

**CENTRO DE INSTRUÇÃO
ALMIRANTE GRAÇA ARANHA - CIAGA
ESCOLA DE FORMAÇÃO DE OFICIAIS DA
MARINHA MERCANTE - EFOMM**

**CORROSÃO E TRATAMENTO DE ÁGUA APLICADO ÀS
CALDEIRAS DE INSTALAÇÕES MARÍTIMAS**

Por: Rodrigo Oliveira Mertz

Orientador: Prof. Herman

**Rio de Janeiro
2011**

**CENTRO DE INSTRUÇÃO
ALMIRANTE GRAÇA ARANHA - CIAGA
ESCOLA DE FORMAÇÃO DE OFICIAIS DA
MARINHA MERCANTE - EFOMM**

CORROSÃO:

**CORROSÃO E TRATAMENTO DE ÁGUA APLICADO ÀS
CALDEIRAS DE INSTALAÇÕES MARÍTIMAS**

Apresentação de monografia ao Centro de Instrução Almirante Graça Aranha como condição prévia para a conclusão do Curso de Bacharel em Ciências Náuticas do Curso de Formação de Oficiais de Náutica (FONT) da Marinha Mercante.

Por: Rodrigo Oliveira Mertz

**CENTRO DE INSTRUÇÃO ALMIRANTE GRAÇA
ARANHA - CIAGA**

**CURSO DE FORMAÇÃO DE OFICIAIS DA MARINHA
MERCANTE - EFOMM**

AVALIAÇÃO

PROFESSOR ORIENTADOR (trabalho escrito): _____

NOTA - _____

BANCA EXAMINADORA (apresentação oral):

Prof. (nome e titulação)

Prof. (nome e titulação)

Prof. (nome e titulação)

NOTA: _____

DATA: _____

NOTA FINAL: _____

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço primeiro a Deus por te me abençoado com a oportunidade de conhecer essa maravilhosa profissão; ao meu orientador e professor Herman; ao meu pai, mãe, irmã e cunhado por sempre terem me apoiado em minhas decisões e incentivado nos momentos mais difíceis;

Ao meu padrinho e madrinha, por estarem sempre ao meu lado; ao Mateus Mertz, não apenas um primo, mas sim um irmão; a todos integrantes da minha maravilhosa família; aos meus amigos de infância que sempre estão comigo nos momentos mais delicados; aos meus campanhas de turma, principalmente aqueles que tive mais afinidade durante esses três anos; ao glorioso e eterno Morcegão, fonte e berço das futuras cabeças pensantes da marinha mercante; à Roberta, uma das pessoas que sempre me ajudou nessa caminhada; aos meu querido amigos do curso Elite; aos meu companheiros da Escola Célio Rodrigues; aos meus veteranos, meu alicerce na EFOMM; à minha maravilhosa equipe de futebol; aos meus feras; ao meu magnífico e majestoso time Vasco da Gama; enfim, a todos que de qualquer modo me apoiaram, diretamente ou indiretamente, nessa minha caminhada.

Obrigado a todos.

DEDICATÓRIA

A todos que me acompanharam nessa empreitada; e ao meu falecido tio Wellington.

RESUMO

O presente estudo aborda o tratamento de água da caldeira marítima. Com isso foi descrito algumas características das caldeiras marítimas com detalhe técnico. Posteriormente foi desenvolvido o tema tratamento da água, descrevendo as suas características básicas, os tipos de corrosão, tratamentos primários, processos externos de tratamento, parâmetros de qualidade, tratamento químico interno, tratamento para prevenção de incrustações, métodos de controle de corrosão. O estudo conclui que a análise de água deve ser feita de forma periódica, para se observar eventuais mudanças nas qualidades da mesma. Desta forma serão colhidos subsídios necessários para as correções posteriores e controle das dosagens de produtos químicos adicionados. A periodicidade de uma análise varia muito com as condições de operação da caldeira e da natureza e gravidade dos problemas constatados.

Palavras-chaves: tratamento da água, incrustações, processos

ABSTRACT

This paper addresses the treatment of sea water in the boiler. This was described some characteristic of marine boiler with technical detail. Later the subject was developed water treatment, describing their basic characteristics, types of corrosion, primary treatment, external treatment processes, quality parameters, internal chemical treatment, treatment for prevention of fouling, corrosion control methods. The study concludes that the water analysis should be done on a regular basis to observe any changes in quality. Thus subsidies needed to be harvested later corrections and controlling dosages of chemicals added. The frequency of analysis varies with the operating conditions of the boiler and the nature and severity of the problems encountered.

Keywords: water treatment, scale, process

SUMÁRIO

1. CORROSÃO	10
1.1 Conceito	10
1.2 Teoria da corrosão	11
1.3 Tipos de corrosão	13
1.3.1 Corrosão galvânica	13
1.3.2 Corrosão em frestas	14
1.3.3 Corrosão atmosférica	14
1.3.4 Corrosão pelo solo	15
1.3.5 Corrosão pela água	16
1.3.6 Corrosão por bactérias ou corrosão microbiológica	16
1.3.7 Corrosão eletrolítica	17
1.3.8 Corrosão intergranular	18
1.3.9 Corrosão por compostos de enxofre	18
1.3.10 Corrosão grafítica	18
1.3.11 Dezincicação	19
1.3.12 Corrosão em concreto	19
1.3.13 Corrosão sob fadiga	20
1.3.14 Corrosão sob tensão	20
1.4 Formas de corrosão	21
1.4.1 Corrosão uniforme	21
1.4.2 Corrosão por placas	21
1.4.3 Corrosão alveolar	22
1.4.4 Corrosão por pite	22
1.4.5 Corrosão intergranular ou intercrystalina	23
1.4.6 Corrosão transgranular ou transcristalina	23
2 CALDEIRA	24
2.1 Conceito	24
2.2 Breve histórico	24
2.3 Classificação	25
2.3.1 Caldeiras Flamotubulares	25
2.3.2 Caldeiras aquatubulares	26
2.3.3 Caldeiras elétricas	26
2.3.4 Caldeiras escocesas	27

3	TRATAMENTO DA ÁGUA	28
3.1	Características da água usada no tratamento	28
3.2	Análise química da água	28
3.3	Problemas relacionados com a qualidade da água	28
3.4	Tratamento primário para água	30
3.5	Parâmetros de qualidade para água de caldeira	31
3.6	Métodos de tratamento da água	31
3.7	Tratamento químico interno	32
3.8	Tratamento químico externo	32
3.9	Tratamento para prevenção das incrustações	33
3.9.1	Tratamento precipitante – Fosfato	33
3.9.2	Tratamento quelante	35
3.9.3	Tratamentos disperso-solubilizantes	35
3.10	Corrosão e métodos de controle	37
3.10.1	Fundamentos	37
3.10.2	Tipos de corrosão em caldeiras	38
	Conclusão	41
	Bibliografia	42

CAPÍTULO 1

CORROSÃO

1.1 Conceito

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

A deterioração de matérias não-metálicas, como por exemplo, concreto, borracha, polímeros e madeira, devida à ação do meio ambiente, é considerada também, por alguns autores, como corrosão. Assim, a deterioração do cimento portland, empregado em concreto, por ação de sulfato, é considerada um caso de corrosão de concreto; a perda de elasticidade da borracha, devida à oxidação por ozônio, pode ser considerada como corrosão; a madeira exposta à solução de ácidos ou sais ácidos perde sua resistência devido à hidrólise da celulose, e admite-se esse fato como corrosão da madeira.

Sendo corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. No seu todo fenômeno assume uma importância transcendental na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas.

Algumas dessas ligas estão presentes:

- Nas estruturas metálicas enterradas ou submersas, tais como minerodutos, oleodutos, gasodutos adutoras, cabos de comunicação e de energia elétrica, píeres de atracação de embarcações, tanques de armazenamento de combustíveis como gasolina, álcool e óleo diesel, emissários submarinos;
- Nos meios de transporte, como trens, navios, aviões, automóveis, caminhões e ônibus;
- nas estruturas metálicas sobre o solo ou áreas, como torres de linhas de transmissões de energia elétrica, postes de iluminação, linhas telefônicas, tanques de armazenamento, instalações industriais, viadutos, passarelas, pontes;
- em equipamentos eletrônicos, torres de transmissão de estações de rádio, de TV, repetidoras, de radar, antenas;

- em equipamento como reatores, trocadores de calor e caldeiras.

Todas essas instalações representam investimentos vultosos que exigem durabilidade e resistência à corrosão que justifiquem os valores investidos e evitem acidentes com danos materiais incalculáveis ou danos pessoais irreparáveis.

Com exceção de alguns metais nobres, como o ouro, que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza sob a forma de compostos que possuem conteúdo energético inferior aos dos metais são relativamente estáveis. Desse modo, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases do meio ambiente em que são colocados: o ferro se “enferruja” ao ar e na água, e objetos de prata escurecem quando expostos ao ar.

1.2 Teoria da corrosão

A teoria da corrosão considera as reações entre um metal e seu ambiente.

A corrosão do ferro(aço) mostra que a oxidação é praticamente o único fator que limita a vida do ferro.

Os termos são muitas vezes abreviados como “Redox” porque eles estão intimamente relacionados.

A oxidação e a redução de uma substância podem ser definidas como, respectivamente, a perda e o ganho de elétrons. Por esta definição, o elemento oxigênio não precisa de modo algum ser envolvido numa reação de oxidação-redução. A razão para a relação íntima de termos também deve estar aparente, já que, se uma substância perde elétrons, outra deve recebê-los.

Ao sofrer oxidação, os átomos de ferro perdem 2 elétrons e entram em solução na forma de Fe^{2+} . A oxidação do ferro é portanto, de natureza elétrica devido ao fluxo de elétrons existentes.

A oxidação e corrosão são, portanto, processos eletroquímicos. Desta maneira, a corrosão pode ser encarada de maneira análoga a outros processos elétricos.

A natureza básica da corrosão é quase sempre a mesma. Um fluxo de elétrons ocorre entre certas áreas de uma superfície metálica, por meio de uma solução capaz de conduzir corrente elétrica. Esta ação eletroquímica causa a perda de metal em áreas de onde a corrente elétrica sai e os átomos entram em solução como íons.

A presença de uma solução capaz de conduzir corrente elétrica, um eletrólito, é um dos principais requisitos para a corrosão. Qualquer líquido que contenha íons é uma solução eletrolítica. Os íons são átomos em solução carregados eletricamente, e que

mesmo a água pura possui, em equilíbrio, íons hidrogênio carregados positivamente e íons hidroxila carregados negativamente.

Além da presença de um eletrólito, um anodo e um catodo são necessários para a corrosão, os eletrodos podem consistir de dois tipos diferentes de metal ou podem ser áreas diferentes sobre a mesma peça de metal. Em qualquer dos casos para que a corrosão ocorra, deve existir uma diferença de potencial elétrico entre os dois eletrodos ou áreas, de modo a haver um fluxo elétrico entre eles. Além da porção do circuito elétrico constituída pelo eletrólito, o circuito deve ser completado por uma via metálica entre os dois eletrodos. Se eles estiverem sobre a mesma peça de metal eles devem ser ligados de algum modo.

Os átomos de metal carregados positivamente desligam-se da superfície e entram em solução na forma de íons, enquanto que as cargas negativas correspondentes, na forma de elétrons, permanecem sobre o metal (oxidação).

Os íons positivos desligados possuem uma ou mais cargas positivas. Na corrosão do ferro, cada átomo de ferro liberta dois elétrons e se torna um íon de ferro com duas cargas positivas. Os elétrons libertados percorrem o metal até a área do catodo.

Os elétrons que alcançam a superfície do catodo, passando através do circuito metálicos, encontram e neutralizam alguns íons de hidrogênio carregados positivamente que estavam presentes no eletrólito. Ao perderem sua carga elétrica, quando ganham elétrons, os íons de hidrogênio tornam-se átomos neutros (redução). Eles se combinam então para formar o gás hidrogênio.

Quando isto ocorre, a corrosão é acelerada pois o catodo não pode se tornar polarizado e as taxas de corrosão são aumentadas.

A formação de uma película de produto de corrosão sobre a superfície de um anodo, é uma forma de polarização anódica. Neste caso, o produto de corrosão age como um isolante impedindo mais reações e conseqüentemente inibindo a corrosão.

Existem muitos tipos de películas de produtos corrosão que podem se formar. Em sistemas de aço sem a presença de oxigênio, os íons ferrosos produzidos nos anodos reagem com íons hidroxila na água formando hidróxido ferroso.

Este é o primeiro estágio de formação da magnetita (Fe_3O_4), que é uma película desejável e muito protetora. O ferro na verdade é convertido em magnetita por uma série de reações complexas.

Na presença de oxigênio, o hidróxido ferroso pode ser convertido não em magnetita mas sim em hidróxido férrico. O hidróxido férrico é uma forma típica de ferrugem. Ele não protege bem porque é poroso e não adere firmemente à superfície do anodo. Como resultado, a corrosão pode progredir abaixo da superfície de hidróxido férrico. O óxido férrico (Fe_2O_3) é outro produto de corrosão freqüentemente formado na presença de oxigênio. As películas de óxido férrico não protegem bem.

A polarização anódica é freqüentemente chamada passivação. Sem a formação de películas protetoras de óxidos sobre as superfícies de ligas de aço ou cobre, a corrosão seria excessiva porque estes metais são muito reativos com água.

Um dos primeiros aspectos de proteção a corrosão é impedir concentrações elevadas de íons hidrogênio (pH baixo). Concentrações elevadas de íons hidrogênio aceleram a corrosão porque elas aceleram a reação catódica, isto é, a recepção de elétrons, por parte dos íons hidrogênio. E, analogamente, a manutenção de concentração adequadamente elevadas de íons hidroxila em soluções pertencentes a sistemas de aço, ajuda a alcançar a polarização anódica pela formação de uma película protetora de produto de corrosão.

Um pH baixo favorece também a formação de produtos solúveis de corrosão ao passo que, um pH elevado favorece a formação de produtos de corrosão insolúveis e protetores.

O oxigênio deveria ser excluído de sistemas de vapor, porque ele tende a despolarizar áreas catódicas, pela reação com a película de hidrogênio, e também a inibir a polarização anódica, por promover a formação de produtos de corrosão não protetores.

Á água torna-se corrosiva em consequência dos gases e sais nelas dissolvidos.

1.3 Tipos de corrosão

Os tipos de corrosão de natureza eletroquímica recebem designações diferentes, de acordo com as condições particulares em que se processam, com a natureza do meio corrosivo, com o tipo dos metais e até mesmo com o aspecto da corrosão. Apresentam-se, a seguir, alguns dos principais tipos de corrosão.

1.3.1 Corrosão galvânica



Denomina-se corrosão galvânica o processo corrosivo resultante do contato elétrico de materiais dissimilares, em presença de um eletrólito. Este tipo de corrosão será tão mais intenso quanto mais distantes forem os materiais, na tabela de potenciais eletroquímicos, no eletrólito considerado. Terá, também, grande influência a relação entre as áreas anódica e catódica. Esta relação deverá ser a maior possível, a fim de que o desgaste seja menor e mais uniforme na área anódica.

1.3.2 Corrosão em frestas



Nas frestas, os metais estão sujeitos à corrosão por aeração diferencial e por concentração diferencial. As frestas ocorrem normalmente em juntas soldadas com chapas sobrepostas, em juntas rebitadas, em ligações flangeadas, em ligações roscadas, em chapas aparafusadas, dentre outras.

1.3.3 Corrosão atmosférica



Designa-se, genericamente, de corrosão atmosférica aos processos corrosivos em estruturas aéreas. A intensidade de corrosão atmosférica depende basicamente da umidade relativa do ar, do teor de sais em suspensão e do teor de gases poluentes, especialmente gases de enxofre.

Outros fatores que influenciam a corrosividade de uma atmosfera são:

- regime de chuvas: é importantíssimo em atmosferas poluídas, pela lavagem dos poluentes que a chuva proporciona;
- partículas sólidas em suspensão: as partículas de poeira podem depositar-se nas superfícies metálicas, proporcionando o aparecimento de pilhas de aeração diferencial, além de contribuir para a retenção de umidade na superfície metálica;
- regime de ventos: os ventos podem contribuir para dispersar poluente ou pra lançá-los sobre as estruturas metálicas. A ação dos ventos pode, também, provocar erosão (ventos com partículas abrasivas em suspensão) sobre revestimentos protetores e, até mesmo, sobre os materiais metálicos.

1.3.4 Corrosão pelo solo



Designa-se genericamente de corrosão pelo solo aos processos corrosivos observados em estruturas enterradas. Estas estruturas são, normalmente, tubulações,

estacas metálicas, cabos de transmissão de energia e de telecomunicações, tanques enterrados e outros.

A intensidade da corrosão pelo solo depende do teor de umidade, da composição química e do pH do próprio solo. Na prática de corrosão, utiliza-se comumente o valor da resistência elétrica como índice de sua agressividade. Um solo de resistividade baixa é mais agressivo, possui umidade permanente e sais minerais dissolvidos, enquanto que um solo de resistividade elevada é menos agressivo e possui menos umidade e sais minerais dissolvidos. Outros fatores que podem influenciar a corrosividade do solo são:

- permeabilidade do solo: os solos mais permeáveis permitem maior aeração da estrutura e, conseqüentemente, maiores taxas de corrosão;
- presença de bactérias: certos tipos de bactérias podem acelerar os processos corrosivos, em condições particulares;
- presença de poluentes: os poluentes, de modo geral, podem tornar o solo mais agressivo.

1.3.5 Corrosão pela água

Designa-se corrosão pela água aos processos corrosivos observados em estruturas em contato com meios aquosos, tais como: estacas de piers, tubulações submersas, embarcações, instalações de tratamento e distribuição de água. Nas estruturas submersas em água doce, as taxas de corrosão dependem da qualidade de sais, ácidos ou bases dissolvidas. As estruturas submersas em água salgada estão sempre sujeitas a grande taxas de corrosão, que poderão ainda ser aumentadas pela presença de poluentes. Outros fatores influentes na corrosividade das águas são:

- velocidade e temperatura: as taxas de corrosão, de modo geral, crescem com o aumento da velocidade da água e com aumento da temperatura;
- presença de bactérias: as bactérias de certas famílias, em determinadas condições, podem desencadear processo de corrosão ou acelerar os já iniciados;
- grau de aeração: quanto maior o teor de oxigênio, maiores serão as taxas de corrosão.

1.3.6 Corrosão por bactérias ou corrosão microbiológica



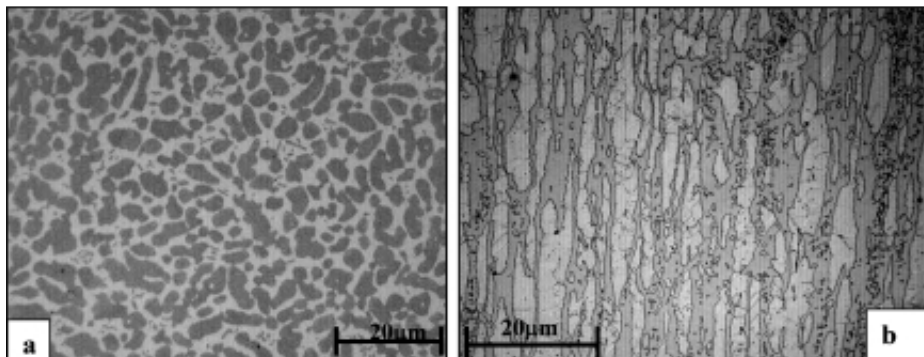
Os processos de corrosão eletroquímica podem ser desencadeados ou acelerados por certos tipos de bactérias, em determinadas condições, provocando o que se denomina de corrosão por bactérias, corrosão microbiológica, ou ainda corrosão bacteriana ou bacteriológica. A ocorrência deste tipo de corrosão não é rara em tubulações enterradas, principalmente em terrenos de alta umidade, inclusive pantanosos. Pode incidir também em feixes de permutadores de calor (resfriadores e condensadores que operam com água) e tubulações de esgoto. No passado, registraram-se casos de corrosão microbiológica em tanques de combustível de aviões a jato. É importante observar que a atuação das bactérias se dá através da modificação do meio, tornando-o agressivo ou intensificando sua agressividade.

1.3.7 Corrosão eletrolítica



Designa-se corrosão eletrolítica aos processos corrosivos de natureza eletroquímica, ocasionados em estruturas metálicas enterradas ou submersas, como resultado de um fluxo indesejável de corrente contínua dispersa no eletrólito. As instalações mais sujeitas a este tipo de ataque são os oleodutos, adutoras, cabos elétricos e cabos de comunicações enterrados.

1.3.8 Corrosão intergranular



A corrosão intergranular, ou intercrystalina, como também é conhecida, ocorre com maior frequência nos aços inoxidáveis, porém incide também no alumínio, duralumínio, cobre e suas ligas, além de outros materiais. Particularmente, os aços inoxidáveis austeníticos quando aquecidos prolongadamente na faixa de 400 a 950°C, devido a tratamentos térmicos, processos de soldagem ou mesmo trabalho nesta faixa, podem tornar-se sensibilizados. Os aços ferríticos podem sensibilizar-se em torno de 925°C. Um dos mecanismos mais aceitos para explicar a sensibilização é o da precipitação de carbonetos de cromo no contorno dos grãos, criando uma área muito empobrecida em cromo, na vizinhança daquele contorno. Como a passivação dos aços inoxidáveis só ocorre acima de um determinado teor de cromo na liga, os aços sensibilizados, quando expostos a um eletrólito, mesmo agressivo, apresentam uma área ativa junto ao contorno dos grãos (área anódica), formando uma pilha com o restante da área passiva (área catódica) do que resulta a corrosão intergranular. Quando a sensibilização é provocada por processos de soldagem, a corrosão incide na zona afetada pelo calor, vizinha ao cordão.

1.3.9 Corrosão por compostos de enxofre

Denomina-se corrosão por compostos de enxofre principalmente aos processos corrosivos observados em unidades de processamento químico, petroquímico ou de petróleo, onde o enxofre aparece como impureza ou como matéria necessária. Ela incide também nas partes frias de equipamentos onde ocorre condensação dos gases de combustão de combustíveis de alto teor de enxofre.

1.3.10 Corrosão grafítica

Chama-se corrosão gráfitica ao processo corrosivo que ocorre nos ferros fundidos cinzentos, em presença de um eletrólito. Sendo o grafite um material muito mais nobre do que o ferro, os veios e nódulos de grafite contidos nesses ferros fundidos agem como catodo em relação ao ferro, que é então corroído. Deste modo, observa-se que em tubulações velhas deste material, encontra-se sobre ele uma camada porosa, de baixa resistência, facilmente riscada com um estilete qualquer, constituída de grafite.

1.3.11 Dezincificação



Designa-se por dezincificação ao processo corrosivo que se observa nas ligas de zinco, especialmente latões, utilizados largamente em permutadores de calor e outros equipamentos. É também um processo seletivo semelhante ao encontrado na corrosão gráfitica, pelo qual o zinco é corroído, deixando sobre a superfície do material uma chamada porosa de cobre, sem qualquer resistência mecânica. Observa-se maior tendência à dezincificação nos latões de alto teor de zinco.

1.3.12 Corrosão em concreto



A corrosão em concreto abrange, principalmente, os processos corrosivos que incidem na ferragem de reforço do concreto armado, e alguns casos de deterioração da própria argamassa de cimento. Esta ferragem está sujeita à corrosão, tanto em estruturas aéreas como nas submersas e enterradas. O ataque é devido à infiltração de umidade que alcança o metal, o que é muito facilitado no caso de pequenas espessuras de recobrimento da armadura do concreto. No caso de concreto com porosidade e alta espessura de recobrimento da armadura, havendo pequena infiltração de umidade esta não chegará a constituir problema, porque a basicidade do concreto pode neutralizar a sua ação agressiva. As atmosferas sulfurosas podem atacar os cimentos ricos em aluminato tricálcico e , além de deteriorar o concreto, acabam por expor a ferragem ao meio, intensificando o processo de degradação da estrutura.

1.3.13 Corrosão sob fadiga

A fadiga é um processo de deterioração mecânica dos materiais sujeitos a esforços cíclicos. Quando o fenômeno se processa na presença de um eletrólito ou outro meio corrosivo, a sua ação é intensificada. A experiência mostra que um dado material submetido a ensaio de fadiga, no vácuo, exibe um determinado limite de fadiga. Ao ser ensaiado no ar, este limite é menor. Será menor ainda se o meio for mais agressivo e há meios em que o material não apresenta limite de fadiga, por exemplo, o aço carbono em presença de água salgada. Assim, chama-se corrosão sob fadiga ao processo de corrosão associado à fadiga. O fenômeno se manifesta por meio de trincas que se propagam na direção perpendicular aos esforços e, geralmente, se inicia na superfície onde há falhas capazes de concentrar tensões. A corrosão por pites pode ser uma das causas.

1.3.14 Corrosão sob tensão



A corrosão sob tensão é um processo de deterioração de matérias metálicas submetidos a tensões estáticas de tração. O processo corrosivo progride da superfície para o interior do material, perpendicularmente à direção das tensões, podendo provocar a fratura da peça. A falha do material se manifesta por meio de trincas, geralmente sem qualquer evidência de corrosão superficial. Esta trinca pode ser intergranular ou

transgranular, dependendo principalmente do material. Os principais fatores que influem na corrosão sob tensão:

- nível das tensões, aplicadas ou internas do material;
- suscetibilidade do material ao fenômeno;
- meio corrosivo;
- tempo.

1.4 Formas de corrosão

1.4.1 Corrosão uniforme



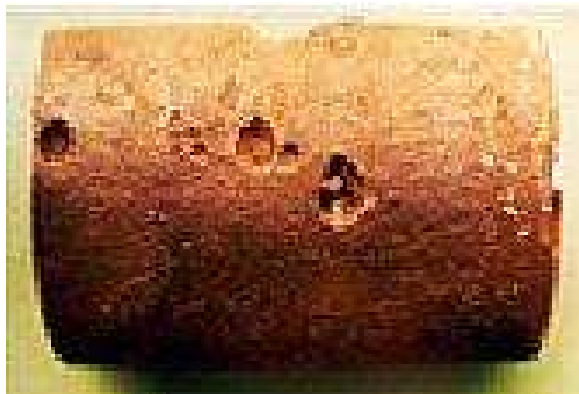
Quando a corrosão se processa de modo aproximadamente uniforme em toda a superfície atacada. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras como resultado do ataque.

1.4.2 Corrosão por placas



Quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam películas inicialmente protetoras, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a novo ataque.

1.4.3 Corrosão alveolar



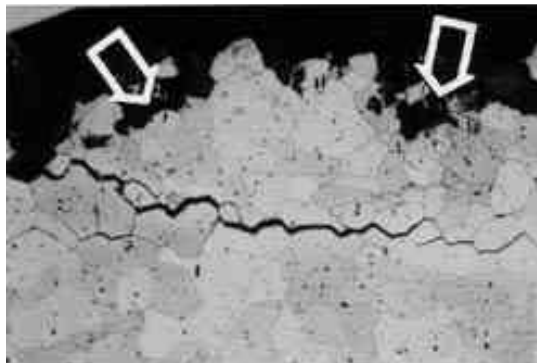
Quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com o aspecto de crateras. É freqüente em metais formadores de películas semi-protetoras, ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial.

1.4.4 Corrosão por pite



Quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é freqüente em metais formadores de películas protetoras, em geral passivas, que, sob a ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais tornam-se ativos, possibilitando corrosão muito intensa. Exemplo comum é representado pelos aços inoxidáveis austeníticos em meios que contem cloretos.

1.4.5 Corrosão intergranular ou intercristalina



Quando o ataque se manifesta no contorno dos grãos , como no caso dos aços inoxidáveis austeníticos sensitizados, expostos a meio corrosivo.

1.4.6 Corrosão transgranular ou transcristalina

Quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas, que se propagam pelo interior dos grãos do material, como no caso da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos.

CAPÍTULO 2

CALDEIRAS

2.1 Conceito

As caldeiras (“boilers” do inglês) são equipamentos destinados basicamente à produção de vapor, seja ele saturado ou superaquecido. Existem outros equipamentos de aquecimento e transferência de calor sem produção de vapor que também são chamados de caldeiras, tais como aquecedores que empregam fluidos térmicos, geradores de água quente, etc. Neste texto e certamente na maioria das vezes que o termo caldeira for aplicado, é feita referência aos equipamentos para geração de vapor. Dentro de uma unidade de processo, a caldeira é um equipamento de elevado custo e responsabilidade, cujo projeto, operação e manutenção são padronizados e fiscalizados por uma série de normas, códigos e legislações. No Brasil, o Ministério do Trabalho é responsável pela aplicação da NR-13, que regulamenta todas as operações envolvendo caldeiras e vasos de pressão no território nacional. Para o projeto desses equipamentos, normalmente adotam-se códigos específicos; no Brasil, é comum o uso do código ASME (American Society of Mechanical Engineers).

2.2 Breve Histórico

Vários registros históricos e relatórios de missões de exploração submarina apontam o uso das primeiras caldeiras em navios, datados do final do século XIV. No entanto, após a revolução industrial iniciada na Inglaterra em meados do século XVIII, disseminou-se o uso de caldeiras nas mais variadas aplicações: fábricas, embarcações, locomotivas, veículos, etc. Nestes engenhos, o vapor era usado para aquecimento e, principalmente, para acionamento das máquinas e movimentação dos veículos, utilizando-se um sistema de cilindro e pistão desenvolvido pelo escocês James Watt por volta de 1765. Com o passar dos anos, as caldeiras foram se desenvolvendo e novas aplicações apareceram. O desenvolvimento da indústria metalúrgica e da ciência dos materiais, bem como o aprimoramento dos conhecimentos de engenharia, permitiu a construção de equipamentos mais leves, resistentes, seguros e muito mais eficientes. Nas páginas seguintes faremos uma breve descrição de suas características.

2.3 Classificação

As caldeiras podem ser classificadas de acordo com:

- As classes de pressão;
- O grau de automação;
- O tipo de energia empregada;
- O tipo de troca térmica.

De acordo com as classes de pressão, as caldeiras foram classificadas segundo a NR-13 em:

Categoria A: caldeira cuja pressão de operação é superior a 1960 KPa (19,98 kgf/cm²);

Categoria C: caldeiras com pressão de operação igual ou inferior a 588 KPa (5,99 kgf/cm²) e volume interno igual ou inferior a 100 litros;

Categoria B: caldeiras que não se enquadram nas categorias anteriores.

Conforme o grau de automação, as caldeiras podem se classificar em: manuais, semi-automática e automática.

Com relação ao tipo de energia empregada (combustível), elas podem ser: sólido, líquido, gasoso, caldeiras elétricas e caldeiras de recuperação.

Existem outras maneiras particulares de classificação, como por exemplo: quanto ao tipo de montagem, circulação de água, sistema de tiragem e tipo de sustentação. Como primeira tentativa e antes de comentar o tratamento particular de diversos tipos, dividiremos os geradores em Caldeiras flamotubulares, Caldeiras aquatubulares e Caldeiras elétricas.

2.3.1 Caldeiras flamotubulares:

As caldeiras flamotubulares são aquelas em que os gases provenientes da combustão (gases quentes) circulam no interior dos tubos, ficando por fora a água a ser aquecida ou vaporizada, também conhecidas como Piro-tubulares, Fogotubulares ou, ainda como Tubos de Fumaça. A superfície de aquecimento das caldeiras flamotubulares é muito pequena, tendo como consequência uma baixa vaporização específica (12 a 14 kg de vapor gerado/m²); sendo o espaço ocupado por ela proporcionalmente maior, embora atualmente já existam modelos compactos desse tipo de caldeira.

As caldeiras flamotubulares têm uso limitado às instalações de pequeno porte, com pressões inferiores a 1500 KPa ou capacidade inferior a 15 ton/h de vapor saturado. Sua aplicação é restrita apenas as operações que admitem o uso de vapor saturado.

As caldeiras flamotubulares têm a vantagem do custo de aquisição mais baixo, de exigir pouca alvenaria e atender bem aumentos instantâneos de demanda de vapor.

Como desvantagens, apresentam baixo rendimento térmico, partida lenta devido ao grande volume interno de água, limitação de pressão de operação (máx. 15 kgf/cm²), baixa taxa de vaporização (kg de vapor/m².hora), capacidade de produção limitada, e dificuldades para instalação de economizador, superaquecedor e pré-aquecedor.

2.3.2 Caldeiras aquatubulares:

A necessidade de caldeiras com maior rendimento, menos consumo, rápida geração e grandes quantidades de vapor, aumentou muito com a evolução dos processos industriais. Baseados nos princípios da transferência de calor e na experiência com os tipos de caldeiras existentes, os fabricantes inverteram a forma de geração de calor, ou seja, os tubos de fogo foram trocados por tubos de água, o que aumentou muito a superfície de aquecimento, surgindo à caldeira aquatubular.

Também conhecidas como Caldeiras Tubos de Água, se caracterizam pelos tubos situarem-se fora dos tubulões da caldeira (tambor), constituindo com estes um feixe tubular. Diferenciam-se das flamotubulares, pois a água circula no interior dos tubos e os gases quentes encontram-se em contato com sua superfície externa. Operam a média e alta pressão, resultando em alta produção de vapor.

As caldeiras aquatubulares são classificadas em três grandes grupos:
Caldeiras de tubos retos, com tubulão transversal ou longitudinal;

Caldeiras de tubos curvos, com diversos tubulões transversais ou longitudinais utilizados na geração.

As partes principais de uma caldeira aquatubular são: tubulão superior (ou tambor de vapor), tubulão inferior (ou tambor de lama), feixe tubular, parede de água, fornalha e superaquecedor, sendo que outros equipamentos denominados como auxiliares ou periféricos ajudam a boa operação de uma caldeira, os quais são: economizador, pré-aquecedor e soprador de fuligem.

2.3.3 Caldeiras Elétricas

A caldeira elétrica é um equipamento cujo papel principal é transformar energia elétrica em térmica, para transmiti-la a um fluido apropriado, geralmente água. Sua aplicação é bastante restrita, pois são utilizadas quando houver disponibilidade de energia elétrica e que os custos sejam compensadores, além de serem projetadas para fornecerem apenas vapor saturado.

A geração de energia elétrica através de vapor é obtida nas usinas termoelétricas e outros pólos industriais, os quais são compostos basicamente de um gerador de vapor superaquecido, uma turbina, um gerador elétrico e um condensador. Na produção de

vapor a corrente elétrica, ao atravessar qualquer condutor, encontra resistência a sua livre circulação e desprende calor (Efeito Joule).

2.3.4 Caldeiras escocesas

Esse tipo de caldeira foi concebido especialmente para uso marítimo, por ser bastante compacta. São concepções que utilizam tubulação e tubos de menor diâmetro. Os gases quentes, oriundos da combustão verificada na fornalha interna, podem circular em 2, 3 e até 4 passes.

Todos os equipamentos indispensáveis ao seu funcionamento são incorporados a uma única peça, constituindo-se, assim num todo transportável e pronto para operar de imediato.

Essas caldeiras operam exclusivamente com óleo ou gás, e a circulação dos gases é feita por ventiladores. Conseguem rendimentos de até 83%.

CAPÍTULO 3

O TRATAMENTO DA ÁGUA

3.1 Características da água usadas no tratamento

A água é o principal fluido usado em sistemas de geração de vapor. Geralmente os diversos tipos de águas encontrados na natureza nunca são puros, pois todos apresentam certa quantidade de impurezas granulares ou moleculares, cuja composição e proporção estão relacionadas com a constituição geológica dos terrenos atravessados nas proximidades de centros industrializados, além das variações climáticas no decorrer do ano. A água considerada ideal para alimentação de caldeiras é aquela que não deposita substâncias incrustantes, não corrói os metais da caldeira e seus acessórios e não ocasiona arraste ou espuma; evidentemente, água com tais características é difícil de obter, sem antes proceder a um pré-tratamento que permita reduzir as impurezas a um nível compatível, de modo a não prejudicar o funcionamento da caldeira.

Quando não se aplica o tratamento químico interno adequado e eficiente a uma água, esta pode ocasionar uma série de inconvenientes, que resultam em perdas de eficiência, segurança e combustível, as quais são indesejáveis num processo de funcionamento da caldeira. Com uma manutenção preventiva e com o mínimo de cuidados indispensáveis, pode-se obter o máximo proveito útil de um sistema com os mais baixos custos. Por esse motivo são necessários o controle e tratamento da água utilizada nestes processos.

Os constituintes geralmente encontrados junto com a água são sais dissolvidos inorgânicos e orgânicos, matéria orgânica em suspensão, material coloidal, gases dissolvidos e microorganismos.

3.2 Análise química da água

A análise química de uma água permite avaliar sua composição bruta, que aliada às características técnicas da caldeira oferece subsídios quanto à escolha dos processos físicos de purificação que se fazem necessários, bem como, os tratamentos químicos propriamente ditos.

Essas análises efetuadas no laboratório químico têm a função de verificar se o tratamento proposto ao equipamento está sendo eficiente. Os valores máximos e

mínimos pré-estabelecidos devem ser observados, cabendo ao laboratório determinar instruções de operação para contorno de alguma variação nos parâmetros. Cabe ainda ao laboratório verificar o desempenho dos instrumentos, das resinas de troca iônica, dos equipamentos de purificação de água, dos reagentes analíticos, e dos produtos químicos utilizados no tratamento do sistema.

As análises de uma água devem ser feitas regularmente, para se verificar eventuais alterações nas qualidades da mesma, o que fornece subsídios necessários para as correções posteriores e controle das dosagens de produtos químicos adicionados. A periodicidade de uma análise varia muito com as condições de operação da caldeira e da natureza e gravidade dos problemas constatados.

Pode-se salientar que para um tratamento químico preventivo ser eficiente num sistema de geração de vapor, é necessário que se faça um estudo completo das características do equipamento e da água a ser usada no mesmo, e posteriormente utilizá-lo de forma correta, para se garantir a manutenção da eficiência do mesmo.

3.3 Problemas relacionados com a qualidade da água

a) Corrosão

A corrosão é um processo eletroquímico capaz de se desenvolver em meio ácido, neutro ou alcalino, na presença ou não de aeração, podendo ser acelerada pela presença de oxigênio dissolvido; teores elevados de cloro; presença de íons cobre e níquel, responsáveis pela formação de pilhas galvânicas; sólidos em suspensão que se depositam facilmente, de forma não aderente, em regiões estagnantes e de alta transferência de calor.

b) Depósitos ou incrustações

Os depósitos ou incrustações são deposições ou precipitações sólidas, de naturezas alcalinas, responsáveis por inúmeros problemas que ocorrem nas superfícies internas das caldeiras.

As principais causas da existência de depósitos em caldeiras são: excesso de impurezas presentes na água de alimentação, processo de corrosão que forma subprodutos depositantes, condensado ou vapor contaminado e tratamento químico aplicado inadequadamente.

c) Arraste e espumação

O arraste está relacionado ao desenho dos separadores de vapor na caldeira e ao método de separação. O processo de arraste pode ser dividido em duas categorias: projeção de água das caldeiras e formação de espuma.

Arraste é um fenômeno onde as partículas de água da caldeira são carregadas para o vapor gerado, o que é extremamente indesejável.

A projeção de água geralmente resulta de uma redução súbita na pressão da caldeira causada por um aumento rápido na demanda de vapor. Formando bolhas de vapor dentro de toda a massa de água da caldeira. Devido a essa formação de bolhas de vapor o volume de água aumenta inundando os separadores ou o tubo coletor de vapor. O fenômeno de projeção de água também pode resultar de nível de água excessivamente elevado devido a uma redução rápida de demanda de vapor, seja por falha nos controles ou por problemas na produção.

Espumação é a contaminação que se verifica devido à influência exercida pela concentração de produtos químicos na tensão superficial na película de água, que envolve as bolhas de vapor em geração. Espuma é consequência do acúmulo de bolhas na superfície da água da caldeira. Isto reduz o espaço de escape de vapor e, através de vários mecanismos, causa o arraste mecânico.

Dentre os componentes da água de caldeira que podem aumentar seu potencial de arraste mecânico estão a alcalinidade, os sólidos dissolvidos e os tensoativos orgânicos, como óleos saponificados e detergentes sintéticos. Um programa para controlar a química das águas da caldeira deve regular estes componentes de conformidade com a pressão operacional. Uma vez que o arraste mecânico aumenta com a pressão de operação, o teor de sólidos dissolvidos totais deve diminuir com o aumento da pressão, de modo a manter uma pureza de vapor adequada para o processo.

As principais consequências do arraste e da espumação são danos nas turbinas e outros equipamentos, formação de depósitos nos separadores, válvulas de redução, aparelho separador de vapor, na seção pós-caldeira e perda de produção.

A alcalinidade total da água da caldeira é função da alcalinidade da água de reposição e de quaisquer produtos químicos de tratamento alcalino intencionalmente adicionado para o controle de depósitos internos ou de corrosão. Pode-se controlar a alcalinidade de três formas: aumentando a descarga de fundo; por algum tipo de desalcalinização externa da água de reposição; por eliminação da alimentação do produto químico alcalino.

Os sólidos em suspensão podem estar presentes na água da caldeira, em consequência da precipitação de iodatos, como a hidroxiapatita cálcica. ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{OH})_2$) e a serpentina ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), matéria em suspensão introduzida pela água de alimentação ou produtos de corrosão. As medidas corretivas são controle de formação e concentração da matéria em suspensão, sua remoção da água de alimentação, tratamento dispersante/antiespumante e/ou minimização de produtos de corrosão por purificação do condensado ou melhor controle de corrosão.

3.4 Tratamentos primários para água

Tratamentos primários são todos os processos físico-químicos a que é submetida à água, para modificar seus parâmetros de qualidade, tornando-a com características que atendam as especificações e padrões solicitados por normas específicas, onde determinam padrões específicos para uma aplicação industrial ou de potabilidade.

3.5 Parâmetros de qualidade para a água de caldeira

- Parâmetros físicos: Cor e Turbidez.
- Parâmetros químicos: pH, Alcalinidade, Dureza, Cloretos, Oxigênio dissolvido, Gás carbônico, Sulfatos, Sulfitos, Fosfatos, Sílica, Ferro, Manganês e Sólidos totais.

A análise físico-química da água a ser utilizada fornece subsídios para a identificação dos contaminantes, permitindo a escolha de um ou mais métodos de tratamento externo, cuja finalidade é alterar a qualidade da água antes do ponto de utilização. Sempre que solicitada uma análise de água, devem-se selecionar os parâmetros a serem investigados pela análise.

A partir dos resultados obtidos quanto aos parâmetros físico-químicos da água de alimentação, água de caldeira e água de condensado pode-se inferir sobre as operações de tratamentos externos e internos adequados nos sistemas geradores de vapor.

3.6 Métodos de tratamento da água

Os métodos de tratamento de água podem ser divididos em dois grupos:

Externo:

- Clarificação
- Abrandamento
- Desmineração
- Desgaseificação
- Remoção de sílica

Interno:

- A base de fosfato
- A base de quelato
- Sulfito de sódio
- Hidrazina
- Soda

3.7 Tratamento químico interno

Os tratamentos internos se baseiam na eliminação da dureza, ao controle do pH e da sua alcalinidade, na eliminação do oxigênio dissolvido e no controle dos cloretos e do teor total de sólidos.

- Eliminação da dureza.

Os sais de cálcio e de magnésio precipitam como carbonatos e sulfatos, formando os depósitos duros e isolantes do calor que são as incrustações. Existem dois métodos diferentes de eliminar a dureza:

Precipitação com fosfato, esses reagem com os sais de cálcio e de magnésio formando um produto insolúvel que não adere as partes metálicas da caldeira. O precipitado forma um lodo que se acumula no fundo da caldeira, sendo eliminado regularmente por meio de purgas; e tratamento com quelatos, nesse tratamento não há precipitação do cálcio, nem do magnésio. Forma, porém, produtos solúveis não em forma de lama. Os quelantes mais utilizados são o EDTA e o NTA.

- Controle do pH e da alcalinidade.

Os produtos empregados no controle do pH e da alcalinidade são a soda a 50% e a soda (hidróxido de sódio) em lentilhas. Via de regra não é necessário a adição de ácidos para o controle do pH e da alcalinidade por que as águas de alimentação são geralmente bastante ácidas.

- Eliminação do oxigênio dissolvido.

Isso é de vital importância para o controle da corrosão. A eliminação é feita pela reação entre certos agentes redutores e o O₂. Os dois produtos mais usados são o sulfito de sódio e a hidrazina.

- Controle do teor de cloretos e sólidos totais.

Quando a concentração de cloretos se torna muito alta, podem aparecer problemas de corrosão. Quando o teor de sólidos é alto, podem aparecer problemas de arraste. A forma de controlar esses teores é através de purgas sempre que se fizer necessário.

3.8 Tratamento químico externo

- Clarificação.

O processo consiste na prévia floculação, decantação e filtração da água com vistas a reduzir a presença de sólidos em suspensão.

- **Abrandamento.**

Consiste na remoção total ou parcial dos sais de cálcio e magnésio presentes na água, ou seja, consiste na redução de sua dureza.

- **Desmineralização ou troca iônica.**

Nesse processo são utilizadas certas substâncias sólidas e insolúveis, das mais variadas origens e natureza química, que possuem a propriedade de, quando em contato com soluções de íons, trocar esses íons por outros de sua própria estrutura sem que haja alterações de suas características estruturais. Existem dois tipos de trocadores: de cátions e de ânions.

- **Desgaseificação.**

São empregados equipamento especiais que aquecem a água e desta forma, são eliminados os gases dissolvidos. Pode ser utilizado vapor direto para o aquecimento da água a ser desgaseificada.

- **Remoção de sílica.**

Como já foi abordado, a sílica produz uma incrustação muito dura e muito perigosa. Os tratamentos normalmente empregados no interior da caldeira não eliminam a sílica. Os métodos mais usados para a remoção da sílica são a troca iônica e o tratamento com óxidos de magnésio calcinado.

3.9 Tratamentos para prevenção das incrustações

Como as incrustações constituem um problema que aparece com relativa rapidez, também foi o primeiro a ter sua solução pesquisada. Os primeiros tratamentos visando prevenção das incrustações surgiram na mesma época em que as caldeiras passaram a ter mais eficiência e maior produção de vapor por área de aquecimento, principalmente após o início da Revolução Industrial. Os métodos usados na época eram bastante empíricos e funcionavam na base da tentativa e erro. Com o avanço da ciência, muitas técnicas foram desenvolvidas e aperfeiçoadas, mostrando-se mais ou menos efetivas na solução do problema. Na seqüência, apresentaremos os principais tratamentos empregados atualmente para prevenir as incrustações.

3.9.1 Tratamento Precipitante – Fosfato

É uma dos primeiros conceitos em tratamento bem sucedidos e o mais utilizado em número de caldeiras hoje em dia, principalmente nos modelos pequenos e de baixa pressão. Consiste em adicionar um composto a base de fosfato à água (fosfato mono, di ou trissódico, polifosfatos, etc.) o qual reage com a dureza e a sílica dissolvidas; estas reações ocorrem estequiometricamente e, na presença de adequadas concentrações de alcalinidade hidróxida (OH⁻), formam lamas precipitadas de hidroxiapatita de cálcio e um hidroxissilicato de magnésio (chamado de “serpentina”). As lamas sedimentam-se no fundo da caldeira e são removidas pelas descargas de fundo.

Juntamente com o fosfato, é também adicionado um produto chamado “condicionador de lama”, que a mantém dispersa visando impedir a sua aderência sobre a superfície de aquecimento da caldeira. Inicialmente, usava-se para esta finalidade produtos a base de ligninas, taninos, amidos modificados, carboximetilcelulose (CMC), entre outros. Atualmente, o uso de polímeros específicos tem se mostrado mais eficiente; como exemplo, pode-se citar os polímeros baseados em acrilatos, sulfonados e fosfinocarboxílicos.

No caso dos fosfatos, o uso dos chamados polifosfatos tem se mostrado mais eficiente, principalmente pelo efeito “Threshold” que este tipo de molécula exhibe.

O tratamento com fosfatos tem alguns inconvenientes, a saber:

- Formação de lamas: podem se aderir sobre as superfícies metálicas da caldeira, constituindo incrustações. Isto ocorre principalmente em locais com elevada taxa de vaporização, tais como nos trechos e tubos submetidos à radiação (fornalha).
- Necessita de valores elevados de alcalinidade hidróxida, o que aumenta a probabilidade de ataque cáustico (“Caustic Embrittlement” detalhado posteriormente).
- Não tolera abaixamentos de pH na água da caldeira, sendo que quando isso ocorre há formação de fosfato de cálcio e fosfato de magnésio, incrustações duras e aderentes.
- Excesso de fosfato pode comprometer o tratamento, também formando incrustações de fosfato de cálcio e/ou magnésio.
- A necessidade de razoáveis valores de alcalinidade hidróxida e residuais de fosfato a serem mantidos na água aumentam a condutividade elétrica da mesma, favorecendo a ocorrência de processos corrosivos.

Em função dessas desvantagens, outros métodos de tratamento surgiram visando obter melhores resultados práticos e redução nos custos de tratamento. Apesar disso, o tratamento com fosfato ainda é muito difundido.

Em caldeiras de alta pressão, são normalmente aplicados tratamentos a base de fosfatos, tais como o “Fosfato-pH Coordenado” e o método congruente. Estes tratamentos visam a eliminação de alcalinidade hidróxida livre (OH⁻) que são causadoras de ataque cáustico. Neste tipo de caldeira, a preocupação principal é com os processos corrosivos, já que o tratamento preliminar aplicado (desmineralização, osmose reversa, etc.) remove todos os sais que poderiam se incrustar; as incrustações, nesse caso, são normalmente de produtos de corrosão.

3.9.2 Tratamento Quelante

É um tratamento que tem por meta a complexação (quelação) dos íons de cálcio e magnésio da água, formando compostos estáveis e solúveis, prevenindo-os assim de se incrustarem na caldeira. Como vantagem, não há formação de lamas e nem as possíveis conseqüências que as mesmas podem gerar. Os agentes quelantes mais utilizados são o EDTA (Etileno Diamino Tetra Acetato) e o NTA (Nitrilo Acetato) que também podem se apresentar na forma ácida. O NTA é mais estável que o EDTA em temperaturas elevadas e, portanto, mais fácil de ser controlado.

A observação criteriosa de muitos casos onde foi aplicado o tratamento quelante em caldeiras mostra algumas desvantagens, entre elas:

- Necessita desaeração total da água de alimentação, sob o risco de traços de oxigênio causarem degradação do produto no ponto de dosagem, situado normalmente na seção pré-caldeira.
- Um pequeno excesso de quelante pode causar corrosão generalizada na caldeira, devido à complexação do óxido de ferro protetor (magnetita – Fe_3O_4). Existem relatos de caldeiras completamente avermelhadas no seu interior, devido ao ataque do quelante.
- A reação do quelante com os íons metálicos é estequiométrica. Caso haja subdosagem do quelante, fatalmente iniciar-se-á um processo incrustante na caldeira.
- Os agentes quelantes tem muita afinidade com o cobre, o que impossibilita este tipo de tratamento em sistemas que contenha este metal ou suas ligas, principalmente na seção pré-caldeira (tanque de alimentação, desaerador, economizador, etc.).
- Os quelantes são instáveis e decompõem-se em altas temperaturas, formando produtos difíceis de serem detectados por testes analíticos; impedem assim a determinação exata de sua concentração na caldeira.
- Os quelantes convencionais não são suficientemente efetivos para evitar deposição de óxido férrico (Fe_2O_3) nas superfícies da caldeira. Exigem, assim, o uso de dispersantes de ferro específicos.
- Finalizando, os quelantes não apresentam ação contra a sílica. Assim, a mesma se precipita de maneira quase que exclusiva, constituindo incrustações vitrificadas pelo calor, extremamente duras e ancoradas na tubulação da caldeira.

3.9.3 Tratamentos Disperso-Solubilizantes (TDS)

Consiste no uso de técnicas e produtos mais modernos, desenvolvidos nas últimas décadas na tentativa de solucionar os problemas encontrados com outros tipos de tratamento. Pelo fato do princípio de atuação ser exatamente o mesmo, os produtos e princípios abaixo apresentados também podem ser usados em outras aplicações, tais como sistemas de resfriamento, evaporadores, processos de destilação, etc.

A ação dos disperso-solubilizantes no tratamento de água de caldeira está baseada nos seguintes mecanismos:

Efeito Limiar (“Threshold”):

Também chamado de “seqüestração”, é caracterizado pela redução na tendência de precipitação de compostos de cálcio, magnésio, ferro, entre outros, causando um atraso na precipitação desses sais mesmo quando o dispersante é dosado em quantidades sub-estequiométricas. Isto é possível porque o produto reage somente com a espécie química que está na iminência de se precipitar, sendo assim consumido somente por uma pequena fração da espécie. As principais classes de produtos que exibem estas propriedades são os polifosfatos, fosfonatos (compostos organofosfóricos) e polímeros/copolímeros (acrílicos, maleicos, estireno-sulfonados, carboxílicos etc.).

Ação dispersante:

Apresentada comumente por compostos organofosfóricos e polieletrólitos, que por sua vez tendem a se adsorver sobre a superfície de partículas em suspensão, tais como núcleos de precipitação de sais. O produto adsorvido sobre a partícula confere-lhe cargas elétricas, fazendo com que as mesmas exerçam forças de repulsão entre elas e, assim, permaneçam dispersas. Em outras palavras, a ação dispersiva atua de modo oposto à coagulação. As partículas dispersas podem então ser removidas pelos sistemas de descarga da caldeira.

Modificação de Cristais:

Sem tratamento, as incrustações inorgânicas são formadas por retículos cristalinos que se desenvolvem de maneira bem regular, o que favorece seu crescimento após a formação e aderência sobre as superfícies metálicas. A modificação de cristais age através da distorção dos mesmos, impedindo seu crescimento ordenado e alterando sua forma. Com isso, os cristais tendem a não se aderir sobre as superfícies e permanecem dispersos no líquido, favorecendo sua eliminação pelas descargas. Alguns produtos orgânicos naturais, tais como ligninas e taninos, foram e ainda são usados com esta finalidade, auxiliando inclusive os tratamentos a base de fosfatos; ultimamente, o uso de polímeros e copolímeros sintéticos específicos (poliacrilatos, maleicos, fosfino-carboxílicos, entre outros) tem se mostrado mais vantajoso.

Muitas vezes, um único produto pode apresentar duas ou mais das características mencionadas, sendo que a escolha deve levar em consideração os íons presentes na água, o pré-tratamento empregado, a classe de operação da caldeira, a presença de incrustações antigas e evidentemente, o custo global do tratamento.

As vantagens dos tratamentos disperso-solubilizantes são:

- Não há formação de lamas que poderiam se aderir às superfícies, a exemplo do que ocorre com os fosfatos.
- Habilidade em dispersar íons de ferro, impedindo a formação de incrustações originadas de produtos de corrosão.
- Os produtos relacionados a este tratamento são estáveis em temperaturas relativamente elevadas e são facilmente detectados e quantificados por procedimentos analíticos simples.
- Este tipo de tratamento tolera abaixamentos de pH, tal como quando ocorre contaminação da água da caldeira por material indesejável (orgânicos principalmente).
- Uma sobre dosagem de produtos é capaz de remover incrustações (com composição predominante de cálcio e magnésio) presentes no sistema, promovendo uma limpeza em operação.
- Alguns terpolímeros de pesos moleculares e estruturas especialmente desenvolvidas são capazes de dispersar a sílica e silicatos, impedindo-os de se incrustarem; trata-se de uma tarefa relativamente difícil, pois estes compostos normalmente se precipitam de maneira amorfa (não cristalina).

Por outro lado, certo critério deve ser adotado na aplicação do tratamento disperso-solubilizante, haja visto que o mesmo apresenta algumas desvantagens:

- Funciona bem em tratamento de águas com níveis de dureza, sílica e sólidos suspensos relativamente baixos (alto retorno de condensado, água de reposição de boa qualidade – abrandada, desmi, etc.) Em águas com concentrações de sais mais elevadas, o uso isolado do TDS torna-se técnica e economicamente inviável, exigindo um apoio de compostos à base de fosfatos para auxiliar na remoção dos sais (tratamento combinado ou misto).

- Dosagens excessivas de alguns compostos empregados neste tratamento podem causar corrosão generalizada no metal da caldeira.

- Alguns produtos (certos tipos de fosfonatos) também têm forte interação com o cobre e podem, assim, causar corrosão em equipamentos construídos com este metal ou suas ligas, normalmente encontradas na seção pré-caldeira. Caso haja necessidade do uso desses produtos, recomenda-se fazer após o equipamento em questão.

- O tratamento disperso-solubilizante depende, fundamentalmente, da eficiência e de um ótimo funcionamento dos sistemas de descarga das caldeiras.

- Existem legislações em alguns países que proíbem o descarte de efluentes contendo fósforo. Assim, os fosfonatos não podem ser usados e a escolha deve recair somente sobre os polímeros isentos desse elemento.

3.10 Corrosão e métodos de controle

Corrosão pode ser definida como a destruição da estrutura de um metal através de reações químicas e/ ou eletroquímicas com o ambiente em que o mesmo se encontra. Podemos dizer que a corrosão é uma forma natural dos metais voltarem ao estado original em que eram encontrados na natureza, tais como nos minérios (óxidos); isto ocorre porque, nesta forma, os metais apresentam-se da maneira mais estável possível do ponto de vista energético.

Seria como o exemplo de uma bola no alto de uma montanha: a bola tenderia a descer pela mesma, até atingir um estado de energia (potencial gravitacional, no caso) mais baixo possível.

As sérias conseqüências dos processos de corrosão têm se tornado um problema de âmbito mundial, principalmente em relação aos aspectos econômicos. Nos EUA, por exemplo, a corrosão gera prejuízos da ordem de US\$ 300 bilhões por ano, dados de 1995. No Brasil, não se dispõe de dados precisos sobre os prejuízos causados pela corrosão, mas acreditamos serem consideravelmente elevados.

3.10.1 Fundamentos

Basicamente, a corrosão envolve reações de óxido-redução, ou seja, troca de elétrons. É um processo eletroquímico no qual o ânodo (espécie onde ocorre oxidação – perda de elétrons) que é consumido está separado por certa distância do cátodo, onde ocorre redução (ganho de elétrons). O fenômeno ocorre devido à existência de uma diferença de potencial elétrico entre estes dois locais.

Apesar de diferir de um sistema para outro, o mecanismo básico proposto para o processo de corrosão é:

1. Na região anódica, átomos de ferro (Fe^0) passam para o estado de oxidação II, formando Fe^{2+} .
2. Como resultado da formação do Fe^{2+} , dois elétrons migram através do metal para a área catódica.
3. Se houver oxigênio presente na água, o mesmo move-se para a área catódica e ingressa no circuito, usando os elétrons que migraram para o cátodo e formando íons hidroxila (OH^-) na superfície do metal. O oxigênio até pode, devido à sua eletroafinidade, induzir a migração dos elétrons do ferro no cátodo.
4. Os íons OH^- deslocam-se para a região anódica, onde reagem com os íons Fe^{2+} formando hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que se deposita ao redor da área anódica. Esta etapa completa o ciclo básico do processo.
5. O hidróxido ferroso formado é instável e, na presença de oxigênio e/ ou íons hidroxila, forma-se hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
6. O hidróxido férrico, por sua vez, tende a se decompor em Fe_2O_3 , que é o óxido férrico, conhecido como ferrugem.

Analisando-se os mecanismos descritos podemos verificar que, se conseguirmos eliminar o oxigênio da água da caldeira, controlaremos os processos corrosivos elementares. Assim, a remoção do oxigênio é um dos mais importantes meios de se prevenir a corrosão nas caldeiras, e será comentada oportunamente. Outro método consiste em manter o pH da água na faixa alcalina, o que elimina a chance de corrosão no metal por ataque ácido.

3.10.2 Tipos de corrosão em caldeiras

Várias formas de processos corrosivos são encontradas nos sistemas geradores de vapor. Apesar de muitos deles estarem relacionados e serem interdependentes, podemos destacar, resumidamente, os seguintes:

“Pittings” (ou pites):

São processos de corrosão localizada, pontuais e, na ausência de um controle eficiente, promovem grande penetração no metal da caldeira, chegando inclusive até a inutilização do equipamento. Geralmente os processos de corrosão por pitting são observados na seção vapor das caldeiras e acessórios pós-caldeira, sendo provocados em sua quase totalidade pelo ataque de oxigênio indevidamente presente na água.

Um dos métodos de controle deste tipo de pitting é a desaeração mecânica conveniente da água de alimentação da caldeira, bem como a dosagem e manutenção de um residual adequado de seqüestrante de oxigênio (sulfito de sódio, hidrazina,...).

A corrosão localizada também ocorre sob depósitos, em locais de falha na estrutura cristalina do metal e em locais submetidos a tensões.

Corrosão Galvânica

Este tipo de corrosão ocorre, basicamente, quando dois ou mais metais com diferença significativa de potenciais de oxidação estão ligados ou imersos em um eletrólito (tal como a água com sais dissolvidos). Um metal chamado de “menos nobre”, tem uma tendência a perder elétrons para um metal “mais nobre”, cuja tendência de perda é menor. Assim, o metal menos nobre torna-se um ânodo e é corroído. Este fenômeno também depende da área entre as regiões anódicas e catódicas, isto é, quanto menor for a área do ânodo em relação ao cátodo, mais rápida é a corrosão daquele. Um exemplo disso ocorre entre o cobre (mais nobre) e o aço carbono, menos nobre e que tem a sua taxa de corrosão acelerada.

Para minimizar a ocorrência de corrosão galvânica, recomenda-se evitar a construção de equipamentos utilizando metais ou ligas com potenciais de oxidação muito diferentes e evitar o contato elétrico direto entre os metais, colocando materiais isolantes entre os mesmos (plástico, borracha, etc).

A manutenção de valores baixos de sólidos dissolvidos na água contribui para uma diminuição na condutividade elétrica da mesma e, assim, ajuda a minimizar os processos corrosivos como um todo, inclusive os de origem galvânica.

Corrosão por Tensão

Já citada no item referente aos “pittings”, a corrosão sob tensão ocorre em áreas do metal submetidas a tensões e esforços, tais como nas operações de corte, soldagem, mandrilhamento de tubos, calandragem e dobramento de chapas, entalhamento de roscas, rebites, etc. Também aparecem em pontos de falha na estrutura cristalina do metal, tal como a presença de átomos metálicos diferentes da liga, espaços vazios no retículo, presença de átomos nos interstícios do mesmo, etc. A corrosão sob tensão pode causar prejuízos significativos quando atinge determinadas proporções.

Os métodos de combatê-la são, na maioria, preventivos: alívio de tensões, escolha de material de boa qualidade para fabricação e reparos no equipamento, evitar operações que provoquem tensões excessivas no equipamento depois de montado, entre outros.

Ataque Cáustico

É um tipo de ataque que ocorre devido à excessiva concentração de alcalinidade hidróxida (íons OH⁻), provenientes normalmente da soda cáustica usada para manutenção do pH na faixa alcalina. Mesmo que no seio da água a concentração não esteja tão alta, nas camadas de líquido próximas à parede dos tubos a concentração é bem superior, devido à vaporização de água na região. Além disso, existem locais onde pode haver maior concentração de OH⁻, tais como sob depósitos/ incrustações, em locais submetidos a fluxos de calor muito altos (como ocorre quando a chama atinge os

tubos), ou em tubos inclinados ou horizontais, nos quais há pouca quantidade de água no seu interior.

Nessas áreas onde a concentração de hidroxilas é elevada, há uma reação das mesmas com o filme de magnetita (Fe_3O_4) que protege a superfície do metal. Removido o filme e exposto o aço, as hidroxilas em altas concentrações também reagem como o ferro. As reações envolvidas são:



Para que o ataque cáustico se configure, também deve ocorrer a existência de pontos de tensão no local onde há a concentração dos íons OH^- . A presença de sílica também auxilia no processo, direcionando o ataque do OH^- para os limites do grão do metal e levando a um ataque intercrystalino.

Este processo causa fissuras na estrutura do metal, podendo ocasionar rupturas extremamente perigosas.

Fragilização por Hidrogênio

É um processo que ocorre somente em caldeiras de pressões elevadas, digamos acima de 100 Kgf/cm^2 . É ocasionado pela presença de hidrogênio molecular (H) que pode se formar nas reações químicas presentes na caldeira, tal como aquela que causa o ataque cáustico. Devido ao seu pequeno tamanho, o hidrogênio produzido é capaz de penetrar no interior do metal e reagir com o carbono do aço, formando uma molécula de metano no interior do retículo.

CONCLUSÃO

A Corrosão em caldeiras é um processo eletrolítico que pode se desenvolver nos diferentes meios: ácidos, neutro e básico. Evidentemente que, em função do meio e da presença de oxigênio, se pode fazer uma distinção relativamente á agressividade do processo corrosivo: meio ácido aerado é o de maior gravidade, sendo o básico não-aerado o de menor gravidade.

As corrosões nas caldeiras provocam inúmeros prejuízos econômicos, de forma direta e indireta. Custos com peças e equipamentos que sofreram a corrosão, manutenção dos processos de proteção, limpeza da caldeira, perda do rendimento no equipamento, questão de segurança para a embarcação e a tripulação.

Pode-se concluir que o tratamento de água das caldeiras necessita cuidados diferenciados para que as mesmas possam funcionar corretamente e ter um rendimento satisfatório por um longo período de vida útil.

Foi visto que as principais causas da existência de depósitos em caldeiras são: excesso de impurezas presentes na água de alimentação, processo de corrosão que forma subprodutos depositantes, condensados ou vapor contaminado e tratamento químico aplicado de forma inadequada.

A análise de água deve ser feita de maneira periódica, visando verificar eventuais mudanças na qualidade da mesma. Desta forma serão colhidos amostras para as correções posteriores e controle das dosagens de produtos químicos adicionados. A periodicidade de uma análise varia muito com as condições de operação da caldeira e da natureza e gravidade dos problemas constatados.

Um tratamento químico preventivo pode ser eficiente num sistema de geração de vapor, desde que se faça um estudo completo das características do equipamento e da água a ser usada no mesmo, e posteriormente utilizá-lo de forma correta, para se garantir a manutenção da eficiência do mesmo.

BIBLIOGRAFIA

Panossian, Z., Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, vols. 1 e 2, IPT, S. P.,

Nunes, Laerce de Paula, Corrosão e proteção anticorrosiva, Petrobrás, mar/1982

Gentil, Vicente. Corrosão, 3º edição revista, LTC.

Buckman: Introdução ao tratamento de águas industriais. Por Luis W. B. Pace. Campinas. Buckman Laboratórios Ltda. 1997

Drew: Tratamento de água aplicado às caldeiras marítimas. São Paulo. Drew Produtos Químicos S/A. 1984.

Tratamento de água para geração de vapor: caldeiras. Disponível em:
<http://www.snatural.com.br/PDF_arquivos/Torre-Caldeira-Tratamento-Agua-Caldeira.pdf>

Corrosão. Disponível em:
<http://www.iope.com.br/3i_corrosao_2.htm>

Corrosão. Disponível em:
<<http://www.portaldagalvanizacao.com.br/corrosao.asp>>