



UNDÉCIMO ENCUENTRO REGIONAL
IBEROAMERICANO DEL CIGRÉ – XI ERIAC
COMITÉ NACIONAL PARAGUAYO DEL CIGRE
22 al 26 de mayo 2005 – Hernandarias – Paraguay

**INFLUÊNCIA DA AGRESSIVIDADE DO MEIO NO PROCESSO CORROSIVO EM LIGAS –
UM ESTUDO IN VITRO**

Esloany Daisy Carniatto Delvecchi, graduanda (*)
UNIOESTE – Foz do Iguaçu – PR

Prof^a. Nora Díaz Mora, Dra. Eng
UNIOESTE – Foz do Iguaçu – PR

Prof^a. Leonilda Correia dos Santos, Ms.
Central Hidroelétrica de Itaipu

João Carlos Sihvenger, químico industrial
Central Hidroelétrica de Itaipu

Brasil

RESUMO - *Com o intuito de fornecer parâmetros que permitam complementar a caracterização da corrosão em peças e componentes metálicos fabricados a partir de ligas metálicas de composição comercial, foi realizado um estudo comparativo in vitro do grau de agressividade de meios eletroquímicos e microbiológicos sobre as ligas metálicas CuNi 9010-ASTM B111 e de Aço- Carbono AISI-1020. Para tanto, foi medida a taxa de corrosão (mm/a) e a agressividade dos meios foi avaliada através das perdas de massa metálica em função do tempo. A análise gravimétrica permitiu caracterizar os produtos da corrosão em meios eletroquímicos. As bactérias presentes no biofilme formado nas amostras de Aço - Carbono AISI-1020 imersos em meio bacteriano foram identificados. Os valores relativamente altos da taxa de corrosão das peças metálicas submetidas à ação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído, confirmaram ser este o meio mais agressivo. Em relação aos meios microbiológicos, as taxas de corrosão são menores quando comparadas àquelas obtidas para os meios eletroquímicos.*

Palavras-chave: corrosão - ligas metálicas - microorganismos - Eletroquímica - biofilme.

INTRODUÇÃO

As empresas do setor elétrico, tais como as usinas hidrelétricas, não estão isentas dos problemas de corrosão em equipamentos e em estruturas metálicas. Dessa forma, são conhecidos diversos casos de perfurações em trocadores de calor [1], vazamento em transformadores e corrosão em pés de torres de linhas de transmissão [2-6] e da deterioração provocada por microorganismo na barragem das usinas [7, 8].

Em 1994 foi apresentado um histórico sobre a degradação prematura dos trocadores de calor de ITAIPU, naquela ocasião as hipóteses levantadas sobre os possíveis mecanismos de falhas foram a corrosão eletroquímica, ações bacterianas, baixa velocidade do fluido e as ações químicas da água do reservatório [1]. A corrosão de estruturas enterradas tem sido uma grande preocupação do setor elétrico brasileiro devido aos danos que este tipo de corrosão pode causar, tais como a dificuldade de fazer inspeções detalhadas, normalmente lentas e com envolvimento considerável de pessoal. Atualmente, existe documentado no setor elétrico, um intenso problema, a nível nacional, sobre corrosão pelo solo em fundações de grelhas, principalmente na região de afloramento. Essa corrosão inicia-se na região de afloramento, mas com o passar do tempo, se estende para o restante da grelha [5, 6].

Santos e Gamba [8] obtiveram uma quantificação das bactérias heterotróficas e fungos em águas de drenos da barragem de concreto da Itaipu Binacional.

A bioteriação de superfícies metálicas está fortemente ligada à formação do biofilme o qual consiste de uma estrutura complexa formada por agrupamento microbiano e seus produtos metabólicos extracelulares, separados por uma lacuna intersticial [9]. Este biofilme possibilita agregações de microorganismos e adesão de colônias em uma superfície.

As resistências de ligas metálicas ao ataque corrosivo em diversas condições têm sido extensamente citadas na literatura. Assim, França, Ferreira e Lutterbach [10] estudaram o efeito de diferentes salinidades na formação de biofilme no aço carbono AISI-1020, Torres e França [9] obtiveram a cinética de formação de biofilme em função da concentração de oxigênio nessa liga. Lutterbach e França [11] e Almeida e França [12] estudaram a formação de biofilme em

(*) LAMAT – Laboratório de Materiais. Av. Tarquínio Joslin dos Santos, 1300. Pólo Universitário
Cep 85.870-650. Foz do Iguaçu – PR, Brasil, e-mail: esloany2002@yahoo.com.br

amostras de latão exposta à água de resfriamento industrial.

Por outro lado, muito embora as ligas de Cobre apresentem alta resistência à corrosão elas são susceptíveis à bioterioração, ou seja, à corrosão induzida por microorganismos (MIC) sendo que neste caso uma vez iniciada a MIC a corrosão clássica pode proceder através dos mecanismos conhecidos tais como aeração diferencial e lixiviação seletiva, dentre outros [13].

Neste trabalho foram selecionadas as ligas CuNi 9010-ASTM B111 e de Aço- Carbono AISI-1020 por serem amplamente utilizadas na indústria para o armazenamento de materiais altamente corrosivos entre eles o H_2SO_4 e NaOH [14] e inclusive nos componentes e equipamentos instalados nas usinas hidrelétricas.

MATERIAIS

A Usina Hidrelétrica de ITAIPU possui 18 hidrogeradores, de 700MW. Cada unidade geradora possui 37 trocadores de calor, totalizando 828 trocadores de calor, sendo que 666 foram fabricados a partir de tubos de CuNi 9010 - ASTM B111. Desta forma devido a que o sistema de resfriamento emprega como fluido a água coletada no próprio lago da barragem e este sistema ser do tipo aberto estes tubos metálicos são susceptíveis ao ataque da corrosão.

Foram utilizados os seguintes materiais para o estudo in vitro:

Amostras de CuNi 9010-ASTM B111 cujas dimensões em média foram em média 9 x 5 x 1 mm para os ensaios no laboratório de química e de 32 x 12 x 1 mm no laboratório ambiental. As dimensões das amostras de Aço Carbono AISI-1020 foram de 75 x 12,6 x 1,5 mm para ambos os ensaios.

Soluções diluídas de concentração 0,1 Molar de H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$), NaOH, e NaCl. Culturas de bactérias heterotróficas de concentração de 10^7 UFC/ml obtidas a partir do isolamento das mesmas em água retirada do lago de ITAIPU BINACIONAL.

PROCEDIMENTOS

3.1 Procedimentos no Laboratório de Química

As amostras das ligas metálicas em estudo foram submetidos à ação das soluções diluídas de concentração 0,1 Molar de H_2SO_4 , HNO_3 , HCl, Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$), NaOH, e NaCl por um período de 21 dias. Depois de completado esse tempo de imersão procedeu-se à quantificação das perdas de massa e identificação dos produtos de corrosão.

3.2 Procedimentos no Laboratório de Ambiental

Amostras semelhantes foram submetidas à ação de culturas de bactérias heterotróficas. Anteriormente as amostras foram limpas com álcool 70, embaladas individualmente com papel kraft, e autoclavadas por 30

minutos a 121°C. Em seguida colocaram-se as amostras previamente pesadas em béqueres esterilizados.

Na cabine de fluxo, foi homogeneizada a suspensão bacteriana e distribuiu-se 200ml em cinco béqueres sendo um béquer para controle (sem amostra) e os outros com as amostras.

No primeiro dia retirou-se uma alíquota de 1ml da suspensão para fazer a contagem inicial de bactérias heterotróficas (em duplicata).

Após 21 dias retiraram-se as amostras do meio de imersão e deles foram retirados os biofilmes para análise. O método microbiológico “Pour Plate” foi utilizado para a contagem de colônias de bactérias (Count Agar). Na identificação das bactérias aeróbicas utilizou-se o “Broth brain heart infusion”, Agar sangue, Agar Mac Conkey, Agar manitol e como provas bioquímicas o meio de Rugai.

3.3 Procedimento para Obtenção da Perda de Massa

Tanto no Laboratório de Química quanto no Laboratório Ambiental, após tempo de imersão prescrito as amostras foram:

Limpas por processo mecânico utilizando escovas e buchas e posteriormente foram colocadas em uma estufa para a secagem. As amostras secas foram conservadas em dessecador e em seguida foram pesadas. Pela diferença das massas inicial e final foi obtida a perda de massa.

3.4 Análise Qualitativa para Identificação dos Produtos da Corrosão – Laboratório de Química

Foi possível a identificação dos produtos da corrosão apenas nas soluções que imergiram as amostras de Aço Carbono AISI-1020 devido a que a quantidade de produtos dissolvidos nas soluções de imersão das amostras de CuNi 9010 ser muito pouco significativa para análise.

A metodologia utilizada foi baseada nos procedimentos sugeridos por Adad, [15] essa metodologia fornece ferramentas para a determinação dos tipos de óxidos que foram formados em algumas soluções. A mesma sugere sucessivas etapas de filtração, adição de H_2O_2 , deposição do papel de filtro com o material filtrado em cadinho de porcelana, retirada do excesso de umidade em bico de bunsen, secagem em forno Mufla a 1000°C, resfriamento no dessecador e finalmente pesagem.

Da Figura 1 pode ser realizada uma inspeção visual dos produtos da corrosão da liga Aço Carbono AISI-1020 dissolvidos na solução de NaCl.



Fig. 1- Produtos da corrosão de amostra de Aço Carbono 1020 pela ação do NaCl 0,1M.

Em relação à análise qualitativa nas soluções que imergiram os corpos de prova da liga de CuNi 9010 por se tratar de um liga que possui cobre a análise foi feita basicamente através das diferentes cores que resultam devido aos tipos de óxido formados em cada solução como sugerido por Adad, [15].

RESULTADOS OBTIDOS

4.1 Análise Qualitativa das Soluções de imersão de amostras de Aço Carbono AISI-1020 e CuNi 9010

Na solução de NaCl contendo amostra de CuNi 9010, observou-se uma coloração esverdeada o que sugere a presença de íons de cobre dissolvidos na solução, o qual foi confirmado pela adição de hidróxido de amônia NH_4OH , uma vez que formou-se precipitado verde o que indicou a formação de hidróxido de cobre na solução. Na solução de HCl, formou-se o óxido cuproso (aparência vermelhada) em torno da amostra, oxidando-se para óxido cúprico (aparência preta).

A solução de NaOH é inerte para ambas as ligas (Aço Carbono AISI-1020 e CuNi 9010).

As soluções de HNO_3 , H_2SO_4 e ácido cítrico que imergiram as amostras de CuNi 9010 ficaram com aparência levemente avermelhada, muito provavelmente a uma possível decapagem da proteção do Ni (lixiviação seletiva), expondo desta forma o Cobre. Sendo que na solução de ácido cítrico as amostras de CuNi 9010 apresentou uma coloração menos acentuada o que indica uma menor agressividade deste meio em relação aos ácidos inorgânicos.

Na Figura 2 é mostrado um gráfico das porcentagens dos produtos de corrosão obtidos em cada solução que imergiu as amostras de Aço Carbono AISI-1020.

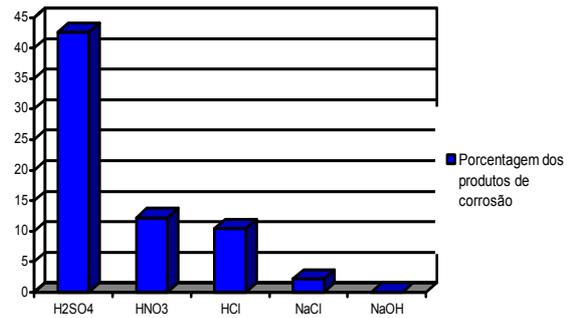


Fig. 2 - Porcentagens dos produtos de corrosão obtidos das soluções que imergiram as amostras de Aço Carbono AISI-1020

Os produtos da corrosão formados nas Soluções que imergiram as amostras de Aço Carbono AISI-1020 foram:

Solução de HCL - $FeCl_3$, $FeCl_2$, Fe_2O_3 , FeO , $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$.

Solução de NaCl - $FeCl_3$, $FeCl_2$, Fe_2O_3 , FeO , $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$.

Solução de HNO_3 - $Fe(NO_3)_3$, NO_2 , Fe_2O_3 , FeO , $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$.

Solução de H_2SO_4 - $Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3 , FeO , $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$.

4.2 Análise Qualitativa do Biofilme das amostras de Aço Carbono AISI-1020

No biofilme das amostras de Aço-Carbono, em meio de culturas de bactérias heterotróficas foram identificadas as bactérias: *Enterobacter* sp, *Citrobacter* sp e *Staphylococcus aureus*.

4.3 Quantificação das perdas de massa das amostras de Aço Carbono AISI-1020 e CuNi 9010

Nas TABELAS I e II são apresentados os resultados da perda de massa das amostras das ligas metálicas nas soluções eletroquímicas e bacterianas.

Na TABELA III é apresentado um resumo comparativo das perdas de massa em meio eletroquímico das amostras de Aço Carbono AISI-1020 e CuNi 9010 e na TABELA IV é apresentada a contagem de bactérias heterotróficas no biofilme.

Tabela I. Perda de massa de amostras de aço carbono AISI – 1020

Soluções	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Porcentagem de perda de massa (%)	Taxa de corrosão (mm/a)
HNO ₃	9,9093	8,8815	10,372	0,9657
H ₂ SO ₄	9,8660	6,2118	37,038	3,4334
HCl	9,8530	9,0269	8,3842	0,7762
NaOH	10,068	10,060	-	-
NaCl	9,9057	9,7305	1,7687	0,1646
C ₆ H ₈ O ₇	9,7887	7,9794	18,484	1,6700
Bactérias heterotróficas	9,6948	9,6811	0,1413	-

Tabela II. Perda de massa de amostras de CuNi 9010

Soluções	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Porcentagem de perda de massa (%)	Taxa de corrosão (mm/a)
HNO ₃	1,4050	1,4026	0,1708	0,0130
H ₂ SO ₄	1,2964	1,2948	0,1234	0,0098
HCl	1,5701	1,5614	0,5541	0,0455
NaOH	1,4046	1,4050	-	-
NaCl	1,0454	1,0437	0,1626	0,0128
C ₆ H ₈ O ₇	1,1799	1,1780	0,1610	0,0124
Bactérias heterotróficas	3,5882	3,5837	0,1254	0,0098

Tabela III. COMPARAÇÃO DE PERDA DE MASSA ENTRE as duas ligas em estudo

Reagentes	Diferença de massa no Aço Carbono (g)	Diferença de massa no CuNi (g)
HNO ₃	1,0278	0,0024
H ₂ SO ₄	3,6542	0,0016
HCl	0,8261	0,0087
NaOH	0,0080	0,0004
NaCl	0,1752	0,0017
C ₆ H ₈ O ₇	1,8093	0,0019
Bactérias heterotróficas	0,0137	0,0045

Foi realizado o controle da suspensão bacteriana no primeiro e no vigésimo primeiro dia sendo que a mesma permaneceu na faixa de 10⁷ UFC/ml.

TABELA IV. QUANTIFICAÇÃO DE BIOFILME PRESENTE NAS AMOSTRAS DE CUNI 9010

Data	Amostra 1 (UFC/g)	Amostra 2 (UFC/g)
21 ^o DIA	1,03x10 ⁷	1,19x10 ⁷

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

- A perda de massa do aço-carbono - AISI - 1020 é maior na solução do ácido sulfúrico (aq) como previsto pela literatura. A perda de massa da liga de CuNi 9010 é muito pequena quando comparada com aquela do

Aço Carbono AISI- 1020, porem o HCl resultou ser o meio mais agressivo para esta liga.

- Pôde-se perceber que as amostras de ambas as ligas são resistentes ao ataque básico.

-Foi confirmado neste trabalho que o meio de imersão bacteriano manteve seus níveis de agressividade (na concentração de 10⁷UFC/ml) para o tempo prescrito de ensaios.

- Em relação ao meio bacteriológico, obteve-se uma baixa taxa de corrosão quando comparada aos meios químicos, para ambas as ligas, isto porque as bactérias no seu metabolismo eliminam ácidos, entanto que nos meio eletroquímicos os mesmos já estão atuando desde o primeiro dia de imersão.

- Por ordem de agressividade, observa-se que para a liga de CuNi 9010 o meio mais agressivo é o ácido clorídrico e depois as bactérias heterotróficas. Para o Aço Carbono AISI- 1020 o meio mais agressivo é o ácido sulfúrico e seguidamente o ácido cítrico.

- A formação de produtos de corrosão é superior nas soluções de imersão das amostras de Aço Carbono AISI-1020 do que nas amostras de CuNi 9010.

- A amostra de CuNi 9010 que estava imersa na solução de NaCl apresentou coloração esverdeada, devido a presença de íons cobre. A mesma evidencia foi também observado por Gentil [14] em amostras de cobre.

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

[1] Chiesa F., Boveda, J. W. B., Bacchereti O., Marra J. M., Machuca R. e Martello J., “Deterioração prematura dos trocadores de calor das unidades geradoras de Itaipu Binacional”, in *V Colóquio de Corrosão no Setor Elétrico - Métodos, Materiais e Revestimentos para Combate a Corrosão*, CEPEL, 22 e 23 de novembro de 1994.

[2] E. R. Cabral, *Galvanização: sua aplicação em equipamento elétrico*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1979, 221p.

[3] E. S. Ayllon e B. R. Meybaum, *Controlling factors in the atmospheric corrosion of steel*. New York: Ed. Ailor W.H. - John Wiley & Sons, 1982.

[4] E. T. Serra e M. M. Araújo, “Corrosão em fundações metálicas de torres de transmissão - Avaliação da agressividade dos solos e técnicas de proteção anticorrosiva”, in *VIII SNPTEE*, 1986, 17p.

[5] J. M. da, Silva e C. V. D'Alkaine, “Uso de cordoalhas de alumínio como contrapeso em linhas de transmissão”, in *II SEMEL*, Curitiba – PR, 1990, 8p.

[6] J. M. da, Silva, “A Proteção Catódica como Complemento na Manutenção de Pés de Torres de Linhas de Transmissão”, in *X ERLAC - Décimo Encuentro Regional Latino Americano de la Cigré*, Puerto Iguazú, Argentina, 18 a 22 de maio de 2003.

- [7] L.C. Santos. *Estudo Quantitativo Automatizado no Monitoramento de Microorganismos Ambientais em Drenos da Barragem de Concreto de Itaipu*. Curitiba, 2002 (Dissertação de mestrado, CPGEICEFET - PR).
- [8] L. C. dos Santos, H. R. Gamba e J. Osowsky, “Estudo Quantitativo Automatizado de Microorganismos Ambientais na Prevenção da Biodeterioração do Concreto”, in *7a COTEQ*, setembro de 2003 [141_03].
- [9] E. S. Torres e F. P. França, “Kinetics of biofilm formation as a function of dissolved oxygen concentration on AISI – 1020 carbon steel coupons”, *Corrosion Reviews*, Vol.20, Nº 1-2, pp.115-128, 2002.
- [10] F. P. França, C. A. Ferreira e M. T. S. Lutterbach “Effect of defferente salinities os a dynamic water system on biofilm formation”, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 25, 45-48, 2000.
- [11] Lutterbach e F. P. França, “Biofilm formation on Brass coupons exposed to cooling water”, *Brazilian Journal of Chemical engineering*, Vol 4. N0. 01, pp.81-87, March 1997.
- [12] M.A.N. Almeida e F. P. França, “Biofilm formation on Brass coupons exposed to cooling system of an oil refinery”, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 20, 39-441998.
- [13] P. Wagner e B. Little, “Impact of alloying on microbiologically influenced corrosion”, *A review Mt Perf*, 32, pp.65-68, 1993.
- [14] Vicente Gentil, *Corrosão*. 3º edição, Rio de Janeiro:1994.
- [15] Jesus Miguel T. Adad, *Controle químico de qualidade*. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1982.