Estudo do processo corrosivo de uma liga cobre e zinco aplicada em trocadores de Calor que utilizam água de resfriamento de fontes naturais

Rio Grande, RS 2017

Estudo do processo corrosivo de uma liga cobre e zinco aplicada em trocadores de Calor que utilizam água de resfriamento de fontes naturais

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Rio Grande – FURG, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Universidade Federal do Rio Grande - FURG Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica PPMec

Orientador: Luciano Volcanoglo Biehl

Rio Grande, RS 2017

Estudo do processo corrosivo de uma liga cobre e zinco aplicada em trocadores de Calor que utilizam água de resfriamento de fontes naturais/ Paulo Edison Rubira Silva. – Rio Grande, RS, 2017-

84 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Luciano Volcanoglo Biehl

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande - FURG Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica PPMec, 2017.

1. Trocadores de Calor. 2. Ligas Cobre x Zinco (Latão). 3. Dezincificação. I. Luciano Volcanoglo Biehl. II. Universidade Federal do Rio Grande - FURG. III. Escola de Engenharia. IV. Mestre em Engenharia Mecânica.

Estudo do processo corrosivo de uma liga cobre e zinco aplicada em trocadores de Calor que utilizam água de resfriamento de fontes naturais

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Rio Grande – FURG, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Trabalho aprovado. Rio Grande, 10 de agosto de 2017:

> Luciano Volcanoglo Biehl Orientador

Jorge Luis Brás Medeiros PPMec-FURG

> Vinícius Martins IFSul-Pelotas

Rio Grande, RS 2017

Dedico este trabalho a meus pais Jose e Luiza e a meus filhos Lucas e Isadora.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Luciano Volcanoglo Biehl pela oportunidade, incentivo, amizade, confiança e principalmente pelos ensinamentos que foram fundamentais na construção deste trabalho.

A Eng. Rosa Machado Terra Pinto pelas suas considerações, sugestões e apoio que fizeram essa dissertação possível.

Ao Inspetor Jeozadaque Morales pelo aprendizado, auxílio execução dos ensaios XRF e esclarecimento de dúvidas referentes a rotina de inspeção de equipamentos;

A equipe de Inspeção de Equipamentos da industria de refino de petróleo pelo auxílio e informações prestadas;

A industria de refino de petróleo que gentilmente cedeu os materiais utilizados neste estudo;

Aos colegas servidores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Campus Rio Grande que emprestaram materiais, reagentes, equipamentos, auxiliaram nos ensaios e dedicaram parte de seu tempo no esclarecendo minhas dúvidas.

Aos professores membros da banca examinadora Jorge Luis Brás Medeiros e Vinícius Martins Paes que se disponibilizaram a contribuir para a realização dessa dissertação.

A equipe do CEME-Sul da FURG pela colaboração na realização das análises no MEV, EDS.

A meteorologista Estael Sias pelo seu apoio, dicas e prestatividade na construção de um parecer técnico utilizado neste estudo.

Ao Professor Alexandre Machado pela amizade e auxílio nesta reta final de mestrado.

A Marisa Sias pela compreensão, paciência, carinho e dedicação durante todo o período desenvolvimento deste trabalho.

"Veni, Vidi, Vici" (Júlio César)

Resumo

Em um ambiente industrial os trocadores de calor são responsáveis por resfriar ou aquecer os fluidos de processo para temperaturas pré-estabelecidas. Para o resfriamento, muitas vezes é utilizado águas obtidas de fontes naturais nas quais sem tratamento prévio possuem naturalmente corrosividade. Dentre os diversos materiais utilizados em trocadores de calor as ligas cobre e zinco (latão) possuem elevado destaque devido a sua boa relação custo x beneficio frente a outros materiais empregados. Muitos processos corrosivos podem ocorrer no latão, sendo que muitas vezes 2 ou mais processos podem ocorrer ao mesmo tempo em um equipamento. Este trabalho tem por finalidade analisar o processo corrosivo de uma liga cobre e zinco aplicada em um carretel do trocador de calor utilizado em uma industria de refino de petróleo onde apresentou falha após um curto período em operação. Neste estudo foi analisado o material que sofreu falha e um material sem uso, sendo efetuado a sua microscopia óptica, analise no Microscópio Eletrônico de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva e quantificação de elementos utilizando um Analisador por Fluorescência de Raio X. Foi simulado as condições da água de resfriamento com a presença dos poluentes $H_2S \in NH_3 e$ efetuado um ensaio de corrosão acelerado na qual confirmou que água utilizada neste trocador contribuiu de forma determinante para o processo de falha do trocador.

Palavras chave: Ligas Cobre e Zinco, Latão, Águas Naturais, Dezincificação, Trocadores de Calor.

Abstract

In an industrial environment heat exchangers are responsible for cooling or heating the process fluids to pre-set temperatures. For cooling, waters obtained from natural sources are often used in which, without prior treatment, they naturally have corrosivity. Among the various materials used in heat exchangers, the copper and zinc (brass) alloys are highly prominent due to their good cost and benefit compared to other materials used. Many corrosive processes can occur in brass, and often 2 or more processes can occur at one time in an equipment. This work aims to analyze the corrosive process of a copper and zinc alloy applied on a reel of the heat exchanger used in an oil refining industry where it failed after a short period of operation. In this study, the material that was damaged and an unused material was analyzed, being carried out its optical microscopy, analysis in the Scanning Electron Microscope, Dispersive Energy Spectroscopy and quantification of elements using an X-ray Fluorescence Analyzer. Of the cooling water with the presence of the H₂S and NH3 pollutants and an accelerated corrosion test was performed confirming that the water used in this exchanger contributed decisively to the exchanger failure process.

Keywords: Copper and Zinc Alloys, Brass, Natural Waters, dezincification, Heat Exchangers.

Lista de ilustrações

Figura 1 $-$	Vista da industria de refino de petróleo com o Saco da Mangueira e	
	Laguna dos Patos	18
Figura 2 –	Representação gráfica de um trocador de calor modelo casco tubo $\ .\ .$	20
Figura 3 –	Falha de um trocador de calor da industria de refino de petróleo	20
Figura 4 –	Diagrama Binário das ligas Cobre x Zinco	21
Figura 5 –	Micrografia óptica de secção transversal de uma barra de latão extrudado	24
Figura 6 –	Analise metalográfica de um Parafuso Sujeito a Intempéries Marinhas .	25
Figura 7 –	Efeito do pH no tempo de fratura de uma corrosão sob tensão em	
	solução concentrada de amônia	26
Figura 8 –	Detalhe da falha de um parafuso sujeito a Intempéries Marinhas	26
Figura 9 –	Efeito da Tensão de tração no tempo de fratura por corrosão sob tensão	
	à temperatura ambiente de um Latão em três ambientes corrosivos	27
Figura 10 –	Termografia da Entrada e saída da água de resfriamento	32
Figura 11 –	Organograma de ensaios que foram realizados	35
Figura 12 –	Amostras ensaiadas dentro de uma Estufa DBO	37
Figura 13 –	Imagem do analisador de ligas portátil por fluorescência de raio X	40
Figura 14 –	Imagem MEV da Amostra Padrão	42
Figura 15 –	Mapa de Cobre e zinco da amostra padrão	43
Figura 16 –	Imagem Microscopia Óptica da Amostra Padrão	44
Figura 17 –	Imagem da Inspeção por L.P. na Chapa que falhou e na Chapa após o	
	conserto	47
Figura 18 –	Imagem MEV da Amostra 1 no inicio da propagação da trinca	48
Figura 19 –	Mapa de Cobre e zinco 3 Amostra 3 x 500	49
Figura 20 –	Imagem MEV da amostra 4	49
Figura 21 –	Inicio das trincas nos Contornos de grão	50
Figura 22 –	Imagem do MEV obtida da Amostra na região da trinca	52
Figura 23 –	Representação da Amostra 4 com identificação de pontos do EDS $\ .\ .$.	53
Figura 24 –	Microscopia Óptica da Amostra 5	55
Figura 25 –	Microscopia Óptica da Amostra 1	55
Figura 26 –	Detalhe do Início da Trinca na Chapa Divisória	56
Figura 27 –	Representações da Região da trinca e proximidades	57
Figura 28 –	Regiões onde teve microscopia	58
Figura 29 –	Imagem MEV de trincas na região	59
Figura 30 –	Imagem de trincas na região da solda onde foram feitos EDS	59
Figura 31 –	Imagem MEV Porosidades na solda	60
Figura 32 –	Imagem MEV da Região 1 da solda	61

Figura 33 – Imagem MEV da Região 2 da solda	63
Figura 34 – Imagem MEV da Região 3 da solda	64
Figura 35 – Imagem MEV da Região 4 da solda	66
Figura 36 – Imagem MEV da Região 5 da solda	66
Figura 37 – Imagem MEV Pontual da Amostra imersa em Água in loco	69
Figura 38 – Mapeamento de elementos de Amostra com Água in loco	70
Figura 39 – Mev aplicado na Amostra 49	73
Figura 40 – Mev aplicado na Amostra 13	77
Figura 41 – Mev aplicado na Amostra 17	77
Figura 42 – Mev aplicado na Amostra 21	78
Figura 43 – Mapeamento de elementos de Amostra 17	79

Lista de tabelas

Tabela 1 – Analise Química da chapa de Latão Naval - Liga C46500	36
Tabela 2 $-$ Composições química de uma chapa de Latão Naval - Liga C 46500 $$	36
Tabela 3 $-$ Teor de Elementos da Amostra Padrão lido pelo Analisador XRF $$	45
Tabela 4 – EDS aplicado na amostra Padrão	45
Tabela 5 – Dados de Operação e projeto do trocador que falhou $\ldots \ldots \ldots \ldots$	46
Tabela 6 $-$ Teor de elementos químicos Observados no EDS da Amostra 4 $.$. $.$.	51
Tabela 7 – Percentual de elementos de liga na chapa que sofreu falha usando	
Analisador XRF	54
Tabela 8 – EDS por área nas proximidades das trincas na região da solda $\ldots\ldots\ldots$	60
Tabela 9 – Analise Espectroscópica por Fluorescência de Raio X	61
Tabela 10 – EDS da solda na região 1 \ldots	62
Tabela 11 – EDS da solda na região 2	64
Tabela 12 – EDS da solda na região 3 \ldots	65
Tabela 13 – EDS da solda na região 4	65
Tabela 14 – EDS da Solda na região 5	67
Tabela 15 – XRF Amostra imersa em água do Saco da Mangueira in Loco \ldots . \ldots	68
Tabela 16 – EDS Amostra 06 Água in loco	69
Tabela 17 – Analise XRF em amostras imersas em água destilada \ldots \ldots \ldots \ldots	71
Tabela 18 – EDS aplicado em amostras imersas em água destilada com polu entes $% \left({{{\rm{DS}}}} \right)$.	72
Tabela 19 – Analise XRF aplicadas em agua do mar sintética	73
Tabela 20 – EDS utilizando água sintética simulando a água do mar $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	74
Tabela 21 – Analise XRF com amostras de água salobra simulada \ldots \ldots \ldots \ldots	75
Tabela 22 – EDS aplicado em amostras com Agua Salobra simulada 	76
Tabela 23 – Analise XRF de amostras em um ambiente controlado a 55° C \ldots	80

Lista de abreviaturas e siglas

- MEV Microscópio Eletrônico de Varredura
- EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva
- XRF Analise por Fluorecência de Raio X
- H₂S Sulfeto de Hidrogênio
- NH₃ Amônio

Sumário

1	INTRODUÇÃO	5
1.1	Considerações Iniciais	5
1.2	Objetivos	7
1.2.1	Objetivos Gerais \ldots \ldots 1	7
1.2.2	Objetivos Específicos	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA18	8
2.1	Industria de Refino de Petróleo	8
2.2	Trocadores de Calor	9
2.3	Ligas Cobre x Zinco	1
2.4	Corrosão Seletiva do Zn (Dezincificação)	3
2.5	Corrosão Sob Tensão	4
2.6	Corrosão Microbiológica	7
2.7	Água de Resfriamento	D
2.8	Poluentes	3
2.8.1	Amônia	3
2.8.2	Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)	4
3	MATERIAIS E MÉTODOS	5
3.1	Materiais	6
3.1.1	Liga Cobre Zinco	б
3.1.2	Água de resfriamento	б
3.2	Métodos	7
3.2.1	Ensaio de Corrosão por Imersão Total	7
3.2.2	Procedimento em Laboratório	9
3.2.3	Preparação do material e amostras	9
3.2.4	Analise de ligas por Fluorescência de Raio X	0
3.2.5	Microscopia Óptica	1
3.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	1
3.2.7	Preparação da Água do Mar Sintética	1
3.2.8	Poluentes	1
3.2.8.1	$Am\hat{o}nio\;(NH_3)\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.$	1
3.2.8.2	Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)	1
4	ANALISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 42	2
4.1	Considerações Iniciais	2

4.2	Caracterização da Liga	42
4.2.1	Metalografia Utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	42
4.2.2	Metalografia Utilizando a Microscopia Óptica	44
4.2.3	Quantificação dos elementos utilizando analisador Raio X para a Amostra	
	Padrão	44
4.2.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na Amostra Padrão	45
4.3	Analise dos Relatórios de Inspeção efetuados pela industria de refino	
	de petróleo	46
4.4	Analise do material que sofreu falha em operação	48
4.4.1	Analise da Chapa Divisória	48
4.4.2	Analise da Solda de fixação da Chapa divisória no carretel do trocador de calor	58
4.5	Simulação do Processo Corrosivo	67
4.5.1	Considerações Iniciais	67
4.5.2	Ensaio de Estático de Corrosão por Imersão Total da Amostra	68
4.5.2.1	Água in Loco	68
4.5.2.2	Água Destilada	71
4.5.2.3	Água do Mar	73
4.5.2.4	Água Salobra	74
4.5.2.5	Água do mar na temperatura de 55 °C	80
5	CONCLUSÕES	81
	REFERÊNCIAS	82

1 Introdução

1.1 Considerações Iniciais

O cobre provavelmente é o metal mais antigo usado pelo homem. Estima-se que o primeiro uso data entre 4500 A.C. e 4000 A.C. (NAVARRO, 2006). Ligas Cobre x Zinco possuem grande relevância em ambiente industrial. Seu bom coeficiente de troca térmica, durabilidade, maleabilidade e boa resistência a corrosão proporcionam uma grande aplicabilidade em trocadores de calor.

Em um ambiente industrial os trocadores de calor são responsáveis por resfriar ou aquecer os fluidos de processo para temperaturas pré-estabelecidas. Em processos petroquímicos após o fracionamento em diversos produtos faz-se necessário o resfriamento do produto fracionado, utilizando-se de trocadores de calor para o resfriamento do fluido. Neste processo comumente utiliza-se águas de fontes naturais para o resfriamento, devido a sua facilidade de obtenção e não contato entre o fluido de processo.

Águas utilizadas em resfriamento obtidas de fontes naturais e sem tratamento prévio possuem naturalmente corrosividade, sendo recomendado o tratamento prévio para garantir um bom funcionamento dos equipamentos, reduzindo os custos com paradas para manutenção e substituição de equipamentos.

Dentre os diversos materiais utilizados em trocadores de calor o latão possui elevado destaque devido a sua boa relação custo x beneficio frente a outros materiais empregados. Latão é o nome dado a ligas Cobre x Zinco. Esta liga caracteriza-se por uma composição predominante de cobre e um teor de zinco variando entre 3% a 45%.

Dependendo do teor de zinco podemos ter um latão conhecido como latão α com teor de zinco menor que 35% e estrutura cristalina cúbica de face centrada. Os latões α + β possuem um teor de zinco variando entre 35% e 40% e caracteriza-se pela presença das fases α + β em sua microestrutura. Por fim temos os latões β que possuem entre 45% a 50% de zinco com sua estrutura cristalina caracterizada por ser cúbica de corpo centrado, sendo esta mais dura e resistente mecanicamente do que a α .

Muitos processos corrosivos podem ocorrer no latão, sendo que muitas vezes 2 ou mais processos podem ocorrer ao mesmo tempo em um equipamento. Dá-se o nome de dezincificação para o processo em que ocorre a corrosão seletiva do zinco perdendo o seu teor para o meio em que o material esta imerso.

Existem diversos compostos que são agentes dezincificantes muitos deles presentes em águas de rios e lagoas e também nas águas salgadas como os oceanos. Estas águas possuem elementos químicos que podem agir como agentes dezincificantes.

Dentre os agentes temos o H_2S (Sulfeto de Hidrogênio) presente em esgotos domésticos e NH_3 (Amônio) presente na poluição liberada por fábricas de fertilizantes e na decomposição de material orgânico.

Na cidade de Rio Grande no estado do Rio Grande do Sul, localiza-se uma industria de refino de petróleo, considerada a mais antiga refinaria do Brasil. Com localização privilegiada, utiliza-se como fonte para água de resfriamento para trocadores de calor, águas provenientes da laguna dos patos em um local conhecido como em enseada do Saco da mangueira.

A enseada do Saco da Mangueira possui suas características em relação a salinidade e teor de elementos variando de acordo com as condições climáticas onde ventos do quadrante NE favorecem a vazante enquanto ventos no quadrante sul frequentes em passagens das frentes frias tendem a represar alterando as características presentes na água. Em relação a temperatura e salinidade, tendem a serem maiores ao longo do verão (RIBEIRO, 2006).

No distrito industriais da cidade de Rio Grande existem uma série de fábricas de fertilizantes que despejam uma grande quantidade de poluentes na atmosfera bem como muitas possuem canais que desaguam no lagoa dos patos águas provenientes chuvas bem como esgoto industrial (GARCIA et al., 2000).

Dentre os diversos trocadores de calor presentes na industria de refino de petróleo, muitos destes, possuem em sua constituição feita em latão naval, amplamente utilizado devido seu bom coeficiente de troca térmica e boa resistência a corrosão. Ocorre que ao longo do ano de 2014 uma falha foi percebida pela equipe de inspeção de equipamentos da refinaria ocasionando redução na eficiência do processo e substituição de elementos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem por finalidade analisar uma liga de latão aplicada em um carretel do trocador de calor utilizado em uma industria de refino de petróleo no qual apresentou falha após um curto período em operação. Este estudo tem sua relevância sob o aspecto de que pode ser correlacionado com diferentes aplicações de ligas de latão aplicados em ambientes marinhos.

1.2.2 Objetivos Específicos

Este trabalho visa especificamente:

- Definir as condições de uso de um trocador de calor da industria de refino de petróleo que utiliza como água de resfriamento águas provenientes da enseda do Saco da Mangueira;
- Investigar as possíveis causas do rompimento da placa divisória feita em latão naval de um trocador de calor da industria de refino de petróleo;
- Verificar os relatórios de Inspeção de Equipamentos da industria de refino de petróleo aplicados ao trocadores de calor que sofreu falha;
- Estudar as ligas de latão naval aplicadas em ambientes com teores de cloretos e suas relações no processo corrosão seletiva;
- Simular as condições que favoreceram o processo de corrosão no trocador de calor da industria de refino de petróleo e tentar reproduzi-la em laboratório;
- Determinar o tipo de liga aplicado na placa divisória do trocador de calor da industria de refino de petróleo e comparar com o que foi definido pelo fabricante;
- Aplicar análise metalúrgica do material que sofreu falha e comparar com uma amostra padrão;

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Industria de Refino de Petróleo

Localizada na cidade de Rio Grande a industria de refino de petróleo fig.(1) é considerada a refinaria mais antiga do Brasil. Fundada no dia 7 de setembro de 1937, a industria de refino de petróleo é uma refinaria considerada de pequeno porte sendo responsável pelo refino de pouco menos de 1% do refino de petróleo nacional.

Sua produção media diária no ano 2016 foi de 13.906 barril/dia, produção esta 37,9% superior ao seu ano anterior. De acordo com Demonstrativo... (2011) o aumento ocorreu devido a mudança no perfil dos óleos adquiridos e na maior disponibilidade das unidades de produção pela não ocorrência de paradas programadas de manutenção. O perfil de processamento de petróleos no ano de 2016 foi de 83,8% oriundos de petróleos importados, 9,8% de nacionais e 7% de outras matérias primas.

Figura 1 – Vista da industria de refino de petróleo com o Saco da Mangueira e Laguna dos Patos



Fonte: Oliveira (2011)

As vendas de derivados no ano de 2016 atingiram a marca 989,4 mil m^3 atingindo seu recorde histórico. O perfil das entregas neste período foi de 46,4% para óleo Diesel, 38,9% para Gasolina e 14,7% para os demais produtos. As principais unidades de produção de combustíveis são:

- U100 Unidade de Destilação Atmosférica;
- U200 Unidade de Destilação Atmosférica;
- U4000 Unidade de Destilação a vácuo;
- U5000 Unidade de Craqueamento catalítico Fluidizado;

A refinaria possui cerca de 128 trocadores de calor sendo que destes 48 utilizam a água de resfriamento proveniente do Saco da Mangueira.

2.2 Trocadores de Calor

Trocadores de calor são dispositivos que facilitam a troca de calor entre dois fluidos nos quais estão em diferentes temperaturas sem que estes fluídos entrem em contato entre si. Sua grande importância em processos petroquímicos se da devido a necessidade de aquecimento do petróleo para o seu fracionamentos sendo necessário o resfriamento do produto fracionado para posterior estocagem em segurança.

O tipo mais comum de trocador de calor é o modelo casco tubo fig.(2). Os trocadores de calor do tipo casco tubo possuem uma grande quantidade de tubos, envoltos por um casco. A transferência de calor ocorre quando o fluido de processo a ser resfriado, movimenta-se por fora dos tubos enquanto um segundo fluido como por exemplo a água de resfriamento flui por dentro dos tubos. O fluido de processo cede calor para a água de resfriamento reduzindo a temperatura do fluido de processo e aumentando a temperatura da água utilizada no resfriamento. Defletores normalmente instalados no casco servem para orientar o fluído de processo o fazendo passar por entre os tubos facilitando assim a troca térmica (CENGEL; TURNER, 2016).

No carretel do trocador tem-se a placa divisória, no qual é responsável por forçar a passagem da água de resfriamento por dentro do feixe de tubos.

O rompimento desta chapa provoca uma perda de eficiência do trocador uma vez que a água de resfriamento não mais passa pelo feixe de tubos, fluindo diretamente da entrada para o bocal saída limitando assim a troca térmica aquecendo o feixe de tubos.

Um superaquecimento do feixe de tubos pode provocar uma falha grave, uma vez que favorece o processo corrosivo, a propagação de trincas causando possíveis vazamentos dos fluidos de processo e desta forma traz riscos a vida devido ao risco de explosões e contaminação da água de resfriamento trazendo assim prejuízos ambientais e financeiros.



Figura 2 – Representação gráfica de um trocador de calor modelo casco tubo

Fonte: Silva et al. (2008)

Tais falhas podem ser percebidas através de um acompanhamento constante das temperaturas de entrada do fluído de processo e a sua saída e a relação com a temperatura de entrada e a de saída da água de resfriamento utilizada no processo.

Um exemplo desta falha ocorreu em 2014 3
onde um trocador de calor da unidade de destilação atmosférica onde uma placa divisória acabou rompendo-se provocando uma perda de eficiência no trocador de calor.

Figura 3 – Falha de um trocador de calor da industria de refino de petróleo



Fonte: Industria de Refino de Petróleo (2014)

O estudo da falha desta placa divisória e o levantamento dos possíveis agentes causadores serão abordados ao longo deste trabalho.

2.3 Ligas Cobre x Zinco

O cobre e suas ligas representam o terceiro grande grupo de metais comerciais ficando apenas atras do ferro/aço e alumínio em termos de produção e consumo (BOYER; GALL, 1985).

Latões são ligas a base de cobre onde o zinco é principal elemento de liga. Em estado liquido o cobre e o zinco são totalmente solúveis. O cobre possui sua estrutura cristalina na forma cubica de face centrada enquanto o zinco possui uma estrutura hexagonal.

Ligas Cu e Zn tem por característica uma solução sólida substitucional onde o átomo do soluto pode substituir um átomo do solvente, ou seja, Cu e Zn podem ocupar cada posição do retículo cristalino. A disposição do átomo nesta liga pode ser aleatória ou ordenada.





Fonte: Luca (2012)

A medida que ocorre a sua solidificação e de acordo com a temperatura e suas concentrações as fases $\alpha \in \beta$ irão surgir diferentes microestruturas como demonstrado no diagrama de fases Fig.(4) descrito em Luca (2012).

Em sua solução solida primária α (Zn em Cu) possui a mesma estrutura cristalina do Cobre puro dissolvendo a quantidade máxima de 39% de Zn em uma temperatura de 450°C. Reduzindo-se a temperatura reduz-se também a solubilidade do zinco na fase α

para 33% (LUCA, 2012).

As ligas com concentração de Zn de 32% (ponto B, da fig.4) a 36% (ponto C) cristalizam de acordo com a reação peritética a uma temperatura de 902 °C. Durante esta reação, a fase β é criada pela reação dos cristais primários da fase α formados e da liga líquida. Ao se diminuir a Temperatura no estado sólido, a proporção de ambos os cristais é alterada. Isso é causado por que a solubilidade muda e a estrutura de latão resultante é criada apenas pela fase α . No caso de ligas com a concentração de Zn de 36 a 56%, ocorre presença da fase β após a solidificação. Os átomos de Cu e Zn são distribuídos aleatoriamente na rede. A fase β possui uma boa ductilidade. A medida que a temperatura diminui a fase β é alterada para a fase dura e frágil β ' em temperaturas de 454 a 468 °C (LUCA, 2012).

De concentrações de 39 a 45% de Zn latão resultante possui uma estrutura heterogênea, constituída pelos cristais de solução sólida de α e cristais de fase β ' (LUCA, 2012).

As propriedades mecânicas, como alongamento, aumentam com o aumento do zinco. Latões com maior concentração de Zn, criados pelas fases β 'ou pelas fases $\beta + \gamma$, possuem elevada fragilidade sendo descartado o seu uso. Apenas a faixa de 0 a 50% de Zn possui relevância comercial (LUCA, 2012).

Latões α são conhecidos como latões de trabalho a frio. Possuem um mínimo de 63% de cobre em uma estrutura cúbica de face centrada. Estas ligas são caracterizadas por uma elevada ductibilidade a temperatura ambiente, sendo usado em processos de laminagem, estampagem, corte e laminadoras. o latão α mais conhecido comercialmente é latão 70/30.

Latões $\alpha + \beta$ são ligas bifásicas com sua estrutura complexa, nas quais dão uma multiplicidade de microestruturas e assim uma maior variedade de propriedades. Esta liga possui trabalhabilidade a quente e excelente usinabilidade.

A fase β é conhecido como um composto intermetálico na qual possui uma estequiometria aproximada de Cu e Zn, isto é, a proporção entre os números de átomos de cobre zinco se dá próximo a 50%.

Outros elementos de liga são utilizados em ligas cobre zinco. Estes elementos são utilizados em menores concentrações e proporcionam características especiais as ligas formadas. O chumbo possui a capacidade de aumentar a usinabilidade do metal. Enquanto para melhorar a resistência mecânica e ou sua resistência a corrosão utiliza-se de estanho, alumínio, silício e níquel (LUCA, 2012).

Latão Naval é o nome comercial dado ao latão C46500 com microestrutura α + β e teor de elementos de de 59 a 62 % Cu, 0,20% Pb, 0,10% Fe, 0,5 a 1,0% Sn, 0,02 a 0,06% As restante de %Zn (BOYER; GALL, 1985).

Os metais com estrutura cúbica de corpo centrado como (por exemplo, aços ferríticos, tungstênio e latão β não são tão dúcteis quanto os metais cúbicos de face centrada e podem exibir regiões de clivagem (BECKER; SHIPLEY, 2002).

2.4 Corrosão Seletiva do Zn (Dezincificação)

A corrosão seletiva pode ser definida como o processo de remoção de um elemento ou fase de uma liga sólida devido ao processo corrosivo. Não existe em geral um consenso sobre o mecanismo exato desta corrosão. Famílias de diferentes ligas são susceptíveis a corrosão sendo as mais conhecidas às ligas de latão devido ao processo de dezincificação.

Em ligas cobre zinco que possuem mais de 15% são susceptíveis a dezincificação. Esta forma de corrosão seletiva acaba por fragilizar o metal reduzindo a sua resistência mecânica(BOYER; GALL, 1985) .

Segundo Gentil (2011) o processo de dezincificação consiste na oxidação do Zinco, preferencialmente deixando um resíduo do cobre e produtos da corrosão. Nessas ligas bifásicas o zinco é adicionado ao cobre em quantidades em que variam de cerca de 5% a 45%.

Existem dois tipos de danos que podem ser causados pela corrosão seletiva do zinco. A dezincificação uniforme denota de uma grande área de material dezincificado. A dezincificação pontual resulta em penetrações localizadas em áreas dezincificadas nas quais progridem até a espessuras da parede do material (BECKER; SHIPLEY, 2002).

Para Roberge (2008) como regra geral, a resistência a corrosão decresce à medida que o conteúdo de zinco aumenta. Ligas α são ligas onde apresentam um teor de zinco menor que 35%. Costuma-se distinguir entre as ligas que contêm menos do que 15% de zinco (melhor resistência à corrosão) e aqueles com montantes mais elevados. Latões β são ligas em que apresentam teor de zinco entre 45% e 50% apresentando maior resistência mecânica comparado com latões α e menor resistência a corrosão. Latões $\alpha + \beta$ possui 35% a 45% de zinco e é caracterizada pela presença de duas fases.

O processo de dezincificação ocorre em diferentes águas normalmente em condições de estagnação ou em contato prolongado com agentes dezincificantes.

Para Roberge (2008) o processo de dezincificação pode ser evitado com a manutenção do teor de zinco abaixo de 15%, e pode ser minimizada pela adição de 1% de estanho, tais como no latão almirantado (c44300) e o latão naval (c46400). Pode-se prever como medida adicional de proteção a adição de arsênio, antimônio, ou fosforo a fim de uma proteção adicional desde que este apresente-se a estrutura em fase única.

Roberge (2008) considera que Latões contendo menos do que 15% de zinco pode ser utilizado para o uso com diferentes ácidos, soluções alcalinas e soluções com teores de cloreto desde que tenha-se um mínimo de arejamento, os materiais oxidantes tais como o ácido nítrico e substancias contendo amônia ou cianetos estejam e não existam elementos ou compostos nos quais reajam com o cobre tais como enxofre, sulfeto de hidrogênio, de mercúrio, sais de prata ou acetileno.

Para um bom desempenho em água doce sem poluição a esta não deve possuir pH ácido ou com teores elevados de cloretos. Considera-se que em águas poluídas as principais causas de ataque acelerado das ligas de cobre devido ação de redução se sulfato de bactérias que sob condições anaeróbicas e pela putrefação de compostos orgânicos ricos em enxofre como plantas em decomposição e matéria animal de água do mar ocorrendo principalmente em períodos de parada prolongada. Entretanto ligas de cobre tem o seu reconhecimento por sua resistência a incrustação marinha, principalmente pelo o efeito biocida dos íons de cobre tem em microrganismos em geral.

Pantazopoulos (2008) Apresenta metalografia de um latão $\alpha + \beta$ Fig.(5) onde α é rico em Cu e β rico em Zn. A liga α é representado nos pontos de coloração amarelo claro enquanto a fase β é representado pela coloração amarelo escuro.

Figura 5 – Micrografia óptica de secção transversal de uma barra de latão extrudado



Fonte: Pantazopoulos (2008)

James e Hattingh (2015) efetuou um estudo de caso de parafusos aplicados em ambientes marinhos nos quais apresentaram o processo de dezincificação evidenciados pelos grãos de cobre na liga fig.(6). Foi efetuado neste estudo uma análise EDS na qual constatou como características desta liga como sendo aproximadamente 58% de Cu, 40% Zn e 2% de Pb.

2.5 Corrosão Sob Tensão

Corrosão sob tensão é um processo onde a falha ocorre devido a presença de três aspectos: um agente formador de tensão, um ambiente que favoreça a falha e um material



Figura 6 – Analise metalográfica de um Parafuso Sujeito a Intempéries Marinhas

Fonte: James e Hattingh (2015)

susceptível a corrosão sob tensão. Mesmo que possua sua manifestação principal em metais, estas falhas podem ocorrer em outros materiais de engenharia como cerâmicas e polímeros. A redução ou eliminação de um destes 3 fatores reduzem ou eliminam a susceptibilidade a corrosão sob tensão (BECKER; SHIPLEY, 2002).

A falha de uma estrutura sujeita a corrosão sob tensão se dá devido a iniciação de micro trincas e a sua propagação em regiões predispostas acarretando colapso da estrutura restante. Este processo pode dar-se em ambientes químicos suaves e em tensões de bem abaixo da tensão de ruptura do material. Estas falhas geralmente apresentam-se sob micro rachaduras que penetram profundamente o material com pouca ou nenhuma evidencia macroscópica de uma falha iminente.

O cobre e as ligas de cobre apresentam excelente resistência à corrosão em muitos ambientes industriais, na água do mar e em atmosferas marinhas, mas são susceptíveis a corrosão sob tensão.

Sua ocorrência dá-se de forma intergranular em soluções quase neutras fig.(7). Em soluções alcalinas e ácidas a tendência de falha se mostra de forma transgranular (BECKER; SHIPLEY, 2002).

Este tipo de falha pode ser a causa de falhas graves de processos industriais em serviço, onde para cada liga existe um ambiente no qual causará a corrosão sob tensão.

Analisando a metalografia de James e Hattingh (2015) é possível perceber a na zona de fratura fig.(8) na qual o rompimento se dá pelos contornos de grão, devido a sua fragilização ocasionada pela dezincificação e a corrosão sob tensão.

Figura 7 – Efeito do pH no tempo de fratura de uma corrosão sob tensão em solução concentrada de amônia



Fonte: Becker e Shipley (2002)

Figura 8 – Detalhe da falha de um parafuso sujeito a Intempéries Marinhas



Fonte: James e Hattingh (2015)

Becker e Shipley (2002) considera que em soluções com a presença de amônia a corrosão sob tensão se dá sob a forma intergranular na condição de manchas. A corrosão sob a forma intergranular apresenta-se geralmente lisa e sem características marcantes. Já a corrosão transgranular tem marcas uma aparência clara e marcas consistentes e descontinuas comuns em propagações de trincas.

Esta falha em ligas no cobre poderá ocorrer em baixas tensões e soluções aquosas

Figura 9 – Efeito da Tensão de tração no tempo de fratura por corrosão sob tensão à temperatura ambiente de um Latão em três ambientes corrosivos.



Fonte: Becker e Shipley (2002)

e úmidas. Becker e Shipley (2002) correlaciona a relação entre o tempo de fratura na temperatura ambiente e a tensão aplicada no material fig.(9), onde temos um latão parcialmente imerso em hidróxido de amônio concentrado (curva A), exposto ao vapor de Hidróxido de amônio concentrado (curva B) e exposto a uma mistura gasosa de amônia, oxigênio, carbono Dióxido e vapor de água (curva C).

A presença de substâncias oxidantes como o oxigênio dissolvido, íons cúpricos, ferro e nitratos podem acelerar a corrosão sob tensão em soluções aquosas na presença de amônia. O uso de elementos de liga como o Arsênio dependendo da sua concentração reduzira susceptibilidade de a corrosão sob tensão. Em concentrações na ordem de 0,1% pode aumentar o tempo de fratura. Ocorre que o aumento do percentual de Arsênio provoca uma redução no tempo de fratura até um limite de 0,05%. Após a medida que se aumenta o percentual de Arsênio aumenta-se também o tempo para fratura em uma solução concentrada de amônia.

2.6 Corrosão Microbiológica

Microrganismos podem afetar de forma direta ou indireta, a integridade de diversos materiais utilizados na indústria. A maioria dos metais, incluindo ferro, cobre, níquel,

alumínio e suas ligas são susceptíveis a corrosão microbiana. De acordo com Winston (2011) aparentemente somente o titânio e suas ligas parecem ser realmente resistentes a este processo corrosivo.

Bactérias e microrganismos capazes de atacar as superfícies metálicas podem ser encontrados em um grande espectro de temperaturas, pressão, salinidade e pH. Bactérias que oxidam o enxofre proporcionam regiões muito ácidas, produzindo ácido sulfúrico como produto em seu metabolismo. Enquanto outros microrganismos sobrevivem na faixa alcalina da escala de pH (BECKER; SHIPLEY, 2002).

Dado esses exemplos não se surpreende que microrganismos sejam os responsáveis pela corrosão acelerada em estruturas de trocadores de calor, provocando a corrosão seletiva do zinco ou ainda favorecendo o processo de corrosão intergranular sob tensão.

Para Carvalho (2014) circuitos de resfriamento de plantas industriais são incubadoras ideais para microrganismos porque eles oferecem muita água, são mantidos a temperaturas entre 30 e 60°C, com pH de 6 a 9, e fornecem uma fonte contínua de nutrientes, como compostos inorgânicos ou orgânicos.

Quaisquer que sejam as condições ambientais, os microrganismos precisam de água, uma fonte de energia para dirigir a sua Metabolismo e nutrientes para fornecer materiais de construção essenciais (carbono, nitrogênio, fósforo, metais traço, etc.) para renovação celular e crescimento (BECKER; SHIPLEY, 2002).

Seja qual for o metabolismo, as reações eletroquímicas catalisadas por enzimas fornecem energia para o crescimento celular. Muitas dessas reações não são importantes em condições abióticas, porque elas são cineticamente lentas na ausência de organismos. Ao promover essas reações, os micróbios produzem metabolitos e condições não encontradas Sob condições abióticas(WINSTON, 2011).

Em alguns casos, os elétrons liberados pela oxidação de metais são usados diretamente em Metabolismo microbiano. Em outros ocorrências, são os produtos químicos e as condições criadas pela atividade microbiana promovem a biofouling.

Os microrganismos podem ter um envolvimento direto no processo de corrosão. Bactérias do tipo BRS são organismos anaeróbicos capazes de reduzirem os sulfatos em sulfetos através de seu metabolismo. Estas bactérias são comumente encontradas em solos e águas naturais (VIDELA, 2001).

Os microrganismos podem influenciar o processo de corrosão por vários mecanismos menos diretos. Em muitos sistemas industriais de água, A colonização de superfícies metálicas por microrganismos cria um novo ambiente na superfície que pode favorecer a corrosão. Durante o processo de colonização, os micróbios da fase aquosa aderem rapidamente a superfície exposta. Este limo envolve os organismos e cria um meio único para o desenvolvimento das comunidades microbianas e o possível surgimento da corrosão microbiológica (BECKER; SHIPLEY, 2002).

Os organismos no biofilme estão protegidos da exposição direta a biocidas Em dosagens que facilmente matariam organismos planctônicos livremente suspensos na fase aquosa. A superfície metálica esta igualmente protegida das doses de inibidores de corrosão adicionados ao sistema. Os sulfetos pode acelerar as taxas de crescimento das fissuras mesmo em pequenas concentrações, tornando-se uma grande preocupação no setor de petróleo e gás (BECKER; SHIPLEY, 2002).

Biofouling é, portanto, a consequência da formação de biofilmes. Os efeitos negativos significativos da bio-incrustação são o bloqueio do fluxo livre de água no circuito de resfriamento e consequentes danos mecânicos bombas, entupimento de tubos trocadores, redução da eficiência de transferência de calor e a corrosão microbiológica (CARVALHO, 2014).

Problemas de corrosão afligem operações de manuseio de água e processos de fabricação na produção de petróleo e gás, tubulações, refino, síntese petroquímica, produção de energia, fermentação, tratamento de águas residuais, consumo Abastecimento de água, fabricação de celulose e papel e outros setores industriais.

O cobre e suas ligas possuem razoável proteção a corrosão microbiológica sob todas as formas. Sua resistência ao biofouling parece estar baseada na lenta liberação de íons de óxido cúprico ao ambiente (VIDELA, 2001). A produção elevada de limo pelos biofilmes microbianos denota que o limo atua como um bloqueador dos íons de cobre nos quais de outra forma atuariam como inibidores do crescimento microbiano (WAGNER; CHAMBERLAIN, 1997).

O cloreto pode ser concentrado sob biofilmes, levando a uma ruptura de Filmes passivos que, de outro modo, protegeriam a superfície do metal.

A presença de um biofilme é uma característica fundamental na maioria dos casos de corrosão microbiológica. Estes filmes compreendem microrganismos orgânicos e inorgânicos. Partículas e uma matriz de ligação, geralmente predominantemente polissacarídeo com proteínas adicionais e outros compostos orgânicos derivados de células, tais como como ácidos nucleicos (WAGNER; CHAMBERLAIN, 1997).

Células de concentração criadas sob biofilmes e produção de metabolitos corrosivos, com pH reduzido, podem levar à corrosão do cobre e suas ligas. O cobre é susceptível a pite, especialmente em meios ácidos onde os oxidantes estão presentes. Em meio alcalino, com a produção de amônia pode ocorrer a dezincificação.

A produção de sulfeto por bactérias redutoras de Sulfato se mostra um dos cenários de corrosão microbiológica mais potentes para ligas de cobre. As bactérias redutoras de sulfato podem se formar em períodos de estagnação ou de fluxo intermitente em sistemas de água (BECKER; SHIPLEY, 2002).

Em seu estudo Wagner e Chamberlain (1997) considera que as condições de instalação e operação podem ser determinantes para o processo corrosivo. As ligas de cobre são particularmente susceptíveis a diversos elementos químicos produzidos pelos microrganismos. Assim a corrosão pode ser iniciada pela degradação localizada da passivação natural dos revestimentos superficiais principalmente do Cu_2O .

2.7 Água de Resfriamento

O Saco da mangueira é uma enseada marginal semifechada e de baixa profundidade (média de 1,5m), na qual liga-se ao estuário da Laguna dos Patos por um estrangulamento de 240 metros localizado na ponte dos Franceses. Sua área compreende 27km² onde recebe águas provenientes do estuário da Laguna dos Patos e uma pequena parcela de água doce de arroios da região (MONTEIRO et al., 2011).

A Laguna dos Patos é considerada uma das maiores lagunas costeiras da América do Sul recebendo aportes em suas águas dos rios Guaíba, Camaquã, e de numerosos arroios. Também comunica-se com a Lagoa Mirim através do canal São Gonçalo.

A Laguna dos Patos conecta-se com o Oceano Atlântico através de uma pequena entrada (canal de acesso ao porto de Rio Grande) com 750m de largura. A profundidade média no canal de porto é de 14m sendo máxima de 20m.

Materiais metálicos em contato com a água possuem a propensão natural de sofrer corrosão, onde as características da água utilizada definirão o quão severa será esta corrosão. Gentil (2011) considera os mais frequentes contaminantes como sendo os gases dissolvidos, sais dissolvidos, matéria orgânica de origem animal ou vegetal, bactérias, algas e sólidos em suspensão.

Em Rio Grande, diversas empresas do distrito industrial utilizam-se de águas naturais provenientes da laguna dos Patos. Dentre diversos exemplos cita-se empresas do setor naval, como construção de plataformas de petróleo e empresas de fertilizantes. A industria de refino de petróleo também faz uso destas águas, coletando-as de uma região conhecida como enseada do Saco da Mangueira.

Nas águas encontra-se diversos elementos e substancias químicas dissolvidas. Suas razões provém das mais diversas causas. Podem provir da dissolução de rochas e sedimentos, de intervenções humanas como os esgotos domésticos, em menores quantidades podem vir de precipitações atmosféricas o acido nítrico, ácido sulfúrico, da emissão de gases e ainda cloreto de sódio dos oceanos(PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011).

O pH da água do mar depende da predominância de CO_2 aquoso, bicarbonato (HCO_3^-) ou dos íons de carbonato (CO_3^{2-}) . Normalmente, o pH da água do mar é alcalino, entre 7,9 e 9.0. Para águas não poluídas, varia de 8.0 a 8.4 e diminui com um aumento de

Temperatura (BIANCHI et al., 1978).

A laguna dos Patos possui características peculiares quanto as suas águas. Condições climáticas como temperatura, direção dos ventos, frentes frias interferem diretamente em sua salinidade, e teor de elementos.

Para Pereira e Niencheski (2004) os ventos exercem grande influência sobre as marés e correntes, sendo que ventos na direção NE tendem a baixar o nível do mar na barra ocasionando um escoamento das águas em direção ao oceano em um regime de vazante. Por outro lado ventos de SW e SE elevam o nível do mar na barra acarretando um regime de enchente.

De acordo com a FEPAM (Fundação Estadual de Proteção ao Meio ambiente) através da norma técnica 003/95 efetuou o enquadramento das águas da Enseada do Saco da Mangueira sendo consideradas como águas salobras de Classe B cujos critérios de qualidade foram baseados na classe 7 baseados na CONAMA (1986).

De acordo com a resolução CONAMA (1986) atualizada pela resolução CONAMA (2005) na qual estabelece que as águas do Saco da Mangueira sendo destinadas para a proteção de comunidades aquáticas, a recreação de contato primário (natação esqui e mergulho) e à criação natural ou extensiva de aquicultura (de espécies destinadas a alimentação humana).

Esta norma estabelece como condições básicas o pH entre 6,5 a 8,5, a ausência de óleos, graxas, materiais flutuantes, substancias que produzem cor, odor e turbidez. Não obstante esta resolução define valores máximos para diversos parâmetros inorgânicos muitos deles podem reagir tornando agentes dezincificantes como o Nitrogênio Amoniacal total sendo seu limite máximo em 0,70 mg/L N, Sulfetos (como H₂S não dissociado) como limite em 0,002 mg/L S.

Diversos estudos tem demonstrado que tais limites não são respeitados em alguns pontos da laguna. Almeida, Baumgarten e Rodrigues (1993) complementado por Cabrera et al. (2004) identificaram 27 pontos de lançamento de efluentes, sendo 8 domésticos, 8 industriais e 11 pluviais, dos quais 7 apresentam ligações clandestinas com esgoto doméstico.

Cabrera (2005) identificou que para o ano de 2005 as temperaturas da coluna respeitaram o padrão da estação sendo em torno de 20 0°C em abril, reduzindo para 15°C a 18°C em junho e julho (inverno), e cerca de 25°C em dezembro (verão).

Em seu estudo Ribeiro (2006) observou que as temperaturas variaram variaram no Saco da Mangueira de 15° C (junho/04) a $25,5^{\circ}$ C (fevereiro/04).

De acordo com Sias (2017) o período de outubro de 2013 a julho de 2014 foi um período em que teve um predomínio de neutralidade climática. O mês de dezembro de 2013

foi um mês de pouca chuva com temperaturas altas acima da média histórica. Entre maio e julho as massas de ar polar propiciaram frio intenso o que indica a atuação marcante de vento predominante do quadrante Sul oscilando entre Sudoeste a Sudeste.

Contudo em relação a precipitação Sias (2017) considera que as chuvas foram acima da média para o período na maioria dos meses entre outubro de 2013 a julho de 2014. A exceção, ou seja, meses com anomalia negativa foram os meses de dezembro e primeira metade de janeiro e também o mês de abril.

Utilizando-se de uma câmera termográfica FLIR SYSTEMS modelo FLIR T360 (fig.10) a equipe de Inspeção de Equipamentos da industria de refino de petróleo observou que a temperatura de entrada da água de resfriamento no trocador de calor no dia 11 de outubro de 2016 era de 20°C e a temperatura de saída após a troca térmica com o fluido de processo era de 34,9°C.



Figura 10 – Termografia da Entrada e saída da água de resfriamento

Fonte: Industria de Refino de Petróleo (2016)

As águas superficiais, em geral, são aquecidas diretamente pela radiação solar. Ocorre que devido as trocas de calor as águas fluviais e as marinhas produzem variações de temperatura nos estuários, envolvendo fatores como ventilação, correntes de maré, profundidade, situação geográfica do estuário, entre outros.

A velocidade da água em um trocador de calor pode interferir diretamente no processo corrosivo. A água em velocidade alta pode transportar íons metálicos dissolvidos para longe das áreas de corrosão antes mesmos que estes íons possam ser precipitados em uma camada protetora. A presença de sólidos em suspensão pode obstruir o feixe de tubos reduzindo a velocidade de escoamento e aumentando a pressão aplicada no carretel.

De acordo com (BECKER; SHIPLEY, 2002) ligas de cobre C71500 (cobre níquel, 30%) tem excelente resistência água do mar e também a muitos tipos de água doce se

mantido o escoamento velocidades rápidas e constantes. Velocidades acima de 1,5 m/s devem ser mantidas para redução dos efeitos da biofouling, pois inibem a fixação das BRS (Bactérias redutoras de Sulfato).

2.8 Poluentes

2.8.1 Amônia

A amônia é um gás incolor, tóxico, corrosivo e altamente reativo. Possui pH alcalino com ponto de ebulição de -33,35°C e temperatura de auto-ignição de 630°C.Dissolve-se facilmente em água na ordem de 541 g/l a temperatura de 20°C. A amônia hidratada em água se transforma em amônio conforme a Equação(1) abaixo:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (1)

De odor asfixiante e pungentes, a amônia é perceptível a concentrações acima de 50 ppm. Tem sua produção sob a forma de decomposição enzimática e bacteriológica de compostos nitrogenados.

A amônia apresenta alta solubilidade em água, dissolvendo-se gotas que forma as nuvens, aumentando o seu pH, atuando na conversão de partículas de sulfato e nitrato.

Em suas atividades industriais as fabricas de fertilizantes utilizam-se de diversos compostos químicos, liberando parte deles sob a forma de seus efluentes. As emissões atmosféricas lançadas por estas fábricas podem conter compostos nitrogenados como amônia, óxidos nítrico e nitroso, aerossóis de sais de amônia, óxidos de enxofre, vapores ácidos, poeira de fertilizante e fluoretos.

As altas concentrações de amônio em águas superficiais, nas proximidades da cidade do Rio Grande, provavelmente resultam de aportes atmosféricos originados do parque industrial de fertilizantes e dos lançamentos de efluentes domésticos sem tratamento (NIENCHESKI; BAUMGARTEN, 1998).

Em sua tese Cabrera (2005) analisou as concentrações de nitrogênio amoniacal na região da enseada do saco da mangueira. Seu estudo analisou diversas regiões da enseada sendo uma região apresentava-se próxima a industria de refino de petróleo. Seus dados coletados apresentaram um valor médio das leituras em 18,3 μ M (0,000312 mg/l)chegando ao valor máximo de 43,3 μ M (0,000737mg/l) de Nitrogênio Amoniacal na água intersticial. Os valores sobem para 137,0 μ M (0,00233 mg/l)de Nitrogênio Amoniacal na coluna sedimentar de 8 a 20cm.

Em outra região da Enseada do Saco da Mangueira Cabrera (2005) encontrou valores médios de $253,0\mu$ M (0,004309mg/l)de Nitrogênio Amoniacal. Esta região fica nas proximidades de uma zona de descarte clandestino de esgotos domésticos.

O período analisado foi de abril a dezembro de 2003 sem frequências amostrais definidas e com diferentes salinidades.

2.8.2 Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico de "ovo podre", de alta toxicidade e densidade maior do que o ar. Possui alta inflamabilidade sendo a sua temperatura de auto-ignição de 260°C. Também conhecido como gás sulfídrico o sulfeto de hidrogênio apresenta em solução aquosa o nome de ácido sulfídrico (MAINIER; ROCHA, 2003).

Sua solubilidade em água a 20°C é de 3850 mg/L (0,385 %). Geralmente, enquanto nos hidrocarbonetos e da ordem de 1,2 %. Comumente, a solubilidade decresce em cerca de 2,5 % para cada grau de aumento da temperatura. O H₂S (34,08 g/mol) é ligeiramente mais pesado do que o ar (28,8 g/mol), condensa na forma líquida a temperatura de -62°C, e possui a parcial solubilidade em água e compostos orgânicos(MAINIER; ROCHA, 2003).

Dentre as varias formas de enxofre encontradas na natureza, o H_2S é considerado um dos principais agentes contaminantes da atmosfera. Antropicamente o H_2S pode prover do refino de petróleo, fertilizantes, estações de tratamento de esgoto, descarte de esgotos domésticos e reações químicas de bactérias redutoras de sulfato.

O H₂S resulta da redução de sulfato pelas bactérias em condições anaeróbias. O processo de formação do H₂S pode ser descrito pela seguinte reação das equações(2) e (3):

$$S^{-2} + 2H^+ \rightarrow H_2S$$
 (2)
 $SO_4^{-2} + M.O. \rightarrow S^{-2} + H_2O + CO_2$ (3)

No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H_2S .

Cabrera (2005) encontrou o valor médio de 0,017 mg.l⁻¹ e valor máximo de 0,068 mg.l⁻¹ de Sulfetos. Na água intersticial os valores sobem para de 0,100 mg.l⁻¹ de Sulfetos nas proximidades da industria de refino de petróleo. Em uma região próxima de descartes de esgoto domésticos apresentou valores médios de 8,332 mg.l⁻¹ de Sulfetos na água intersticial da coluna sedimentar a uma profundidade de 8 a 20cm. Tais valores foram coletados de abril a dezembro de 2003 sem frequências amostrais definidas e com diferentes salinidades.

3 Materiais e Métodos

Existem diversas abordagens possíveis para o estudo do processo corrosivo de ligas de cobre em ambientes corrosivos. Optou-se por tentar reproduzir condições próximas as que ocorrem em um ambiente industrial, em especial ao ambiente no qual está inserida a industria de refino de petróleo, com o objetivo de que os resultados reflitam o mais próximo possível do processo corrosivo que ocorre em seus trocadores. O estudo foi feito em diferentes etapas conforme organograma descrito na fig.(11).

Em um primeiro momento foram feitos ensaios em amostras padrão da liga utilizada, com o objetivo servir como parâmetro de comparação entre as amostras. Em uma segunda etapa foram feitas analises no material em que sofreu falha e o apontamento das possíveis causas do processo corrosivo ocorrido.



Figura 11 – Organograma de ensaios que foram realizados

Fonte: Próprio Autor

De posse destes dados foram efetuados ensaios acelerados de corrosão por imersão total de amostras em ambiente corrosivo na tentativa de simular as condições de trabalho, e reproduzir as formas de corrosão do material na qual sofreu falha. Por fim foi traçado um comparativo entre os diferentes ensaios com o objetivo identificação do problema e a proposição de medidas corretivas.
3.1 Materiais

O material metálico estudado neste mestrado será uma liga de cobre e zinco (latão Naval) C46500 amplamente utilizado em processos industrias e principalmente em trocadores de calor. Nos trocadores de calor da industria de refino de petróleo ele esta presente nas chapas divisórias dos carretéis dos trocadores de calor.

3.1.1 Liga Cobre Zinco

Para o estudo foi utilizado uma chapa de um Latão naval com dimensões de 300 x 150 x 6mm sendo fornecido pela empresa fabricante do trocador de calor. De acordo com laudo de fabricação a chapa contém as seguintes características:

Tabela 1 – Analise Química da chapa de Latão Naval - Liga C46500

Elemento	Cu	Pb	Fe	\mathbf{Sn}	Ni	\mathbf{Sb}	Al	\mathbf{Si}	\mathbf{As}	Zn
%	$61,\!14$	$0,\!17$	$0,\!071$	$0,\!85$	$0,\!014$	0,003	0,014	0,002	0,049	Restante
			I	Fonte:	CECII	L (2012	2)			

Davis (2001) apresenta os valores nos quais a liga C46500 deve possuir. Os valores descritos na tabela 2 devem ser considerados como máximos salvo aqueles que possuem alguma quantificação mínima. Outros elementos presentes na liga e sua quantificação máxima são considerados como impurezas do processo de fabricação.

Tabela 2 – Composições química de uma chapa de Latão Naval - Liga C46500

Elemento	\mathbf{Cu}	Pb	Fe	\mathbf{Sn}	Ni	\mathbf{Sb}	Al	\mathbf{Si}	\mathbf{As}	Zn
%	$59 \ge 62$	$0 \ge 0,20$	0 a 0,10	0,5 a 1,0					0,02 a 0,06	Restante
			П	, D .	(000)	1)				

Fonte: Davis (2001)

Para o ensaio de corrosão foram cortadas uma série de amostras com dimensões 20 x 20 x 6 mm, sendo efetuado um furo de 2,5mm em cada das amostras para a passagem de um fio de poliamida a fim de suspender a amostra no ensaio de corrosão.

3.1.2 Água de resfriamento

A avaliação da água de resfriamento foi feita com base nos dados obtidos por Cabrera (2005) na região próxima a industria de refino de petróleo. Deste estudo foram considerados o teor de sulfetos e teor de amônio coletados na região e a salinidade média do ambiente.

Em estudos de diferentes autores onde analisaram outras regiões do Saco da Mangueira e do estuário da laguna dos Patos estes ensaios obtiveram como resultado valores maiores do que os valores coletados na região próxima a Refinaria. Isto denota que dependendo das condições ambientais e climáticas os resultados podem ser superiores ou inferiores aos valores obtidos por Cabrera (2005).

3.2 Métodos

3.2.1 Ensaio de Corrosão por Imersão Total

O ensaio de imersão total é o mais simples e popular dos testes acelerados de corrosão. Consiste em imergir as amostras em uma solução potencialmente corrosiva por determinado tempo e observar os resultados na amostra. Os ensaios por imersão fig.(12)são bastante flexíveis e podem ser adaptados para atender qualquer aplicação específica.

Figura 12 – Amostras ensaiadas dentro de uma Estufa DBO

Fonte: Próprio Autor

No ensaio de corrosão por imersão total foram utilizadas garrafas com o volume de 11 nas quais foram colocadas as amostras suspensas por um fio de poliamida evitando assim o contato com o fundo da garrafa e tendo o ataque em todas as suas arestas. Cada garrafa foi identificada com a solução aplicada em seu interior. Para a avaliação processo corrosivo em água natural foram feitas a imersão de 4 amostras em água coletada da Enseada do Saco da Mangueira em uma região nas proximidades onde a industria de refino de petróleo coleta sua água de resfriamento. Esta água não teve qualquer tratamento prévio prevalecendo as suas características originais. As amostras foram imersas por um período de 6 meses a temperatura ambiente sendo após este período retiradas e analisadas.

Como em águas naturais podem existir inúmeros agentes corrosivos optou-se por restringir os elementos a fim de melhor avaliar o processo corrosivo e analisando assim de forma individual. Para os ensaios em um ambiente controlado utilizou-se água do mar sintética conforme a norma ASTM D1141-1998 (ASTM, Reaprovada 2003). Em relação aos agentes corrosivos foram variados o teor de cloretos, o de sulfetos e o de amônio presentes na água.

Destaca-se que um destes agentes, a corrosão microbiológica não foi simulada nos ensaios mesmo sabendo que este mecanismos de corrosão esta presente nas águas do Saco da Mangueira. Isto se dá ao fato da necessidade do uso de um laboratório microbiológico e de pessoal habilitado para o controle de culturas e preparação de soluções algo indisponível no período em que os ensaios foram executados.

Na falta de um coeficiente de correlação entre um ensaio de corrosão por imersão total com água atuando de forma estática e um ensaio levando em consideração a componente dinâmica, foi usado uma concentração de 100 vezes superior ao valor obtido por (CABRERA, 2005).

Este valor foi necessário devido o risco de saturação da solução corrosiva algo que na pratica não ocorre na refinaria, uma vez que a água é coletada diretamente do Saco da Mangueira atravessa os trocadores de calor sendo novamente devolvida a lagoa.

Foram simulados duas condições básicas de salinidade: a primeira considerando a atuação de correntes marítimas na direção SW E SE em um regime de enchente atuando no estuário da Laguna dos Patos. Esta condição poderia em um caso extremo elevar a concentração de água do mar a uma proporção que se aproxime a 100%.Esta medida torna-se também interessante para o uso dos dados em estudos subsequentes nos quais se considere amostras de latão naval em contrato com águas oceânicas. Em uma segunda simulação optou-se por reduzir a concentração para 50%. Esta proporção condiz com as características naturais do ambiente, em algo próximo a um regime de vazante da laguna dos Patos.

Para a simulação de água do mar foi utilizado uma a concentração de 100% de água do mar sintética. Na falta de uma norma que defina os parâmetros para a simulação da água salobra foi utilizado a concentração de 50 % de água do mar sintética e 50 % de água destilada.

Foram feitos ainda ensaios na concentração de 100% de água destilada no intuito de eliminar a influência dos componentes da água do mar e verificar somente o efeito dos poluentes no processo corrosivo.

A fim de evitar a influencia da variação da temperatura ao longo do período ensaiado utilizou-se de um ambiente controlado de temperatura e umidade. Tal ambiente foi obtido através do uso de uma estufa DBO com controle de temperatura Proporcional Integral Derivativo (P.I.D.) e um sistema de aquisição de dados e monitoramento.

Através do controle P.I.D. foram feitas diversas simulações na temperatura nas quais demonstraram a necessidade fazer ajustes no controle. Desta forma optou-se por fazer ajustes nos parâmetros proporcional, integral e derivativo utilizando o critério de aproximações sucessivas, a fim de se obter um ajuste fino no processo e evitar variações de temperatura no período ensaiado. Neste período um computador efetuou a aquisição dos dados do controlador a fim de comprovar que não houve variações na temperatura ao longo do ensaio.

As temperaturas utilizadas no controlador foram obtidas considerando as temperaturas de entrada e saída da água de resfriamento, sendo ainda confirmado pelo setor setor de inspeção de equipamentos através de imagens termográficas fig.(10) e a utilizando manuais do fabricante definindo assim máxima temperatura suportada pelo trocador de calor.

Os ensaios de corrosão por imersão total foram executados nas dependências do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Campus Rio Grande.

3.2.2 Procedimento em Laboratório

Para a condução dos ensaios de corrosão por imersão e a sua posterior avaliação fez-se necessário a condução de alguns passos a fim de evitar erros durante o experimento.

3.2.3 Preparação do material e amostras

As amostras foram preparadas no laboratório de Metalografia do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio grande - FURG. Utilizou-se para o corte das amostras uma cortadeira metalográfica da marca Buhler modelo Delta Abrasimet. Para embutimento foi utilizado uma Embutidora de baquelite da marca BUHLER e modelo Simplimet 2. Para o lixamento foram utilizadas lixas d'água com granulometria de 400, 600 e 1200 e polimento a politriz de pano da marca Stuers com pasta de alumina de 0,05 µ.

A técnica de ataque metalográfico utilizada para revelar as fases $\alpha \in \beta$ foi com o reagente cloreto férrico aquoso. A solução de ataque foi preparada nas proporções de 5g

de FeCl₃, 10ml de HCl e 100ml H_2O (água destilada). O tempo de imersão no reagente foi de 12 segundos e foi interrompido com água corrente. A superfície de observação foi seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar comprimido.

Para a utilização das amostras no Microscópio Eletrônico de varredura foi necessário a limpeza com banho de Ultra-som utilizando Isopropanol. foi deixado as amostras imersas por um período de 30 min e a secagem em uma estufa a 35°C pelo período de 60min. Para o uso das amostras no M.E.V. foi optado pelo o ataque químico na véspera das seções com o objetivo de obter melhores resultados nas imagens geradas.

3.2.4 Analise de ligas por Fluorescência de Raio X

Para a analise de ligas por Raio X foi utilizado um analisador de ligas portátil por fluorescência de Raio X da marca INNOV-X SYSTEMS modelo α 2000 pertencente do setor de Inspeção de Equipamentos da industria de refino de petróleo.

Figura 13 – Imagem do analisador de ligas portátil por fluorescência de raio X



Fonte: Industria de Refino de Petróleo (2017)

3.2.5 Microscopia Óptica

As análises foram realizadas no microscópio ótico de luz refletida com sistema de análise de imagens - Olympus GX 51S e sistema de aquisição de imagens digital, instalado no laboratório de Metalografia do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica da da Universidade Federal do Rio Grande - FURG.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os mapeamentos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas no equipamento da marca JEOL modelo JSM 6610L (Microscópio eletrônico de varredura alto e baixo vácuo) e equipado com JEOL JSM 6610LV Detectores de ES, BSE, EDS NORAN System) pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande - FURG.

3.2.7 Preparação da Água do Mar Sintética

O processo de fabricação da água do mar sintética obedeceu a norma D1141-1998 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water (ASTM, Reaprovada 2003). A composição para um litro foi de Cloreto de Sódio NaCl (24,534g), Cloreto de potássio KCl (0.694g), Sulfato de Sódio Na₂SO₄ (4,094), Cloreto de Magnésio MgCl₂ (11,111g), Cloreto de cálcio CaCl₂ (1,158g), Bicarbonato de Sódio NaHCO₃, Cloreto de Estrôncio SrCl₂ (0,042g), Brometo de Potássio KBr (0,100g), Acido Bórico H₃BO₃ (0,027g), Fluoreto de sódio NaF (0,003g) e água destilada (0,9 l). As soluções foram elaboradas no laboratório de Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - Campus Rio Grande.

3.2.8 Poluentes

3.2.8.1 Amônio (NH₃)

Para a adição de amônio na solução de água do mar sintética utilizou-se a solução NH_4OH na concentração de 28%. Esta solução provém da hidratação da amônia tendo 0,023g de NH_3 em uma solução de 0,0468g NH_4OH a 28%.

3.2.8.2 Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)

Enquanto para a adição de Sulfeto de Hidrogênio H_2S utilizou-se a solução Na_2S 9 H_2O na qual a parcela de Na_2S reage com a água liberando H_2S e NaOH ao meio. Desta forma para 0,00068g de H_2S necessitou de 0,00479g Na_2S 9 H_2O .

4 Analise e Discussão dos Resultados

4.1 Considerações Iniciais

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados deste estudo, partindo das características do latão latão Naval C46500 fornecido pela fabricante dos trocador de calor. Em seguida foram feitas a analise do material que sofreu falha utilizando as técnicas de microscopia óptica, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Analise dos elementos utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Analise do teor de ligas utilizando um Analisador portátil por Fluorescência de Raio X (XRF). Por fim, buscou-se a reprodução das condições aplicadas nos trocadores de calor em operação e a tentativa de repetição do processo corrosivo apresentado nas chapas divisórias e analise do material ensaiado.

4.2 Caracterização da Liga

4.2.1 Metalografia Utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Através do uso de um microscópio eletrônico de varredura foi possível observar a microestrutura constituinte do do latão C46500. Após o ataque químico observou-se na imagem a presença de dois grãos distintos. Um de coloração mais clara e outro de coloração mais escura. Tal microestrutura foi observada ao longo de toda a mostra.



Figura 14 – Imagem MEV da Amostra Padrão

Também foram feitas uma analise por mapeamento de elementos. Este processo identificou a presença elementos químicos na imagem da microestrutura. Ao grãos de cobre foi atribuído a cor magenta e ao grãos de zinco foram atribuído a cor azul. Desta forma através da fig.(15) foi possível observar que tanto cobre quanto o zinco apresentam-se uniformemente distribuídos na sua microestrutura.



Figura 15 – Mapa de Cobre e zinco da amostra padrão

Fonte: Próprio Autor

4.2.2 Metalografia Utilizando a Microscopia Óptica

Com o uso do microscópio Olympus GX 51S foi possível observar a seguinte microestrutura da figura (16). Nas imagens é possível observar que o reagente químico atacou preferencialmente um tipo de grão em comparação ao seu grão ao lado. Os contornos de grão apresentam-se por finas linhas de coloração escura. Não foi observado a presença de micro trincas ou de porosidades nas amostras.



Figura 16 – Imagem Microscopia Óptica da Amostra Padrão

Fonte: Próprio Autor

4.2.3 Quantificação dos elementos utilizando analisador Raio X para a Amostra Padrão

Uma análise inicial da chapa fornecida pelo fabricante dos trocadores de calor foi feita utilizando Analisador Portátil por Fluorescência de Raio X (XRF) da marca Innov X Systems modelo α 2000, apresentando como resultado os teores de liga conforme tabela 3. Esta chapa foi utilizada como material padrão para o estudo.

Efetuando a analise dos dados obtidos comprova-se que o material possui a característica de uma liga $\alpha + \beta$ devido possuir um teor médio de 38,65% de zinco em sua constituição. Contudo nas leituras efetuadas não foi possível a detecção do elemento químico Arsênio (As) constituinte em ligas de latão Naval (C46500). Os elementos Niquel (Ni), Nióbio (Nb) são considerados impurezas.

mostra	Descrição	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	\mathbf{Nb}	\mathbf{Sn}
A				Pe	rcentu	al		
42	Leitura 1	$0,\!05$	$0,\!05$	60, 59	38,73	0,07	0,10	0,42
42	Leitura 2	0,05	0,05	60,60	38,65	0,10	0,10	0,45
42	Leitura 3	0,07	0,06	60,67	38,58	0,10	0,10	0,43

Tabela 3 – Teor de Elementos da Amostra Padrão lido pelo Analisador XRF

4.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na Amostra Padrão

A analise EDS do material apresentou como resultado a tabela 4 onde foram feitos a analise por área indicando um percentual de cobre em torno de 58,61% cobre e 39,21% de zinco. Traçando um comparativo com o ensaio executado no analisador de ligas XRF observa-se que os valores estão dentro margem de leitura dos equipamentos. Utilizando o EDS na configuração pontual foi identificado duas constituições básicas de de grãos.

Os grãos ricos em cobre apresentaram percentual de 62,29% de Cu e 35,53% de zinco. A estes grãos foi definido o nome de grãos α . Ao lado dos grãos α foi detectado grãos β com teor de elementos de 54,41% de Cu e 42,27% de Zn. Notou-se que somente os grãos β apresentaram o elemento químico Sn na proporção de 1,32%.

mostra	Descrição	С	0	Al	Cu	Zn	Sn
A				Perc	entual		
42	Área	$0,\!57$	1,08	$0,\!53$	$58,\!61$	39,21	
42	Grão α	0,62	0,97	$0,\!59$	62,29	$35,\!53$	
42	Grão β	0,88	0,87	0,24	54,41	42,27	1,32

Tabela 4 – EDS aplicado na amostra Padrão

4.3 Analise dos Relatórios de Inspeção efetuados pela industria de refino de petróleo

Dotada de equipe própria a industria de refino de petróleo possui um histórico detalhado dos seus materiais e equipamentos. O acompanhamento da-se por inspeções periódicas e em paradas de manutenção. Contudo fatos excepcionais podem ocorrer entre o período de paradas acarretando paradas não programadas a fim de garantir a segurança do ambiente e a integridade dos equipamentos. No histórico dos últimos anos da industria de refino de petróleo temos um trocador na qual apresentou uma falha no ano de 2014. Esta falha motivou este estudo pelo fato de terem ocorrido em um curto espaço de tempo sem diagnostico claro conhecido.

De acordo com dados obtidos o trocador analisado foi adquirido no ano de 2012 tendo entrado em operação em outubro do ano de 2013. Após o período de 9 meses o trocador apresentou falha na sua chapa divisória sendo necessária a substituição do carretel. Esta foi a única falha apresentada no equipamento neste período tendo as outras partes permanecido em perfeitas condições.

De acordo com a folha de dados temos como dados de operação e projeto para o trocador objeto deste estudo na tabela(5). A pressão de trabalho da água salgada é 3,97kgf/cm².Dados operacionais foram analisados chegando a conclusão que não houve sobrepressão no equipamento.

Descrição	Oper	ração	Projeto		
Descrição	Casco	Feixe	Casco	Feixe	
Temperatura	130°C	$55,0^{\circ}\mathrm{C}$	121°C	$65,5^{\circ}\mathrm{C}$	
Pressão	$2 kgf/cm^2$	$4 kgf/cm^2$	$5,3 \mathrm{kgf/cm^2}$	$5,2 \mathrm{kgf/cm^2}$	
Pressão Máxima (PMTA)			$5,3 \mathrm{kgf/cm^2}$	$5,2 \mathrm{kgf/cm^2}$	
Pressão de Teste Hidrostático			$8 \mathrm{kgf}/\mathrm{cm}^2$	$7,9 \mathrm{kgf}/\mathrm{cm}^2$	
Volume			$2,48m^{3}$	$1,56m^{3}$	

Tabela 5 – Dados de Operação e projeto do trocador que falhou

Fonte: Industria de refino de petróleo (2016)

Foi analisado os 2 últimos relatórios de inspeção do trocador que falhou. Os períodos analisados foram de outubro de 2013 e julho de 2014.

Na avaliação de outubro de 2013 foi observado que o carretel apresentava um acúmulo acentuado de biofouling no carretel com a corrosão na chapa divisória. Tais problemas acarretaram a substituição do carretel por um novo revestido com linning de latão. Em relação ao seu feixe tubular este apresentou acúmulo acentuado de biofouling

sendo limpo através de hidrojateamento, os tubos e espelho feitos em titânio apresentaram boas condições visuais.

Na inspeção realizada em julho de 2014 apresentou uma grande quantidade de material orgânico aderido a chapa (biofouling) sendo limpos e hidro jateados. Foi constado que a chapa divisória fig.(3) apresentava-se completamente solta devido a propagação de duas trincas longitudinais Fig.(17 esquerda). Devido tais problemas foi executada a substituição do carretel por um de aço carbono já usado no qual foi protegido por uma pintura anticorrosiva e ânodos galvânicos. O feixe tubular de titânio apresentava um acumulo acentuado de biofouling no qual foi limpo através de hidrojateamento. Os tubos apresentavam boas condições visuais sem tubos tamponados.

Do carretel que foi colocado em operação em outubro de 2013 e apresentou falha em julho de 2014 foram retirados parte da chapa divisória e utilizadas neste estudo. O carretel foi enviado para o fabricante para analise e conserto. Contudo a empresa na época não pode precisar os motivos da falha.

Após conserto efetuado pela fabricante foi efetuada uma inspeção pelo setor de Inspeção de Equipamentos da industria de refino de petróleo que constatou a presença de diversas descontinuidades nas juntas soldadas no carretel Fig.(17 direita). Tais defeitos de fabricação podem ter ocorrido no carretel que falhou em julho de 2014 e se tornado um dos fatores responsáveis pela falha do trocador.

Figura 17 – Imagem da Inspeção por L.P. na Chapa que falhou e na Chapa após o conserto



Fonte: Industria de Refino de Petróleo (2015)

4.4 Analise do material que sofreu falha em operação

No estudo da falha do trocador de calor analisado da industria de refino de petróleo utilizou-se como material formador das amostras metalográficas parte de sua chapa divisória. Optou-se por retirar uma trinca que foi propagada e acabou por romper toda a espessura da chapa divisória.

Foram criadas 5 amostras sendo que a amostra 1 denota o inicio da trinca sem o rompimento da espessura da placa. A medida que a trinca foi propagada foram criadas as amostras 2, 3 e 5 onde foram embutidas apenas um lado da trinca. A amostra 4 também teve o rompimento dos 2 lados da trinca mas optou-se por efetuar o embutimento das 2 partes em conjunto a fim de de traçar um comparativo da trinca analisando os dois lados da peça.

4.4.1 Analise da Chapa Divisória

Através do uso do Microscópio Eletrônico de Varredura foi possível observar o inicio da trinca fig.(18) evidenciado na imagem a esquerda. Destaca-se a presença de "vazios"nos contornos de grão da amostras evidenciando uma pequena perda de material para o ambiente ao que estava imerso.

Estes "vazios" foram ficando acentuados sendo retirado uma maior quantidade de material conforme pode ser detalhado na fig.(18) na imagem a esquerda onde temos o inicio de uma das trincas que causaram o rompimento da chapa divisória do trocador de calor que falhou.



Figura 18 – Imagem MEV da Amostra 1 no inicio da propagação da trinca

Fonte: Próprio Autor

Por meio de imagens da amostra 3 fig.(19) é possível evidenciar a perda de material nos contornos de grão em região próxima a trinca propagada. Em detalhe nas imagens é possível perceber a o inicio das descontinuidades nos contornos de grão.



Figura 19 – Mapa de Cobre e zinco 3 Amostra 3
x500

Figura 20 – Imagem MEV da amostra 4



Fonte: Próprio Autor

No estudo da amostra 4 temos embutidas os 2 lados da trinca. Conforme é possível observar a trinca propagou-se pelo os contornos de grão fig(20) onde não temos as marcas características de uma corrosão transgranular.

Utilizando a ferramenta de mapeamento de elementos fig.(21) aplicando filtros por cor foi possível observar as regiões com menor presença de zinco são os contornos de grão.



Figura 21 – Inicio das trincas nos Contornos de grão

Fonte: Próprio Autor

Com o EDS aplicado na fig.(21) percebe-se que a região fortemente dezincificada apresentando teor de cobre de 66,71% zinco de apenas 29,20%. Com o mapeamento de elementos por cor na aplicados na metalografia da amostra 4 fig.(22) na região de trinca observa-se a baixa quantidade de zinco no contorno de grão.

A fim de comprovar o processo corrosivo nos contornos de grão foi efetuado uma analise por mapeamento de elementos fig(23) e um EDS pontual no qual gerou os dados da tabela 6. Analisando a amostra 4 em detalhe foi possível observar uma região totalmente dezincificada com 100% de Cobre em seu grão. Nesta região foi efetuado um EDS pontual no qual constatou que nos grãos adjacentes (pontos 2,3,4) praticamente não houve dezincificação tendo percentuais de zinco acima de %36 nestes pontos. O ponto 5 localizado no contorno de grão apresentou um teor de cobre de quase 70% e apenas 4,21% de Zinco Nesta região foi observado a presença de 12,16% de Oxigênio e 9,91% de Alumínio. Tais a presença de tais impurezas favorecem o processo corrosivo nos contornos de grão. O elemento de liga estanho foi encontrado na proporção de 3,89% valores acima dos definidos por (DAVIS, 2001) que é de 1%. No ponto 6 também foi observados uma forte de dezincificação com teores de cobre em 83,35% e de zinco em 16,61%.

mostra	Descrição	С	0	Al	Cu	Zn	Sn
A				Per	centual		
4	ponto 1				100.00		
4	ponto 2				63.01	36.99	
4	ponto 3				63.11	36.89	
4	ponto 4				63.84	36.16	
4	ponto 5		12.16	9.91	69.83	4.21	3.89
4	ponto 6				83.35	16.65	

Tabela6– Teor de elementos químicos Observados no EDS da Amostra4



Figura 22 – Imagem do MEV obtida da Amostra na região da trinca

Fonte: Próprio Autor



Figura 23 – Representação da Amostra 4 com identificação de pontos do EDS

Fonte: Próprio Autor

Utilizando o analisador de ligas por fluorescência de Raio X da refinaria Riograndense observou-se um teor de elementos contendo 67,58% cobre e 31,38% de zinco para a amostra1. Outros elementos foram observados como Fe, Ni, Pb, Nb e Sn. Estes elementos se apresentaram em percentuais reduzidos na liga. Considerando os diferentes pontos analisados temos um valor máximo de cobre sendo de 69,59% e um teor de zinco de 29,67%. Em contrapartida temos um teor minimo observado para o cobre em torno de 64,88% e um teor de zinco máximo de 34,27%. Tais leituras demonstram que a região foi fortemente dezincificada pelo ambiente na qual estava imersa.

mostra	Descrição	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Nb	\mathbf{Sn}
V				Pe	rcentu	al		
1	Chapa Refinaria	0,09	0,06	67,58	31,38	0,20	0,13	0,52
2	Chapa Refinaria	0,09	0,07	64,88	34,27	0,18	0,13	0,38
3	Chapa Refinaria	0,12	0,06	66,99	31,97	0,22	0,14	0,51
4	Chapa Refinaria	0,13	0,06	69,59	29,67	$0,\!13$	0,12	0,41
5	Chapa Refinaria	0,16	0,03	68,32	30,85	0,10	0,14	0,39

Tabela 7 – Percentual de elementos de liga na chapa que sofreu falha usando Analisador XRF

Fonte: Proprio Auto	Fonte:	ite: Próprio	Autor
---------------------	--------	--------------	-------

Observando a microscopia óptica da amostra 5 fig.(24)verifica-se a presença de maclas nos grãos indicando um processo de laminação a frio na chapa e o posterior recozimento. Considerando a localização da trinca nas proximidades da região da solda pode que o recozimento da região seja proveniente das altas temperaturas do processo de soldagem.Comparando com a amostra padrão fig.(16) não foi identificada tais marcas o que sugere que a laminação desta amostra não foi feita a baixa temperatura.Percebe-se a presença de grãos rosados indicando a presença de grãos de cobre puro. No entanto não foi a observado a presença de cobre puro nos contornos de grão.

Visualizando a amostra 1 fig.(25) observa-se uma trinca ao longo da imagem. Esta trinca propagou-se pelo contorno de grão da amostra chegando nas amostras subsequentes romper a espessura da chapa provocando a passagem direta da água de resfriamento do bocal de entrada para a sua saída sem que passasse pelo feixe de tubos.



Figura 24 – Microscopia Óptica da Amostra 5

Fonte: Próprio Autor



Figura 25 – Microscopia Óptica da Amostra 1

Observando em detalhe o inicio da trinca na chapa divisória fig.(26)tem-se a presença de grãos de cobre nas adjacências da trinca indicando assim que a propagação se deu pelos contornos de grão tendo estes sidos fragilizados pelo processo de corrosão seletiva do zinco.



Figura 26 – Detalhe do Início da Trinca na Chapa Divisória

Fonte: Próprio Autor

Tais efeitos são melhor observados nas figuras 27 onde temos duas imagens da amostra 3 na qual a imagem (superior direita) foi feita na trinca enquanto a imagem (superior direita) foi feita em suas proximidades. Em detalhe na imagem (inferior direita) temos a presença de um grão de latão praticamente sendo arrancado da amostra devido a sua fragilização pela dezincificação e pela corrosão sob tensão.

Ja na imagem (inferior esquerda) da amostra 3 fig.(27) temos os grãos da liga de latão circundados por cobre praticamente puro. Observa-se a presença de micro trincas nos contornos de grão onde estas encontram-se e acabam por propagar.

Em detalhe na figura 27 (inferior direita)temos uma continua faixa de grãos de cobre paralelos a trinca. Novamente nas proximidades da trinca tem-se os grãos de latão envoltos em seus contornos por grãos de cobre.



Figura 27 – Representações da Região da trinca e proximidades

Fonte: Próprio Autor

4.4.2 Analise da Solda de fixação da Chapa divisória no carretel do trocador de calor

A analise da solda aplicada no carretel do trocador de calor foi feita a partir material que ficou na chapa divisória após a falha. No processo de analise foram feitas analises com o analisador de ligas por fluorescência de Raio X (XRF), imagens com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), e analises com o sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

O Processo de analise da solda através do MEV identificou 5 regiões de morfologias distintas identificadas na figura 28. Para cada região foi atribuído um número onde temos a região 1 como a zona onde ocorreu a fusão até a região 5 onde considera-se que foi o fim da zona afetada termicamente.



Figura 28 – Regiões onde teve microscopia

Fonte: Próprio Autor

Na analise da solda foi verificado a presença de defeitos de soldagem fig.(29). Em uma inspeção visual é possível observar a presença de trincas na solda. Na zona onde ocorreu a fusão observa-se a presença de trinca ao longo de quase toda a zona da poça de fusão.

Em uma analise minuciosa verificou-se uma diferença no teor de zinco das regiões superior e inferior da trinca. Com o uso do EDS foi efetuada uma analise por área nestas regiões fig.(30) tendo como resultado para a trinca 1 (imagem da esquerda) na área 1 um teor de cobre de 63,13% de Cobre e 31,94% de Zinco. Na região 2 obteve-se um percentual de 68,83% de Cobre e 26,07% de Zinco. Estes valores são muito abaixo definidos pela ASTM para um latão naval.De acordo com norma a composição química deveria ser de no máximo 62% Cobre e mínimo de 36,64% de zinco. Em relação a trinca 2 foi observado um teor de cobre de 65,38% de Cobre e 29,45% de Zinco. Na região 2 obteve-se um percentual



Figura 29 – Imagem MEV de trincas na região

Fonte: Próprio Autor

de 65,10% de Cobre e 31,10% de Zinco.

Comparando os resultados com o Diagrama binário das ligas Cobre e Zinco fig.(4) temos que nesta região a presença somente da fase α na liga. A microstrutura da região apresentou-se de forma distinta das amostras padrão e das amostras da chapa divisória na qual sofreu falha.



Figura30 – Imagem de trincas na região da solda onde foram feitos EDS

Fonte: Próprio Autor

Amostra	Descrição	C	0	Al	Cu entual	Zn	Sn
Solda	Trinca 1 Area 1	2,21	1,71	1,02	63,13	31,94	
Solda	Trinca 1 Area 2	1,81	2,36	0,93	68,83	26,07	
Solda	Trinca 2 Area 1	2,09	$2,\!05$	1,03	65,38	$29,\!45$	
Solda	Trinca 2 Area 2	1,74	1,52	0,55	65,1	31,1	

Tabela 8 – EDS por área nas proximidades das trincas na região da solda

Foi observado na microscopia da solda fig.(31) a presença de porosidades. Sua origem provém do aprisionamento dos gases pelo metal solidificado à medida que a poça de fusão é deslocada. As porosidades apresentaram-se sob a forma alinhada.

Figura 31 – Imagem MEV Porosidades na solda



Fonte: Próprio Autor

A analise espectroscópica por fluorescência de raio X (XRF) aplicada na solda do carretel apresentou como resultado um teor médio de cobre com 85% e um teor de zinco de apenas 14,37%. Comparando estes resultados com outras regiões temos quase 15% a menos que as demais regiões.

Esta diferença provavelmente provém do processo de soldagem sendo utilizado eletrodo com teor de zinco diferente da chapa. Provavelmente a solda foi feita com um latão α . De acordo com estes percentuais o material de deposição da solda apresenta baixa susceptibilidade a corrosão seletiva do zinco devido aos baixos percentuais deste elemento.

mostra	Conteúdo	Fe	Ni	Cu	\mathbf{Zn}	Pb	Nb	Sn
A				Pe	rcentu	al		
6	Solda	$0,\!13$	0,16	84,85	$14,\!37$	$0,\!07$	0,06	0,20

Tabela 9 – Analise Espectroscópica por Fluorescência de Raio X

No estudo das diferentes micro estruturas presentes na zona onde ocorreu a solda temos a região 1. Conforme a fig(28) a região 1 da solda é a zona mais próxima da parede interna do carretel.



Figura32-Imagem MEV da Região 1 da solda

Observando o EDS da solda na região 1 percebeu-se teor de cobre médio por área de 67,70% de Cu e 27,80 de Zn. Em uma analise pontual ao longo da região apresentou limites mínimos para Cu em 55,99% de Cu e máximo de Zn 34,14%. Os limites máximos de cobre foram 66,62% de Cu e mínimos 19,92% de Zn. Foi percebido um alto teor de carbono na região chegando a valores de 19,13%. Também foi detectado a presença de oxigênio, alumínio e enxofre em quantidades menores.

mostra	Descrição	С	0	Al	\mathbf{S}	Cu	\mathbf{Zn}					
A			Percentual									
Solda	Area	2.26	1.56	0.67		67.70	27.80					
Solda	Ponto 1	2.26	1.56	0.67		67.70	27.80					
Solda	Ponto 2	5.72	1.19			66.62	26.47					
Solda	Ponto 3	12.26	1.15	0.61		59.81	26.18					
Solda	Ponto 4	12.68	1.26	0.54	0.26	61.60	23.66					
Solda	Ponto 5	13.13	0.40			62.22	24.25					
Solda	Ponto 6	13.47	0.60			56.19	29.74					
Solda	Ponto 7	15.02	0.65			57.48	26.86					
Solda	Ponto 8	19.13	0.93	0.32		59.71	19.92					
Solda	Ponto 9	8.91	0.75	0.22		55.99	34.14					
Solda	Ponto 10	17.71	1.28	1.23		59.34	20.44					

Tabela 10 – EDS da solda na região 1

Na região 2 foi observada uma microestrutura diferente da apresentada na amostra padrão e demais amostras. A amostra apresentou em sua morfologia a forma de dendritas. Tal microestrutura é similar as microscopias apresentadas em latões com 30% de Zn onde latões α cada dendrita é um grão único e separado com algumas dendritas secundarias (METALS, 1986).



Figura 33 – Imagem MEV da Região 2 da solda

Fonte: Próprio Autor

Em EDS aplicado por área na região 2 apresentou um teor de 64,70 % Cu e 28,96 % de Zn. Em analises por EDS pontual em diferentes pontos apresentou um valor máximo de 67,42% de Cu e com 28,96% de Zn máximo. Em uma medição no ponto 9 apresentou o valor mínimo de cobre com 57,16%Cu e 18,17% de Zn Nesta leitura observou-se um teor de carbono de 15,86%, 6,55% de Oxigênio, 1,86% de aluminio e 0,30% de enxofre.

Na analise da região 3 observou-se pela primeira vez regiões dezincificadas. Observou-se em um ponto a presença de 95% de cobre e não foi encontrado zinco na analise EDS. Desta forma este ponto apresentou pontos de cobre puro similar aos apresentados na chapa divisória. Em relação a outros pontos foi observados que esta zona caracterizou-se como uma transição entre a região da solda e a chapa divisória. Nestes pontos temos um teor de zinco em torno de 36%. Foi observado ainda 2 pontos com teor de zinco em 32%.

mostra	Descrição	С	0	Al	Si	\mathbf{S}	Cu	Zn	\mathbf{Sn}		
A			Percentual								
Solda	Area	3.09	2.57	0.68			64.70	28.96			
Solda	Ponto 1	7.10	1.20	0.65			63.69	27.36			
Solda	Ponto 2	6.83	2.31	1.16			66.13	23.57			
Solda	Ponto 3	8.32	1.30	0.47	0.33		62.66	26.92			
Solda	Ponto 4	7.02	1.00				67.42	24.56			
Solda	Ponto 5	7.44	1.76				66.26	24.54			
Solda	Ponto 6	6.83	0.89	0.51			64.38	27.39			
Solda	Ponto 7	7.17	2.36	0.75			66.38	23.35			
Solda	Ponto 8	7.39	3.19	2.16	0.24		61.76	25.26			
Solda	Ponto 9	15.86	6.55	1.86		0.30	57.16	18.27			

Tabela 11 – EDS da solda na região 2

Figura 34 – Imagem MEV da Região 3 da solda



Fonte: Próprio Autor

A região 4 caracterizou pela presença de grãos de cobre e zinco na morfologia de grãos α com teor em torno de 35% e grãos β com teor de acima de 38%. Foi observado nesta região pontos com teor de estanho variando entre 1,85% e 2,87%. A tabela 13 demostra o teor de elementos em diferentes pontos da região.

mostra	Descrição	С	0	Al	Cu	Zn	\mathbf{Sn}
A				Perc	entual		
Solda	Ponto 1	0.99	1.02		63.56	34.43	
Solda	Ponto 2	2.30	2.04	0.66	95.00		
Solda	Ponto 3	1.31	1.48	0.70	59.63	36.88	
Solda	Ponto 4	0.55	0.62		62.77	36.06	
Solda	Ponto 5	1.89	1.02	0.54	62.91	33.63	
Solda	Ponto 6	2.24	2.72	2.25	60.16	32.63	

Tabela 12 – EDS da solda na região 3

Tabela 13 – EDS da solda na região 4

mostra	Descrição	С	0	Al	Cu	Zn	Sn
A				Perc	entual		
Solda	Area 1	1.10	1.87	0.52	60.95	35.55	
Solda	Ponto 2	1.76	0.68		61.39	36.17	
Solda	Ponto 3	1.91	1.75	1.03	56.67	36.74	1.90
Solda	Ponto 4	1.55	0.82		56.56	41.08	
Solda	Ponto 5	1.52	0.83	0.43	62.40	34.83	
Solda	Ponto 6	1.85	1.08	0.68	62.49	33.91	
Solda	Ponto 7	1.21	0.55		62.45	35.79	
Solda	Ponto 8	1.94	1.41	0.46	55.59	40.59	
Solda	Ponto 9	2.61	3.31		53.27	37.95	2.87
Solda	Ponto 10	2.14	1.74	0.44	55.87	37.97	1.85
Solda	Ponto 11	2.04	1.26	0.70	60.23	35.77	
Solda	Ponto 12	1.54	1.49	1.05	61.62	34.29	
Solda	Ponto 13	1.28	0.61		62.18	35.93	
Solda	Ponto 14	1.33	1.20	0.78	61.31	35.39	

Fonte: Próprio Autor



Figura 35 – Imagem MEV da Região 4 da solda



A região 5 apresentou microscopia parecida com a apresentada na região 4. No entanto nesta região não foi observados pontos com teor de zinco acima de 35,33%. Este ponto apresentou um teor de Sn com 2,10% e um teor de 55,73% de Cu. O ponto 5 apresentou o teor máximo de 82,63% de cobre.



Figura 36 – Imagem MEV da Região 5 da solda

Fonte: Próprio Autor

mostra	Descrição	С	0	Al	Cu	\mathbf{Zn}	\mathbf{Sn}
A				Perc	entual		
Solda	Ponto 2	3.43	0.96	0.51	60.43	34.68	
Solda	Ponto 3	3.19	3.24	0.41	55.73	35.33	2.10
Solda	Ponto 4	4.80	1.23	0.58	58.36	35.03	
Solda	Ponto 5	7.82	4.90	4.66	82.63		
Solda	Ponto 6	5.01	1.31	0.49	59.59	33.60	

Tabela 14 – EDS da Solda na região 5

4.5 Simulação do Processo Corrosivo

4.5.1 Considerações Iniciais

Para a simulação do processo corrosivo foi utilizado amostras novas fornecidas pelo fabricante do trocador de calor e procedimentos descritos no capítulo de materiais e métodos. As amostras são similares as utilizadas como padrão neste estudo.

Utilizando-se procedimento descrito na norma ASTM (Reaprovada 2003) foi fabricada água do mar sintética a fim de restringir variáveis espúrias que poderiam interferir no experimento. Com o objetivo de simular a água de resfriamento utilizada na industria de refino de petróleo foi elaborada três soluções. Para água do mar foi utilizado água do mar sintética em concentração de 100%. Com a finalidade de simular a água salobra foi utilizada água do mar sintética diluída em água destilada na concentração de 50%. Por fim foi utilizada água destilada no intuito de analisar somente o efeito dos poluentes sobre a água.

No tocante aos poluentes presentes na água utilizou-se o sulfeto de hidrogênio H_2S e a amônia em sua forma hidratada NH_3 nas concentrações máximas observadas na região próxima da refinaria.

Sobre as temperaturas utilizadas buscou-se condições próximas as estabelecidas na pratica. Contudo percebeu-se que temperaturas acima de 28°C ocorreu a volatização da NH₃ devido o seu ponto de ebulição estar nesta faixa. Desta forma ocorreu o desprendimento do gás, gerando assim microbolhas superfície da amostra o que seria um agravante para o processo corrosivo devido o fácil trânsito das moléculas nas micro trincas. Infelizmente o ensaio a temperaturas acima de 28°C foi prejudicado devido a um mecanismo de proteção na tampa das garrafas utilizadas no experimento uma vez que as mesmas possuem um dispositivo na qual libera o excesso de pressão para a atmosfera reduzindo o teor de amônia da solução.

Em relação a temperatura da água na Enseada do Saco da Mangueira esta não chega a temperaturas próximas a temperatura de volatização da NH_3 . Estas temperaturas ocorrem na água quando ela passa pelo trocador de calor. Desta forma a presença de amônia em águas naturais aliada com o ganho de temperatura da água proporcionado pela troca térmica faz com que ocorra a volatização da amônia dentro do trocador de calor favorecendo o processo corrosivo. Este problema torna-se potencializado devido termos um circuito de águas aberto ou seja sem recirculação, sendo estas coletada do Saco da Mangueira e após a troca térmica no trocador de calor a mesma é devolvida ao ambiente.

No processo de simulação foi efetuada a coleta de água na enseada do Saco da Mangueira. Água foi coletada no dia 12 de setembro de 2016 ficando as amostras imersas na água até o dia 16 de fevereiro de 2017 permanecendo assim o total de 5 meses imersas no solução. Após a coleta da água não foi feito nenhum tipo de tratamento prévio deixando assim nas mesmas condições originais. As amostras ficaram a temperatura ambiente em todo o período em foram analisadas.

4.5.2 Ensaio de Estático de Corrosão por Imersão Total da Amostra

4.5.2.1 Água in Loco

Para o ensaio estático de corrosão por imersão total utilizou-se água in loco e uma amostra onde foi executada uma serie de analises após o ensaio. A analise espectroscópica por fluorescência de raio X (XRF) apresentou como resultado a tabela(15). Nesta analise foi observado um teor médio de 64,05% de Cu e 35,29% de Zn. Tais valores demonstram um leve processo de dezincificação em comparação as amostras que não sofreram ataque químico.

mostra	Conteúdo	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Nb	\mathbf{Sn}		
A		Percentual								
6	Leitura 1		$0,\!05$	$64,\!05$	$35,\!29$	$0,\!05$	0,08	$0,\!48$		
Fonte: Próprio Autor										

Tabela 15 – XRF Amostra imersa em água do Saco da Mangueira in Loco

A microscopia por energia dispersiva (EDS) indicou pontos com elevada taxa de corrosão seletiva. A analise foi feita em 9 pontos identificados na figura (37). Neste processo foi considerado apenas o teor de cobre e zinco presentes na liga desconsiderando outros elementos.



Figura 37 – Imagem MEV Pontual da Amostra imersa em Água in loco

Fonte: Próprio Autor

Através da analise EDS por área indicou um teor de cobre de 74,78% e 25,22% de zinco. Na analise pontual destaca-se que os pontos 4, 5 e 6 apresentaram uma alta taxa de corrosão seletiva do zinco. Os pontos 4 e 5 apresentaram 100% de cobre e o ponto 6 apresentou 85,44% de Cu e 14,56 de Zn.

Tabela 16 – ED	S Amostra 0	6 Água in loco
----------------	-------------	----------------

mostra	Descrição	Cu	Zn				
V		Percentual					
6	Área	74.78	25.22				
6	ponto 2	55.10	44.90				
6	ponto 3	55.93	44.07				
6	ponto 4	100.00					
6	ponto 5	100.00					
6	ponto 6	85.44	14.56				
6	ponto 7	55.76	44.24				
6	ponto 8	62.82	37.18				
6	ponto 9	63.59	36.41				

Fonte: Próprio Autor

Não foi observada na amostra a presença de corrosão sob tensão. Justifica-se a

sua falta devido ao fato de o ensaio ter sido feito de forma estática sem a presença de uma pressão para favorecer este processo corrosivo.

Analisando o mapeamento de elementos utilizando filtros por cor fig.(37) é possível observar alguns pontos onde há dezincificação. Na figura indicativa do teor de zinco observase que o canto esquerdo inferior apresenta-se uma região com baixo teor de zinco.



Figura 38 – Mapeamento de elementos de Amostra com Água in loco

Fonte: Próprio Autor

4.5.2.2 Água Destilada

No processo de simulação utilizando água destilada buscou-se analisar os efeitos dos poluentes em uma amostra sem ataque químico.

A tabela (17) detalha a analise XRF aplicadas nas amostras de água destilada com sulfeto de hidrogênio, água destilada e amônio e ainda a conjunção dos dois elementos em água destilada.

A analise dos dados demonstrou uma pequena alteração mas dentro da margem de erro do equipamento. O processo não detectou grandes alterações indicando um processo corrosivo acentuado.

O fato de o analisador de ligas por fluorescência de Raio X efetuar a sua leitura sem que se consiga posicionar com precisão o ponto de coleta de dados prejudica na avaliação de um ensaio de corrosão. Faz-se necessário um processo corrosivo acentuado com alta dissolução do zinco ao meio para que o aparelho detecte o que em um caso extremo pode a afetar a confiabilidade do trocador de calor uma vez que o equipamento só detecta níveis acentuados de dezincificação.

mostra	Conteúdo	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Nb	\mathbf{Sn}	
V		Percentual							
53	$AD+H_2S$	$0,\!05$	$0,\!05$	$61,\!05$	38,2	0,09	$0,\!13$	$0,\!43$	
49	$AD+NH_3$	0,07	0,05	61,98	37,29	0,09	0,12	0,4	
57	AD+NH ₃ +H ₂ S	0,07	0,07	61,38	37,91	0,07	0,12	0,39	

Tabela 17 – Analise XRF em amostras imersas em água destilada

Fonte: Próprio Autor

A fim de evitar a volatização do H_2S e de NH_3 optou-se por manter o ensaio em um ambiente controlado a temperatura de 20°C, abaixo da temperatura de ebulição destes elementos. Esta temperatura é a mesma observada na entrada do trocador de calor no dia 11 de outubro de 2016 pela Equipe de Inspeção de Equipamentos da industria de refino de petróleo Fig.(10) a uma temperatura ambiente de 29 °C.

A analise EDS demonstrada na tabela (18) aplicada nas amostras 49, 53, e 57 revelou a existência de corrosão seletiva do zinco principalmente nas amostras que continham amônia em sua solução. Foi observado pontos com mais de 90% de cobre nas amostras. Diferentemente das amostras do material que sofreu falha em operação não foi observado grãos únicos com cobre puro. Possivelmente o tempo de exposição das amostras e o fato de o ensaio ter sido feito de forma estática sejam os responsáveis por
estas alterações.

A analise das amostras imersas em água destilada e sulfeto de Hidrogênio não indicaram grandes alterações no teor de zinco. O teor de H_2S presente na água é um fator determinante neste ensaio, uma vez que sabe-se através de outros trabalhos que as bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) criam em seus biomas teores elevados de sulfetos em pontos de concentração de biofouling. Ocorre que para avaliação deste componente faz-se necessário a cultura das BRS em laboratório, a sua contagem para posteriormente a avaliação dos seus efeitos.

mostra	Descrição	С	0	Al	Cu	\mathbf{Zn}	\mathbf{Sn}		
A		Percentual							
53	$AD+H_2S$ (ponto 1)	1.46	2.00	2.18	60.04	34.32			
53	$AD+H_2S$ (ponto 2)	1.54	1.50	1.34	52.83	41.70	1.08		
49	$AD+NH_3 (ponto 1)$	1.24	2.87	1.09	56.33	38.47			
49	$AD+NH_3 (ponto 2)$	1.48	1.18	0.80	55.83	40.71			
49	$AD+NH_3 (ponto 3)$	1.83	1.15	1.02	96.00				
49	$AD+NH_3 (ponto 4)$	1.72	2.52	1.80	60.79	33.17			
49	$AD+NH_3 (ponto 5)$	2.27	2.45	1.26	54.05	39.97			
49	$AD+NH_3$ (ponto 6)	2.29	2.40	1.32	93.99				
57	$AD+NH_3+H_2S (ponto 1)$	1.33	3.14	1.46	57.11	36.97			
57	$AD+NH_3+H_2S$ (ponto 2)	1.93	1.19	0.77	55.69	40.43			
57	$AD+NH_3+H_2S$ (ponto 3)	3.01	4.09	2.60	90.30				
57	$AD+NH_3+H_2S$ (ponto 4)	2.45	1.91	1.24	59.28	35.13			
57	$AD+NH_3+H_2S$ (ponto 5)	2.23	1.46	0.96	61.08	34.27			
57	$AD+NH_3+H_2S$ (ponto 6)	1.44	1.78	1.32	59.24	36.22			
57	$AD+NH_3+H_2S (ponto 7)$	2.13	1.33	0.80	52.78	42.96			
57	$AD+NH_3+H_2S$ (ponto 8)	2.05	1.41	0.79	54.39	41.37			
57	$AD + NH_3 + H_2S$ (ponto 9)	1.88	4.00	3.42	56.63	34.07			
57	$AD + NH_3 + H_2S$ (ponto 10)	2.38	2.08	0.99	61.24	33.31			

Tabela 18 – EDS aplicado em amostras imersas em água destilada com poluentes

Fonte: Próprio Autor

O processo de avaliação das amostras utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura Fig.(39) não indicou a presença de corrosão nos contornos de grão, sendo o processo corrosivo de dissolução do zinco ocorrendo ao longo de toda a amostra. Percebeuse que os grãos β em um primeiro momento mantiveram os teores de elementos. Este fato pode ser compreendido devido a presença do elemento estanho nestes grãos. Este elemento atua como agente redutor do processo corrosivo mantendo os grãos β com teores próximos aos que se observa em uma amostra padrão. Contudo com a observação de amostras nas quais não foi observado a presença de estanho os valores teor de zinco presentes na amostra são reduzidos em comparação com as amostras padrão que não sofreram ataque.

Figura 39 – Mev aplicado na Amostra 49



Fonte: Próprio Autor

4.5.2.3 Água do Mar

No ensaio de corrosão utilizando água do mar sintética com concentração de 100 % obteve como resultado a tabela (19). Neste estudo utilizou-se três amostras identificadas pelos números 31, 35, 39 simulando o mesmo teor de poluentes. Nesta analise não foi possível observar alterações significativas que indiquem o processo corrosivo.

mostra	Conteúdo	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Nb	\mathbf{Sn}			
V		Percentual									
31	AM+NH ₃	$0,\!05$	$0,\!05$	60,69	38,56	0,09	0,14	0,42			
35	$AM+H_2S$	0,07	0,05	61,21	37,98	0,08	0,12	0,49			
39	$\rm AM{+}NH_3{+}H_2S$	0,06	0,06	60,77	38,39	0,1	0,14	0,48			

Tabela 19 – Analise XRF aplicadas em agua do mar sintética

Fonte: Próprio Autor

Através da tabela(19) na qual descreve a analise EDS nas amostras em diferentes pontos observou-se que não houve grandes alterações no teor de elementos químicos presente nas amostras. Verificou-se que analise do ponto 2 da amostra 35 na qual estava imersa em água do mar sintética com sulfeto de hidrogênio foi que apresentou menor teor de zinco com 34,40%. Estas redução no teor de zinco esta na margem de erro do equipamento não sendo possível afirmar que houve corrosão seletiva do zinco em água do mar.

vmostra	Descrição		0	Al	Cu	Zn	Sn		
A			Percentual						
31	$AM+NH_3$ (Área)	0.53	1.03	0.88	61.01	36.55			
31	$AM+NH_3$ (Ponto 2)	0.47	1.02	1.02	61.71	35.78			
31	$AM+NH_3$ (Ponto 3)	0.84	1.04		54.25	42.89	0.98		
31	$AM+NH_3$ (Ponto 4)	0.72	1.42	0.48	54.21	42.09	1.07		
35	$AM+H_2S$ (Área)	0.67	1.52	1.14	58.75	37.91			
35	$AM+H_2S$ (Ponto 2)	0.48	1.61	1.45	62.07	34.40			
35	$AM+H_2S$ (Ponto 3)	0.67	1.93	1.18	51.86	42.93	1.43		
35	$AM+H_2S$ (Ponto 4)	0.43	1.31	1.11	60.49	36.65			
39	$AM+NH_3+H_2S$ (Área)	0.56	1.00	0.79	60.20	37.46			
39	$AM+NH_3+H_2S$ (Ponto 2)	0.47	1.18	1.04	61.93	35.37			
39	$AM+NH_3+H_2S$ (Ponto 3)	0.71	1.07	0.26	54.62	42.17	1.17		
39	$AM+NH_3+H_2S$ (Ponto 4)	0.44	3.34	3.20	58.54	34.48			
39	$AM+NH_3+H_2S$ (Ponto 5)	0.47	1.16	0.93	61.10	36.34			
39	$AM+NH_3+H_2S$ (Ponto 6)	0.76	1.06	0.24	54.30	42.56	1.09		
39	$AM+NH_3+H_2S$ (Ponto 7)	0.47	1.97	1.78	60.18	35.61			

Tabela 20 – EDS utilizando água sintética simulando a água do mar

Fonte: Próprio Autor

Uma hipótese para tais resultados de baixo ataque corrosivo é de que o alto teor de cloretos presentes na água reaja com a amostra formando uma película protetora impedindo o processo corrosivo.

4.5.2.4 Água Salobra

No processo de simulação das características das águas da Enseada do Saco da Mangueira utilizou-se água do mar sintética na concentração de 50%, sendo esta diluída em água destilada. Esta concentração de água sintética é a que melhor se assemelha as características presentes na água da Enseada do Saco da Mangueira. Para o ensaio de corrosão foi utilizado 3 amostras identificadas pelos números 13, 17 e 21. A amostra 13 foi imersa em solução de água do mar sintética a 50% e inserido o poluente NH₃. Enquanto a amostra 17 foi colocada em uma solução de água do mar sintética a 50% e H₂S. Por fim a amostra 21 foi imersa em uma solução de água do mar sintética a 50 % com inserção dos poluentes NH₃ e H₂S.

Após o ensaio foi efetuada a analise XRF na qual obteve os resultados na tabela (21) Nesta analise observou-se uma pequena alteração na amostra 13 na qual apresentou um teor de zinco de 37,89%. No entanto tal alteração esta dentro da margem de erro do equipamento.

mostra	Conteúdo	Fe	Ni	Cu	Zn	\mathbf{Pb}	\mathbf{Nb}	Sn			
V		Percentual									
13	$AS+NH_3$	$0,\!07$	$0,\!05$	61,28	37,89	0,07	$0,\!13$	$0,\!51$			
17	$AS+H_2S$	0,08	$0,\!07$	60,83	38,37	0,08	0,1	$0,\!48$			
21	AS+NH ₃ +H ₂ S	$0,\!05$	$0,\!05$	61	38,21	0,07	0,12	$0,\!5$			

Tabela 21 – Analise XRF com amostras de água salobra simulada

Fonte: Próprio Autor

Entretanto em uma analise detalhada (tabela 22) utilizando o EDS foi observado que a liga apresentou em alguns pontos a corrosão seletiva do zinco. Na analises não foram identificadas pontos com a presença de estanho na liga.

Observando atentamente os resultados percebe-se que a amostra 13 indicou um teor de 94,01% de Cu no ponto 2 o que denota um processo de dissolução total do zinco para o meio ambiente. Tal indicação também foi observada no ponto 9 do EDS onde temos um teor de cobre de 90,93%

Em relação ao ensaio simulando a água salobra com sulfeto de hidrogênio na qual a amostra 17 foi imersa temos 3 pontos com teor de zinco abaixo de 34% e ainda ponto 4 na qual obteve um teor de 94,13% de Cobre, não sendo detectado zinco neste ponto.

Por fim analisando amostra 21 na qual foi imersa na solução de água salobra simulada, amônio e sulfeto de hidrogênio observou dois pontos com teores de 91,71% de Cu e 90,99% de Cu e sem a presença de zinco.

Considerando a liga cobre e zinco (latão Naval) uma liga bifásica na qual os elementos são 100% solúveis um no outro o fato de em uma analise EDS não indicar a presença de zinco em determinados pontos comprova-se que o teor destes elementos presentes na água podem ser responsáveis pelo processo de corrosão seletiva do zinco em

mostra	Descrição	С	0	Al	Cu	\mathbf{Zn}				
Γ		Percentual								
13	$AS+NH_3$ (Ponto 1)	1.15	2.98	1.44	57.67	36.76				
13	$AS+NH_3$ (Ponto 2)	2.05	2.54	1.40	94.01					
13	$AS+NH_3$ (Ponto 3)	1.62	1.47	1.02	51.40	44.49				
13	$AS+NH_3$ (Ponto 4)	1.67	2.13	1.44	51.99	42.78				
13	$AS+NH_3$ (Ponto 5)	1.48	1.72	1.27	61.77	33.76				
13	$AS+NH_3$ (Ponto 6)	1.17	0.95	0.54	51.85	45.50				
13	$AS+NH_3$ (Ponto 7)	1.64	1.99	1.49	58.67	36.21				
13	$AS+NH_3$ (Ponto 8)	1.73	1.82	1.36	52.64	42.46				
13	$AS+NH_3$ (Ponto 9)	2.69	3.77	2.61	90.93					
17	$AS+H_2S$ (Ponto 1)	1.29	2.10	1.28	58.38	36.96				
17	$AS+H_2S$ (Ponto 2)	1.13	1.41		62.92	32.71				
17	$AS+H_2S$ (Ponto 3)	1.48	1.28	0.73	55.65	40.86				
17	$AS+H_2S$ (Ponto 4)	1.66	2.64	1.57	94.13					
17	$AS+H_2S$ (Ponto 5)	1.45	1.87	1.17	53.93	41.58				
17	$AS+H_2S$ (Ponto 6)	1.69	1.13	0.59	55.45	41.14				
17	$AS+H_2S$ (Ponto 7)	1.33	1.85	1.35	59.52	35.96				
17	$AS+H_2S$ (Ponto 8)	1.34	1.16	0.63	55.35	41.53				
17	$AS+H_2S$ (Ponto 9)	1.45	2.11	1.06	61.41	33.98				
17	$AS+H_2S$ (Ponto 10)	1.20	1.69	0.56	63.23	33.32				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 1)	1.00	2.71	1.81	59.80	34.67				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 2)	1.47	5.37	4.05	59.21	29.90				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 3)	1.60	1.29	1.14	62.25	33.73				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 4)	1.75	1.29	0.92	54.00	42.04				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 5)	1.97	2.00	1.60	54.76	39.68				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 6)	2.10	2.06	1.48	61.04	33.31				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 7)	2.77	3.10	2.42	91.71					
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 8)	1.99	3.12	2.99	56.30	35.60				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 9)	1.56	1.54	1.17	51.83	43.91				
21	$AS+NH_3+H_2S$ (Ponto 10)	2.74	3.86	2.41	90.99					

Tabela $22-{\rm EDS}$ aplicado em amostras com Agua Salobra simulada

Fonte: Próprio Autor

uma chapa.

Através da figura (40) temos a representação da microestrutura da liga após o ensaio de corrosão. Percebe-se uma alteração na forma dos grãos onde na amostra padrão fig.(16) temos grãos com bordas arrendondadas, enquanto na amostra 13 temos grãos com linhas retas e com pontas.



Figura 40 – Mev aplicado na Amostra 13



As mesmas alterações são percebidas nas amostras 17 fig.(41) e 21 fig.(42)

Figura 41 – Mev aplicado na Amostra 17



Fonte: Próprio Autor



Figura 42 – Mev aplicado na Amostra 21

Fonte: Próprio Autor

Observando o mapeamento de elementos da amostra 17 observa-se pontos onde com teor de zinco reduzido. Comparando com o mapeamento do cobre observa-se que toda a imagem é preenchida de forma uniforme enquanto no mapeamento do zinco percebe-se a presença de pequenos "vazios"na imagem.



Figura 43 – Mapeamento de elementos de Amostra 17

Fonte: Próprio Autor

4.5.2.5 Água do mar na temperatura de 55 °C

De posse da folha de dados do trocador que falhou foi simulado o ataque químico a temperatura máxima de operação do trocador, isto é, a 55°C em água do mar sintética a uma concentração de 100% na qual após o ensaio fez-se uma analise XRF e obteve como resultado a tabela (23). A amostra foi imersa durante uma semana em um ambiente controlado sem variação de temperatura.

Analisando os resultados temos a amostra 1 na qual foi imersa em água natural proveniente da refinaria. Observou-se um teor de zinco de 37,05% de zinco nesta amostra cerca de 1,5% a menos que a leitura da amostra padrão.

Em analises utilizando água do mar sintética observou-se uma perda média de pelo menos 1% do teor de zinco em uma semana. Cabe ressaltar que a água do mar sintética com concentração de 100 % foi a que apresentou as menores taxas de perda de zinco a temperatura de 20°C.

Sendo assim percebe-se que a temperatura tem grande influencia no processo corrosivo da dezincificação do zinco onde temperaturas maiores tendem a maiores taxas de corrosão.

mostra	Conteúdo	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Nb	Sn	
A		Percentual							
1	AM REFINARIA	0,06	$0,\!05$	$62,\!11$	$37,\!05$	0,09	$0,\!12$	0,53	
29	AM+NH3	0,08	0,06	$61,\!93$	37,34	0,07	$0,\!12$	0,4	
34	AM+H2S	0,08	0,06	61,76	37,25	0,11	0,15	0,58	
37	AM+NH3+H2S	0,08	0,05	61,77	37,33	0,08	0,12	0,57	

Tabela 23 – Analise XRF de amostras em um ambiente controlado a 55°C

Fonte: Próprio Autor

5 Conclusões

A partir desta pesquisa conclui-se:

- Em relação a caracterização da liga padrão observou-se que o teor de cobre e zinco apresentaram de forma adequada;
- O material que falhou apresentou corrosão seletiva do zinco gerando trincas intergranulares generalizadas;
- O processo de soldagem indevido influenciou na ruptura do material;
- A água salobra contribuiu de forma determinante para o processo de falha do trocador de calor;
- A simulação do processo corrosivo em água do mar sintética a 20°C não indicou de forma clara o processo de corrosão seletiva, no entanto, percebe-se uma tendencia de dezincificação a uma temperatura de 55°C;
- O ensaio de corrosão por imersão total da amostra em água salobra sintética confirmou o ataque corrosivo quando comparado com água in loco;
- Os elementos amônia e Sulfeto de hidrogênio misturados com a água atuam como agentes dezincificantes;

Referências

ALMEIDA, M. d. A.; BAUMGARTEN, M.; RODRIGUES, R. d. S. Identificação das possíveis fontes de contaminação das águas que margeiam a cidade do rio grande-rs. *Documentos Técnicos de Oceanografia*, v. 6, 1993. 31

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D1141-1998 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. [S.l.], Reaprovada 2003. 38, 41, 67

BECKER, W. T.; SHIPLEY, R. J. Failure analysis and prevention. [S.l.]: ASM International, 2002. v. 11. 23, 25, 26, 27, 28, 29, 32

BIANCHI, G. et al. "horse shoe" corrosion of copper alloys in flowing sea water: Mechanism, and possibility of cathodic protection of condenser tubes in power stations. *Corrosion*, National Association of Corrosion Engineers, v. 34, n. 11, p. 396–406, 1978. 31

BOYER, H. E.; GALL, T. L. Metals handbook; desk edition. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985. 21, 22, 23

CABRERA, L. et al. Enseada estuarina saco da mangueira (lagoa dos patos – rs): In: águas que deveriam ser preservadas, mas estão sendo contaminadas. *I Congresso Brasileiro de Oceanografia*, 2004. 31

CABRERA, L. d. C. Formas de enxofre na coluna d'água e sedimentar numa enseada rasa do estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação (Mestrado), 2005. 31, 33, 34, 36, 37, 38

CARVALHO, M. L. Corrosion of copper alloys in natural seawater: effects of hydrodynamics and pH. Tese (Doutorado) — Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014. 28, 29

CECIL LAMINAÇÃO DE METAIS. Certificado de Analise Completo Nº220932 de uma chapa de latão 465. Itapevi, 2012. 1 p. 36

CENGEL, Y. A.; TURNER, R. H. Fundamentals of thermal-fluid sciences. [S.l.]: MCGRAW-HILL, 2016. 19

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº20. Brasilia, 1986. 14 p. Substituida pela Resolução CONAMA Nº357-2005. 31

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº357. Brasilia, 2005. 27 p. Substitui a Resolução CONAMA Nº20-1986. 31

DAVIS, J. ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys, [S.l.: s.n.], 2001. 36, 51

DEMONSTRATIVO Financeiro da Refinaria Riograndense para o ano de 2016. 2011. Disponível em: <http://www.refinariariograndense.com.br/uploads/demonstrativo_ arquivo/20170315024110Demonstrativo_Financeiro_2016.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2017. 18

GARCIA, M. R. D. et al. Influência das fábricas de fertilizantes na composição das águas da chuva e subterrânea (rio grande, rs). 2000. 16

GENTIL, V. Corrosão, 6a edição. [S.l.]: Rio de Janeiro, LTC, 2011. 23, 30

JAMES, M.; HATTINGH, D. Case studies in marine concentrated corrosion. *Engineering Failure Analysis*, Elsevier, v. 47, p. 1–15, 2015. 24, 25, 26

LUCA, C. Copper Alloys -Early Applications and Current Performance-Enhancing Processes. [S.l.]: InTech, 2012. 21, 22

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. H2s: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Rio de Janeiro-RJ. [S.l.: s.n.], 2003. 34

METALS, A. S. F. Metals Handbook, vol. 9: Metallography and Microstructures. [S.1.]: ASM, 1986. 63

MONTEIRO, I. O. et al. Hidrodinâmica do saco da mangueira: mecanismos que controlam as trocas com o estuário da lagoa dos patos. *Atlântica (Rio Grande)*, v. 27, n. 2, p. 87–101, 2011. 30

NAVARRO, R. F. A evolução dos materiais. parte1:da pré-história ao início da era moderna. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 1, n. 1, p. 01–11, 2006. 15

NIENCHESKI, L.; BAUMGARTEN, M. Química ambiental. Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil. Rio Grande, Ecoscientia, p. 21–25, 1998. 33

OLIVEIRA, C. *Rio Grande quer refinaria*. 2011. Disponível em: <http://www. correiodopovo.com.br/Impresso/?Ano=116&Numero=332&Caderno=0&Noticia= 331927>. Acesso em: 12 jul. 2017. 18

PANTAZOPOULOS, G. Characterization of the microstructural aspects of machinable-phase brass. *Microscopy and Analysis*, p. 13, 2008. 24

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. d. F.; PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. *Colombo: Embrapa Florestas*, 2011. 30

PEREIRA, R. S.; NIENCHESKI, L. F. H. Avaliação da qualidade da água da lagoa dos patos a partir de um modelo matemático. In: *I Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica*. [S.l.: s.n.], 2004. 31

RIBEIRO, A. R. L. Distribuição de carbono e nitrogênio orgânicos particulados em duas enseadas do estuário da Lagoa dos Patos-RS. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande, 2006. 16, 31

ROBERGE, P. R. Corrosion Engineering. [S.l.]: McGraw-Hill New York, NY, USA:, 2008. 23

SIAS, E. E. K. Parecer técnico das condições meteorológicas de rio grande para o período de outubro de 2013 a julho de 2014. 2017. 31, 32

SILVA, D. et al. Curso de Trocadores de Calor. [S.l.]: RH, UP, PETROBRAS, 2008. 20

VIDELA, H. A. Microbially induced corrosion: an updated overview. *International biodeterioration & biodegradation*, Elsevier, v. 48, n. 1-4, p. 176–201, 2001. 28, 29

WINSTON, R. Uhlig's corrosion handbook. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. v. 5. 28