeza e as impurezas e a posterior remoção das mesmas. Os agentes mais comumente utilizados são soluções de ácidos, como ácido nítrico, fosfórico e cítrico, bem como formulações alcalinas a partir de carbonato de sódio, hidróxido de sódio, entre outros.

Os agentes de limpeza, no entanto, apresentam uma elevada diversidade, variando desde materiais comumente encontrados na indústria até formulações desenvolvidas pelas diferentes empresas para cada utilização em particular.

Naturalmente o agente de limpeza não entra em contato apenas com as sujidades que serão removidas, mas também com a superfície do equipamento que está sendo limpo. A garantia de que o agente de limpeza não causará danos ao equipamento é uma importante demanda da indústria.

É justamente desta demanda que nasce este trabalho, cujo objetivo é avaliar a corrosividade das soluções de limpeza empregadas na limpeza química on-line (durante o funcionamento) de equipamentos de troca térmica, notadamente trocadores de calor.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Trocadores de calor

Trocadores de calor são dispositivos que promovem a troca de energia térmica entre dois ou mais fluidos a temperaturas diferentes (Kakaç; Liu & Pramuanjaroenkij, 2012). Shah & Sekulic (2003) oferecem uma descrição mais abrangente dessa classe de equipamentos, definindo um trocador de calor como um dispositivo utilizado para transferir energia térmica (entalpia) entre dois ou mais fluidos, entre uma superfície sólida e um fluido, ou entre partículas sólidas e um fluido, a temperaturas diferentes e em contato térmico.

Tais equipamentos podem ser encontrados nos mais diferentes processos produtivos, desde a produção de energia até indústrias químicas, com diferentes aplicações. Eles podem ser usados, por exemplo, no aquecimento ou resfriamento de fluidos, na recuperação ou dissipação de calor. Trocadores de calor apresentam ainda papel relevante em diversas operações unitárias comuns em processos produtivos, tais como evaporação, destilação e cristalização. (Shah e Sekulic, 2003)

2.1.1 Classificação dos trocadores de calor

Trocadores de calor são em geral classificados de acordo com a configuração do escoamento ou com o tipo de construção do equipamento (Incropera; Dewitt, Bergman e Lavine). Existem, no entanto, autores que adotaram outros critérios de classificação, oferecendo uma abordagem mais ampla.

Kakaç, Liu e Pramuanjaroenkij (2012) classificam os trocadores de calor entre regeneradores e recuperadores, de acordo com o processo de transferência, de acordo com a geometria do equipamento, de acordo com os mecanismos de transferência de calor e de acordo com o arranjo dos fluidos. Já para Shah e Sekulic, trocadores de calor podem ser classificados de acordo com o processo de transferência de calor, o número de fluidos, o tipo de construção do equipamento, os arranjos dos fluidos e os mecanismos de transferência de calor.

Atendo-se à classificação proposta por Incropera, Dewitt, Bergman e Lavine, tem-se :

a) Classificação de acordo com a configuração do escoamento :

- Configuração paralela: nesta configuração ambos os fluidos (quente e frio) entram pela mesma extremidade e se movimentam no mesmo sentido.
- Configuração contra-corrente: os fluidos quente e frio entram no aparelho por extremidades opostas, escoando em sentidos opostos.
- Configuração cruzada: os fluidos escoam perpendicularmente um ao outro.

As principais diferenças encontradas para as distintas configurações de escoamento estão relacionadas à distribuição das temperaturas ao longo do equipamento, de modo que as áreas requeridas para a transferência de calor (dadas as mesmas especificações de temperatura e características dos fluidos) são superiores para a configuração de escoamento paralelo e inferiores para o caso em que o escoamento se dá contra-corrente. No caso do escoamento cruzado, é requerida uma área intermediária entre as duas configurações antes citadas.

b) Classificação de acordo com a geometria do equipamento :

- Trocadores de calor tubulares: consistem em tubos circulares, onde um dos fluidos escoam dentro dos tubos ao passo que o outro fluido circula no exterior dos tubos. Essa classe de trocadores apresenta grande variabilidade, visto que diversas variáveis podem ser modificadas, como o diâmetro, o número e o arranjo dos tubos.

Pode-se, ainda, classificar os trocadores de calor tubulares em sub-grupos, notadamente:

- Trocadores bitubulares: consistem em um tubo inserido concentricamente em outro tubo de diâmetro superior. Tais trocadores podem ser colocados em série e em diferentes arranjos de modo a obter-se a troca de calor necessária. São utilizados para processos em que pequenas áreas de troca térmica são requeridas (da ordem de 50m^2), bem como são adequados para casos em que um ou mais fluidos estão submetidos à alta pressão. Suas principais desvantagens estão ligadas a seu elevado volume e alto custo por unidade de área de transferência (Kakaç; Liu & Pramuanjaroenkij, 2012).
- Trocadores casca e tubo: consistem em tubos circulares inseridos em um casco cilíndrico. Um dos fluidos escoam dentro dos tubos circulares, ao passo que o outro líquido escoam dentro do casco, em contato com as paredes externas dos tubos. Esse tipo de trocador de calor é comumente utilizado em processos de geração de energia e em indústrias químicas. Tais equipamentos oferecem boa relação custo-benefício, bem como facilidade para a limpeza dos tubos (Kakaç; Liu & Pramuanjaroenkij, 2012).
- Trocadores de calor espirais: consistem em tubos espirais que circundam um casco. São comumente utilizados em sistemas de refrigeração e aquecimento de tanques e reatores. Apresentam como vantagens coeficientes de transferência térmica superiores aos de tubos retos, bem como sua adaptabilidade para expansão térmica. Tais equipamentos, no entanto, oferecem grande dificuldade para limpeza, requerendo, assim, a utilização de fluidos limpos (Kakaç; Liu & Pramuanjaroenkij, 2012).
- Trocadores de calor de placas: consistem na sobreposição de finas placas corrugadas de modo que forma-se canais por onde escoam os fluidos. A transferência de calor se dá entre as placas, que funcionam como superfície de troca térmica. Apresentam como vantagem elevadas áreas de troca térmica por unidade de volume, sendo assim muito compactos. Tais trocadores podem apresentar diferentes combinações, classificando-se em trocadores de calor com placas gaxetadas, trocadores de calor com placas espirais e trocadores de calor lamelares (Kakaç; Liu & Pramuanjaroenkij, 2012)
- Trocadores de calor de superfície estendida: dispositivos dotados de aletas ou apêndices, utilizados com vistas à elevação da eficiência da troca térmica. São utilizados para casos em que há a necessidade de elevadas efetividades de troca térmica, bem como limitações de volume e massa dos equipamentos. (Shah e e Sekulic, 2003)

2.1.2 Trocadores de calor e seus materiais

Trocadores de calor podem ser compostos de diversos materiais, mais comumente metais e suas diferentes ligas. Visto que o custo é um fator preponderante na escolha de materiais para a construção de trocadores de calor, o aço carbono, o cobre e o alumínio aparecem como os materiais mais encontrados na constituição de trocadores de calor (Sharma et al. 2005).

Para além do custo, Rodriguez (1997) elenca algumas características importantes a serem observadas quando da escolha do material de um trocador de calor:

- Propriedades físicas:
 - Coeficiente de transferência de calor elevado
 - Coeficiente de expansão térmico baixo.

- Propriedades mecânicas:
 - Elevada resistência à deformação
 - Resistência à fadiga

- Resistência à corrosão:
 - Baixas taxas de corrosão frente às substâncias presentes na operação

Dada a gravidade dos processos corrosivos, na operação dos trocadores de calor em ambientes industriais, a seleção de materiais adequados às condições de operação é fundamental para a sustentabilidade do projeto. De acordo com Karimi et al (2019), quando da operação de trocadores de calor com fluidos corrosivos, pode-se empregar diferentes tipos de materiais na construção dos equipamentos: desde materiais comumente encontrados, como aço carbono, até materiais conhecidamente resistentes à corrosão, como o titânio e o aço inoxidável. É usual, ainda, a utilização de ligas compostas por diferentes elementos.

2.2 Corrosão

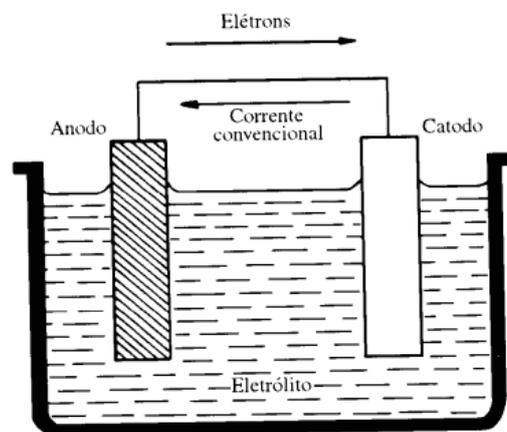
A corrosão é definida como a deterioração de um material, metálico ou não, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, agravada ou não por esforços mecânicos. (Gentil, 2011). Este é um fenômeno, em geral, espontâneo que acomete materiais em diversos ramos da atividade econômica, ocasionando custos da ordem de mais de 3% do PIB mundial (Saji; Umoren, 2020).

A corrosão de um metal ocorre a partir de reações de oxirredução, nas quais uma espécie perde elétrons e, portanto, se oxida e outra espécie ganha elétrons, reduzindo-se. Para a ocorrência do fenômeno é necessária a formação de uma pilha eletroquímica, cuja existência depende dos seguintes componentes (Gentil, 2011):

- Anodo: eletrodo no qual ocorre a perda de elétrons (oxidação), de onde a corrente flui para o catodo entra no eletrólito.
- Catodo: eletrodo no qual ocorre a acepção de elétrons (redução), onde a corrente elétrica chega e os elétrons são consumidos em uma reação de redução.
- Eletrólito: meio condutor que conduz a corrente iônica do anodo em direção ao catodo.
- Circuito metálico: ligação metálica entre anodo e catodo por onde fluem os elétrons do anodo em direção ao catodo.

Observa-se na figura 1 os componentes necessários para a formação de uma pilha eletroquímica.

Figura 1 : Exemplo de pilha eletroquímica (Gentil, 1996)



No caso da figura 1, a força motriz do processo de corrosão é a diferença de potencial eletroquímico entre os metais imersos no eletrólito, sendo tal diferença dependente da natureza do metal e da solução, bem como de outros fatores, como a temperatura do meio.

2.2.1 Formas de corrosão

Os processos corrosivos podem se apresentar sob diferentes formas. O estudo das diferentes formas de corrosão é importante pois permite compreender seus mecanismos de ocorrência e, portanto, permitem empregar adequadamente estratégias de mitigação e controle. As formas de corrosão podem ser classificadas de acordo com diversos aspectos, como: morfologia, causas, fatores mecânicos associados, meio corrosivo e localização do ataque (Gentil, 2011)

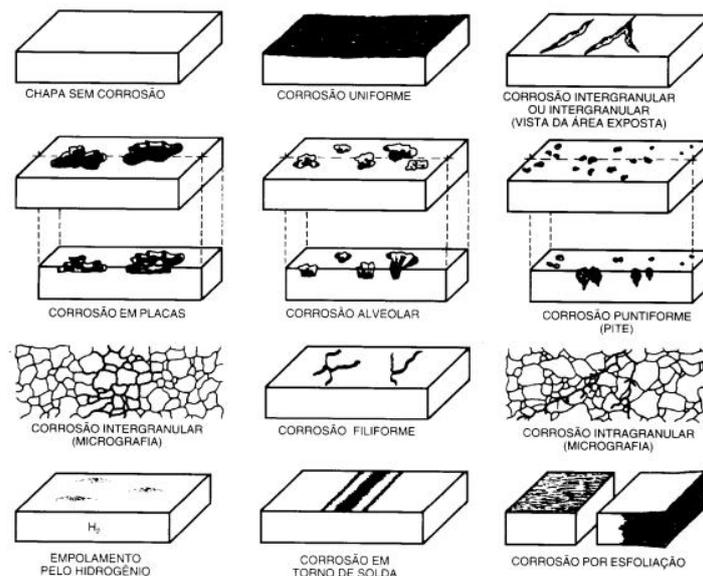
2.2.1.1 Classificação segundo a Morfologia

O estudo das características morfológicas dos processos de corrosão é importante para a elucidação de seus mecanismos e, portanto, para a remediação e mitigação do problema. Tais características apresentam ainda elevada importância industrial pois diferentes formas de corrosão podem afetar distintamente os processos produtivos.

É sabido, por exemplo, que a corrosão por pite é uma das formas mais prejudiciais de corrosão porque, embora afete pequenas áreas da superfície do material, pode causar rápida perda de espessura do mesmo, diminuindo consideravelmente a resistência mecânica do mesmo, podendo causar perfurações ou fraturas, com potenciais perdas nos processos produtivos e exposição dos trabalhadores a riscos (Gentil, 2011).

Tal fato evidencia a importância do estudo das formas de corrosão, haja visto que mesmo processos corrosivos que afetem pequenas áreas podem provocar sérios danos às instalações que acometem. Gentil (2011) elencou diferentes formas de corrosão, exemplificadas na figura 2.

Figura 2: Formas de corrosão (Gentil, 1996)



- Corrosão Uniforme: a corrosão acontece ao longo de toda a superfície metálica, ocasionando uma perda uniforme de espessura.
- Corrosão em Placas: a corrosão é observada em algumas partes da superfície metálica, não em toda a extensão da mesma.
- Corrosão Alveolar: a corrosão acontece na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos. Apresentam fundo arredondado e geralmente profundidade inferior ao diâmetro.
- Corrosão Puntiforme (Pite): a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas da superfície metálica, produzindo cavidades, conhecidas como Pites, de profundidade geralmente maior que seu diâmetro e cujos fundos são arredondados.

- e) Corrosão Intergranular: a corrosão se dá entre os grãos da rede cristalina do metal, de modo que as propriedades mecânicas do mesmo são comprometidas, podendo ocorrer fratura, caracterizando a chamada Corrosão sob tensão fraturante.
- f) Corrosão Intragranular: a corrosão ocorre dentro dos grãos da rede cristalina do metal, acarretando na perda das propriedades mecânicas do mesmo, podendo haver fratura e, portanto, Corrosão sob tensão fraturante.
- g) Corrosão Filiforme: a corrosão se dá sob a forma de finos filamentos não profundos, que se propagam em diferentes direções. Este tipo de corrosão é mais observado em superfícies metálicas revestidas por tintas ou outros metais, de modo que ocorre o deslocamento do revestimento. É mais comumente observada em ambientes com umidade relativa do ar superior a 85% e em revestimentos mais permeáveis à penetração de oxigênio e água ou apresentado falhas.
- h) Empolamento pelo Hidrogênio: Nesse tipo de corrosão o hidrogênio atômico penetra na superfície metálica e, graças a seu pequeno volume, difunde-se rapidamente. Ocorre a formação de H₂, cujas bolhas sob pressão causam o chamado empolamento da superfície metálica.
- i) Corrosão em torno da solda: forma de corrosão intergranular observada em torno do cordão de solda. Ocorre em aços inoxidáveis não estabilizados ou aços com teor de carbono superior a 0,03%.
- j) Corrosão por Esfoliação: a corrosão se processa paralelamente à superfície do metal. É observada em chapas ou componentes extrudados, cujos grãos foram alongados e achatados, permitindo que inclusões ou segregações presentes no material se transformem em plaquetas alongadas devido ao trabalho mecânico. É mais comumente observada em ligas de alumínio das séries 2000 (Al, Cu, Mg), 5000 (Al, Mg) e 7000 (Al, Zn, Cu, Mg).

2.2.1.2 Classificação segundo o Mecanismo

Gentil (2011) elencou os diferentes processos corrosivos classificados de acordo com seus mecanismos de ocorrência.

- a) Aeração diferencial: ocorre quando o material metálico está imerso em regiões diferentemente aeradas, ocasionando a formação de uma pilha de aeração diferencial, estando o anodo na região menos aerada e o catodo na região mais aerada. Visto que o oxigênio é geralmente o agente oxidante nos processos em que há aeração, este mecanismo também é conhecido como pilha por oxigenação diferencial.

Supondo a imersão de uma barra de aço em um meio com regiões diferentemente aeradas, as reações que ocorrem são as seguintes:

- Anodo: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2 \text{e}^{-}$
- Catodo: $\text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^{-} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}^{-}$

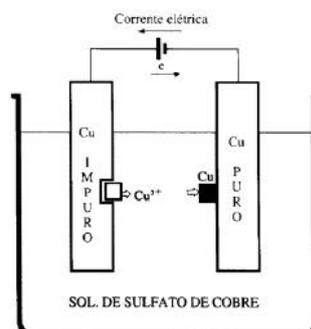
Observa-se, neste caso, a formação, por exemplo, de Fe₂O₃.H₂O na região intermediária entre catodo e anodo.

- b) Corrosão Eletrolítica ou por corrente de fuga: corrosão ocasionada por correntes elétricas que se desviam de seu circuito normal e atingem superfícies metálicas. Este tipo de corrosão é comumente observado em superfícies metálicas enterradas e se dá quando as correntes elétricas abandonam as superfícies metálicas para voltar a seu circuito original, fazendo com que a superfície funcione como um anodo de uma pilha eletrolítica. Visto que as correntes externas que causam esse tipo de corrosão são geralmente muito superiores às originadas na estrutura metálica, o processo de corrosão evolui muito rapidamente podendo causar perfurações e fraturas, uma vez que se trata de corrosão localizada.

A corrosão eletrolítica é responsável por consideráveis perdas econômicas e constitui um desafio para instalações em que haja o transporte de energia elétrica, como metrô, trens e tubulações enterradas. Este mecanismo de corrosão pode, no entanto, ser utilizado em processos industriais, na purificação de metais notadamente.

O refino de cobre, por exemplo, se dá com base esse mecanismo. Para tal prepara-se uma cuba eletrolítica onde o cobre impuro funciona como anodo ativo ao passo que cobre puro faz o papel de catodo e uma solução de sulfato de cobre atua como meio eletrolítico. O processo é ilustrado na figura 3:

Figura 3: Ilustração da purificação do cobre por eletrólise (Gentil, 1996)



Uma vez aplicada corrente ao processo, a corrente elétrica flui do anodo para o catodo passando pela solução eletrolítica. É então possível observar o consumo do anodo, cuja massa diminui, simultaneamente à deposição de cobre puro no catodo, cuja massa varia positivamente. Observa-se ainda, a precipitação das impurezas anteriormente presentes no anodo, formando a chamada lama anódica.

As reações envolvidas no processo são as seguintes:

- Anodo: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2 \text{e}^{-}$
- Catodo: $\text{Cu}^{+2} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$

- c) Corrosão galvânica: este tipo de corrosão se dá quando dois metais com potencial de redução distintos estão em contato na presença de um eletrólito. Neste caso cria-se uma diferença de potencial e assim a transferência de elétrons do metal de menor potencial de redução para o metal com maior potencial de redução, havendo corrosão próximo à região de acoplamento dos dois.

É importante notar que a corrosão no metal que atua como anodo é muito mais acentuada do que a corrosão que ocorreria se o mesmo estivesse exposto isoladamente ao mesmo meio corrosivo, ao passo que a corrosão observada no catodo é muito inferior à que seria experimentada caso o mesmo estivesse isolado no mesmo meio corrosivo.

Tal fato é utilizado como base de uma estratégia de controle da corrosão, a proteção por anodos galvânicos ou de sacrifício. Esta técnica consiste no emprego de ligas com potenciais de oxidação superiores aos do metal que se deseja proteger. Desse modo a liga utilizada desempenha o papel do anodo, sofrendo corrosão, ao passo que o metal a ser protegido faz o papel do catodo.

Tal método é muito utilizado para a proteção de estruturas enterradas ou submersas, nas quais as atividades de inspeção são dificultadas. As principais ligas empregadas são à base de magnésio, zinco ou alumínio.

- d) Corrosão associada a Solicitações Mecânicas: a associação entre o meio corrosivo e solicitações mecânicas pode provocar severos processos corrosivos, mesmo que a perda de massa associada não seja elevada. Esse tipo de corrosão pode provocar fraturas no material e, assim, comprometer o funcionamento do equipamento e a segurança das instalações.

A corrosão associada a solicitações mecânicas compreende diversos mecanismos distintos, mas em geral diz respeito a fenômenos de fratura que não ocorreriam se o material estivesse exposto isoladamente às solicitações mecânicas ou ao meio corrosivo, mas decorrem da combinação das duas condições.

Quando a ação mecânica tem natureza dinâmica, fala-se em corrosão sob fadiga, ao passo que a maior parte dos casos em que a solicitação mecânica é estática está relacionada à corrosão sob tensão. Existe ainda corrosão associada à cavitação e ao atrito.

- e) Corrosão Seletiva: a corrosão seletiva é o fenômeno de corrosão em ligas em que preferencialmente um dos metais sofre corrosão, de modo que os outros são preservados. É observada com maior frequência no latão (ligas de cobre e zinco), ocorrendo o fenômeno de dezincificação, e no ferro fundido, a chamada corrosão grafítica.
- Dezincificação: processo de corrosão observado em ligas de latão no qual o zinco é oxidado preferencialmente ao cobre, de modo que após o processo restam resíduos de cobre e produto de corrosão do zinco. É observado principalmente em meios salinos e ácidos e a corrosão se apresenta sob a forma de alvéolos quando em pequenas áreas ou uniformemente quando sobre áreas maiores.

Visto que o cobre apresenta potencial de redução superior (0,34 V) ao do zinco (-0,76 V) as reações que ocorrem são as seguintes:

- Anodo: $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2 e^{-}$
- Catodo: $H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2 OH^{-}$

Visando a mitigação do problema pode-se empregar ligas com baixo teor de zinco ou ainda a introdução de outros elementos nas ligas, como estanho, arsênio, antimônio e fósforo, que já se mostraram inibidores da dezincificação.

- Corrosão Gráfica: corrosão observada geralmente em ferro fundido cinzento (2,7% a 4,0% de carbono, a maior parte em estado livre) a temperatura ambiente, onde o ferro é oxidado, restando o grafite. Uma vez ocorrida a corrosão do ferro, forma-se uma pilha Fe/eletrólito/Grafite onde o grafite atua como catodo e o ferro como anodo, acelerando o processo.

2.2.2 Meios Corrosivos

Grande parte dos meios nos quais os metais estão inseridos se apresenta corrosivo aos mesmos. Ademais, as características do meio corrosivo que circunda a superfície metálica apresentam grande influência sobre o processo corrosivo que se dá na mesma, de acordo com diversos fatores, como temperatura, pH, concentração de eletrólitos, aeração, teor de umidade e presença de microrganismos (Gentil, 2011).

2.2.2.1 Atmosfera

De acordo com Gentil (2011), estima-se que as perdas econômicas causadas pela corrosão atmosférica correspondem à metade dos custos totais com a corrosão, o que evidencia a importância deste meio corrosivo. A corrosão atmosférica é definida como a corrosão causada pela exposição à atmosfera, sendo os principais fatores atuantes no processo a umidade relativa do ar, as substâncias poluentes, como gases e material particulado, a temperatura e a intensidade e direção dos ventos.

A umidade relativa do ar, definida como a razão da pressão parcial do vapor d'água e a pressão de vapor d'água saturado para uma mesma temperatura, apresenta influência acentuada sobre o processo corrosivo. Sabe-se, por exemplo, que o ferro apresenta baixas taxas de corrosão quando exposto a atmosferas com umidade relativa do ar da ordem de 60%, ao passo que quando da exposição do mesmo a atmosferas com umidade relativa superior a 70% as taxas de corrosão observadas são elevadas (Gentil, 2011).

Para além do vapor d'água, encontram-se na atmosfera diversos gases e materiais particulados que possuem importante influência sobre a corrosão em materiais expostos à atmosfera. Além dos gases naturalmente constituintes da atmosfera, é comum observar a presença de gases como CO, CO₂, O₃, SO₂, SO₃, NO, NO₂ e até mesmo H₂S, NH₃, HCl, H₂F₂ e Cl₂ em algumas regiões. Tais gases, em

contato com outras substâncias como o vapor d'água, formam compostos de caráter corrosivo e atacam severamente superfícies metálicas.

Os particulados, ao se depositarem sobre as superfícies metálicas, podem criar condições corrosivas, quando da deposição de sais eletrólitos fortes, por exemplo, ou mesmo porque podem reter umidade se forem substâncias higroscópicas. Ou ainda que não ataquem o material diretamente, pelo simples fato de se depositarem, podem criar condições de aeração diferencial, havendo então corrosão localizada sob o depósito (Gentil, 2011).

2.2.2.2 Ambientes Submersos

Visto que a água é o principal meio eletrólito pelo qual reações químicas se dão, os metais em contato com a mesma tendem a sofrer corrosão. Diversos fatores afetam o caráter corrosivo da água, notadamente as substâncias dissolvidas, o pH, a temperatura, a velocidade e a presença de sólidos suspensos e microrganismos.

A importância da concentração das substâncias dissolvidas é observada, por exemplo, em ambientes marítimos, conhecidos por sua alta corrosividade devido principalmente à elevada concentração de íons cloreto. Industrialmente, sobretudo para a utilização sistemas de troca térmica, o controle da concentração de íons nas águas de alimentação apresenta elevada importância.

Outro fator preponderante na formação dos processos corrosivos em ambientes submersos é o pH, que influencia criticamente não apenas nas taxas de corrosão observadas, mas nas formas de corrosão observadas, bem como nos produtos de corrosão formados (Pessu; Barker & Neville, 2015).

2.2.3 Diagramas de Pourbaix

Pourbaix (1974) desenvolveu diagramas de Potencial x pH a partir da aplicação da equação de Nernst, a qual permite determinar a diferença de potencial entre os eletrodos levando-se em conta a temperatura e a concentração das espécies (Russel, 1994). Nos diagramas o potencial de eletrodo (EH) é representado no eixo das ordenadas, ao passo que o potencial hidrogeniônico (pH) é representado no eixo das abscissas.

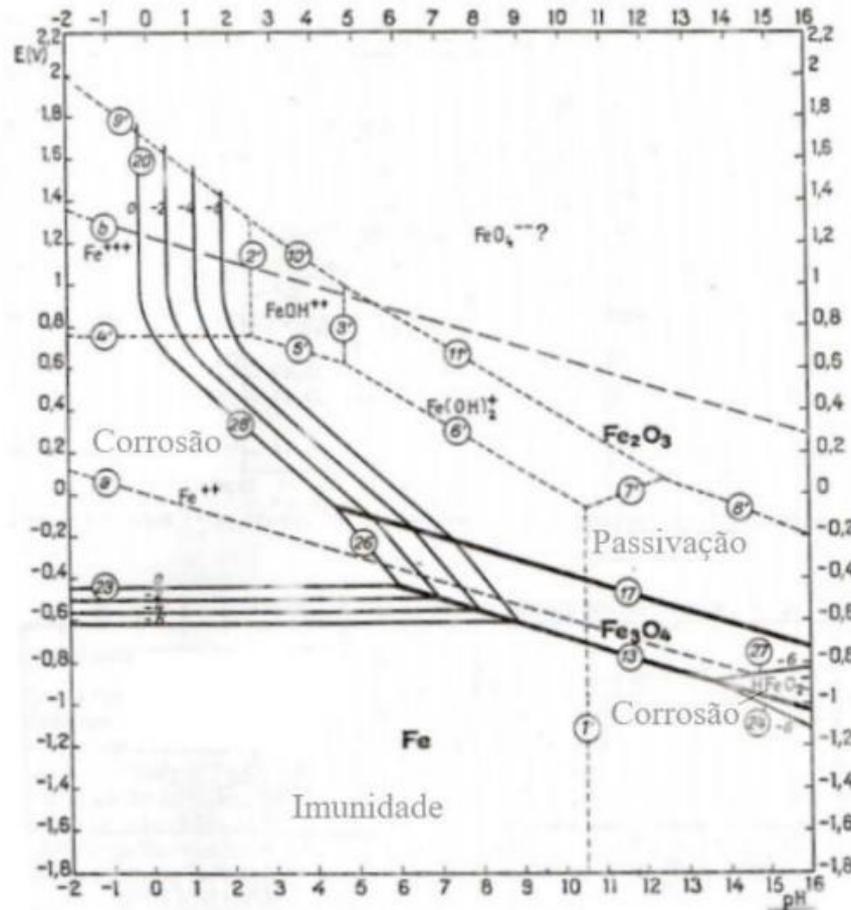
As diferentes reações possíveis são então representadas por meio de retas, sendo as reações dependentes do potencial de eletrodo retas paralelas ao eixo das abscissas ao passo que as reações que dependem do pH e do potencial são representadas por um conjunto de retas inclinadas. As equações das retas que compõem o diagrama provêm da aplicação da equação de Nernst nas respectivas reações. (Finamore, 2016).

Desse modo, os diagramas de Pourbaix elencam as diferentes possíveis reações de corrosão. Eles permitem, assim, prever as condições sob as quais é possível haver corrosão,

imunidade ou a formação de camada de passivação, possibilitando, ainda, a previsão dos produtos de corrosão formados.

A figura 4 apresenta o diagrama de Pourbaix para o ferro em solução aquosa a 25°C e a 1 atm, para valores usuais de pH e uma faixa de valores de EH.

Figura 4: Diagrama de Pourbaix para o Ferro em água (Pourbaix, 1974)



O diagrama de Pourbaix é fortemente influenciado pela temperatura de realização dos ensaios, podendo haver a diminuição ou aumento das áreas de imunidade, corrosão e passivação. A operação de trocadores de calor envolve variações importantes de temperatura. Escolheu-se, no entanto, utilizar o diagrama de Pourbaix a 25°C pois as limpezas químicas se dão à temperatura ambiente. Desse modo, o diagrama de Pourbaix apresentado na figura 4 é adequado para a avaliação dos processos corrosivos estudados no presente trabalho.

Métodos de Avaliação

A caracterização da agressividade dos diferentes meios frente aos diversos materiais é fundamental para a adequada proteção dos mesmos. Com este objetivo realizam-se os ensaios de corrosão, que visam qualificar e quantificar a corrosão observada nos materiais quando do contato com meios corrosivos.

Haja visto que os processos de corrosão são muito diversos e afetados por diferentes fatores, é necessário o emprego de uma gama variada de métodos de caracterização e quantificação, possibilitando uma compreensão adequada do problema e assim permitindo o emprego de soluções eficazes.

Dentre um conjunto de técnicas de caracterização e quantificação de corrosão, discute-se, a seguir, algumas técnicas utilizadas no presente trabalho.

2.2.4.1 Inspeção Visual e Microscópica

A inspeção visual permite verificar a morfologia da corrosão, imprescindível para a compreensão adequada dos mecanismos e causas do problema. Permite ainda a mensuração das dimensões da corrosão, importante notadamente no caso da corrosão por pite.

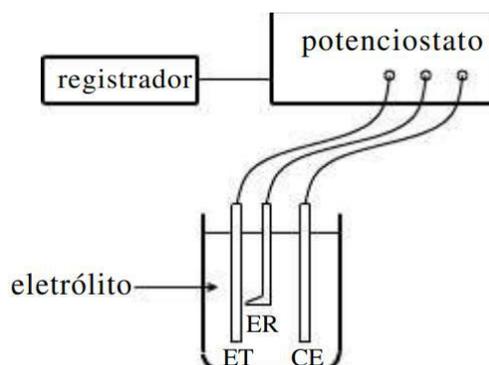
A depender do método empregado, é possível ainda obter informações de natureza química sobre os produtos de corrosão formados e sobre a superfície do material. Submetendo-se o material a análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de raios x (EDS), por exemplo, é possível, para além de observar a morfologia da corrosão, conhecer a composição química dos produtos de corrosão. (Blanco, Andrade & Macias, 1984)

2.2.4.2 Curvas de Polarização

As curvas de polarização consistem em gráficos de Potencial x Densidade de Corrente e têm como objetivo a obtenção de informações eletroquímicas sobre um material em diferentes potenciais de eletrodo, não apenas em seu potencial de equilíbrio (Wolyneec, 2001)

Para a obtenção dessas curvas emprega-se um potenciostato, cuja função neste caso é impor ao eletrodo os potenciais desejados em relação a um eletrodo de referência, bem como medir e registrar a corrente de polarização. O potencial é geralmente expresso com referência ao potencial de circuito aberto, definido como o potencial decorrente da diferença de potencial entre o eletrodo e o meio no qual ele está inserido. A figura 5 ilustra o esquema de obtenção das curvas de polarização.

Figura 5: Esquema de arranjo para obtenção de curvas de polarização. (Wolyneec, 2001)
ET: Eletrodo de trabalho; ER: Eletrodo de referência; CE: Contra-eletrodo



As curvas de polarização são representativas do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente na superfície do eletrodo. Assim, as curvas de polarização obtidas experimentalmente apresentam considerável nível de complexidade, sendo fortemente influenciadas pela microestrutura da superfície do eletrodo de trabalho (Wolyneec, 2001).

Verifica-se, portanto, que essa é uma ferramenta poderosa na investigação dos processos corrosivos, sendo possível identificar fenômenos como a formação de camada passivadora e mesmo obter dados quantitativos sobre os parâmetros eletroquímicos da corrosão, tais como a taxa de corrosão e os declives de Tafel.

De acordo com Wolyneec (2020), no entanto, as curvas de polarização apresentam limitações que não podem ser desconsideradas quando da sua utilização, sendo dependentes do sentido em que é feito o levantamento dos dados, da velocidade de varredura (método potenciodinâmico) e do tempo e incremento do potencial (método potenciostático).

Curvas obtidas para os mesmos sistemas sob condições idênticas, submetidas à mesma variação de potencial durante o mesmo tempo, apresentam consideráveis diferenças quando as variáveis acima mencionadas apresentam variação. Tal consideração é importante quando da comparação de curvas de polarização e obtenção de dados quantitativos das mesmas.

2.2.4.3 Ensaios de Perda de Massa

Ensaios de perda de massa consistem na introdução de cupons de prova representativos do material a ser testado no meio corrosivo por um tempo determinado (que depende do material e do meio corrosivo, mas é em geral da ordem de dias). A massa e as dimensões do cupom são medidas antes e depois do ensaio, convertendo-se a perda de massa em perda de espessura total, obtendo-se assim uma taxa de corrosão.

A conversão da massa em perda de espessura se dá pela seguinte relação matemática:

$$TC (mpy) = 365 \times 24 \times \frac{M}{s \times t \times \rho} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

M: variação de massa antes e após a exposição ao meio corrosivo, expressa em g;

S: área exposta do cupom, expressa em mm²

ρ: massa específica do material do cupom, em g.cm⁻³

De acordo com Nunes (2007) este método é comumente utilizado na indústria de óleo e gás, permitindo a mensuração das taxas de corrosão de tubulações e equipamentos submersos com excelente custo-benefício. A determinação da taxa de corrosão permite a estimativa do tempo de vida útil de um equipamento bem como a espessura de parede necessária para a operação adequada do equipamento (Gentil, 2011).

Uma vez determinada a taxa de corrosão do material no respectivo meio corrosivo, é possível classificar o processo corrosivo quanto à sua severidade. A Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão Estadunidenses – NACE (atual AMPP – Associação para a Proteção e Performance de Materiais) elaborou uma tabela com valores de taxas de corrosão para aço carbono, mostrada na figura 6.

Figura 6: Classificação qualitativa da corrosividade de um fluido ao aço carbono baseado na taxa de corrosão (NACE RP 0775, 2005).

Taxa de Corrosão Uniforme (TC)		Classificação
mm/ano	mpy	Qualitativa
< 0,025	< 1,0	Baixo
0,025 a 0,125	1 a 5	Moderado
>0,125	> 5,0	Alto

2.3 Incrustação

A incrustação (fouling) é definida como a acumulação de depósitos indesejados nas superfícies dos materiais. No caso de trocadores de calor a ocorrência deste fenômeno implica no aumento da resistência à troca térmica e, portanto, em uma menor eficiência da mesma. Ademais, a área de escoamento do líquido é diminuída, o que eleva a perda de carga no sistema, podendo haver em casos extremos a interrupção do fluxo e a necessidade de parada do equipamento. Para além dos evidentes prejuízos econômicos do maior consumo de combustível para compensar as perdas de eficiência na troca térmica, existe ainda um custo ambiental, aspecto de importância crescente nos tempos atuais (Bott, 1995).

Basicamente qualquer material sólido pode se tornar uma incrustação, cujas características também dependerão do fluido que passa pelo trocador de calor. Bott (1995) elencou, no entanto, os materiais mais comumente encontrados nas incrustações observadas em ambientes industriais:

- Materiais Inorgânicos
 - Poeira e areias presentes no ar
 - Lodos e sedimentos presentes na água
 - Sais de cálcio e magnésio
 - Óxido de ferro
- Materiais Orgânicos
 - Material biológico: fungos, bactérias, algas, etc.
 - Óleos e graxas
 - Depósitos orgânicos pesados: polímeros, piche, etc.
 - Carbono

2.4 Métodos de limpeza

Diversas técnicas, preventivas e corretivas, são empregadas com vistas à mitigação da incrustação, dados os importantes prejuízos causados pelo fenômeno. Técnicas denominadas preventivas podem ser empregadas ainda na fase de projeto, como no caso do projeto do equipamento visando limitar a condição geradora da incrustação, ou durante a operação, como a adição de substâncias cuja função é de mitigar a incrustação, os chamados anti-incrustantes.

Esses agentes podem atuar a partir de diversos mecanismos, como a complexação com a espécie formadora de incrustante, mantendo-a em solução, ou ainda evitando a aglomeração dos precipitados, e até mesmo atuando como biocidas (Bott, 1995) A adição de anti-incrustantes na corrente de alimentação de sistemas de troca térmica é uma das estratégias mais difundidas no controle do fouling e é responsável por um importante mercado, bem como suscita importantes campos de pesquisa científica.

No entanto, de acordo com Awad (2011), ainda que do emprego de estratégias de controle da incrustação, este é um fenômeno inevitável. Assim, uma vez atingido um limiar de eficiência previamente definido como aceitável, a limpeza dos equipamentos é imprescindível para restaurar a eficiência da operação.

A limpeza tem periodicidade variável, dependendo sobretudo do quão prejudicada foi a eficiência da troca térmica. Desse modo, há casos em que a limpeza pode ocorrer durante as paradas de manutenção, uma ou duas vezes por ano. Em casos particulares pode ser necessário realizar a limpeza mensalmente ou mesmo mais frequentemente.

As técnicas de limpeza se dividem em técnicas de limpeza química e técnicas de limpeza mecânica, e sua realização pode acontecer durante o funcionamento do equipamento, caracterizando uma limpeza on-line, ou podem exigir a parada do mesmo, como nas limpezas off-line. As diferentes técnicas disponíveis possuem vantagens e desvantagens, sendo necessário escolher caso a caso a técnica mais adequada a ser aplicada.

Awad (2011) elencou fatores importantes a serem considerados na escolha do método de limpeza a ser empregado, destacados a seguir.

- Grau de incrustação
- Natureza da incrustação
- Compatibilidade química do material do equipamento com os agentes de limpeza
- Legislação ambiental
- Acessibilidade das superfícies para a limpeza
- Custo

2.4.1 Limpeza química

A limpeza química consiste na utilização de produtos químicos com vistas à dissolução ou fragilização dos depósitos. É mais comumente empregada com o equipamento fora de funcionamento, mas pode também ser realizada on-line. De acordo com Awad (2011) o método de limpeza química escolhido deve levar em conta os seguintes fatores:

- Compatibilidade dos componentes do sistema com os agentes de limpeza. A adição de inibidores de corrosão à solução de limpeza pode ser necessária.
- Informação prévia sobre a natureza do depósito.
- A corrosividade das soluções de limpeza deve ser determinada antes da operação de limpeza.
- É fundamental prover os profissionais envolvidos na operação com os equipamentos de segurança adequados.
- É fundamental implementar medidas de mitigação da corrosão causada pela solução de limpeza, diminuindo o problema a níveis aceitáveis. O monitoramento durante a operação e a inspeção após a mesma se fazem necessários.
- Descarte dos efluentes oriundos da operação de limpeza.

A limpeza química possui vantagens em relação à limpeza mecânica, como a promoção de uma limpeza uniforme e mais efetiva, a não necessidade de desmontar o equipamento, a possibilidade de limpar áreas inacessíveis, bem como custo-benefício atraente.

Por outro lado, o emprego de limpeza química exige cuidados que não são necessários quando da limpeza mecânica. É comum que as substâncias utilizadas no processo sejam tóxicas, bem como é possível que haja formação de produtos tóxicos durante a operação, de modo que o manuseio deve ser bem planejado e executado. Ademais, é possível que os agentes de limpeza provoquem algum grau de corrosão nas superfícies a serem limpas, de modo que o enxague completo do equipamento é mandatório após a limpeza.

A formulação da solução de limpeza depende sobremaneira das características do depósito a ser removido e é de fundamental importância para a efetividade da operação de limpeza. Uma gama de substâncias é utilizada em tais formulações, tais como ácidos minerais, ácidos orgânicos, bases, agentes complexantes, agentes oxidantes, agentes redutores e solventes orgânicos. Ademais, pode ser necessária a adição de inibidores de corrosão visando à mitigação do processo corrosivo causado pela solução de limpeza e de surfactantes, que podem aumentar a eficiência da limpeza.

Awad (2011) elencou alguns ácidos comumente utilizados para a remoção de depósitos comumente encontrados em ambientes industriais, compilados na tabela 1. Dada a necessidade da compatibilidade entre o agente de limpeza e o material do equipamento, apresenta-se na tabela 2 substâncias frequentemente utilizadas e os respectivos materiais compatíveis.

Tabela 1: Substâncias comumente utilizadas na remoção de depósitos (Awad, 2011)

Depósito removido	Substâncias comumente utilizadas
Óxido de ferro	Ácidos fluorídrico com inibidor, ácido clorídrico, ácido cítrico, ácido sulfâmico, EDTA
Sais de cálcio e magnésio Óleos e graxas leves	Ácido clorídrico com inibidor, ácido cítrico, EDTA, hidróxido de sódio, fosfato de sódio com ou sem detergente, emulsão de água e óleo
Depósitos orgânicos pesados como piche, alcatrão, polímeros, coque e depósitos carbonáceos	Solventes clorados ou aromáticos seguidos de rinsagem Solução alcalina de permanganato de potássio

Tabela 2: Compatibilidade química entre agentes de limpeza e materiais (Barboza, 2020)

Material	Agente químico compatível
Aço carbono	Ácidos inorgânicos e orgânicos inibidos, ácidos orgânicos, solventes orgânicos, álcalis e quelantes
Aços inoxidáveis austeníticos	Ácido fluorídrico inibido, ácidos nítrico, sulfúrico, fosfórico e orgânicos, quelantes e solventes orgânicos não clorados
Cobre, níquel e suas ligas	Ácidos sulfúrico ou orgânicos inibidos, solventes orgânicos
Alumínio	Ácidos fracos somente (ex.: cítrico ou sulfâmico), solventes orgânicos
Ferro fundido	Ácidos minerais ou orgânicos inibidos, solventes orgânicos

Para além dos agentes de limpeza empregados, a efetividade da limpeza é também função da velocidade e temperatura da corrente de limpeza. Velocidades mais elevadas favorecem o cisalhamento, ao passo que maiores temperaturas do fluido aumentam a velocidade das reações químicas no sistema. Desse modo, a elevação dos parâmetros citados permite importantes ganhos de efetividade na limpeza química. (Bott, 1995),

Os procedimentos de limpeza química variam de acordo com diversos fatores, mas compreendem em geral, ainda que com adaptações, as seguintes etapas (Awad, 2011):

- i. Lavagem com água para remoção dos depósitos pouco aderidos;
- ii. Circulação de água aquecida;
- iii. Injeção dos agentes de limpeza, e inibidores quando necessário, à corrente de água em circulação;
- iv. Descarte da solução de limpeza após a circulação por determinado tempo e circulação de água no sentido contrário;
- v. Passivação da superfície metálica;
- vi. Circulação de água para remoção de resquícios de produtos químicos;

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar a corrosão de superfícies de aço carbono frente a soluções de limpeza química à base de ácidos, visando a determinação das condições seguras de aplicação do processo de limpeza química quanto à corrosão eventualmente causada pelo mesmo.

3.2 Objetivos específicos

- Obter curvas de polarização de corpos de prova de aço carbono em soluções de limpeza à base de ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfâmico e ácido cítrico.
- Determinar a taxa da corrosão provocada por soluções de limpeza à base de ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfâmico e ácido cítrico em corpos de prova de aço carbono por meio da obtenção de curvas de polarização e ensaios de perda de massa.
- Avaliar a morfologia da corrosão provocada pelas soluções de limpeza química por meio de inspeção visual com o auxílio de microscopia óptica.

4. METODOLOGIA

4.1 Preparo das soluções de limpeza

Foram preparadas soluções sintéticas com o objetivo de mimetizar as soluções de limpeza empregadas na limpeza on-line de trocadores de calor. Essa operação consiste na injeção de uma solução ácida na corrente de alimentação do lado água do trocador de calor. O processo de injeção é controlado pelo pH da corrente, assim, uma vez atingido um valor específico na corrente de alimentação do trocador de calor, a injeção de solução ácida é interrompida. Com vistas à reprodução das condições empregadas no ambiente industrial, o pH utilizado foi 3,00 nos ensaios do presente trabalho.

A água utilizada nas indústrias para a alimentação dos sistemas de troca térmica pode ter variadas fontes, como água da distribuidora, água de reuso proveniente da estação de tratamento de efluentes da planta, entre outros. Neste trabalho, escolheu-se utilizar uma solução sintética cuja composição mimetiza a água de torre de resfriamento observada em uma indústria de grande porte, estudada em trabalhos prévios realizados no laboratório onde este trabalho foi desenvolvido. A composição da água é apresentada na tabela 3.

Tabela 3: Composição da água de alimentação utilizada no trabalho

Substância	Concentração (mg/L)
Na ₂ CO ₃	90,425
CH ₃ COONH ₄	5,95
FeCl ₃	1,075
CaCl ₂	134,345
NaCl	25,2
NaHCO ₃	61,395
NaNO ₃	165,25
MgSO ₄	75,375
KH ₂ PO ₄	1,305
CH ₃ COONa	15,105
Na ₂ SiO ₃	15,04
NH ₄ Cl	55,425

Preparou-se, assim, 20 L de uma solução com a composição mostrada na tabela 3. Utilizou-se esta solução como água de preparo para cada um dos ensaios.

Preparou-se, ainda, soluções de 10% dos ácidos nítrico, fosfórico, cítrico e sulfâmico. Para tal, utilizou-se ácido nítrico concentrado (65%) do fabricante Neon, ácido fosfórico concentrado (85%) do fabricante Êxodo Científica, ácido cítrico em pó (99%) do fabricante Chepplier e ácido sulfâmico em pó (99%) do fabricante Êxodo Científica. Utilizou-se água deionizada para a diluição dos mesmos e para o preparo da solução.

4.2 Curvas de Polarização

Corpos de prova de aço carbono 1020, embutidos em resina e retangulares, foram lixados em uma Politriz Arotec-aropol VV munida de lixa Tyrolit 600. Uma vez suas superfícies polidas, as mesmas tiveram suas extremidades isoladas a fim de evitar efeitos de borda. Em seguida, mediu-se os corpos de prova de modo a obter-se sua área superficial. Os dados são mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Dimensões dos corpos de prova utilizados nas curvas de polarização

Ensaio	Dimensões (mm x mm)	Área superficial (cm ²)
Branco – 1 hora	15,8 x 8,8	1,39
Branco – 2 horas	17,8 x 8,0	1,42
Branco – 3 horas	15,7 x 7,5	1,17
Ácido Nítrico – 1 hora	17,8 x 5,9	1,05
Ácido Nítrico – 2 horas	16,3 x 7,4	1,21
Ácido Nítrico – 3 horas	16,5 x 7,2	1,19
Ácido Fosfórico – 1 hora	15,7 x 7,5	1,18
Ácido Fosfórico – 2 horas	18,1 x 7,9	1,43
Ácido Fosfórico – 3 horas	16,1 x 7,1	1,14
Ácido Cítrico – 1 hora	17,2 x 9,1	1,56
Ácido Cítrico – 2 horas	15,2 x 8,0	1,22
Ácido Cítrico – 3 horas	16,4 x 6,8	1,11
Ácido Sulfâmico – 1 hora	17,6 x 7,4	1,30
Ácido Sulfâmico – 2 horas	17,8 x 6,8	1,21
Ácido Sulfâmico – 3 horas	16,8 x 7,8	1,31

Montou-se uma célula eletroquímica, utilizando-se um eletrodo de referência de calomelano e um contra-eletrodo de platina, de modo que todos os resultados são apresentados com potencial em relação ao eletrodo de calomelano saturado (V_{scc}). Para cada uma das soluções avaliadas realizou-se ensaios com 1 hora, 2 horas e 3 horas de imersão.

Utilizou-se o potenciostato Autolab e o programa Nova 2.1.5. O potencial aplicado variou de -0,6 V a 0,6 V em relação ao potencial em circuito aberto (OCP) a uma taxa de 0,002 V/s.

4.3 Inspeção visual

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa foram fotografados por meio do microscópio Zeiss Smartzoom 5 antes e depois dos ensaios. Utilizou-se a visão panorâmica e para a observação dos detalhes da superfície, aproximações de 101x.

4.4 Ensaios de Perda de Massa

Corpos de prova de aço carbono 1020 foram jateados com granalha de óxido de alumínio até a obtenção de uma superfície uniforme. Em seguida mediu-se suas dimensões (comprimento, largura e espessura) em duplicata por meio de um paquímetro ($\pm 0,01$ cm) e sua massa em triplicata através de uma balança Shimadzu ($\pm 0,001$ g).

Tabela 5: Dimensões dos corpos de prova utilizados no ensaio de perda de massa

CP	Massa inicial (g)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Diâmetro do furo (mm)
A1	10,4622	76,28	12,6	1,40	4,70
A2	10,4498	76,30	12,63	1,43	4,70
A3	10,6319	76,25	12,65	1,45	4,70
B1	9,4348	76,05	12,58	1,35	4,70
B2	9,9498	76,25	12,58	1,38	4,70
B3	9,8331	76,20	12,55	1,35	4,70
C1	10,2362	76,20	12,60	1,35	4,70
C2	10,3296	76,20	12,60	1,40	4,70
C3	10,4921	76,25	12,60	1,45	4,70
D1	9,1854	76,10	12,50	1,30	4,70
D2	9,6667	76,20	12,53	1,33	4,70
D3	9,5765	76,10	12,55	1,30	4,70
E1	9,0695	76,10	12,45	1,30	4,70
E2	9,5603	76,20	12,53	1,33	4,70
E3	9,4661	76,10	12,55	1,30	4,70

Adicionou-se 1000,0 mL da solução de preparo em 4 bécheres de 1 L. Em cada um desses bécheres, gotejou-se cada uma das soluções (10%) dos respectivos ácidos até o pH da solução atingir o valor 3,00. A quantidade de cada um dos ácidos adicionados está especificada na tabela 4. O pH foi medido por meio do pHmetro Marte MB10 e a condutividade do sistema por meio do condutímetro Bel Engineering W12D.

Tabela 6: Quantidade adicionada de cada ácido para composição do banho

Ácido	Volume adicionado (mL)	Quantidade adicionada (mMol)
Ácido Nítrico	3,4	5,40
Ácido Fosfórico	5,15	5,26
Ácido Cítrico	28,5	14,83
Ácido Sulfâmico	5,75	5,92

Os corpos de prova utilizados para cada um dos sistemas estudados foram imersos simultaneamente, a uma distância de aproximadamente 2 centímetros um do outro. Os ensaios tiveram duração de 20 horas e foram conduzidos sob agitação à temperatura ambiente. Passado esse tempo, os corpos de prova foram retirados do banho e submetidos a uma decapagem com solução de ácido clorídrico 10% até a obtenção de peso constante.

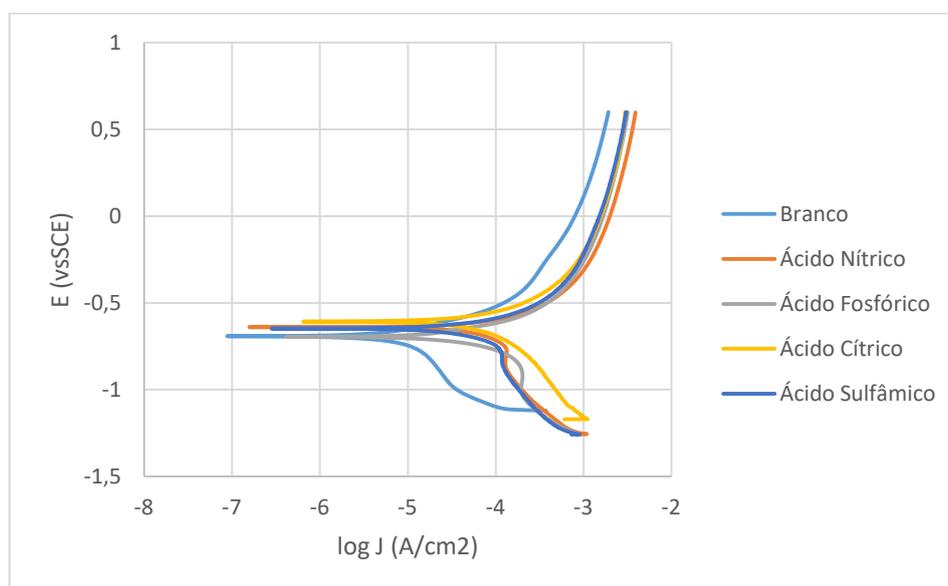
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Curvas de Polarização

As curvas de polarização obtidas para os tempos de imersão 1 hora, 2 horas e 3 horas são observadas respectivamente nas figuras 7, 8 e 9. Verificou-se a presença de irregularidades significativas nas bandas catódicas das curvas de polarização, o que impediu que as retas de Tafel fossem traçadas com precisão, de modo que não foi possível calcular a taxa de corrosão instantânea dos sistemas.

Assim, com vistas à avaliação qualitativa da corrosividade das soluções estudadas, dada a similaridade das curvas e portanto a dificuldade de analisá-las individualmente, decidiu-se por avaliá-las a partir das bandas anódicas. Ressalta-se que são justamente as bandas anódicas que representam os processos corrosivos.

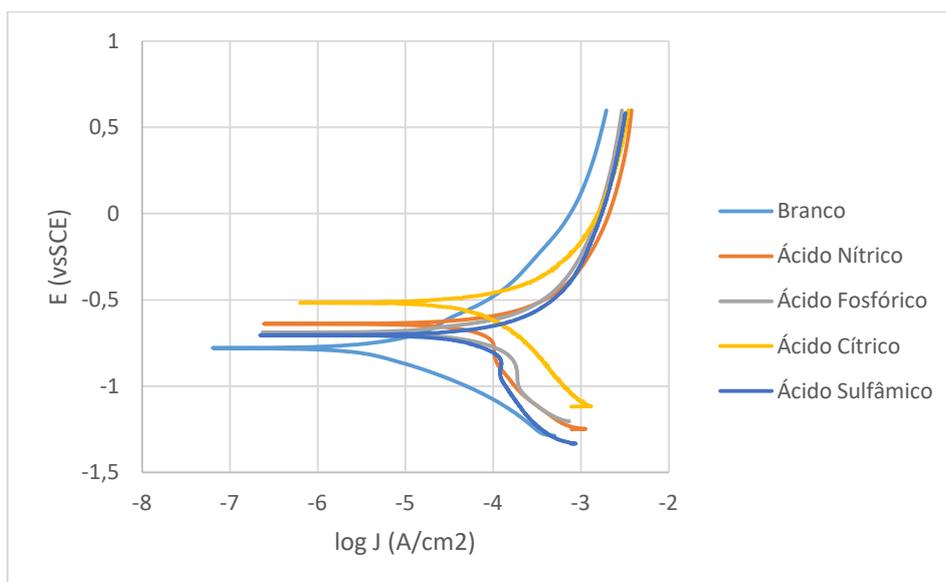
Figura 7: Curvas de Polarização - 1 hora de imersão



Os resultados expressos na figura 7 demonstram que os ácidos estudados apresentam comportamentos distintos nas regiões de potencial positivo (anódico) e potencial negativo (catódico) no gráfico. Quanto à solução controle, observa-se que a mesma está deslocada à esquerda das outras curvas, apresentando menores densidades de corrente para os respectivos potenciais, e, portanto, menor poder de corrosividade, como esperado.

Na banda anódica do gráfico, os ácidos sulfâmico, cítrico e fosfórico apresentam valores muito parecidos de densidade de corrente para os mesmos potenciais, indicando corrosividades similares das respectivas soluções. O ácido nítrico, por outro lado, apresenta densidade de corrente consideravelmente superior aos outros ácidos, indicando uma corrosividade superior.

Figura 8: Curvas de Polarização - 2 horas de imersão



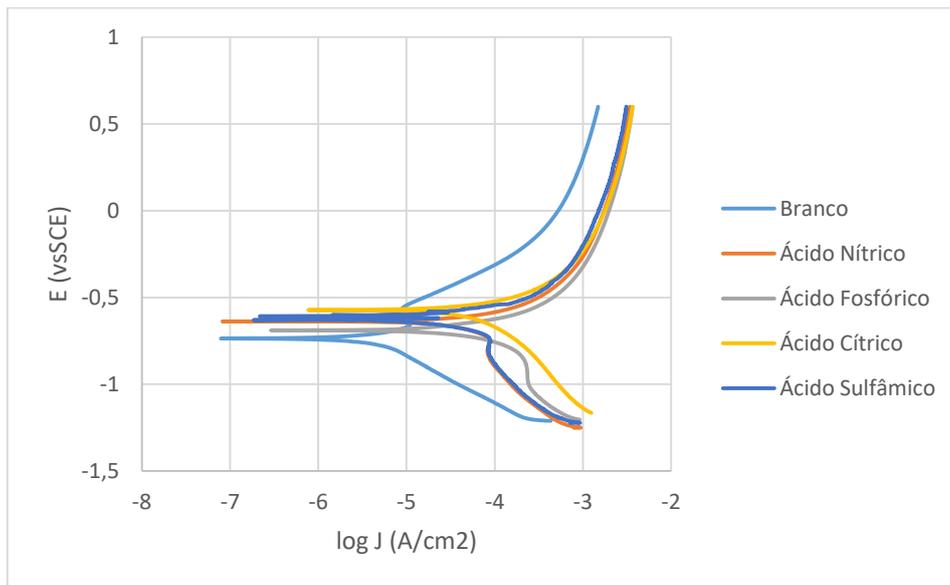
Na figura 8, quando da imersão de 2 horas dos corpos de prova, observa-se uma aproximação de todos os ácidos na parte superior do gráfico, de modo que o ácido nítrico não mais se destaca. De todo modo, observa-se ainda que o ácido nítrico é o ácido mais corrosivo nesta condição.

Observa-se, ainda, que o gráfico referente ao ácido cítrico se destaca dos outros, apresentando-se acima e à direita dos outros. Desse modo, ainda que qualitativamente, percebe-se que para o ácido cítrico o potencial de corrosão é superior ao das outras soluções.

Tal comportamento de enobrecimento da superfície quando da interação com o ácido cítrico não é observado nas curvas de polarização realizadas depois de 1 hora (figura 7) e 3 horas de imersão (figura 9). Desse modo, não foi possível compreender a razão do fenômeno observado.

Ressalta-se que os sistemas para os quais foram obtidas as curvas de polarização não estavam sob agitação. Desse modo, é possível que tenha havido a formação de alguma película protetora momentaneamente que pode ter causado o aumento do potencial de corrosão observado.

Figura 9: Curvas de Polarização - 3 horas de imersão



Quando das 3 horas de imersão nas soluções, na parte anódica do gráfico todos os ácidos apresentaram comportamento muito parecido, sendo difícil estabelecer uma ordem precisa. Chama a atenção, assim, que o ácido nítrico não mais se apresente de forma destacada como o ácido mais corrosivo.

Com vistas a melhor compreender a evolução do comportamento dos sistemas ao longo do tempo, compilou-se os dados de cada uma das soluções nos diferentes tempos testados (1 hora, 2 horas e 3 horas). Os resultados são mostrados nas figuras 10 a 14.

Figura 10: Curvas de Polarização – Branco

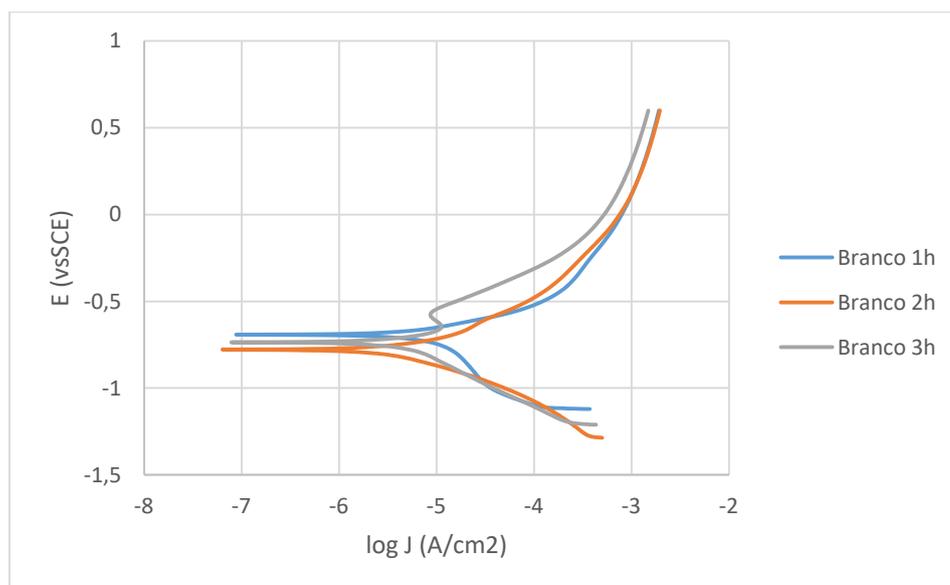


Figura 11: Curvas de Polarização - Ácido Nítrico

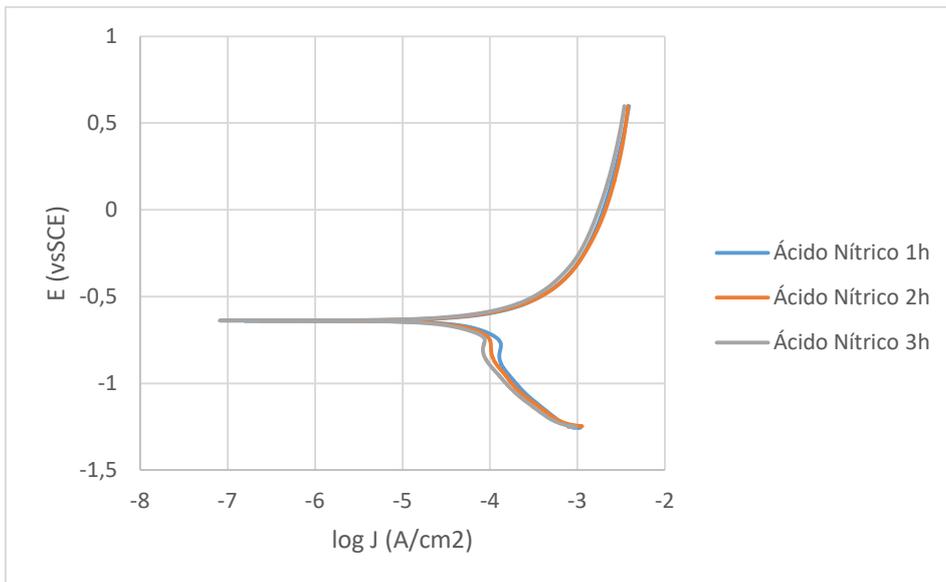


Figura 12: Curvas de Polarização - Ácido Fosfórico

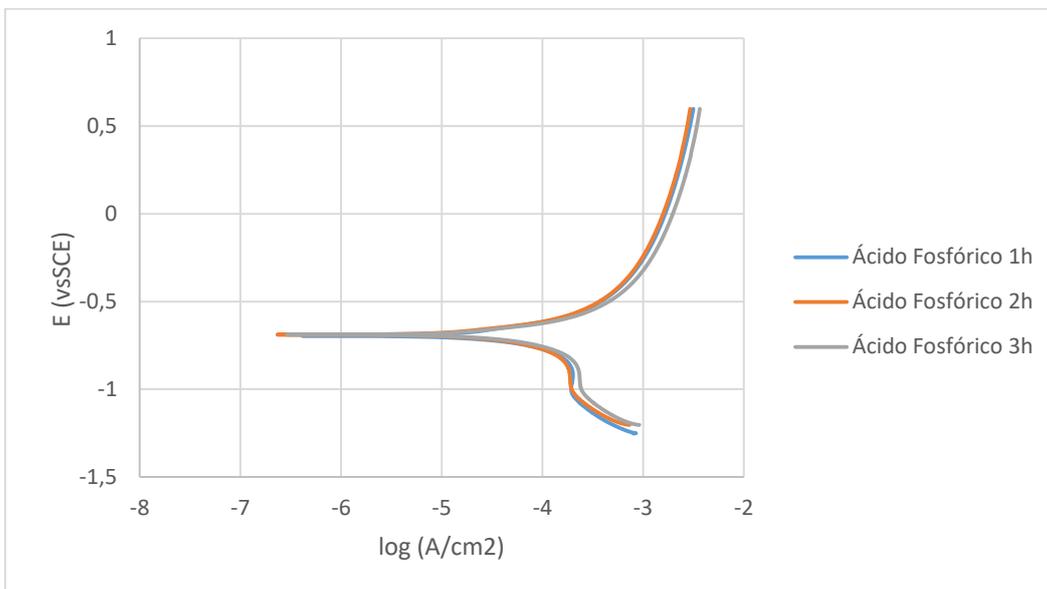


Figura 13: Curvas de Polarização - Ácido Cítrico

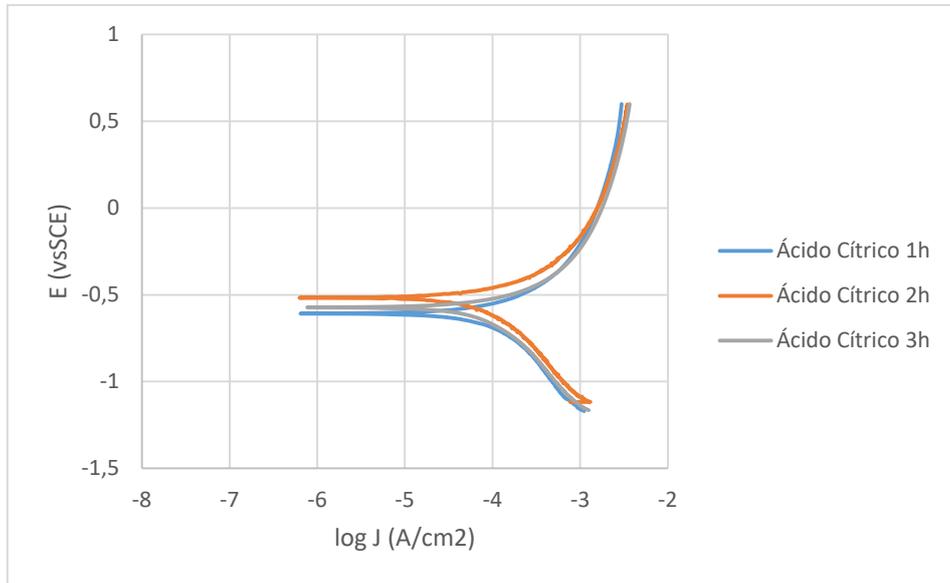
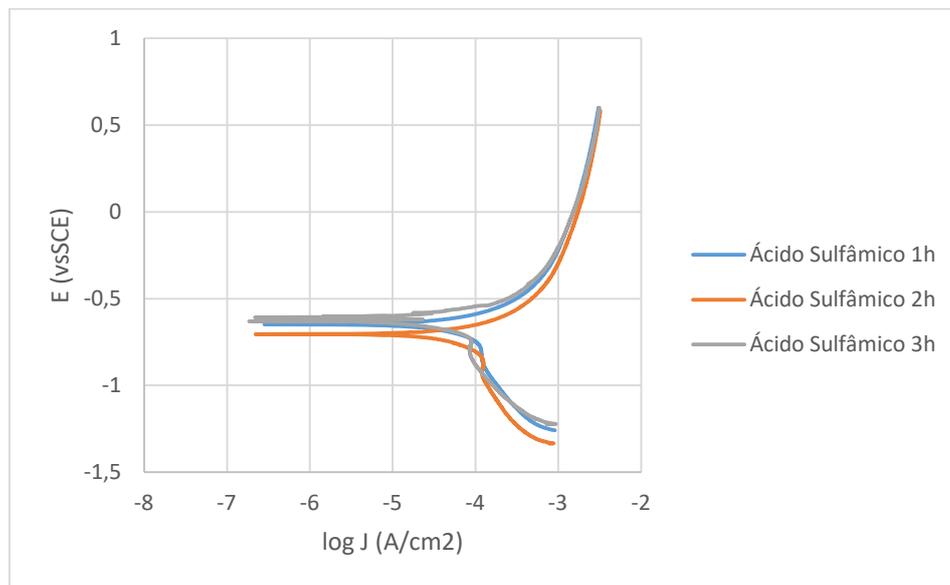


Figura 14: Curvas de Polarização - Ácido Sulfâmico



Observando-se as figuras 10 a 14 é possível compreender melhor as mudanças observadas ao longo dos diferentes tempos estudados, evidenciadas nas figuras 7, 8 e 9.

Percebe-se, por exemplo, que o ácido nítrico (figura 11) apresenta corrosividade decrescente ao longo do tempo observado, ao contrário dos ácidos cítrico e fosfórico (figuras 13 e 12, respectivamente), cujos valores de densidade de corrente para os respectivos valores de potencial aumentam ao longo do tempo. Fica, portanto, claro o porquê de na figura 7 as densidades de corrente serem muito superiores na solução de ácido nítrico em relação aos outros ácidos, ao passo que na figura 9 todos os ácidos apresentam comportamento similar.

Para o ácido sulfâmico não foi possível observar uma tendência de variação da corrosividade em relação ao tempo.

Evidencia-se, portanto, que os ácidos estudados apresentam comportamento variável com o tempo de exposição. A curva de polarização é um método de estimação da taxa corrosão instantânea no material, assim o método permitiu avaliar a taxa de corrosão do sistema nos diferentes momentos estudados (tempos de imersão de 1 hora, 2 horas e 3 horas). A utilização de outros métodos de avaliação da corrosão permite uma visão mais clara dos fenômenos em ação.

5.2 Inspeção visual

As figuras 15 a 24 mostram os corpos de prova antes e depois das 20 horas de imersão nas soluções.

Figura 15: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução Branco

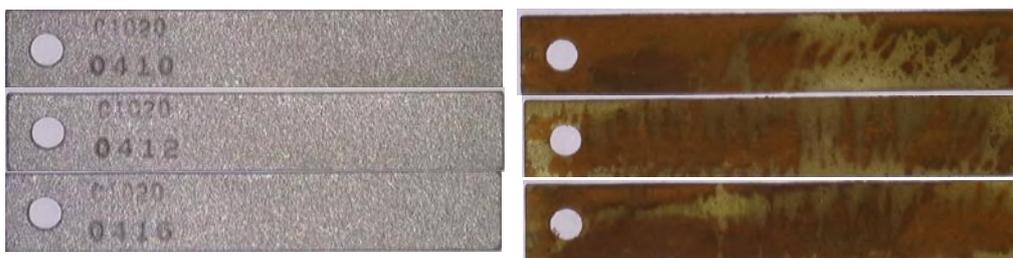


Figura 16: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução Branco – 101 x

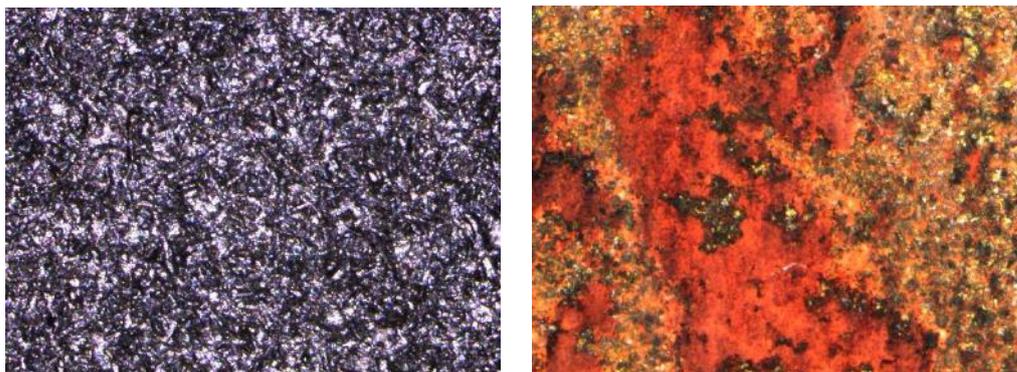


Figura 17: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Nítrico

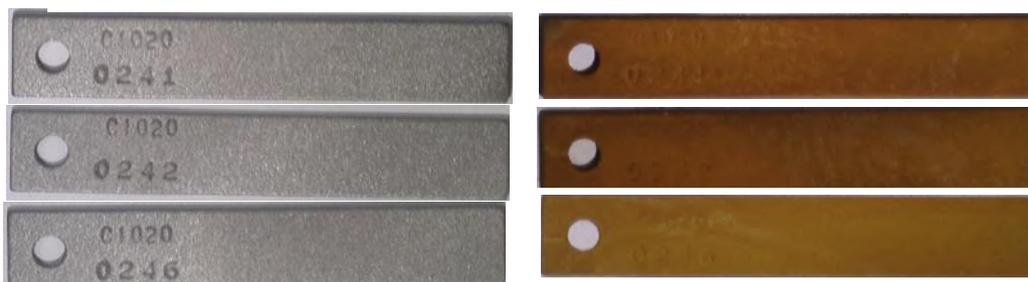


Figura 18: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Nítrico – 101x

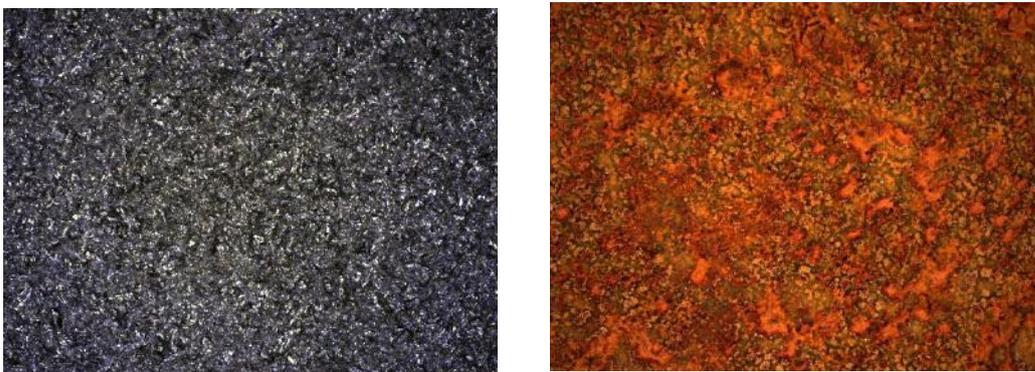


Figura 19: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Fosfórico

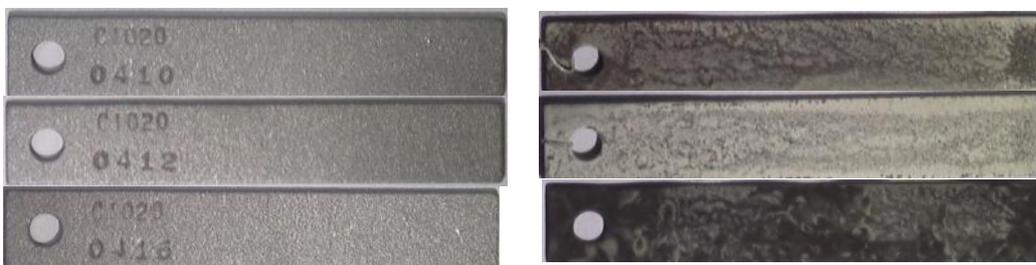


Figura 20: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Fosfórico

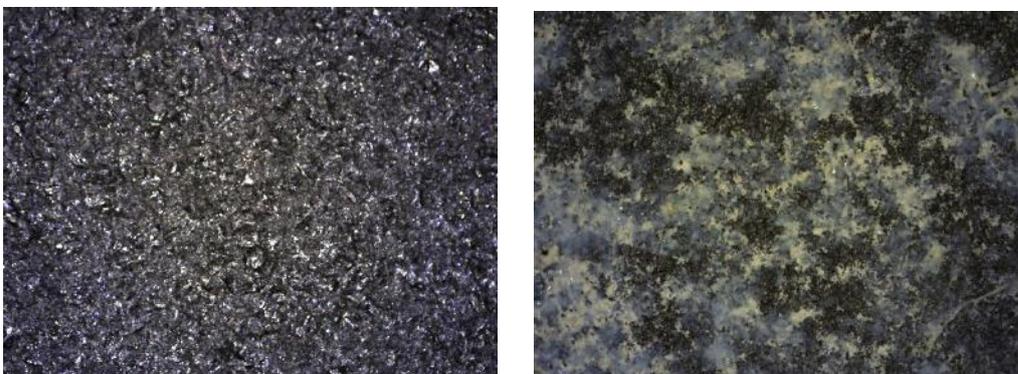


Figura 21: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Cítrico

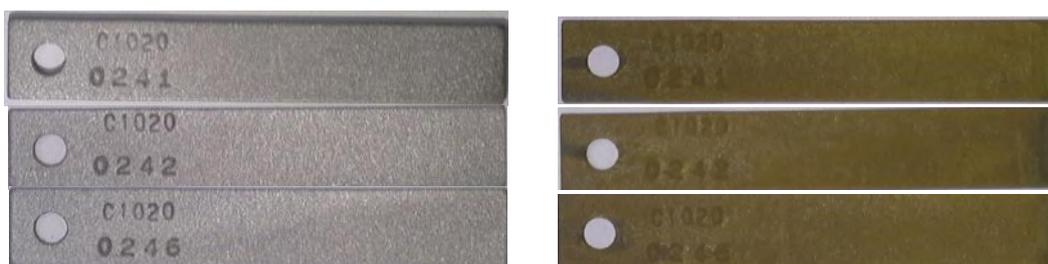


Figura 22: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Cítrico – 101 x



Figura 23: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Sulfâmico

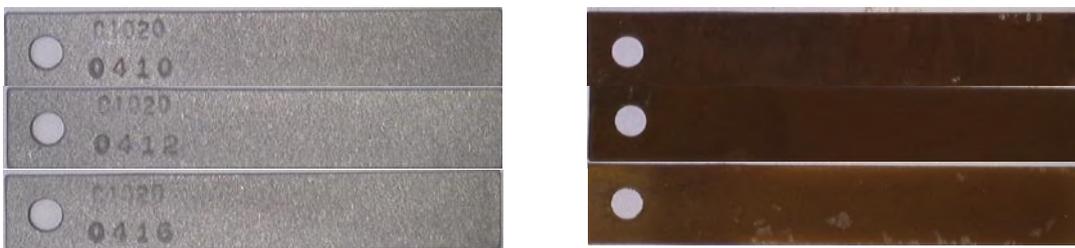
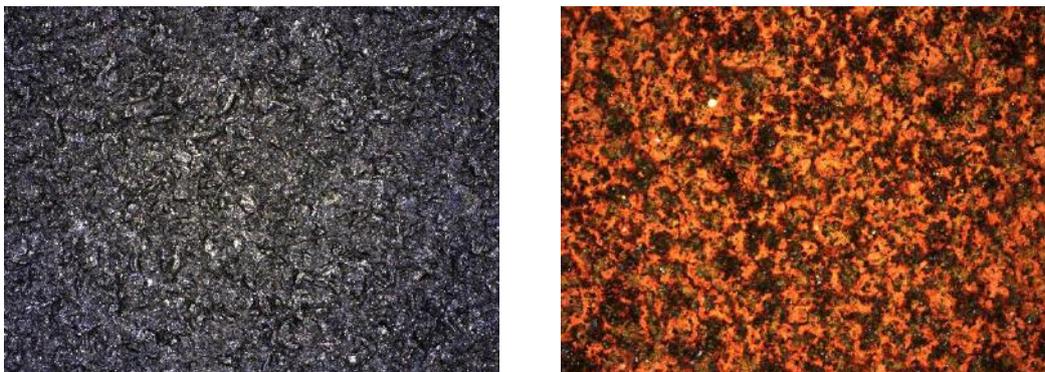


Figura 24: Corpos de prova antes e depois de 20 horas de imersão – Solução de Ácido Sulfâmico – 101 x



Os corpos de prova imersos nas soluções de ácido nítrico e ácido sulfâmico apresentaram comportamento similar. Observou-se nos corpos de prova submetidos a essas condições a formação de produto de corrosão de coloração alaranjada uniformemente sobre a superfície metálica. Haja visto a natureza oxidante do ácido nítrico, bem como o relato em literatura da oxidação de Fe^0 a Fe^{+3} (Pavlík, 1994), infere-se que os produtos de corrosão sejam sais de Fe^{+3} .

Os CPs imersos em ácido fosfórico apresentaram produto de corrosão de coloração branca, também visíveis em suspensão. Ao contrário do comportamento observado quando da imersão nas soluções de ácido sulfâmico e ácido nítrico, a formação de produto de corrosão não se deu de modo uniforme, mas alveolar, havendo regiões com maior presença de precipitado e outras ainda expostas à solução. Tal observação indica que possivelmente há diferenças nos mecanismos corrosivos em ação quando do ataque pelo ácido fosfórico.

A partir do diagrama de Pourbaix é possível observar a predominância de íons Fe^{+2} no sistema. Haja vista a presença de íons fosfato advindos do ácido fosfórico, infere-se que o produto de corrosão pode ser formado por fosfato ferroso, sal de coloração branco acinzentado.

Quando da imersão em ácido cítrico observou-se um comportamento diferente em relação aos outros ácidos. A olho nu não era possível observar produto de corrosão sobre o corpo de prova, ao passo que a solução apresentava aspecto transparente e coloração amarela, característico de Fe^{+2} .

No entanto, a observação por meio do microscópio digital, após secagem do corpo de prova, permitiu a identificação de produto de corrosão sobre a superfície dos corpos de prova. Os precipitados apresentaram coloração amarelada, indicando tratarem-se de compostos de Fe^{+2} , suposição esta ratificada pelo respectivo diagrama de Pourbaix.

5. Ensaio de Perda de Massa

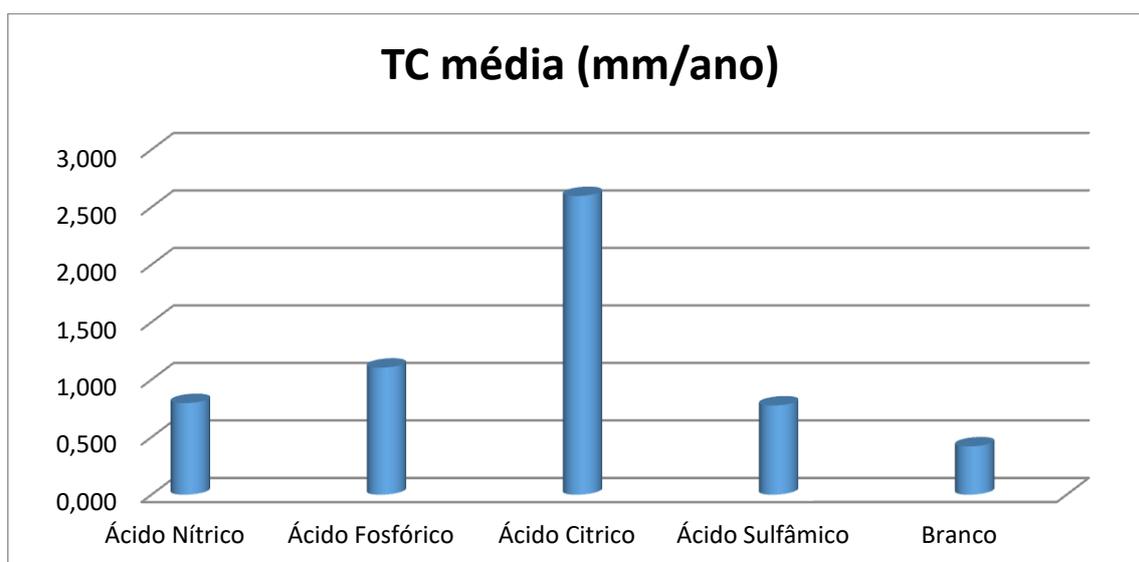
A partir das medições das massas iniciais e finais e das dimensões (comprimento, altura, largura e diâmetro do furo) de cada corpo de prova, foi possível estimar a taxa de corrosão para os sistemas estudados.

Tabela 7: Resultados dos ensaios de perda de massa

Ácido	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Taxa de corrosão (mm / ano)	Média (mm / ano)	Desvio padrão (mm / ano)
Branco	9,0695	9,0484	0,57	0,42	0,11
	9,5603	9,5491	0,30		
	9,4661	9,4513	0,39		
Ácido Nítrico	10,4622	10,4266	0,94	0,80	0,10
	10,4498	10,4229	0,7		
	10,6319	10,6032	0,75		
Ácido Fosfórico	9,4348	9,3905	1,18	1,10	0,07
	9,9498	9,9071	1,13		
	9,8331	9,7950	1,01		
Ácido Cítrico	10,2362	10,1366	2,63	2,60	0,04
	10,3296	10,2302	2,62		
	10,4921	10,395	2,54		
Ácido Sulfâmico	9,1854	9,1611	0,65	0,78	0,09
	9,6667	9,6340	0,87		
	9,5765	9,5463	0,81		

Com vistas à melhor visualização dos dados, as taxas de corrosão médias observadas para os diferentes ácidos são compiladas no gráfico exposto na figura 25.

Figura 25: Taxa média de corrosão nas soluções estudadas



Os resultados observados na tabela 5 e na figura 25 demonstram que a solução de ácido cítrico apresentou a maior taxa de corrosão, seguida da solução de ácido fosfórico. As soluções à base de ácido nítrico e sulfâmico apresentaram taxas de corrosão da mesma ordem de grandeza (respectivamente 0,80 e 0,78 mm/ano), tendo a solução à base de ácido nítrico apresentado uma taxa levemente superior à do ácido sulfâmico.

Chama a atenção a taxa de corrosão encontrada para a solução de ácido cítrico (2,60 mm/ano), mais de duas vezes superior às taxas encontradas para os outros ácidos. Este resultado é, a princípio surpreendente, haja visto que o ácido cítrico é um ácido orgânico fraco ($pK_a = 2,79$), diferentemente dos ácidos nítrico e fosfórico.

O pH e a condutividade das soluções foram medidos antes e após a realização dos experimentos de perda de massa. Os resultados são expressos na tabela 6.

Tabela 8: pH e condutividade das soluções antes e depois do ensaio de perda de massa

Ácido	Quantidade (mMol)	pH inicial	Condutividade inicial ($\mu\text{S/cm}$)	pH final	Condutividade final ($\mu\text{S/cm}$)
Ácido Nítrico	5,40	3,0	1725	5,9	1102
Ácido Fosfórico	5,26	3,0	1643	5,2	- *
Ácido Cítrico	14,83	3,0	1280	3,81	1278
Ác Sulfâmico	5,92	3,0	1379	5,51	1046

*Não houve medição.

A partir dos resultados mostrados na tabela 8 percebe-se que para as soluções de ácido nítrico, fosfórico e sulfâmico o pH após as 20 horas de ensaio eleva-se consideravelmente, o que indica que grande parte dos hidrogênios ionizáveis foi consumida no processo de corrosão

do metal. Observa-se, ainda, que a condutividade para essas soluções é fortemente reduzida, indicando a diminuição da concentração de íons na solução.

Para o ácido cítrico, no entanto, observou-se um comportamento diferente dos outros ácidos estudados. O pH apresentou uma elevação muito menos relevante que para os outros ácidos, bem como a condutividade permaneceu constante, indicando que não houve retirada de íons do sistema. Visto que mais íons H^+ estiveram em solução por mais tempo é natural que a taxa de corrosão observada tenha sido mais elevada para esta solução.

Como evidenciado nas figuras 26 e 27, abaixo, a solução de ácido cítrico após as 20 horas de experimento apresentou aspecto transparente e coloração amarelo claro, demonstrando que o produto de corrosão era solúvel.

É possível compreender, assim, que as características do produto de corrosão são influenciadas relevantemente nas taxas de corrosão observadas. As soluções à base de ácido nítrico e sulfâmico, que demonstraram as menores taxas de corrosão, geraram produtos de corrosão aderentes aos cupons de prova.

Por outro lado, a solução à base de ácido fosfórico gerou um produto de corrosão não uniformemente distribuído sobre a superfície metálica. O ácido cítrico, por sua vez, gerou produtos de corrosão solúveis em solução, de modo que a superfície metálica esteve exposta durante todo o ensaio, o que explica as maiores taxas de corrosão encontradas para este ácido.

Desse modo, fica evidenciada a importância do produto de corrosão sobre a superfície metálica, que age como uma barreira, protegendo o metal do ataque corrosivo. As figuras 26 e 27 mostram as soluções à base de ácido nítrico e à base de ácido cítrico, respectivamente, após as 20 horas de ensaio.

Figura 26: Ensaio de perda de massa após 20h - Ácido Nítrico



Figura 27: Ensaio de perda de massa após 20h - Ácido Cítrico



6. CONCLUSÃO

Os resultados dos diferentes ensaios de avaliação da corrosão demonstram que a solução de limpeza à base de ácido cítrico apresentou, nas condições estudadas, corrosividade substancialmente superior às demais soluções, corroendo o metal a uma taxa de 2,60 mm/ano. Em seguida ao ácido cítrico, a solução de ácido fosfórico apresentou maior corrosividade, provocando a corrosão do metal a uma taxa de 1,10 mm/ano. As soluções à base de ácido nítrico e sulfâmico apresentaram taxas de corrosão média similares, de respectivamente 0,80 e 0,78 mm/ano.

A obtenção das curvas de polarização permitiu demonstrar que os meios ácidos estudados apresentam corrosividades variáveis com o tempo. Notadamente, o meio à base de ácido nítrico tem sua corrosividade decrescida ao longo do tempo de exposição, ao passo que o ácido cítrico aumenta sua corrosividade quando do aumento do tempo de exposição.

Observou-se, ainda, a formação de uma camada uniforme de produto de corrosão nos corpos de prova imersos nas soluções à base de ácido nítrico e sulfâmico, soluções cujas corrosividades se mostraram as menores no ensaio de perda de massa. Por outro lado, as soluções que causaram níveis de corrosão mais acentuados, à base de ácido cítrico e fosfórico, apresentaram camadas de produto de corrosão não uniformes nos corpos de prova, de modo que partes da superfície continuaram expostas à solução durante todo o teste.

Evidencia-se, portanto, o papel preponderante da deposição e aderência dos produtos de corrosão na superfície do metal no processo de corrosão. De fato, os produtos de corrosão podem atuar como uma camada protetora, retardando o processo corrosivo e assim protegendo o metal do mesmo.

Os resultados obtidos sugerem que a força do ácido não é um fator relevante na corrosão observada nas condições do estudo, ao menos diretamente. O ácido cítrico é o ácido mais fraco dos estudados ($pK_a=2,79$) e apresentou a maior corrosão dentre os ácidos. Ressalta-se que para a obtenção do pH 3 na solução, foram requeridas quantidades muito superiores de ácido cítrico em relação aos outros ácidos, da ordem de 3x mais, o que pode ter influência nos resultados.

Não foi observada, tampouco, relação entre a natureza orgânica ou inorgânica dos ácidos no processo corrosivo. As soluções à base de ácido nítrico e fosfórico, ácidos inorgânicos, apresentaram taxas de corrosão díspares, bem como as soluções à base de ácido cítrico e sulfâmico, ambos orgânicos, cujas taxas de corrosão diferem em mais de 200%. Os ácidos nítrico e sulfâmico, no entanto, apresentaram taxas de corrosão muito similares.

É necessário ressaltar que as limpezas químicas têm duração máxima de algumas horas. Assim, haja visto que as taxas expressas acima são anuais, verifica-se que a corrosão causada pelas soluções durante a limpeza é pouco significativa.

As informações obtidas acerca dos sistemas estudados, já amplamente empregados industrialmente, permitem uma melhor gestão sobre os produtos e métodos de limpeza a serem empregados, otimizando os resultados e protegendo os equipamentos.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Todos os ensaios realizados no presente trabalho foram realizados sem a adição de inibidores de corrosão. É importante estudar a utilização de inibidores de corrosão com vistas à mensuração dos níveis de corrosão quando da utilização dos mesmos, como ocorre industrialmente, bem como para a definição das melhores estratégias de dosagem e aplicação dos mesmos.

A aplicação da limpeza química em pHs inferiores a 3 pode potencialmente elevar a eficiência e eficácia das limpezas, permitindo a retirada de compostos antes resistentes em tempos menores, o que além de representar ganhos econômicos poderia expor o equipamento às soluções de limpeza por menos tempo. É necessário, no entanto, verificar os níveis de corrosão atingidos nessa faixa de pH, provavelmente superiores aos observado neste trabalho. Desse modo, a realização dos ensaios aqui apresentados para pHs menores que 3 parece interessante do ponto de vista industrial.

Os ensaios do presente trabalho foram realizados em aço carbono por interesse industrial. Existem, no entanto, equipamentos constituídos por outros materiais. Assim, seria importante estudar em trabalhos futuros a corrosão provocada pelas soluções de limpeza química em outros materiais além do aço carbono.

A caracterização dos produtos de corrosão formados permitiria compreender com mais rigor e clareza os fenômenos estudados. Assim, recomenda-se para trabalhos futuros a análise dos produtos de corrosão por meio de técnicas de análise química de sólidos, como Difração de Raio X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Compreender os produtos de corrosão formados e sua relação com a superfície metálica é fundamental para o entendimento das razões por trás das taxas de corrosão observadas.

A caracterização físico-química das soluções após os ensaios de perda de massa também pode oferecer informações importantes sobre os fenômenos em ação e, portanto, é também uma sugestão para trabalhos futuros.

A realização dos ensaios aqui discutidos em tempos superiores é recomendada para trabalhos futuros. Isto permitiria, por exemplo, confirmar ou negar a ideia de que a corrosividade das soluções varia com o tempo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM G1-90. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens.** ASTM International, 1990.

AWAD, M. M. Fouling of Heat Transfer Surfaces. *In: BELMILOUDI, A. (Ed.). . Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems.* [s.l: s.n.].

BARBOZA, E, **Avaliação de metodologias de limpeza química com proposta de projeto de manutenção dos trocadores de calor do LADEQ.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2020.

BLANCO, M. T.; ANDRADE, C. & MACIAS, A. **SEM Study of the Corrosion Products of Galvanized Reinforcements Immersed in Solutions in the pH Range 12.6 to 13.6,** British Corrosion Journal, 19:1, 41-48, 1984.

BOTT, T. R. **Fouling of Heat Exchangers.** [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 1995.

KARIMI, H.; DANESH, A.; HOSSEIN, A.; AGHANAJAFI, C. **Study of mixed materials heat exchanger using optimization techniques.** Journal of Engineering, Design and Technology, [S. l.], p. 414-433, 2019.

PESSU, F.; NEVILLE, A. **The Influence of pH on Localized Corrosion Behavior of X65 Carbon Steel in CO₂-Saturated Brines.** *CORROSION*; 71 (12): 1452–1466, 2015.

GENTIL, V. **Corrosão.** 3. ed. [s.l.] LTC, 1996.

GENTIL, V. **Corrosão.** 5. ed. [s.l.] LTC, 2011.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa.** 6. ed. [s.l: s.n.].

KAKAÇ, S.; LIU, H.; PRAMUANJAROENKIJ, A. **Heat exchangers - Selection, Rating and Thermal Design.** 3. ed. [s.l: s.n.].

NACE RP0775-2005 **Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, item nº 21017,** ISBN 1-57590-086-6. 2005

NUNES, L.P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 330p, 2007

PAVLÍK, V. **Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part II: Formation and chemical composition of the corrosion products layer.** Cement and Concrete Research, Volume 24, Issue 8, 1495-1508, ISSN 0008-88, 1994,

Pourbaix, Marcel. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Houston** : Brussels, 1974.

Rodriguez, P. **Selection of materials for heat exchangers. Proceedings of the 3rd international conference on heat exchangers, boilers and pressure vessels (HEB-97)** Vol1 (Research Papers), (p. 218). Egypt, 1997

SAJI, Viswanathan S; UMOREN, Saviour A. **Corrosion inhibitors in the oil and gas industry.** [S. l.: s. n.], Weinheim, 2020.

SHARMA, A; WON L; BUDDHI D; PARK, J. **Numerical heat transfer studies of the fatty acids for different heat exchanger materials on the performance of a latent heat storage system,** Renewable Energy, Volume 30, Issue 14, Pages 2179-2187, 2005.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão;** 1a. ed., USP: São Paulo, 2003.