

CORROSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE ÁGUAS

(NOTAS DE AULA)

AUTOR: MARCO ANTONIO PENALVA REALI

**DISCIPLINA: SHS-0346 – OPERAÇÕES UNITÁRIAS E PROCESSOS NA ENGENHARIA
AMBIENTAL**

**DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - EESC
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP**

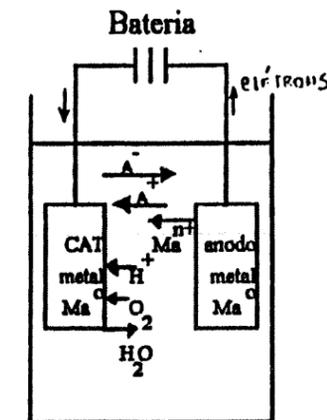
SÃO CARLOS - ABRIL/2008

MÓDULO 15

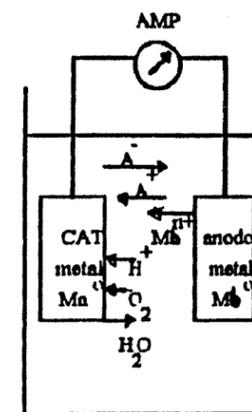
MECANISMOS DA CORROSÃO

* Fatores envolvidos são numerosos e complexos, entretanto devem ser ressaltados os mecanismos básicos da corrosão.

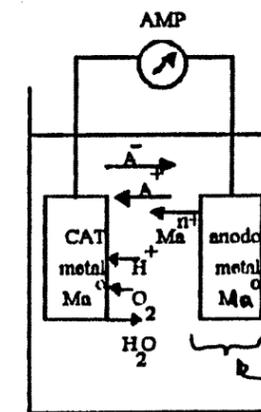
A Corrosão metálica resulta primariamente da atividade de células eletrolíticas



Célula com corrente impressa



Célula galvânica



Célula com aeração diferencial

região com menor teor de O₂ dissolvido

Os três tipos de células eletrolíticas mais importantes para o estudo da corrosão

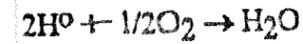
"Corrente Impressa" \implies é estabelecida com imposição de uma voltagem entre 2 eletrodos de mesmo tipo de metal imersos em solução eletrolítica.

Reação no anodo (corroído) \implies $Ma^0 \rightarrow Ma^{+n} + ne$ (Portanto o metal é "dissolve")

No catodo $\rightarrow 2H^+ + 2e \rightarrow 2H^0$

* Caso não seja perturbado, o Hidrogênio atômico pode formar um filme no catodo, polarizando-o e inibindo a reação. Porém, para $pH < 4,0 \implies H^0 \rightarrow H_2(\text{gás})$

Além disso, se houver O_2 :



A redução de $H^+ \rightarrow H^{\circ}$ faz com que íons OH^- permaneça disponíveis para a reação:



Exemplo de corrosão por corrente impressa: adutora próxima a linha de trem.

"CÉLULA GALVÂNICA":

2 metais diferentes imersos numa solução eletrolítica e conectados por um condutor. Elétrons migram do anodo em direção ao catodo

No anodo \Rightarrow dissolução do metal (corrosão)

No catodo \Rightarrow redução de H^+ da solução

Série Galvânica (ordem decrescente de tendência a dissolução): Mg, ligas de Mg, Zn, Al, aço, ferro fundido, chumbo, estanho, Ni, prata, grafite.

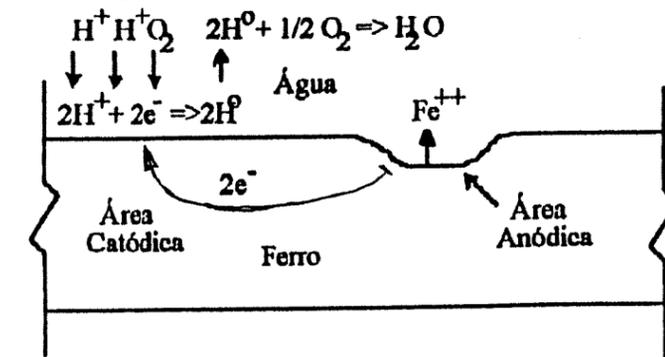
As reações nos eletrodos são as mesmas que aquelas para "corrente impressa".

Exemplo de corrosão galvânica: quando 2 metais diferentes são colocados juntos, como por exemplo conexões de metais não ferrosos instalados em tubulação de ferro fundido.

"CÉLULA COM AERAÇÃO DIFERENCIAL"

Ocorre quando 2 eletrodos de mesmo material são imersos em solução eletrolítica e ligados por condutor. Electrodo em que houver menor concentração de O_2 dissolvido atuará como ANODO.

Exemplo: corrosão interna de tubos por aeração diferencial



*Portanto, para todos os mecanismos estudados, verifica-se que a concentração de O_2 dissolvido e o pH exercem profunda influência na corrosão.

p/ pH < 4 \Rightarrow o fator mais importante para a corrosão é o pH (menor pH \Rightarrow maior corrosão)

p/ pH > 6 \Rightarrow o fator preponderante na corrosão é o oxigênio dissolvido.

Produtos da corrosão: óxidos, carbonatos e sulfetos e hidróxidos

O fenômeno da corrosão é sempre o mesmo para todos os metais e ligas, diferindo em grau mas não em natureza.

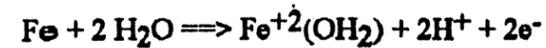
Uma água corrosiva pode causar problemas na rede de distribuição e nas instalações hidráulicas domiciliares

→

problemas de saúde
problemas estéticos
efeitos econômicos

A corrosão pode ser inibida se os produtos da oxidação formarem um sólido estável, como um óxido, hidróxido ou carbonato, que aderem à superfície do tubo e previnem ou diminuem o contato direto com a água corrosiva (PASSIVAÇÃO).

CORROSÃO ELETROQUÍMICA ⇒ REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO



(ocorre quando a concentração de carbonato é baixa)



(ocorre quando a concentração de carbonato é alta)

Os compostos formados com a corrosão do ferro, dependem do pH, da capacidade tampão, etc.

Por exemplo:

* Siderita (FeCO_3) ⇒ diminui bastante a taxa de corrosão

* Se as condições favorecem ⇒ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ⇒ camadas fracas e porosas que podem não inibir a corrosão.

Fatores que aumentam a corrosão:

* pH baixo;

* ~~ALTA~~ concentração de subst. oxidantes (oxigênio dissolvido e cloro residual livre)

* alcalinidade insuficiente (baixa capacidade tampão e ausência de filme de proteção).

* maior concentração de CO_2 (principalmente para o cobre) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ e $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

* ~~BAIXA~~ ^{BAIXA} concentração de cálcio (filme de proteção não é formado)

* ~~ALTA~~ ^{ALTA} concentração de sólidos dissolvidos totais (maior condutividade)

* Taninos (filme orgânico de proteção)

* Velocidades altas (maior turbulência ⇒ remove filme proteção)

* Íons metálicos (certos íons, como Cu^{+2} agravam a corrosão ájusante)

* Temperatura elevada (maior a corrosão, além de precipitação carbonato de cálcio em caldeiras).

H⁺ introduzido pelo CO₂ absorvido
eletrons e mais M⁺ se dissolvem no meio, aumentando a corrosão

ESTABILIDADE DA ÁGUA

O sistema ácido carbônico é importante para a "estimativa" da estabilidade da água.

"Água é estável" \implies quando não precipita nem dissolve carbonato de cálcio"

- * Uma fina camada de $\text{CaCO}_3 \implies$ protege a canalização contra corrosão
- * Por outro lado crescimentos exagerados de depósitos de CaCO_3 incrustam e obstruem as tubulações.
- * Portanto o CaCO_3 em solução deve estar em equilíbrio com $[\text{H}^+]$

Equilíbrio de soluções: $m\text{A} + n\text{B} \leftrightarrow p\text{G} + q\text{H}$

Lei da ação das massas:
$$\frac{[\text{aG}]^p [\text{aH}]^q}{[\text{aA}]^m [\text{aB}]^n} = K$$

\swarrow atividade de A
 \swarrow constante de equilíbrio de atividade (varia c/temp)

coeficiente de atividade

$$a = \gamma \cdot c$$

\swarrow atividade
 \swarrow concentração (moles grama/l)

* p/ soluções de não-eletrólitos $\implies \gamma = 1$

* p/ soluções de eletrólitos: $-\log \gamma = 0,5 z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$

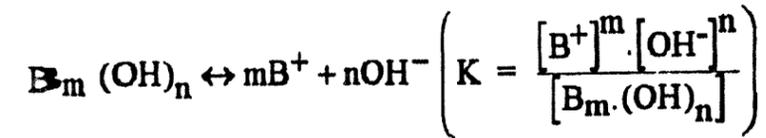
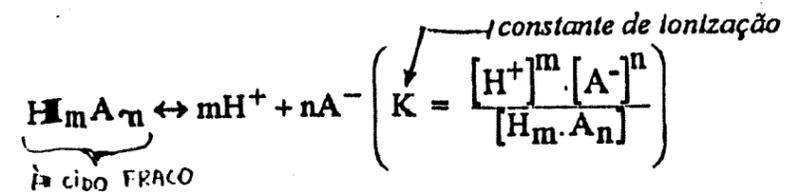
\swarrow magnitude da carga do ion
 \swarrow força iônica da solução

conc. do i-ésimo ion

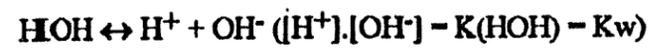
$$\mu = 0,5 \sum_{i=1}^i c_i z_i^2$$

\swarrow carga da i-ésimo ion

* Para soluções diluídas $\implies \mu$ é pequeno e $\gamma \approx 1$. Portanto, para ácidos ou bases fracos pode-se escrever:

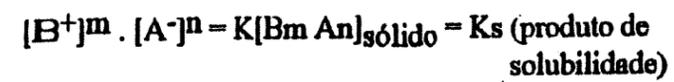
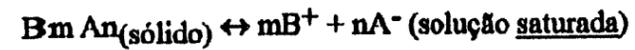


Para a água:

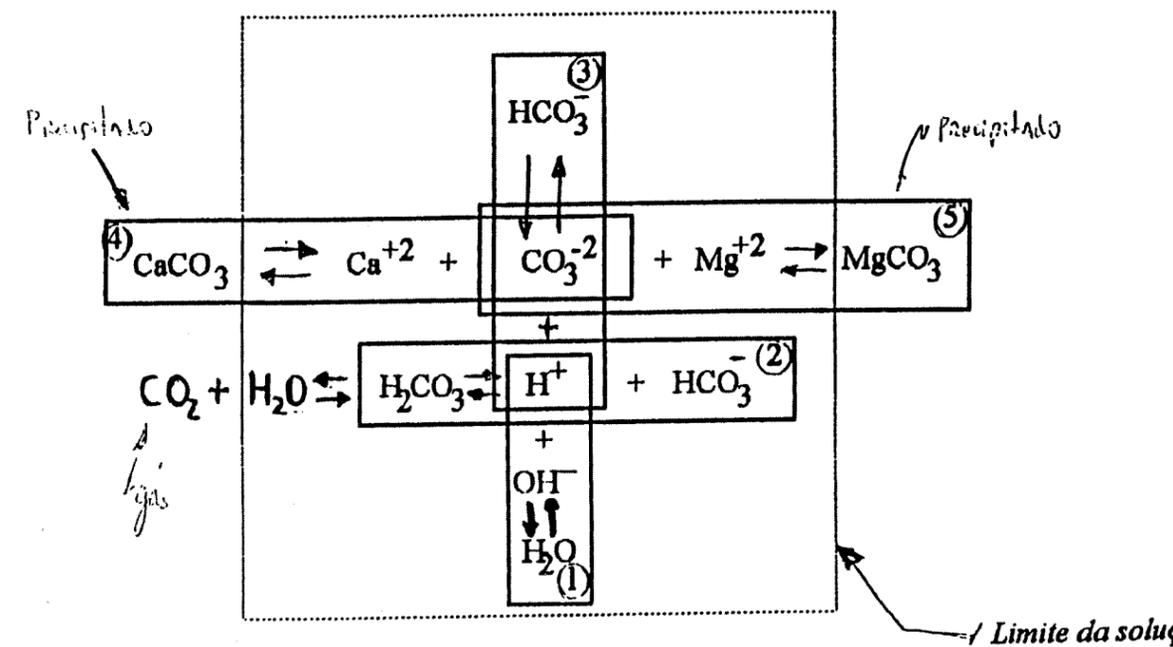


K_w : produto de atividade da água. À 25°C; $K_w = 10^{-14}$

* Para sais levemente solúveis:



EQUILÍBRIO DO CARBONATO



Expressões para 25°C:

1) $[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$

2) $\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2CO_3]} = K_1 = 4,45 \times 10^{-7}$

3) $\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 = 4,69 \times 10^{-11}$

4) $[Ca^{+2}].[CO_3^{2-}] = K_s = 4,82 \cdot 10^{-9}$

5) $[Mg^{+2}].[CO_3^{2-}] = K_s = 10^{-5}$

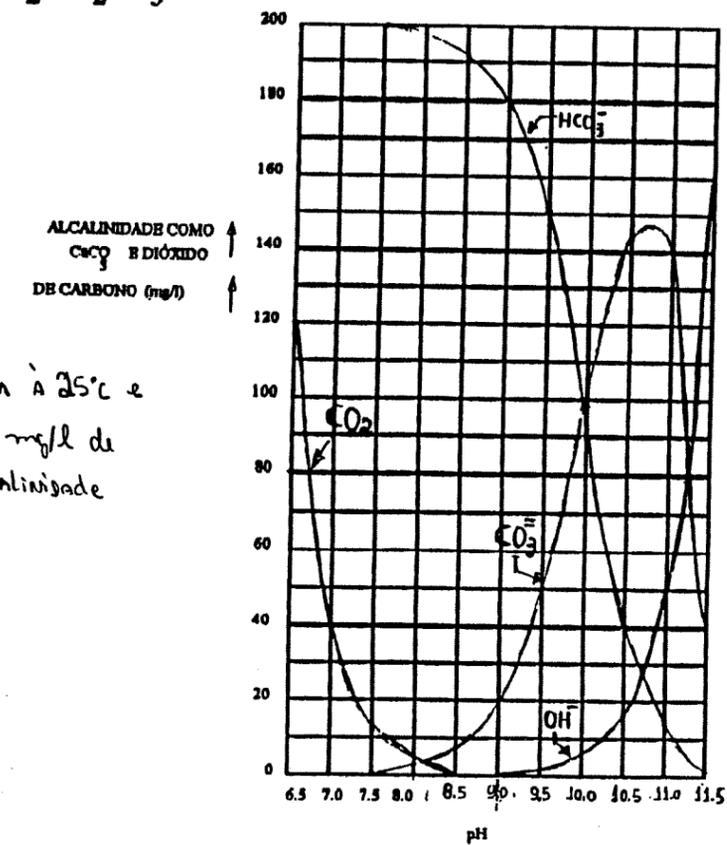
EQUILÍBRIO DO CARBONATO

*Da figura anterior nota-se que:

- H^+ está envolvido diretamente em 3 equilíbrios (1,2 e 3) e indiretamente em 2 (4 e 5)

- Na figura mostrada a seguir, observa-se o efeito do pH sobre as atividade dos íons: OH^- , CO_3^{2-} (carbonato), HCO_3^- (bicarbonato), CO_2 e H_2CO_3 .

x Água à 25°C e
200 mg/l de
Alcalinidade



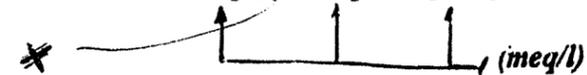
x Fonte: (3) Rich

NA FIGURA ANTERIOR OBSERVA-SE AS
Espécies de Alcalinidade e CO₂ em vários valores de pH (Água a 25°C e 200 mg/l de alcalinidade)

O efeito do pH na solubilidade do CaCO₃ (equação 4 na 1a. Figura) pode ser formulado da seguinte forma:

a) Para pH > 6,5, a alcalinidade consiste:

$$A = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$



b) para pH < 9,5, a [OH⁻] pode ser desprezada, portanto utilizando-se a reação de dissociação do HCO₃⁻ (reação 3 na Figura), obtém-se:

$$[A] = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{2 \times 10^3 K'_2} + [\text{CO}_3^{2-}]$$

↳ constante de ionização quando a concentração é expressa em meq grama/litro

* 1 meq = 10⁻³ equivalente grama (em peso)

* meq/l = Normalidade x 10⁻³.

Substituindo na expressão anterior a reação no. 4

([CO₃²⁻] = K_s/[Ca⁺⁺]), obtém-se:

$$[A] = \frac{4 \times 10^6 K'_s [\text{H}^+]}{2 \times 10^3 K'_2 [\text{Ca}^{++}]} + \frac{4 \times 10^6 K'_s}{[\text{Ca}^{++}]}$$

↳ prod. de solubilidade p/conc. expressas em meq grama/litro

Rearranjando-se a expressão anterior fica:

$$\frac{1}{[\text{H}^+]_s} = \frac{4 \times 10^9 \times K'_s}{2 \times 10^3 K'_2 [A][\text{Ca}^{++}] - 8 \times 10^9 K'_2 K'_s}$$

Portanto, tomando-se log nos 2 lados da equação
pH_s = 6,301 + log (K'_s/K'₂) - log [A] - log [Ca⁺⁺]

Ora, em termos de constantes de equilíbrio de atividades:

$$pH_s = 6,301 + \log(K_1/K_2) - \log[A] - \log[Ca^{++}] + S$$

↙ salinidade

onde:

$$S = \frac{2\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

↙ força iônica

* para sol. diss. totais (SDT) < 500 mg/l =>

$$\mu \approx 2,5 \times 10^{-5} \times SDT$$

ÍNDICE DE LANGELIER

$$I.L. = pH - pH_s$$

* usado para se prever se uma água vai ou não precipitar CaCO₃

↙ valor do pH medido da água

Segundo CULP, o valor de pH_s pode ser calculado pela seguinte expressão simplificada:

$$pH_s = A + B - \log[Ca^{+2}] - \log[alcalinidade]$$

Valores de A	
Temp (C)	A
0	2,60
4	2,50
8	2,40
12	2,30
16	2,20
20	2,10
25	2,00
30	1,90
40	1,70
50	1,55
60	1,40

Valores de B	
Resid. Fil.Tot (mg/l)	B
0	9,70
100	9,77
200	9,83
400	9,86
800	9,89
1000	9,90

Logaritmo de [Ca ⁺²] e [alc]	
[Ca ⁺²] ou [alc] em mg/l de CaCO ₃	Log
10	1,00
20	1,30
30	1,48
40	1,60
50	1,70
60	1,78
70	1,84
80	1,90
100	2,00
200	2,30
300	2,48
400	2,60

Portanto, para se obter pHs, basta medir-se: $[Ca^{+2}]$, alcalinidade, resíduo filtrável total e temperatura.

Interpretação do resultado:

I.L. = 0 \Rightarrow Água está em equilíbrio

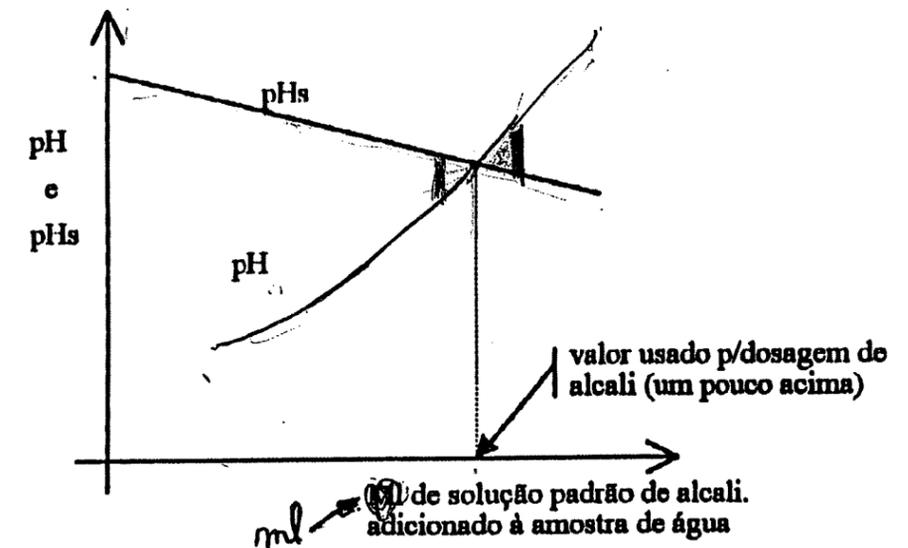
I.L. < 0 \Rightarrow indica água não saturada a qual tenderá a dissolver os depósitos existentes de $CaCO_3$ ou corroer a tubulação.

I.L. > 0 \Rightarrow água supersaturada com tendência à deposição de $CaCO_3$.

* Na prática recomenda-se manter I.L. levemente positivo de forma a proporcionar uma fina camada protetora de $CaCO_3$ no interior das canalizações.

* Usualmente utiliza-se cal ($CaOH_2$) ou barrilha (Na_2CO_3) para o ajuste do índice de saturação.

* Como a adição de tais substâncias alteram tanto o pH quanto o pHs, pode-se empregar testes de laboratório para determinar as quantidades de cal ou barrilha:



BIBLIOGRAFIA

- CAMPOS, J.R. (1987) - "Estabilização". Trabalho apresentado no Seminário Internacional sobre Tecnologia simplificada para Potabilização de Água - Cali, Colômbia. 17 a 21 de agosto de 1987.
- CULP/WESNER/CUL (1986) - "Water Chemistry". In: Handbook of Public Water Systems. Van Nostrand Reinhold Company - N. York.
- RICH, L.G. (1963) - "Water Stabilization". In: Unit Process of Sanitary Engineering. John Wiley and Sons. N. York.

SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE
TECNOLOGIA SIMPLIFICADA PARA POTABILIZAÇÃO
DA ÁGUA

Cali - Colombia

17 - 21 AGOSTO 1.987

ESTABILIZAÇÃO

José Roberto Campos*

1 - INTRODUÇÃO

A água distribuída a uma comunidade deve obedecer aos critérios, padrões e normas concernentes com sua potabilidade, de forma que não seja veículo de microrganismos patogênicos, nem de quantidades de substâncias tóxicas ou nocivas à saúde que venham a provocar problemas a curto ou a longo prazos ao consumidor.

Além disso essa água deverá ser acondicionada, na medida do possível, para que a mesma não venha a provocar danos ao sistema público de distribuição, nem às instalações privadas de residências, indústrias, etc..

Para efetuar as melhorias necessárias na qualidade da água bruta, transformando-a em água adequada para ser distribuída, são envolvidos diversos processos e operações que são empregados em diferentes combinações, de maneira a melhor atenderem as circunstâncias específicas de cada caso.

As operações e os processos envolvidos no tratamento de água podem ser agrupadas em quatro classes (01): clarificação, desinfecção, acondicionamento químico e acondicionamento organoléptico.

O acondicionamento químico, por sua vez, engloba operações e processos relacionados com a remoção de dureza, fluoretação e defluoretação, remoção de metais tóxicos, remoção de ferro e manganês, remoção de amônia e nitratos, remoção de contaminantes orgânicos, desalinização e estabilização.

O objeto do presente trabalho é o de apresentar considerações acerca da estabilização de uma água, no que se refere aos problemas que advêm de se distribuir uma água não estabilizada (corrosão ou incrustação) e no que se refere aos métodos usuais de controle de corrosão.

A corrosão, além de provocar a deterioração acentuada da qualidade da água, elevando a concentração de metais e alterando as qualidades organolépticas e estéticas da água, também provoca perdas significativas de recursos que se destinam à reposição de partes do sistema que são destruídas gradativamente no decorrer dos anos.

Em 1.947, Jordan (apud 03) estimou que o custo per capita para os usuários de um sistema de abastecimento de água, em consequência da corrosão de tubos de ferro fundido era da ordem de 50 centavos de Dollar, correspondendo a cerca de 10% da renda bruta auferida pelo sistema.

Em 1.979, o custo anual em sistemas de abastecimento de água

* Professor Assistente Doutor - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade

dos Estados Unidos, decorrente da corrosão, foi estimado em cerca de US\$700.000.000,00 (apud 18), sem incluir nesse valor, a parte correspondente às instalações prediais.

No Brasil, cerca de 25 a 30% da produção de aço, já em 1974, eram utilizados na reposição de peças deterioradas pela corrosão, correspondendo, naquela época a cerca de 3% do Produto Interno Bruto. Como parte dessas perdas, incluem-se as canalizações que conduzem água nos sistemas de distribuição (11).

Essas cifras apresentadas demonstram que a estabilização da água e a proteção das canalizações são muito importantes em termos econômicos, porém os efeitos danosos à saúde dos consumidores também devem ser considerados como problema de igual significado, ao se enfrentar a corrosão como agente danoso a um sistema de distribuição.

2 - UMA ABORDAGEM GERAL SOBRE OS PRINCIPAIS TIPOS DE CORROSÃO

Em termos práticos é muito difícil avaliar separadamente que tipo de corrosão está ocorrendo em um sistema de distribuição, pois, geralmente, num conjunto como esse existem diversos materiais envolvidos, diversos tipos de solo nos quais estão enterradas as canalizações, águas que apresentam diferentes características nos aspectos físico, químico e biológico, etc..

Apenas a título de se apresentar uma abordagem superficial sobre o tema, serão destacadas a seguir algumas considerações gerais sobre os principais tipos de corrosão de metais, por serem esses um dos constituintes importantes dos sistemas de abastecimento de água.

A água ou uma solução de eletrólito tende a dissolver um metal com o qual esteja em contato. Os cátions do elemento metálico tendem a se desprender em regiões anódicas da peça imersa, ao passo que os elétrons migram para uma parte catódica da peça. Esses fenômenos podem caracterizar a corrosão galvânica se (03):

- o anodo e o catodo estiverem "ligados" por um meio condutor;
- houver uma reação na região anódica para evitar o acúmulo de elétrons;
- houver uma reação na região catódica para manter a neutralidade elétrica na solução.

Na corrosão galvânica de ferro, por exemplo, íons hidrogênio em solução migram para a área catódica, formando uma película delgada de gás na superfície metálica. Se não ocorrer outra reação no meio que remova essa película, a reação pode ser interrompida.

Quando há oxigênio dissolvido, por exemplo, essa película pode ser destruída através da reação entre os elementos envolvidos, produzindo-se água.

Outro tipo de corrosão, denominada de bimetálica (03) é decorrente da troca de íons de metais, colocados imersos em um mesmo eletrólito.

Nesses casos um dos metais se transforma em anodo e o outro, em catodo. A posição relativa de alguns metais que entram em corrosão bimetálica é mostrada na Tabela 2.1.

Fatores como temperatura, turbulência, produção de gases, na pureza das soluções, viscosidade, etc., podem afetar a migração de íons e até inverter as posições relativas, conforme mostradas na Tabela 2.1, em termos de anodo ou catodo.

Na Tabela 2.1, o metal "mais anódico" (mais corrodível), tem maior potencial em relação aquele "mais catódico".

TABELA 2.1 - Potenciais de Eletrodos Padrões dos Elementos a 25°C FONTE (03)

ELEMENTO	ION	POTENCIAL	ELEMENTO	ION	POTENCIAL	ELEMENTO	ION	POTENCIAL
Lítio	Li ⁺	- 2,959	Ferro	Fe ⁺⁺	- 0,440	Cobre	Cu ⁺	+ 0,522
Rubídio	Rb ⁺	- 2,925	Cádmio	Cd ⁺⁺	- 0,401	Iodo	I ⁻	+ 0,534
Potássio	K ⁺	- 2,924	Níquel	Ni ⁺⁺	- 0,230	Prata	Ag ⁺	+ 0,797
Cálcio	Ca ⁺⁺	- 2,700	Estanho	Sn ⁺⁺	- 0,130	Mercúrio	Hg ⁺⁺	+ 0,798
Sódio	Na ⁺	- 2,714	Chumbo	Pb ⁺⁺	- 0,120	Bromo	Br ⁻	+ 1,064
Zinco	Zn ⁺⁺	- 0,761	Ferro	Fe ³⁺	- 0,045	Cloro	Cl ⁻	+ 1,358
Cromo	Cr ⁶⁺	- 0,071	Hidrogênio	H ⁺	- 0,000	Ouro	Au ³⁺	+ 1,300
Cromo	Cr ³⁺	- 0,500	Cobre	Cu ⁺⁺	+ 0,344			

Naturalmente, os tipos de corrosão galvânica e bimetálica não explicam todo o tipo de corrosão, porém são modelos fundamentais para a compreensão do fenômeno sob um aspecto global.

A seguir citam-se alguns fenômenos específicos relacionados com a corrosão de metais (03):

- Hidrogenação: De maneira geral simplificada, a água pode ser considerada como sendo composta de H⁺ e OH⁻. Os íons H⁺, comportando-se como cátion migram para junto de uma superfície metálica imersa em água e produzem uma "lâmina". Por algum processo qualquer esse H⁺ pode ser neutralizado, como por exemplo, pela presença de oxigênio, formando, água; pela reação entre dois átomos H⁺, formando gás hidrogênio, etc.
Na região onde permaneceu o íon OH⁻ há necessidade de liberação de íon metálico para a neutralização dessa carga, ocorrendo a corrosão;
- Eletrolise: Mantendo-se duas peças metálicas imersas em uma solução eletrolítica e impondo-se uma diferença de potencial entre elas, ocorrerá a corrosão do anodo;
- Reação Química: A corrosão pode ser provocada por uma reação decorrente, por exemplo da imersão de uma peça metálica em uma solução ácida;
- Oxidação Direta: O oxigênio pode combinar-se diretamente com um metal e provocar sua oxidação (corrosão).
O oxigênio é importante na corrosão eletrolítica devido a sua capacidade em remover o hidrogênio à medida em que se forma no catodo. Essa despolanização pelo oxigênio permite corrosão continuada por ação bimetálica ou galvânica.
- Ação Biológica (03): A corrosão de metais, também pode ser efetuada em decorrência de atividade de microrganismos.

A bactéria redutora de sulfato (Vibrio Desulfuricans ou Microspora Desulfuricans) vive na ausência de oxigênio e provoca reações com sulfatos, produzindo H₂S que, por sua vez combina-se com ferro ou com a água para formar ácido sulfuroso ou sulfúrico que acaba por também atacar o ferro. Os íons ferro são precipitados na forma de sulfeto ferroso e como hidróxido ferroso.

A bactéria que oxida o enxofre (Thiobacillus thiooxidans), provoca corrosão pela oxidação do enxofre existente no solo ou nos compostos das juntas.

As chamadas "bactérias de ferro" são aquelas capazes de usar compostos dissolvidos que contêm ferro, entre as quais se incluem a Crenothrix, a Leptothrix, a Spirophyllum e Gallionella. Concentrações de ferro dissolvido da ordem de 0,1 mg/l juntamente com outros suplementos alimentares são suficientes para manter esses microrganismos em sistema de abastecimento de água. Essas bac-

térias oxidam o ferro bivalente e precipitam-no na forma trivalente. As "bactérias de enxofre", por sua vez podem produzir acidez e dissolver o ferro, e produzem, em casos menos frequentes, sulfato de ferro insolúvel.

Os aspectos descritos até aqui, referem-se principalmente à corrosão interna, por estarem mais diretamente relacionados com a estabilização da água, porém não devem ser esquecidos, em estudos de maior amplitude, os aspectos relacionados com a corrosão externa consequente da interação, canalização e o meio no qual ela está implantada.

Nesse caso devem ser considerados a agressividade de solo, a heterogeneidade dos materiais (das canalizações e do solo), correntes espúrias, etc..

Naturalmente, os tipos de corrosão mencionados referem-se basicamente aos materiais ferrosos e não abrangem a grande diversidade de materiais utilizados na execução de sistemas de distribuição de água. Estes casos serão abordados mais sucintamente nos itens subsequentes.

3 - EFEITOS PROVOCADOS PELA CORROSÃO

A água que apresenta elevada tendência para corrosão causa problemas ao sistema de distribuição e às instalações prediais (02), que podem ser classificados em três grupos: a-) problemas de saúde, consequentes da inclusão na água de consumo de íons e de substâncias e materiais indesejáveis, principalmente metais; b-) deterioração do aspecto estético, pela presença de metais em concentrações elevadas, e; c-) problemas econômicos, em função da redução da vida útil das partes que compõem o sistema e do aumento da perda de carga nos condutores (que implica em maior consumo de energia).

Contaminantes como Asbestos, Cádmiio, Zinco, Ferro, Chumbo, Cobre e Manganês, podem ser introduzidos na água, após a sua saída da estação de tratamento, em consequência da corrosão na rede pública. A corrosão em instalações prediais pode levar a ocorrência de outros metais, tais como: Estanho, Prata, Arsênico e Níquel.

A OMS recomenda limites para esses metais, que são mostrados no Quadro 3.1.

Com relação à presença de fibras de asbestos na água, em função da degradação de canalizações de cimento-amianto, ainda não se dispõe de dados suficientes para a definição de limites recomendáveis.

Há evidência que pessoas que são expostas a ambientes contendo fibras de asbestos no ar experimentam taxas mais elevadas de incidência de de mesotelioma, cancer gástrico e talvez cancer do cólon.

Por extensão, cresceu a preocupação relacionada com a presença dessas fibras na água para consumo humano. Estudos efetuados em Duluth, St. Paul, e Puget Sound, USA, não confirmam essa hipótese, contudo em Quebec e cinco cidades da Califórnia (USA), algumas associações positivas foram encontradas para problemas em algumas partes do aparelho digestivo (apud 09).

Por outro lado, a Organização Mundial da Saúde, ainda se mantém na coleta de dados para que sejam verificadas com maior cuidado as informações existentes e futuras. Essa entidade ainda não publicou recomendações para limitação do nível desse contaminante na água (19).

QUADRO 3.1 - Limites Recomendados pela OMS (1.984) para Alguns Metais. FONTE (19)

ELEMENTO	RECOMENDAÇÃO (mg/L)
Cádmiio	0,005 **
Zinco	5,0 *
Ferro	0,3 *
Chumbo	0,05 **
Cobre	1,0 *

(continuação)

ELEMENTO	RECOMENDAÇÃO (mg/l)
Manganês	0,1 *
Níquel	---
Estanho	---
Prata	---
Arsênio	0,05 **

* Qualidade estética

** Qualidade relacionada com saúde

--- Não há limite recomendado pela OMS, embora existam limites impostos em alguns países

Destaca-se o fato de que nas concentrações que ocorrem mais comumente nos sistemas que sofrem certo nível de corrosão, o Cádmiio e o Chumbo podem oferecer maior perigo à saúde, ao passo que a presença dos outros metais tem como maior consequência a deterioração das qualidades estéticas e organolépticas da água.

Parcela do metal ingerido é excretada e outra parte atravessa a membrana do intestino e se fixa essencialmente nas hemácias, uma parte enfim se fixa no organismo, nos ossos, no fígado, nos rins ou no sistema nervoso central.

Para uma mesma quantidade de um metal ingerida, a parcela que se fixa no organismo e a parcela que é excretada varia de indivíduo para indivíduo. Além disso também ocorrem variações em função do metal ingerido. (15)

A concentração de um determinado metal no sangue de um indivíduo pode, em muitos casos, fornecer informações sobre a relação entre a dose ingerida e a reação clínica induzida. Por exemplo, a Organização Mundial da Saúde permite inferir que um aumento de 2 a 4 mg de Chumbo por 100 ml de sangue, corresponde a um aumento da ordem de 100 mg/l, na concentração de Chumbo na água.

A ingestão de chumbo em quantidades elevadas leva o consumidor a contrair o saturnismo que caracteriza-se por algumas manifestações básicas: crise dolorosa abdominal de extrema violência, paralisia de músculos extensores da mão, anemia e problemas renais.

Casos de saturnismo ainda são muito comuns hoje, mesmo em países desenvolvidos.

Cerca de 10% a 25% do Chumbo ingerido passam para o sangue, porém apenas pequena parcela é eliminada pela urina ficando a maior parcela fixa ao esqueleto humano. O Chumbo nos ossos representa cerca de 90% do chumbo presente no organismo, e fica retido de maneira pouco reversível. Esse fato faz com que a retenção nos ossos represente uma verdadeira via de desintoxicação interna. Contudo, a liberação desse elemento quando ocorre a osteoporose em pessoas idosas, pode vir a acentuar a incidência do saturnismo em faixas de idade mais avançadas. (05)

Basta que uma água agressiva fique estagnada cerca de duas horas em uma canalização de chumbo para que a concentração desse elemento atinja valores acima dos limites recomendados.

O nível de Cádmiio em águas naturais é geralmente muito baixo, porém pode ser bastante elevado em consequência de corrosão de partes específicas que compõem as instalações prediais.

A absorção alimentar de Cádmiio é influenciada pela idade do consumidor e pelas suas deficiências em Cádmiio, Ferro, Zinco e proteínas. O fígado e o rim constituem os principais reservatórios de Cádmiio no corpo humano (cerca de 50%).

Destaca-se o fato de que o Cádmiio pode acumular-se no corpo humano em função da idade e que seu período de meia-vida biológica no corpo pode variar de 13 a 38 anos. (19)

Entre os mais diversos problemas atribuídos ao excesso de Cádmiio no corpo humano, destacam-se:

- inibição e adsorção gastrointestinal de Ferro;

- sugere-se que há relações entre Cádmiio e hipertensão (não confirmado);

- proteinúria, glicosúria e amínocidúria.

Destaca-se o fato de que até 1.984 não existiam relatos conclusivos a respeito dos efeitos do Cádmiu em ser humano, relacionados com sua presença na água, contudo existem relatos que descrevem problemas agudos em crianças que consumiram refrigerantes armazenados em recipientes revestidos com Cádmiu.

A OMS (1.984) concorda que um valor de 10 µg/l de Cádmiu no sangue deve ser aceito como um nível tentativo abaixo do qual, possivelmente, não ocorrerão efeitos adversos. (19)

Além dos problemas associados com a saúde, a água não estabilizada pode provocar a corrosão e/ou incrustação em instalações prediais e no sistema público de distribuição. Antes de se descrever os problemas que ocorrem no sistema público, será feita uma abordagem acerca das manifestações em instalações prediais.

As juntas (soldas, etc.), as canalizações e os "metais" (torneiras, misturadores) são as principais fontes que liberam contaminantes metálicos na água a ser consumida. Naturalmente os efeitos são mais acentuados, no caso de em que se considerar um sistema de água quente.

Canalizações de chumbo têm seu uso proibido em quase todo o mundo, porém esse metal pode estar presente nas diversas partes que compõem a instalação interna. De maneira geral, as instalações de água fria são executadas em aço galvanizado, PVC ou cobre e as instalações de água quente, em cobre.

A título de exemplo, destaca-se que os contaminantes metálicos podem ter origens tais como (15):

- na camada galvanizada: zinco e impurezas (Cd, As, Pb);
- juntas (Prata): Ag, Cd, Pb;
- juntas (estanho ou antimônio): Sn, Pb;
- "metais": Cu, Sn, Zn, Pb;
- canalização de cobre: Cu
- canalização de aço: Fe

A corrosão pode se manifestar sob diferentes formas:

- presença de partículas grosseiras nos pontos de consumo. Trata-se na verdade de partículas compostas de óxidos metálicos destacadas das paredes metálicas. Essas partículas obstruem pequenas passagens, telas de torneiras de lavatórios e aberturas de crivo de chuveiros;
- ocorrência de água colorida (vermelha) pela presença de compostos de ferro em consequência de corrosão mais ou menos generalizada;
- ocorrência de vazamentos em aparelhos ou nas canalizações;
- obstrução mais ou menos completa das canalizações pela acumulação de óxidos metálicos.

A incrustação, por sua vez (08), manifesta-se para o usuário, tanto na forma evidente e visível (incrustação nas resistências de chuveiros, de máquinas de lavar louças, etc.), como numa forma perniciosa e não tão sensível (aquecedores e canalizações, perdendo suas capacidades térmica e hidráulica, respectivamente). A incrustação pode acarretar:

- obstrução de aparelhos e de canalizações;
- bloqueio de dispositivos de isolamento e de segurança;
- redução progressiva do rendimento de troca térmica dos dispositivos geradores de calor ou aumento do consumo de energia.

Naturalmente, os problemas de incrustação e de corrosão aqui descritos, referentes a instalações prediais, tornam-se muito mais exacerbados quando extrapolados às instalações industriais.

As redes públicas são geralmente executadas com materiais

mais resistentes que aqueles empregados em instalações prediais, porém os problemas que ocorrem são semelhantes, no que se refere ao transporte de uma água não estabilizada.

As atividades físicas, químicas e biológicas são significativas e acabam por introduzir na água tratada uma série de produtos de corrosão que não se limitam apenas aos elementos (Fe, Zn...) extraídos da composição do material que constitui a canalização e sim se estendem aos mais diversos produtos das "reações" secundárias que ocorrem no meio e das atividades dos microrganismos que habitam o meio. Sem dúvida esses produtos deterioram de maneira significativa a qualidade da água efluente da estação de tratamento.

SINGLEY et al (18), por exemplo, citam estudo efetuado por Craun e Mc Cabe, desenvolvido na cidade de Boston USA, em que foram detectadas 19% das amostras desrespeitando o limite para Cobre, 9% desrespeitando o limite para Ferro e 65% ultrapassando o limite para Chumbo. Em todos os casos os metais encontrados eram contaminantes originados pela corrosão.

Além dos problemas associados à deterioração das qualidades estéticas, organolépticas e sanitárias das águas, existem os problemas associados com a operação e a manutenção do sistema de abastecimento assim como aqueles associados ao aspecto econômico.

Uma rede que sofre corrosão intensa exige operação mais cuidadosa e a disposição adicional de recursos humanos e materiais para consertos de rupturas, vazamentos, aumento de perda de carga, limpezas e remanejamento de canalizações.

Por outro lado uma rede que sofre incrustação intensa também necessita de cuidados especiais associados com o aumento da perda de carga, redução de seção de escoamento, arraste de fragmentos de depósitos, limpezas frequentes, etc..

Na realidade, os gastos associados com corrosão, já mencionados no item 1 desse trabalho, são, por si só, justificativa mais que suficiente para que os responsáveis por sistemas de abastecimento de água dediquem todo o empenho possível em produzir água estabilizada da melhor forma possível.

4 - ALGUNS EXEMPLOS DE "ÍNDICE DE CORROÇÃO"

As águas naturais contêm muitos íons, moléculas e microrganismos, extremamente diversos e numerosos, porém existem alguns "elementos" que podem ser considerados mais importantes em relação aos problemas de corrosão de canalizações metálicas e de degradação de canalizações de concreto ou de cimento amianto.

O tratamento corretivo referente a esses "elementos" pode reduzir os problemas relacionados com a degradação do sistema de distribuição e armazenamento da água e evitar a alteração da sua qualidade até os pontos de consumo.

Os principais elementos que têm influência na agressividade ou na tendência de incrustação de uma água são:

- gases dissolvidos: O_2 , N_2 , CO_2 (H_2CO_3);
- cátions: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , H^+ ;
- ânions: HCO_3^- , CO_3^{--} , SO_4^{--} , Cl^- , NO_3^{--} , OH^-

Os "elementos" fundamentais, que interferem diretamente nos equilíbrios carbônicos e do cálcio são: H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{--} , H^+ , OH^- , Ca^{++} .

Os outros "elementos" citados não interferem diretamente nos equilíbrios carbônico e de cálcio, porém exercem influência sobre a agressividade de uma água. (07)

A maior parte dos Índices de Corrosão fundamenta-se principalmente no equilíbrio carbônico e do cálcio no meio líquido, de forma que quando existe supersaturação da água em termos de $CaCO_3$, diz-se que ocorre precipitação desse composto (principalmente) sobre a superfície das canalizações, protegendo-a ou provocando cada vez mais incrustação, à medida em que o meio torna-se mais saturado.

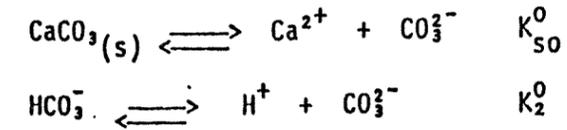
Quando a água não se encontra saturada, ocorre corrosão das

paredes do tubo, em função de a água apresentar agressividade ao material das canalizações.

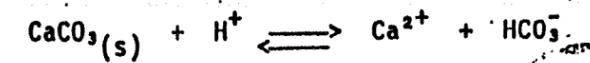
A situação ideal de equilíbrio, seria aquela em que a água teria características em que se atingisse o "ponto" de saturação do meio com CaCO_3 .

Em 1.932 Tillman (apud 17) observou que a presença de Oxigênio e de dióxido de carbono contribuía para a agressividade de uma água. Já em 1.912 ele propunha o uso de CaCO_3 para produzir uma camada protetora sobre as paredes dos tubos.

Em 1.936, a maior contribuição foi feita por Langelier, que estabeleceu um índice que recebeu seu nome. Ele se baseia no efeito do pH na solubilidade de carbonato de cálcio. As "equações" básicas são:



Essas equações combinadas, dão origem a:



A constante de equilíbrio relevante é K_2^0/K_{SO}^0 , onde K_s^0 são constantes termodinâmicas ou de atividade.

Esses dados levam à equação já conhecida do pH de saturação do carbonato de cálcio $\text{pH}_s = -\log \left[\left(\frac{K_2}{K_{\text{SO}}} \right) (\text{Ca}^{2+}) (\text{Alcalinidade}) \right]$.

O valor desse pH deve ser comparado com o pH da água (pHa), para se estimar o estado de saturação da água.

Índice saturação Langelier (IL) = pHa - pH_s.

Langelier afirmava que: "O índice de saturação é uma indicação direcional da tendência e da força porém não uma maneira de medir a capacidade".

"A capacidade de produzir uma camada ou de corroer a tubulação dependerá da propriedade da água em resistir mudança no valor do índice após o ataque" (apud 17)".

O IL pode ser interpretado:

IL > 0: água supersaturada, tende a precipitar carbonato de cálcio

IL = 0: água saturada no equilíbrio com carbonato de cálcio sólido

IL < 0: água não saturada, tende a dissolver carbonato de cálcio

Note-se que se IL < 0, é incorreto afirmar-se que a água é corrosiva, como costuma-se fazer em alguns casos. O índice só se relaciona ao estado de saturação do carbonato de sódio.

Em 1.942 Larson e Bushwell (apud 17) incluíram em novo termo a equação de Langelier:

$$\text{pH}_s = -\log \left[\left(\frac{K_2}{K_s} \right) (\text{Ca}^{2+}) (\text{Alcalinidade}) \right] + \frac{2,5 \sqrt{I}}{1 + 5,3 \sqrt{I} + 5,5 I}$$

Nesse caso é considerada a força iônica, como sendo igual a I.

O índice de Langelier (IL) para determinação da saturação do carbonato de cálcio (CaCO_3) em água, na realidade não é um índice de corrosão. Porém mesmo nos Estados Unidos, através de emenda recente da EPA ao National Interim Drinking Water Regulation, é recomendado que todos os sistemas de abastecimento de água incluam em seus relatórios, os valores determinados do IL (16). A forma proposta pela EPA para determinar o IL é praticamente a mesma desenvolvida por Larson e Bushwell em 1.942.

Também os países do mercado Comum Europeu incluem em suas recomendações a determinação do Índice de Langelier.

Na 15ª edição do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater é apresentado roteiro detalhado acerca da determinação correta desse índice. Destaca-se o fato de que esse Índice é usado universalmente em estudos envolvendo corrosão e incrustação, porém deve-se tomar cuidado para julgar seus

resultados, visto estar diretamente ligado apenas ao equilíbrio Carbônico e de Cálcio.

MELZER (10) sugere o uso do nomograma apresentado na Figura 4.1 (derivado da equação de Tillman), que pode ser utilizado com o critério descrito resumidamente a seguir.

"Conecte com uma linha reta o valor da acidez com o da alcalinidade. Se a intersecção dessa linha passar próximo ao pH da água, o nomograma pode ser utilizado para estimar as condições da água, conforme estabelecido a seguir:

- a-) Se a linha intercepta o ponto R a água está em equilíbrio;
- b-) Se a linha passa sob R a água pode apresentar precipitação de CaCO_3 ;
- c-) Se a linha passa sobre R, a água está sub saturada com CaCO_3 ;"

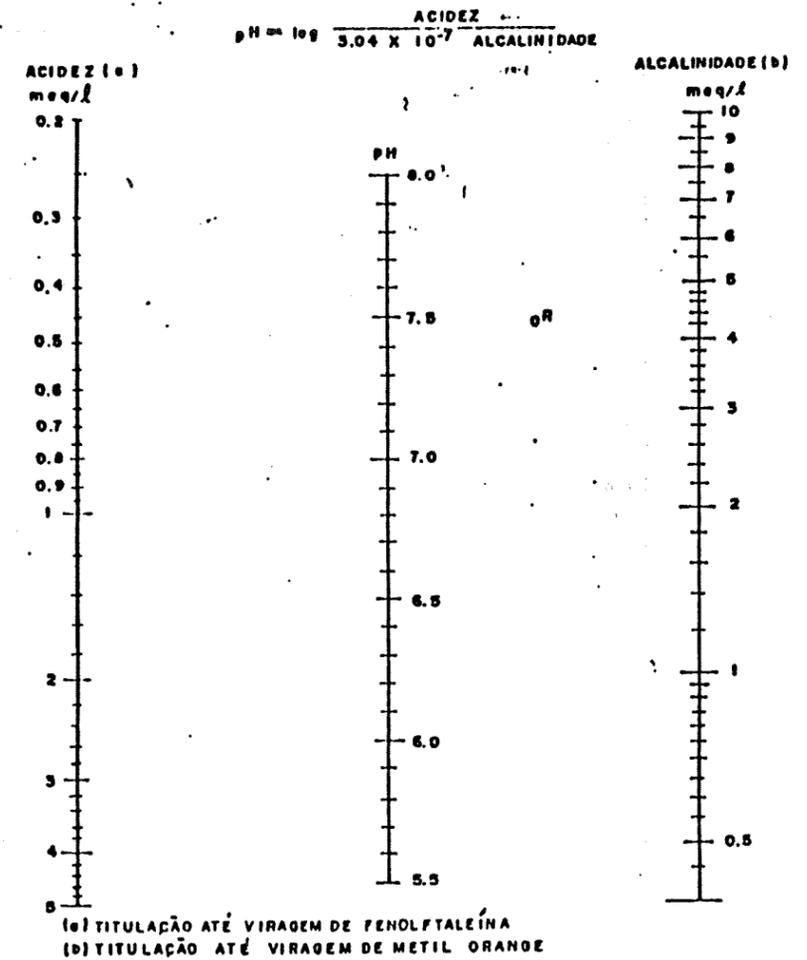


FIGURA 4.1 - Nomograma proposto por MELZER (10) para avaliação do estado da água em relação ao equilíbrio de Carbonatos e de Cálcio

O Índice de Ryznar (apud 02) baseia-se no cálculo do pH de saturação (pH_s) do carbonato de cálcio e do pH da água, de acordo com a fórmula:

RI = 2 pH_s - pH; e fornece informações acerca da tendência de a água ser agressiva ou incrustante.

Segundo esse índice, ocorrerá deposição de CaCO₃ cada vez mais intensa, à medida do que o valor do índice for diminuindo a partir do valor 6 e a corrosão cresce, à medida em que o valor do índice aumenta, a partir do mesmo valor 6. Águas muito agressivas terão valor de RI igual ou superior a 10,0.

O índice de agressividade AI (apud 02) fornece subsídios para avaliar a qualidade da água que pode ser conduzida por tubos de cimento amianto sem causar efeitos adversos. Esse índice é calculado com base nos valores de pH, Cálcio (Ca⁺⁺) e alcalinidade total, de acordo com a fórmula:

$$AI = pH + \log (Alc. \times Ca^{++})$$

As concentrações de Ca⁺⁺ e de alcalinidade são expressas em termos de mg/l em carbonato de cálcio. Os resultados são considerados de acordo com os seguintes critérios:

AI > 12 - água não agressiva

10 < AI < 11,9 - água moderadamente agressiva

AI < 10 - água extremamente agressiva

Outra modificação da equação de solubilidade do carbonato de cálcio foi proposto por Loschiavo (apud 17) para considerar o efeito de outros parâmetros em águas de baixa dureza. Chamou-se a essa proposta de índice de Casil (CI), definido a seguir:

$$CI = Ca^{2+} + Mg^{2+} + HSiO_3 - \frac{\text{Anions}}{2}$$

Nessa equação todas as concentrações são expressas em miliequivalentes por litro. A interpretação dos valores desse índice é mostrado a seguir:

CI < 0 = muito corrosiva

0,1 > CI > 0 = levemente corrosiva

0,1 < CI = não corrosiva

Todas essas equações são aproximações porque as constantes de equilíbrio devem ser corrigidas pelos efeitos de força iônica e da temperatura. Os efeitos da força iônica (e) usualmente correlacionada com a concentração de sólidos dissolvidos.

A concentração dos compostos orgânicos interfere na precipitação de CaCO₃, reduzido a taxa desse fenômeno. Por outro lado existem muitas reações químicas competitivas que também acabam em acentuar o erro das avaliações apresentadas.

Riddich (apud 17) desenvolveu um índice de corrosão com bases empíricas. Na forma mais completa, esse índice é expresso conforme a equação, a seguir:

$$(IC) \text{ Índice de corrosão: } \frac{75}{\text{alcalinidade}} \left(CO_2 + \frac{1}{2} (\text{Dureza} - \text{Alcalinidade}) + Cl^- + \right. \\ \left. + 2N \right) \left(\frac{10}{SiO_2} \right) \left(\frac{OD + 2}{OD \text{ saturação}} \right)$$

Onde:

CO₂: mg/l

Dureza: mg/l em CaCO₃

Alcalinidade: mg/l em CaCO₃

Cloretos: mg/l

Íon Nitrato (N): mg/l

OD: oxigênio dissolvido: mg/l

OD saturação: mg/l

Interpretação dos resultados:

- 0 < IC < 5: extremamente não corrosiva
- 6 < IC < 25: não corrosiva
- 26 < IC < 50: moderadamente corrosiva
- 51 < IC < 75: corrosiva
- 76 < IC < 100: muito corrosiva
- 101 < IC: extremamente corrosiva

Esse índice é muito interessante, pois pondera o efeito dos mais diversos fatores. Os valores obtidos aplicaram-se muito bem às águas brandas da costa oeste dos Estados Unidos, mas não às águas mais duras do interior do país.

Exemplo claro da dificuldade de se relacionar resultados desses índices com resultados reais, é apresentado por SINGLEY (17): Supondo-se que se introduza um inibidor de corrosão, naturalmente a intensidade da corrosão será reduzida para uma determinada água, porém, através de cálculos, nenhum dos índices apresentados é capaz de "sentir" essa alteração da água.

Segundo SINGLEY (17) seria interessante desenvolver modelo incluindo uma série maior de fatores (com base na experiência existente), tais como: dureza (de Cálcio e de Magnésio), alcalinidade, carbonatos, CO₂, pH, cloretos, sulfatos, força iônica, condutividade, sólidos totais dissolvidos, cor, sulfetos de hidrogênio, capacidade tampão, sílica, fosfatos, cloro, temperatura, oxigênio dissolvido e potencial redox. Naturalmente muitos desses parâmetros poderiam ser substituídos por um número menor deles, através de considerações de interdependência.

5 - OBSERVAÇÕES, TESTES E ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA INCRUSTAÇÃO/CORROSÃO EM LABORATÓRIO E NO CAMPO

Na Figura 5.1 é apresentado um esquema de fatores que causam corrosão e/ou incrustação em uma canalização de um sistema de distribuição de água.

Mesmo em primeira observação, nota-se que além do equilíbrio carbônico e de cálcio no meio, existem muitos fatores que interferem na interação água-canalização, entre as quais destacam-se (04):

- fenômenos de sedimentação física de materiais diversos transportados pela água;
- desenvolvimentos biológicos;
- diferentes processos de corrosão e de degradação.

Apesar de existirem muitas propostas para modelos desenvolvidos com o objetivo de permitir avaliar a tendência de incrustação ou de corrosão de uma água, de maneira geral eles se aplicam a casos específicos.

Naturalmente, a determinação de Índices de Corrosão é muito importante para a adoção de medidas visando a estabilização de uma água, porém, "o uso de qualquer índice de corrosão deve ser correlacionado com resultados de testes de campo a fim de se determinar sua aplicabilidade a uma dada água" (17).

O reconhecimento da dissolução potencial de contaminantes pela água em sistemas de distribuição e em instalações hidráulicas prediais levou a EPA, em 1.980, a estabelecer recomendações para o controle das características de agressividade da água. Com os dados compilados até 1.983, foi elaborado um relatório acerca do problema, por um comitê organizado pela AWWA, principalmente com o objetivo de fornecer subsídios acerca da identificação de problemas de corrosão (02) interna. Algumas considerações desse documento serão apresentadas resumidamente, a seguir (02). Vale destacar que as orientações apresentadas servem de base para tomadas de medidas de avaliação, exigindo apenas poucos recursos técnicos, o que torna o documento ainda mais interessante, mesmo para países do

terceiro mundo.

- É muito útil comparar-se os resultados que se dispõe, com resultados e observações em situações provocadas por águas semelhantes em sistemas de abastecimento que apresentam características comuns àquele em estudo;
- Observações em locais significativos da rede de distribuição e nas residências são muito importantes para complementar um programa de coleta de amostras e de constatação pessoal do problema. Quando a água é corrosiva é muito frequente que os problemas sejam mais acentuados nas instalações prediais, onde comumente as canalizações são menos resistentes e onde pode haver sistemas de aquecimento, em que o problema é agravado ainda mais;
- É muito importante inspecionar-se as paredes das canalizações da rede, durante reparos, verificar-se o aspecto da água em descarga da rede ou em hidrantes. Em residências ou na rede é muito fácil a coleta de "lodo"; se esse material tem aspecto verde-azulado, possivelmente está havendo corrosão do cobre e se tem aspecto marrom-avermelhado, possivelmente está havendo corrosão de aço ou ferro. Os compostos de zinco quando se desprendem das paredes, podem formar grânulos com aspectos de areia de nio;
- Além das medidas mencionadas, deve-se efetuar, na medida do possível, intenso programa de coleta de amostras para se poder avaliar a extensão do problema e detectar a influência das medidas corretivas tomadas. No Quadro 5.1, apresenta-se parâmetros que devem ser analisados nesses programas, em função do material estudado.(02).

QUADRO 5.1 - Parâmetros Importantes em Estudos de Corrosão. FONTE (02)

MATERIAL DO TUBO	PARÂMETROS
- Ferro dúctil e ferro fundido (revestidos com cimento)	Ferro, Manganês, Condutividade, OD, Cor, pH, Alcalinidade, Cálcio, Chumbo
- Aço	Ferro, Manganês, Condutividade, OD, Cor, pH
- Concreto	pH, Alcalinidade, Cálcio, Condutividade
- Fibro-cimento	pH, Alcalinidade, Cálcio, Asbestos (fibras), Condutividade
- Aço Galvanizado	Zinco, Cádmiio, Chumbo, Ferro, OD, pH, Cor, Condutividade

Esse quadro não inclui todas as análises desejáveis, porém fornece uma lista de parâmetros para cada material que podem caracterizar alterações na qualidade da água em função da corrosão. A variação acentuada dos valores desses parâmetros em uma rede caracteriza, sem dúvida o problema de corrosão do respectivo material;

- O apoio aos resultados de análises deve ser efetuado com testes de campo tais como, potencial de "pitting" (caracteriza-se esse tipo de corrosão quando a profundidade do "pit" é maior que 25% de sua largura, medida com micrômetro), testes de coupon, micrografia, análise do material incrustante ou arrastado pela água, provas de corrosão, avaliação de perda de carga, levantamento de dados acerca de vazamentos, etc.. Naturalmente uma enquete com os operários e encarregados de reparos e assentamentos de tubos e também com os usuários, será muito importante para a complementação de informações levantadas através dos métodos;
- Agressividade ou a tendência de incrustação de uma água pode ser avaliada através do acompanhamento de amostras de tubo colocadas sob condições idênticas às de trabalho (ou mesmo com amostras padronizadas), implantadas junto à estação de tratamento de água (ou à estação piloto). São ensaios demorados mas podem oferecer excelentes in-

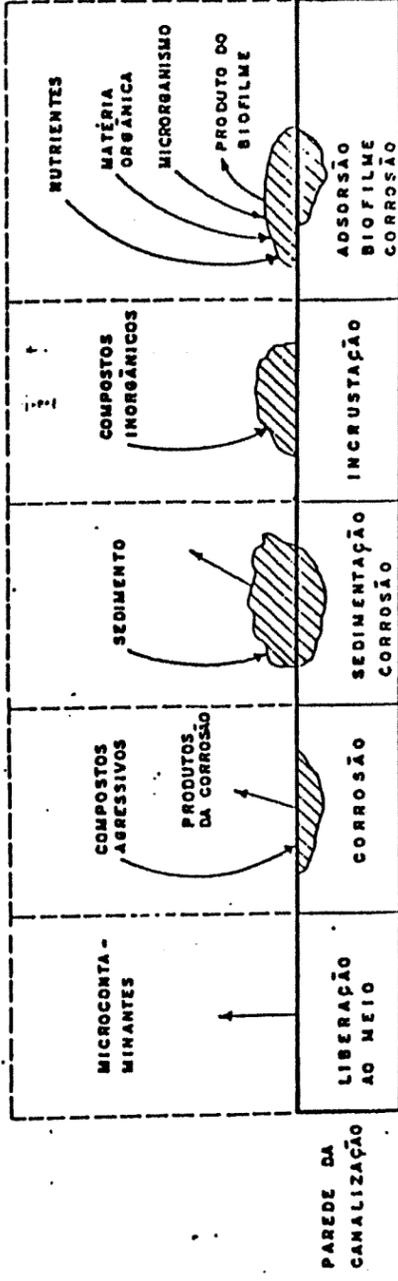
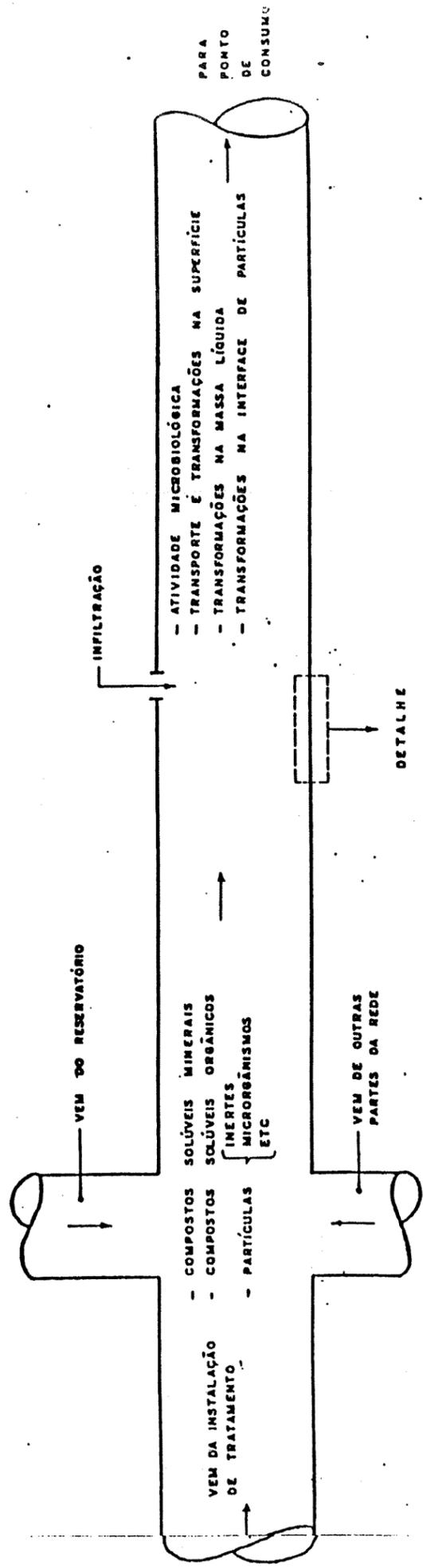


FIGURA 5.1 - INTERAÇÃO ÁGUA-CANALIZAÇÃO (04)

formações. Geralmente a corrosão dessas peças é acentuada no início, porém como o tipo tende a ter evolução bastante lenta. A taxa de corrosão de um tubo de cobre pode estabilizar-se após dois ou três meses, ao passo que a de um tubo de aço galvanizado pode estabilizar-se em prazo maior do que um ano.

HUDSON (06) fazendo comentários acerca do equilíbrio químico no que se refere à estabilização de uma água, destaca o exemplo de que se se observa um aumento no valor da alcalinidade desde a introdução da água na rede até o local de consumo, pode-se inferir que provavelmente ela é corrosiva e está dissolvendo compostos de cálcio e magnésio de revestimento de cimento de tubos metálicos ou de tubos de concreto ou cimento amianto, ou ainda, ferro de canalizações de ferro fundido ou aço.

Por outro lado, se ocorre uma redução no valor da alcalinidade, pode-se suspeitar de que, a água esteja supersaturada com minerais, mais provavelmente com carbonato de cálcio e que esta água é incrustante.

Ainda como apoio de avaliações de campo podem ser empregadas técnicas diversas, tais como: provas de resistência elétrica em corpos de prova imersos na água conduzida por uma canalização, técnicas utilizadas em eletroquímica, determinações de potencial redox, análise dos produtos de corrosão, medição da espessura da parede da canalização por ultra-som, teste de coupon, estudos de corrosão "in line", etc..

O teste de coupon (12) permite a avaliação da corrosão ou da incrustação através de testes com os mesmos materiais empregados nas canalizações. O teste de coupon mede, portanto, "os efeitos combinados ambos aditivos ou neutralizantes, de todos os fatores de corrosão ou incrustação, não são conhecidos, incluindo os importantes componentes, tais como velocidade e turbulência da água". A AWWA considera como resultados desejáveis, os seguintes valores:

incrustação: a exposição do aço inoxidável num período de 90 dias deverá resultar numa relação não excedente a 0,05 mg/cm².

corrosão: a exposição de ferro galvanizado num período de 90 dias deverá resultar numa relação não excedente a 5,00 mg/cm².

A seguir é apresentada descrição do teste de coupon, segundo QUEIRÓZ (12).

a-) Característica dos Corpos de prova

Constam de corpos cilíndricos de aço inoxidável ou ferro galvanizado de 0,5 cm de comprimento e diâmetro externo de 1,5 cm.

A superfície externa do ferro galvanizado não deverá apresentar qualquer imperfeição após o processo de galvanização;

O conjunto completo para exposição em adutoras é constituído de uma haste principal de aço inoxidável para a fixação dos corpos de prova, buchas e arruelas de teflon para evitar fenômeno de corrosão galvânica e de suporte flangeado para proteção da haste principal;

b-) Preparação dos Corpos de Prova antes da Exposição

Na preparação dos corpos de prova, estes deverão ser medidos com um paquímetro, lavados com solução de detergente, escovados, limpos, desengordurados em solvente (eter ou clorofórmio) e secados. Após secagem, os corpos de prova devem ser pesados individualmente em balança analítica e anotados os pesos correspondentes;

c-) Aplicação do Teste de Coupon na Adutora

Após preparação dos testes de coupon, montam-se buchas de teflon na haste principal, intercalando-se corpos de prova com arruelas de teflon. A haste principal deverá ser montada no suporte flangeado de proteção e introduzida no ponto escolhido da canalização. A haste deverá estar imersa na tubulação a uma distância mínima de 0,20 m de parede da mesma.

d-) Procedimentos e Cuidados após a Exposição

Após a retirada cuidadosa, o modelo deverá ser secado em condições ambientais, livre de poluição e depois removida da haste principal. Em seguida fotografa-se os corpos de prova com equipamento adequado e se elabora descrição detalhada da situação dos mesmos, anotando-se tamanho e espécie de tubérculos, perfurações, cores de materiais formados ou depositados, etc.,

e-) Cálculo das Relações de Incrustação e Corrosão

Deve-se em seguida efetuar a secagem dos corpos de prova a 103°C até atingirem peso constante. A diferença entre o peso inicial e o peso agora obtido é a quantidade de deposição causada pela água.

A seguir os corpos de prova são escovados para libertar todos os produtos da corrosão e incrustação, lavados e secados até obtenção de peso constante.

Os cálculos considerados são:

relação de deposição: aumento de peso (mg) ÷ área lateral do corpo de prova (cm²)

relação de corrosão: perda de peso (mg) ÷ área lateral do corpo de prova (cm²)

Durante o período de exposição dos corpos de prova devem ser feitos acompanhamentos analíticos que caracterizam perfeitamente a qualidade da água (pelo menos: pH, pH de saturação, alcalinidade, dureza e cloro residual).

No caso de estudo de corrosão "in line" podem ser instalados tubos na própria rede (cuidadosamente instalados para evitar ao máximo as interferências) e avaliada a corrosão ou incrustação da forma desejada e com os recursos disponíveis. SINGLEY e LEE (18) propõem a construção de "loop" no local a ser estudado e a colocação de amostras do tubo, isoladas a montante e a jusante por material não metálico; a montante e a jusante da peça são colocados registros e luvas de união, também não metálicos. Isso faz com que haja facilidade para remoção e troca da amostra sem provocar problemas na canalização em questão.

Na Figura 5.2 é apresentado esquema do "loop" para realização dos testes.

Esse método, sem dúvida é bastante representativo das condições mais que ocorrem no local e permite a obtenção de dados suficientes para a boa caracterização do que está ocorrendo no local com a canalização da rede.

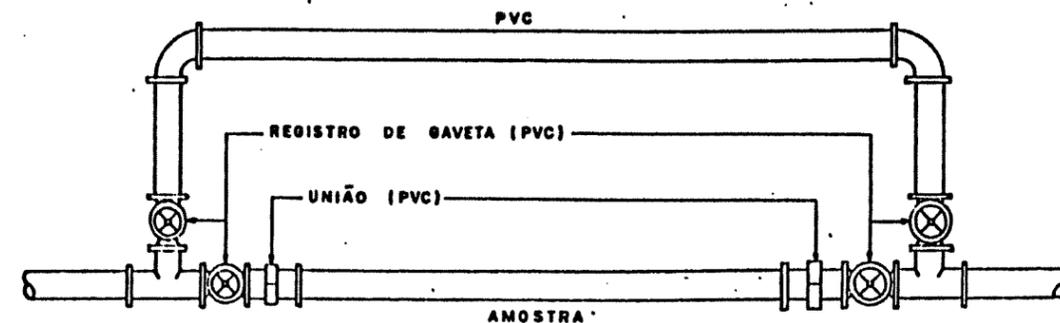


FIGURA 5.2 - Esquema do Loop para Teste de Corrosão e Incrustação

6 - MEIOS PARA REDUZIR O FENÔMENO DE CORROSÃO

A corrosão pode ser reduzida através do emprego de uma série de recursos que podem ser adotados separada ou conjuntamente. Entre esses recursos destacam-se: a-) proteção catódica, em caso de canalizações de metal; b-) preparação cuidadosa do material que constitui a canalização; c-) execução cuidadosa da canalização; d-) aplicação de revestimentos apropriados; e-) controle do ambiente externo das canalizações; f-) proteção com revestimentos ou depósitos

OBS: --- não existe recomendação

$$* \frac{[HCO_3^-]}{[Cl^-]} > 1,1$$

em todos os casos: IS < 0,5 para evitar precipitação de CaCO₃
IS: Índice de Saturação

Como já foram apresentadas diversas considerações acerca da corrosão da canalização de ferro, serão destacados alguns aspectos relacionados com outros materiais encontrados em sistemas de tratamento.

COBRE: A camada protetora é constituída essencialmente por óxido cuproso (Cu₂O) e por malacachita (CuCO₃ . Ca(OH)₂).

Quando o pH é menor do que 7 apenas ocorre a formação do Cu(OH)₂ não havendo produção de camada protetora e quando o pH é menor que 9,0 apenas CuCO₃ será formado, também não havendo formação da camada protetora (14).

As recomendações européias também restringem a concentração de amônia porque ela forma compostos solúveis com o cobre, dissolvendo a camada protetora. (14)

O Cobre é passivado em meio que contém oxigênio dissolvido.

AÇO GALVANIZADO: O aço galvanizado possui uma película que contém zinco que em meio agressivo pode ser destruída, passando o ferro a sofrer a agressão direta da agressividade.

A camada de zinco que protege o ferro em tubulações de aço galvanizado pode ser destruída em pH "baixo" e em pH "alto", produzindo, respectivamente Zn⁺⁺ com ZnO₂. (14)

CHUMBO: As águas que contenham oxigênio são extremamente agressivas ao chumbo (formando Pb (OH)₂ e PbO, principalmente). (14)

CIMENTO: O concreto pode ser "torroído" pela ação da velocidade da água, pela ação do CO₂ em concentrações acima de 15 mg/L, pela ação de ácido, pela ocorrência de reações nitrificantes, pela presença de sulfatos e de H₂S e de pH muito elevado.

No caso de tubulações de concreto, cimento amianto e de ferro dúctil revestido internamente com argamassa de cimento e areia, recomenda-se que para inibir-se a corrosão, o índice de saturação deve ser positivo. (14)

ALUMÍNIO: O alumínio possui a capacidade de produzir uma camada apassivada que o torna bastante protegido em condições usuais, porém não se deve usar esse material com águas alcalinas.

LATAO: Moore (apud 03) mostrou que a corrosão do zinco do latão diminui à medida que o pH é elevado de 6 até 10, porém até pH 11, esse efeito aumenta novamente. Por outro lado, para a corrosão do cobre do latão ocorre efeito inverso que o do zinco. Entre 7,5 a 9,5 a formação de película protetora retarda a perda de zinco.

KACHEL DO SANTOS (14) descreve exemplo muito interessante que ocorre na cidade de São Paulo - Brasil, que resumidamente será descrito a seguir.

A água tratada da estação de tratamento de água de Guarau apresentava, na ocasião de elaboração do referido estudo, pH em torno de 9,0 e alcalinidade da ordem de 15 mg/L em CaCO₃.

O pH em que ocorre a saturação de CO₂ na água, na situação considerada, foi determinado e constatado como sendo igual a 7,8, ou seja a água sob agitação na atmosfera tem seu pH reduzido de maneira a alcançar o referido valor. Isso significa que a água em questão não se encontrava estabilizada e possui a tendência de ter seu pH reduzido gradativamente até alcançar o valor de 7,8 (caso fossem desprezados todos os outros fatores intervenientes).

Por outro lado os valores de IS, de [HCO₃⁻], de alcalinidade e de pH, respectivamente iguais a - 0,65; 0,30 mMol/L e 8,7; todos eles estavam fora das faixas recomendadas, com excessão do pH, que atenderia apenas a recomendação quanto à corrosão do ferro.

Em essência ter-se-ia que tornar positivo o valor de IS, elevar o valor de [HCO₃⁻], elevar o valor da alcalinidade e diminuir o valor do pH. (Com base no QUADRO 6.1) Observe-se que para se conseguir isso, existem diversas

Nesse item serão enumeradas diversas sugestões gerais para que sejam reduzidos os problemas de corrosão de sistemas de abastecimento de água. Naturalmente, diversas dessas sugestões têm aspecto relativo e sua interpretação deve ser efetuada com base nas circunstâncias reais de casos que venham a ser analisados pelo leitor. Entre os tópicos apresentados serão fornecidas sugestões do autor do presente trabalho e sugestões extraídas das referências bibliográficas (03) e (19).

- A água deve ser ligeiramente incrustante;
- Algumas variações do Índice de Langelier podem ser usadas para orientação do ajuste do pH para próximo ao seu valor de saturação, para o carbonato de cálcio;
- A cal pode ser usada para o ajuste do pH, porém deve-se tomar cuidado em relação a aumentos excessivos de turbidez e/ou de incrustação, decorrentes de superdosagem;
- Soda cáustica e outros produtos para ajuste do pH tem efeitos semelhantes aos da cal, porém o sódio pode interferir na dieta de pessoas que não podem consumir esse produto;
- Para materiais ferrosos, recomenda-se que haja residual elevado de oxigênio dissolvido na água da rede;
- As concentrações de sulfatos e de cloretos na água devem ser moderadas;
- A água não deve tornar-se agressiva após passar por reservatório;
- Evitar ocorrência de "bolsões" de gases no interior de canalizações metálicas, principalmente;
- Evitar zonas "estagnadas" na rede de distribuição;
- É desejável que a água tenha resistividade relativamente elevada, quando conduzida por canalizações metálicas (um valor de 1.000 ohm x cm, pode ser considerado baixo);
- Inibidores podem ser usados separada ou conjuntamente com outros métodos, para atenuar o efeito de corrosão;
- A água tratada deve transportar o mínimo possível de materiais sedimentáveis;
- Materiais que sofrem corrosão mais lenta devem ter seu uso estimulado. Entre esses destacam-se: tubos de aço ou de ferro dúctil revestidos com cimento, de cobre, de plástico e de latão;
- Evitar o uso de ligas ou soldas que contenham Chumbo ou Cádmio;
- Nunca utilizar canalizações ou peças de Chumbo;
- As instalações prediais devem ser executadas em canalizações de plástico com qualidade comprovada, assim como as ligações prediais também o devem;
- Usar revestimentos contra corrosão;
- As partes expostas de válvulas e acessórios que ficam em contato permanente com a água devem ser executadas em ferro dúctil, ferro fundido, aço inoxidável, latão, bronze ou plástico;
- Se necessário e se possível, utilizar proteção catódica para reduzir corrosão externa e corrosão microbológica (eventualmente);
- Reduzir ao máximo a concentração de elementos, tais como, N, P, C, S na água distribuída para reduzir fluxo alimentar a microrganismos que possam provocar corrosão;
- Colocar chicanas ou outros dispositivos em reservatórios para evitar "zonas mortas";
- Manter o residual de cloro em nível adequado e constante para reduzir atividades microbológicas (obs.: residual de cloro acima de 1,0

alternativas tecnicamente viáveis que devem ser comparadas, levando-se em consideração as implicações secundárias, em termos de custo, dificuldades operacionais e de manutenção, etc..

O autor discute (14) diversas alternativas e mostra as vantagens e desvantagens de cada uma delas.

- a-) aumentar-se o pH para valor em torno de 9;
- b-) manter pH próximo a 8,5 e alcalinidade maior do que 50 mg/l em CaCO_3 ;
- c-) manter pH próximo ao pH de saturação e alcalinidade próxima a 15 ou 20 mg/l em CaCO_3 e adicionando-se 1 a 9 mg/l de inibidor (fosfatos e possivelmente, zinco)

Para se conseguir essas variações em termos de pH, alcalinidade, dureza, índice de saturação, etc., tem-se que empregar recursos e cálculos relacionados com a possibilidade de se empregar composições de agentes tais como: CO_2 , NaHCO_3 , Ca(OH)_2 , Na(OH) , CaCO_3 , inibidores, etc..

Esse exemplo, mostra que ao se dispor frente a um problema associado à corrosão de redes de distribuição, geralmente existem diversas alternativas tecnicamente viáveis para resolvê-lo. A escolha da melhor alternativa recai naquela que oferecer maiores atrativos frente à realidade que prevalece no local (produtos, recursos materiais, recursos financeiros, etc.).

O uso de inibidores de corrosão também é adotado muito comumente em sistemas industriais e mesmo em sistemas públicos de abastecimento de água.

Entre os inibidores de corrosão mais utilizados (15) destacam-se o silicato de sódio ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,5$), ácido fosfórico, fosfatos sódicos e sais de zinco. No caso do silicato, a ação de proteção é efetuada por um filme em que se encontra a sílica complexada e óxidos metálicos. Através dessa ação ocorre o aumento do pH.

No caso dos polifosfatos e fosfatos Na-Zn, ocorre a formação de precipitados de fosfatos de Cálcio e Zinco.

Os silicatos (dosagem menor que 10 mg/l em SiO_2) se aplicam melhor em casos de proteção de tubos de aço preto e aço galvanizado em águas que apresentam pH entre 6,5 e 7,7 ou em águas brandas ou medianamente duras. A ação dos silicatos é prejudicada pelo cloro.

Os polifosfatos Na-Zn aplicam-se bem a tubos de aço galvanizado, aço preto e cobre, sendo eficientes para águas brandas e águas duras. Geralmente as dosagens iniciais devem ser mantidas em valor da ordem de 25 mL/m³ durante cerca de três meses, para formação de "depósito" e após esse tempo deve-se manter dosagem mais baixas, como por exemplo 15,2 mL/m³. Quando se usar esses compostos devem ser respeitados os seguintes limites: Zinco < 5 mg/l e P_2O_5 < 0,5 mg/l.

A título de exemplo de utilização de inibidor de corrosão, apresenta-se a descrição sucinta de um caso de uso desse produto em sistema de distribuição público de água.

Na Escócia (13), onde é muito comum a ocorrência de águas de baixa alcalinidade e de pH ácido, foram estudadas alternativas para redução da concentração de chumbo que ocorria na rede de distribuição em decorrência da solubilização desse elemento por causa da corrosão de partes componentes de chumbo, não sendo incomum a ocorrência de concentrações de chumbo superiores a 1 g/l (recomenda-se, concentração menor que 60 µg de Pb/l).

As idéias que prevaleceram foram aquelas relacionadas com o aumento do pH de 6,3 para valores superiores a 8,5 e com a adição de hidrogeno-ortofosfato de sódio.

O ajuste do pH mostrou-se muito interessante e praticamente resolveu o problema na quase totalidade da área abastecida, porém, a partir do momento em que se iniciou a adição do referido ortofosfato o limite de 50 µg/l para a concentração de chumbo passou a ser respeitado.

B - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (01) ARBOLEDA, J. A. - Teoria, Diseño y Control de los Processos de Clarificación del Agua. Organizacion Panamericana de La Sallud, 2ª, 1.981, 558 p.
- (02) AWWA - Determining Internal Corrosion Potencial in Water Spilly Systems. Committee Report. Journal American Water Works Association, august, 1.984, 83 - 88 p.
- (03) BABBIT, E. H. et alii - Abastecimento de Água. Tradução. Ed. USP, 1.967, 592 p.
- (04) BOUDOURESQUE, P. - Dégradation et Corrosion des reseaux de distribution d'eau. Symtômes et Diagnostic. Techniques et Sciences Municipales, octobre, 1.985, 427 - 437 p.
- (05) DUC, M e KAMIISKY - Le saturnisme hydrique: aspects médicaux, Techniques Sciences Methodes, mars, 1.987, 109 - 115 p.
- (06) HUDSON, Jr, H. E. - Water Clarification Processes Practical Design and Evaluation - Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1.981, 353 p.
- (07) LEGRAND, L. e LEROY, P - Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles. Importance de ces équilibres dans la distribution d'eau.
- (08) MAYET, J - Les installations de distribution d'eau sanitaire à l'intérieur des bâtiments. Les nouveaux règlements concernant le traitement de l'eau. Techniques et Sciences Municipales, juin 1.980, 247 - 250 p.
- (09) MEIG, J. W et alii - Asbestos - Ciment Pipe is no Danger in Counceticut. Water & Sewage Works - july, 1.980, 66 - 68 e 93 p.
- (10) MELZER, O. T. - Nomograph for Quick Estimation of CO₂ - Water Agressivity. Water Sewage Works - 1.987, R 175 p.
- (11) MORAIS, M. E. - Proteção Galvânica. Argamassas Reguladoras. Revista DAE, dezembro, 1.974, 36 - 38 p.
- (12) QUEIRÓZ, M. C. et alii - Avaliação da Corrosão e Incrustação em tubulações de água através do teste de coupon. Revista DAE. dezembro 1.975, 34 - 40 p.
- (13) RICHARDS, H. W et alii - Lead Hazard in Scottish Water Systems, Journal American Water Works Association, august 1.984, 60 - 67 p.
- (14) SANTOS, K - Corrosão em sistema de abastecimento público de água. 139 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Alagoas Brasil, 1.985, 19 p.
- (15) SAOUT, C e HERVE, J - La degradation de la qualité de l'eau potable dans les reseaux interieures d'immeuble. Micropolluants minéraux. Techniques, Sciences Methodes, septembre, 1.986, 425 - 437 p.
- (16) SCHOCK M.R - Temperature and Ionic Strength Correction to the Langelier Index - Revised. Journal American Water Works Association, august 1.984, 72 - 76 p.
- (17) SINGLEY, J. E. - The search for a corrosion index. Journal American Water Works Association, november, 1.981, 579 - 587 p.
- (18) SINGLEY J. E. e LEE, T. Y. - Pipe Loop System Augments Studies. Journal American Water Works Association, august, 1.984, 76 - 87 p.