

**ANDERSON DE OLIVEIRA FERNANDES**

**ANÁLISE DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO  
DOS RESÍDUOS DE CORROSÃO DO  
COBRE EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia.

São Paulo  
2000

**ANDERSON DE OLIVEIRA FERNANDES**

**ANÁLISE DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO  
DOS RESÍDUOS DE CORROSÃO DO  
COBRE EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:  
Engenharia Mecânica

Orientador:  
Edison Gonçalves

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais,  
Pelos ensinamentos, educação  
e efetiva participação em minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Edison Gonçalves por sua orientação, sempre clara e objetiva.

Tive lições de humildade e sinceridade com seu convívio.

Às colaborações fundamentais do prof. Dr. George C. Kachan, prof. Dr. Miguel A. Buelta, prof. Dr. Gilberto F. M. de Souza, eng. Luciana C. Penteado, Icimone Braga de Oliveira, Maria Luiza e Gomes. Agradeço ao auxílio dos técnicos do Instituto de Química e do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

À Itaipu Binacional pela contribuição financeira ao projeto de pesquisa, bem como ao seu corpo técnico, que colaborou na obtenção e análise dos resultados.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

## RESUMO

O fenômeno da corrosão auxiliada pelo fluxo (CAF) nos condutores ocios de cobre tem sido observado nos sistemas de refrigeração de hidrogeradores. Esse fenômeno vem causando o entupimento desses sistemas, provocando grandes prejuízos econômicos na realização de serviços de manutenção não-programados e na falta de abastecimento de energia elétrica.

Muitos estudos tem sido realizados para se quantificar a influência dos parâmetros químicos da água utilizada como fluido refrigerante nesses sistemas e de parâmetros hidrodinâmicos do escoamento na CAF. Esses estudos ajudaram na determinação de condições para a minimização da taxa de corrosão, porém há ainda a possibilidade de ocorrência do entupimento dos sistemas de refrigeração.

Com o objetivo de se evitar a obstrução dos condutores ocios foram realizados estudos teóricos e ensaios experimentais para a avaliação de três processos de separação: a) filtração, b) separação utilizando centrifugas e c) separação utilizando hidrociclones.

Os resultados obtidos na análise teórica mostraram que o processo de separação utilizando hidrociclones é inviável, pois estes precisariam de elevados valores de coeficiente de queda de pressão para o seu funcionamento.

Os resultados obtidos nos ensaios experimentais mostraram que o processo de centrifugação é inviável como processo de separação, devido a existência de partículas tão pequenas em suspensão nas amostras ensaiadas, necessitando assim de altas velocidades de centrifugação para se conseguir a separação. Os resultados revelaram também que o processo de filtração pode ser viável se forem utilizadas membranas de filtração com tamanhos de malhas da ordem do tamanho das partículas em suspensão, mesmo que para isso devam ser feitas mudanças nos sistemas de filtração atualmente utilizados.

## ABSTRACT

The phenomenon of corrosion assisted by flow (CAF) in the copper hollows conductors has been observed in hidrogenerator cooling systems. This phenomenon is causing the blockage of these systems, provoking great economical damages in accomplishment of non-programmed maintenance services and in lack of electric power supplying.

Many studies have been carried out to quantify the influence of the chemical parameters of water used as cooling fluid in these systems and of flow hydrodynamic parameters in CAF. These studies helped in the determination of conditions for the minimization of corrosion rate, however there is still the possibility of blockage occurrence in cooling systems.

With the aim to avoid the obstruction of copper hollow conductors, theoretical studies and experimental tests were carried out to evaluate three separation processes: a) filtration, b) separation using centrifuges and c) separation using hydrocyclones.

The results obtained in the theoretical analysis showed that the separation process using hydrocyclones is unviable, because these would need high values of coefficient of pressure fall for its operation.

The results obtained in the experimental tests showed that centrifugation process is unviable as separation process, due to existence of such small particles in suspension in the samples, needing high speeds of centrifugation to get separation. The results also showed that the filtration process can be viable if mesh size of filtration membranes used were of order the size of particles in suspension, even that changes should be done in the filtration systems nowadays used.

**Dissertação: " Análise de Processos de Separação dos Resíduos de Corrosão do Cobre em Meio Aquoso".**

**ERRATA**

- Pág. 2, após o 1º parágrafo, 11º linha, acrescente-se as Figuras A e B abaixo:

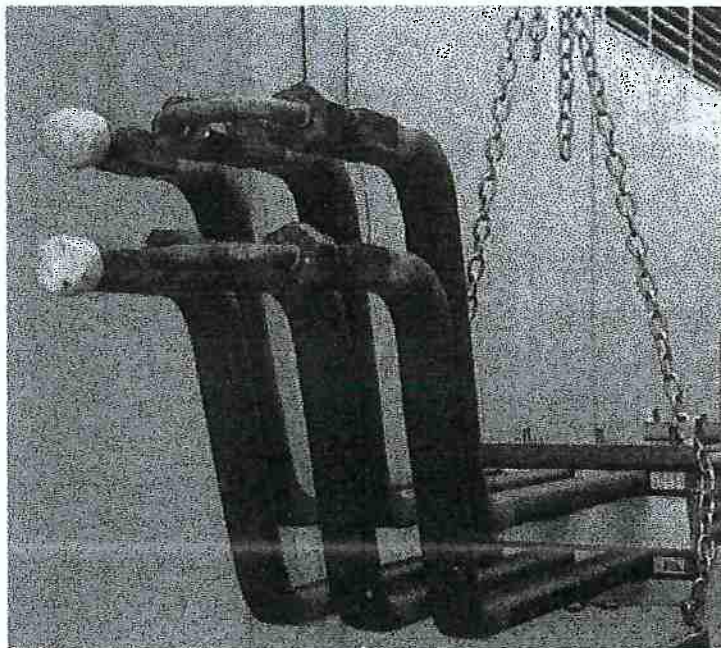


Figura A - Vista Geral do Conjunto de 6 Barras Estatóricas do Enrolamento dos Estatores.

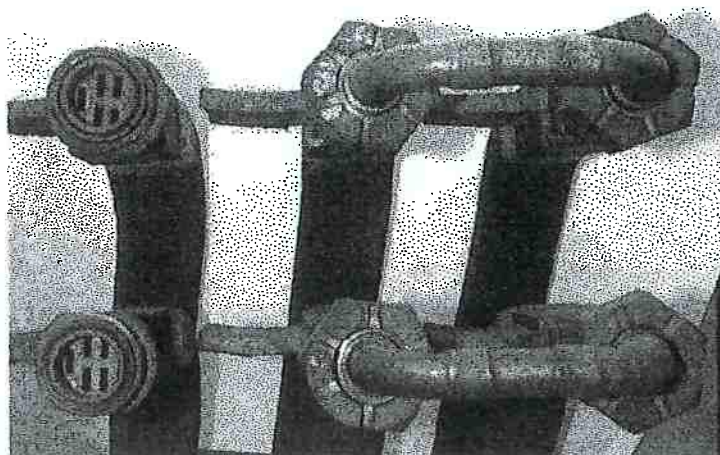


Figura B - Vista Frontal do Conjunto de 6 Barras Estatóricas do Enrolamento dos Estatores.

- Pág. 6, item 2.1, 3º linha, onde se lê: "aliada ou a esforços mecânicos [11].", leia-se: "aliada ou não a esforços mecânicos [11].".
- Pág. 13, após a Figura 2.2, acrescente-se o texto: "Verifica-se na Figura 2.2 que para valores de potencial de eletrodo abaixo de 0,1V e para uma grande faixa de pH, temos uma região de predominância do metal Cu, caracterizando assim uma região de imunidade. Para valores de pH ácido e valores de potencial de eletrodo entre 0,2V e 2,2V observa-se duas regiões caracterizadas pela predominância dos íons  $\text{Cu}^{+1}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ , essas regiões identificam a dissolução ou corrosão do cobre. Por fim, na Figura 2.2 pode-se identificar outras duas regiões, essas de predominância dos óxidos cúpricos e cuprosos, caracterizadas por valores de potencial de eletrodo entre -0,4V e 2,2V e valores de pH neutro e básico.
- Pág. 21, no título da Figura 2.5, onde se lê: "Efeito da concentração de oxigênio e do pH na taxa de corrosão do cobre [1].", leia-se: "Efeito da concentração de oxigênio e do pH na taxa de corrosão do cobre à 25 °C [1].".
- Pág. 21, após a Figura 2.5, acrescente-se o texto: " Na análise da Figura 2.5, verifica-se que as taxas de corrosão são maiores para a faixa de concentração de oxigênio dissolvido na água entre 100 ppb e 500 ppb, diminuindo para valores fora dessa faixa. Verifica-se também a forte influência do pH do meio, onde para o valor de pH igual a 7 tem-se as maiores taxas de corrosão associadas à temperatura de 25 °C.
- Pág. 26, item 2.3, onde se lê: "Explicação para ocorrência da falha", leia-se: "Explicação para a ocorrência da obstrução (entupimento)".
- Pág. 29, após a Figura 2.8, acrescente-se a Figura C abaixo:

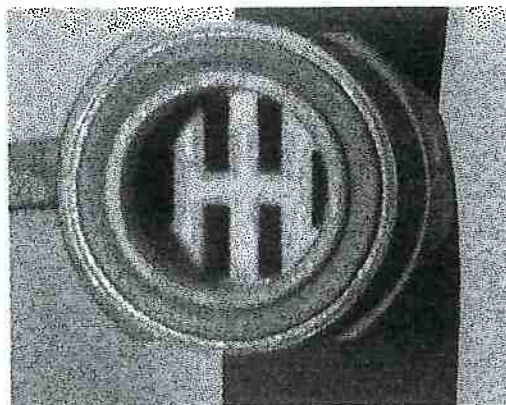


Figura C - Vista em Detalhe dos Condutores Ocos de Cobre das Barras Estatóricas.



- Pág. 66, após o item v) das conclusões, acrescente-se o texto: " A finalização deste trabalho permitiu uma melhor compreensão dos processos de separação de resíduos do cobre com o objetivo de se evitar ao máximo os problemas de entupimento que vem ocorrendo nos sistemas de refrigeração instalados na Usina de Itaipu. Portanto visando a continuidade desse estudo, recomenda-se como trabalhos futuros, investigações sobre dois aspectos importantes notados no presente trabalho. O primeiro refere-se ao o processo de filtração, onde recomenda-se, objetivando conclusões finais a respeito da viabilidade desse processo na separação das partículas de cobre, que sejam realizados ensaios de filtração em circuitos experimentais, trabalhando-se com ultrafiltros, realizando-se simulações das condições de operação do sistema de refrigeração. O outro refere-se ao processo de centrifugação, onde é recomendada uma investigação sobre a diferença entre os valores de concentração final de partículas de cobre encontrados nos ensaios experimentais com os valores previstos teoricamente, analisado-se a ocorrência de efeitos de interação entre as partículas não previstas pela abordagem teórica.

## ÍNDICE

Dedicatória . . . . .	I
Agradecimentos . . . . .	II
Resumo . . . . .	III
Abstract . . . . .	IV
Índice . . . . .	V
Lista de Figuras . . . . .	VII
Lista de Símbolos . . . . .	VIII
<b>1. INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>01</b>
1.1 Considerações iniciais. . . . .	01
1.2 Objetivo do trabalho . . . . .	03
1.3 Escopo do trabalho . . . . .	04
<b>2. ASPECTOS GERAIS DA CORROSÃO . . . . .</b>	<b>06</b>
2.1 Conceitos básicos da corrosão. . . . .	06
2.2 Corrosão auxiliada por fluxo (CAF). . . . .	15
2.2.1 Considerações gerais . . . . .	15
2.2.2 Aspectos fenomenológicos da CAF . . . . .	18
2.2.3 Parâmetros que influenciam na CAF . . . . .	19
2.3 Explicação para ocorrência da falha (entupimento) . . . . .	26
<b>3. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO. . . . .</b>	<b>30</b>
3.1 Considerações gerais. . . . .	30
3.2 Filtração . . . . .	32
3.2.1 Considerações iniciais . . . . .	32
3.2.2 Considerações sobre a teoria da filtração . . . . .	34
3.2.3 Procedimento experimental . . . . .	34

3.3	Separação utilizando centrífugas . . . . .	36
3.3.1	Considerações iniciais . . . . .	36
3.3.2	Análise teórica . . . . .	36
3.3.3	Procedimento experimental . . . . .	39
3.4	Separação utilizando hidrociclones . . . . .	41
3.4.1	Considerações iniciais . . . . .	41
3.4.2	Análise teórica . . . . .	43
3.5	Ensaio auxiliares . . . . .	50
3.5.1	Ensaio de espalhamento de luz para a avaliação do tamanho das partículas . . . . .	50
3.5.2	Ensaio de fotometria de chama para a avaliação da concentração de cobre . . . . .	53
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS . . . . .</b>	<b>55</b>
4.1	Ensaio de espalhamento de luz . . . . .	55
4.2	Ensaio de centrifugação . . . . .	58
4.3	Ensaio de filtração . . . . .	60
4.4	Ensaio utilizando hidrociclones . . . . .	61
<b>5.</b>	<b>ANÁLISE DOS RESULTADOS . . . . .</b>	<b>62</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>65</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>67</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
2.1 Ilustração esquemática da dissolução de um metal imerso num eletrólito ácido. [13]	09
2.2 Diagrama Potencial-pH para o sistema Cobre – Água a 25°C. [14]	13
2.3 Curvas de polarização para as reações anódicas e catódicas. [12]	14
2.4 Esquema do processo de corrosão auxiliada pelo fluxo. [7]	17
2.5 Efeito da concentração de O <sub>2</sub> e do pH na taxa de corrosão do cobre. [1]	21
2.6 Exemplos de fatores de aumento da transferência de massa devido à geometria local. [2]	25
2.7 Efeito da velocidade do fluxo na taxa de corrosão. [21]	26
2.8 Formação de depósitos na entrada e saída dos condutores ociosos do sistema de resfriamento das barras estatóricas. [1]	29
3.1 Aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de filtração	35
3.2 Aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de centrifugação	40
3.3 Ilustração esquemática do fluxo dentro do hidrociclone (a) Nomenclatura das principais dimensões do hidrociclone (b)	42
3.4 Resumo das propriedades e constantes das famílias de hidrociclone existentes	47
3.5 Arranjo experimental de ensaio de espalhamento de luz	52
3.6 Arranjo experimental de ensaio de fotometria de chama	54
4.1 Distribuição do tamanho das partículas da amostra U18 original concentrada sem filtrar	56
4.2 Distribuição do tamanho das partículas da amostra U18 original concentrada filtrada em membrana de 5µm	56
4.3 Distribuição do tamanho das partículas da amostra U6A concentrada	57

## LISTA DE SÍMBOLOS

- E : Potencial de equilíbrio
- $E^0$  : Potencial padrão de equilíbrio
- R : Constante dos gases perfeitos
- T : Temperatura
- z : Número de elétrons envolvidos na reação
- F : Constante de Faraday
- $a_{est. \text{oxi.}}$  : atividades das espécies oxidadas
- $a_{est. \text{red.}}$  : atividades das espécies reduzidas
- $V_c$  : Taxa de dissolução
- $K_c$  : Constante de taxa de reação
- $C_{eq}$  : Concentração de íons no equilíbrio
- C : Concentração do íon solúvel
- $F_{IC}$  : Fluxo de íons
- K : Coeficiente de transferencia de massa
- $C_\infty$  : Concentração de íons no fluxo distante
- $\delta_m$  : Espessura efetiva do filme passivo
- $\delta_h$  : Espessura da camada limite
- U : Velocidade do fluxo principal
- L : Comprimento característico
- $\mu$  : Viscosidade cinemática
- $D_f$  : Coeficiente de difusão
- $\Delta\alpha$  : Diferença de atividade química entre superfície e a solução

- $R_m$  : Taxa de transporte de massa
- $K_{gl}$  : Coeficiente de transferência de massa local
- $F_{gl}$  : Fator de correção do coeficiente da transferência de massa
- $v_t$  : Velocidade terminal
- $\rho_s$  : Densidade da partícula
- $\rho_f$  : Densidade do fluido
- $d$  : Diâmetro da partícula
- $\omega$  : Velocidade angular
- $r$  : raio da centrífuga
- $K_a$  : Constante empírica para famílias de hidrociclones
- $K_p$  : Constante empírica para famílias de hidrociclones
- $n_p$  : Constante empírica para famílias de hidrociclones
- $D$  : Diâmetro nominal do hidrociclone
- $v$  : Velocidade característica
- $\Delta p$  : Coeficiente de queda de pressão
- $d_{50}$  : Diâmetro da partícula que é separada com 50% de eficiência
- $\Delta\rho$  : Diferença de densidades
- $Q$  : Vazão de alimentação

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 Considerações iniciais**

Nas diversas áreas da indústria os equipamentos utilizados em sistemas de refrigeração assumem um papel importante na garantia e manutenção de condições adequadas de funcionamento dos processos industriais. Os sistemas de refrigeração são basicamente constituídos por dutos (tubos) fabricados à partir de materiais, normalmente metálicos, que possuam alta condutividade térmica, em geral utiliza-se o metal cobre, e por um fluido refrigerante que circula em contato com os tubos provocando a dissipação do calor. O fluido refrigerante mais usado na indústria é a água. Exemplos de sistemas de refrigeração são trocadores de calor, permutadores, sistemas com aletas, etc.

Dentro deste contexto, o fluxo do fluido refrigerante em contato com os tubos do sistema de refrigeração pode acarretar um fenômeno conhecido como corrosão auxiliada pelo fluxo (CAF) que é um processo de degradação do material induzida por fluxo. Este fenômeno pode afetar materiais metálicos que devem sua resistência a corrosão a formação de filmes óxido passivadores. O desgaste desses filmes através do escoamento do fluido refrigerante é seguido pela corrosão por dissolução do metal desprotegido.

Pesquisas tem sido realizadas para estabelecer os fatores chaves que influenciam a CAF, os quais segundo Cubiccioti [5] podem ser agrupadas em três grupos: taxa de fluxo (hidrodinâmica), meio (química da água) e material (composição, propriedades, processamento, etc).

No caso de algumas Usinas Hidroelétricas, especificamente Itaipu Binacional, a refrigeração do enrolamento do estator dos hidrogeradores é feita através da circulação de água desmineralizada no interior de condutores ocos de cobre que fazem parte das barras do enrolamento do estator (barras estatóricas). Configura-se assim, que esse específico sistema de refrigeração está susceptível à corrosão auxiliada por fluxo (CAF). A água utilizada nesse circuito de refrigeração possui características específicas de pH, concentração de oxigênio dissolvido e condutividade elétrica, características essas que somadas a fatores hidrodinâmicos do escoamento, influenciam diretamente na corrosão do cobre dos condutores ocos, conforme estudos precedentes, [19 e 23].

Apesar de ser empregado um complexo sistema de tratamento da água de resfriamento, tem-se observado a ocorrência de corrosão nos condutores ocos das barras estatóricas, com acúmulo de produtos de corrosão na região dos bocais de entrada e saída da água provocando um fenômeno conhecido como entupimento dos condutores ocos das barras estatóricas. Esse entupimento (obstrução) causa uma redução no volume de líquido circulante nos condutores ocos, com isso tem-se o aumento da temperatura de trabalho do circuito de refrigeração, sendo que quando esta temperatura atinge um valor pré-estabelecido, considerado um limite superior para o funcionamento da máquina, há necessidade de se realizar uma parada emergencial do hidrogerador. Essa parada emergencial acaba gerando grandes prejuízos econômicos, seja na limpeza e remoção dos produtos de corrosão do sistema de refrigeração como na falta de energia elétrica em regiões do país.



Atualmente na Usina de Itaipu, o processo de filtração vem sendo utilizado como processo de separação dos resíduos de corrosão do meio aquoso. O sistema de filtração instalado possui filtros industriais, com tamanho de malha de 1  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , e trocadores iônicos que são compostos por resinas que captam pequenas partículas eletricamente polarizadas. Há evidências que esse sistema de filtração não está sendo eficaz, pois ainda ocorrem entupimentos nos condutores ocios das barras estatóricas.

Tem-se realizado alguns trabalhos sobre o fenômeno corrosão/entupimento dos condutores ocios [19 e 23], os quais analisam a influência dos parâmetros químicos da água envolvidos nesse fenômeno, procurando uma otimização desses para provocar uma diminuição da taxa de corrosão. Contudo não foi encontrada na literatura estudos relativos à remoção dos produtos de corrosão, os quais acarretam no entupimento do sistema.

## **1.2 Objetivo do trabalho**

A separação dos resíduos (produtos) de corrosão do meio aquoso tem influência direta na diminuição dos riscos de entupimento dos bocais do sistema de refrigeração do enrolamento do estator. Portanto, visando avaliar a possibilidade de remoção dos resíduos de corrosão do cobre em meio aquoso, o presente trabalho tem como objetivo principal analisar três específicos processos de separação de resíduos de corrosão, realizando-se análises teóricas e ensaios experimentais. O primeiro deles é o processo de filtração com membranas poliméricas amplamente utilizadas em filtros industriais em separações sólido-líquido. O segundo é o processo de separação utilizando-se

centrífugas, onde tenta-se, sob a ação de uma força centrífuga, promover a separação das partículas da água do circuito de refrigeração. O terceiro é o processo de separação utilizando-se equipamentos denominados de hidrociclones de grande aplicação em processos de separação sólido-líquido e líquido-líquido.

Tendo em vista o objetivo principal a ser atingido com o desenvolvimento deste estudo, este trabalho reúne também informações sobre a caracterização dos resíduos de corrosão, ou seja, distribuição, concentração e tamanho das partículas de cobre contidas na água do circuito de refrigeração.

### **1.3 Escopo do trabalho**

Após esta breve introdução, com a apresentação do problema, justificativa e relevância do trabalho, no Capítulo 2 são apresentados os conceitos básicos da corrosão e revisão bibliográfica sobre a corrosão auxiliada pelo fluxo (CAF), mostrando a influência dos parâmetros químicos e hidrodinâmicos no fenômeno de corrosão, bem como estudos relativos à explicação para a ocorrência da falha (obstrução) nos condutores ocios das barras dos estatores dos hidrogeradores.

No Capítulo 3 são apresentados os conceitos fundamentais dos processos de filtração, de separação utilizando-se centrífugas e de separação utilizando-se hidrociclones, bem como uma análise teórica da viabilidade dos três tipos de processos, à fim de se planejar os ensaios de separação. Neste capítulo estão também as especificações dos ensaios de determinação da

concentração e do tamanho das partículas de cobre, de separação sob ação centrífuga e de separação com a utilização de membranas de filtração, contendo informações sobre os corpos de prova, procedimento e aparelhagem experimental, utilizados nos ensaios de separação e discussões das particularidades de cada um dos ensaios acima citados.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios experimentais e no Capítulo 5 é apresentada a análise dos resultados, mostrando a avaliação sobre os métodos de separação dos resíduos de corrosão estudados.

Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e no capítulo 7 são mostradas as referências bibliográficas deste trabalho.

## **2. ASPECTOS GERAIS DA CORROSÃO**

Os problemas de degradação dos materiais, devido ao efeito dos processos de corrosão, são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades industriais, causando grandes perdas econômicas. A compreensão dos mecanismos de corrosão torna-se cada vez mais necessária para resolver os problemas de corrosão existentes e preveni-los futuramente. Por esse motivo, neste capítulo é realizada uma breve revisão dos conceitos fundamentais da corrosão e aspectos gerais da corrosão auxiliada pelo fluxo (CAF).

### **2.1 Conceitos básicos da corrosão**

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou a esforços mecânicos [11]. A deterioração causada pela interação material e o seu meio operacional, provoca alterações indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas, modificações estruturais e alterações das propriedades mecânicas, tornando-o inadequado para o uso.

Os fenômenos de corrosão dos metais apresentam uma grande variedade de mecanismos, os quais de um modo geral, podem ser reunidos em quatro grupos, [12]:

- Corrosão em meios aquosos;
- Oxidação e corrosão à quente;
- Corrosão em meios orgânicos;
- Corrosão por metais líquidos.

Dentre os mecanismos citados, a corrosão em meios aquosos é a mais comum, atingindo aproximadamente 90% dos casos conhecidos, isto é o esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente.

A corrosão em meios aquosos caracteriza-se por apresentar um processo eletroquímico de degradação. Entende-se como reação eletroquímica, uma reação química que estiver associada a passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior que a distância interatômica, entre os reagentes e produtos. A passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons, ou ambos,[12]. As reações eletroquímicas são reações químicas heterogêneas que ocorrem necessariamente sobre uma superfície.

Nas reações eletroquímicas, a reação global é dividida em duas reações parciais, a reação parcial anódica e reação parcial catódica. A reação parcial anódica é a reação de oxidação de um metal (reação onde ocorre a perda de elétrons). A região onde ocorre essa perda de elétrons é chamada de ânodo. A reação parcial catódica é a reação de redução de um agente (espécie) oxidante (reação onde ocorre o consumo de elétrons). A região onde ocorre o consumo de elétrons é chamado de cátodo. Para que se entendam as reações de corrosão é necessário estudar a termodinâmica e cinética das reações parciais.

Para ilustrar o exposto acima, temos a corrosão do zinco em meio ácido, que ocorre segundo a reação global:



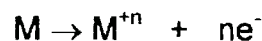
A reação (2.1) é produto de duas reações parciais:



As duas reações parciais ocorrem simultaneamente graças a passagem de elétrons (corrente elétrica) da região anódica para a região catódica. O zinco (metal) perde elétrons e acaba sofrendo um processo de dissolução (corrosão) e o íon de hidrogênio (agente oxidante) consome os elétrons e transforma-se em hidrogênio no estado gasoso. A velocidade de corrosão depende da cinética das duas reações parciais.

De uma forma geral para o caso de um metal **M**, pode-se apresentar as possíveis reações anódicas ou reações de oxidação em meios aquosos:

a) Dissolução do metal para formar cátions:

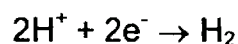


b) Dissolução do metal para formar produtos de corrosão sólidos:

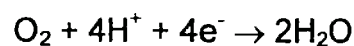


As reações catódicas mais comuns em meios aquosos são as seguintes;

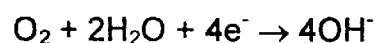
a) Evolução do hidrogênio (soluções ácidas)



b) Redução do oxigênio (ocorre em soluções ácidas aeradas)



c) Redução do oxigênio ( em soluções básicas ou neutras aeradas)



d) Deposição do metal



A Figura 2.1 mostra em forma esquemática a dissolução anódica do ferro imerso em uma solução ácida e a redução do hidrogênio no cátodo.

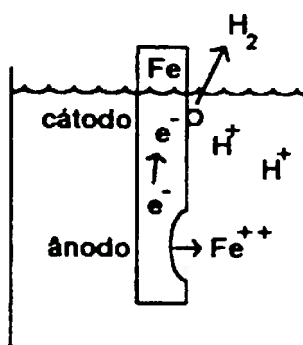


FIGURA 2.1 – Ilustração esquemática da dissolução de um metal imerso num eletrólito ácido [13].

Quando um metal é imerso numa solução aquosa (eletrólito) ocorre uma reação entre os átomos do metal e o meio aquoso. O produto dessa reação pode ser a dissolução do metal (oxidação) na forma de íon ou a deposição de metal a partir de íons existentes na solução (redução). Um ou outro caso é determinado, do ponto de vista termodinâmico, pela variação de energia livre do sistema ( $\Delta G$ ), de modo que quando:

$\Delta G < 0$  a reação será espontânea;

$\Delta G = 0$  a reação estará em equilíbrio;

$\Delta G > 0$  a reação ocorrerá espontaneamente no sentido oposto ao

indicado.

No caso da dissolução, o íon do metal que se desprende da superfície sofre imediatamente um processo de solvatação. Esse processo constitui no envolvimento do íon metálico, o qual apresenta carga positiva, por moléculas polares existentes no eletrólito, cuja a função é neutralizar o íon. No entanto essa neutralização nunca é completa, de modo que o íon, ainda apresentando carga positiva, é atraído para a superfície do metal, que está carregada eletricamente com carga negativa dos elétrons deixados pelo íon metálico. Estes elétrons criam um campo elétrico dentro da solução que faz com que os íons tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal/solução. Após um curto intervalo de tempo, estabelece-se o equilíbrio, caracterizado pela formação da dupla camada elétrica. Denomina-se eletrodo o conjunto metal/dupla camada elétrica/solução.

A diferença de potencial elétrico entre o metal e a solução é denominado de potencial de eletrodo. A medida direta do valor dessa diferença de potencial é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará na imersão dentro da solução de um terminal metálico que dará origem a um outro eletrodo. Esse problema é resolvido medindo-se uma diferença de potencial relativa, utilizando um eletrodo de referência. Convencionou-se que o eletrodo padrão de hidrogênio possui o valor zero de potencial. A definição dos parâmetros químicos e de montagem do eletrodo padrão de hidrogênio fogem do escopo do trabalho e por isso não serão abordados. Na prática, utilizam-se outros eletrodos de referência que sejam de mais fácil construção e manuseio do que o eletrodo padrão de hidrogênio.



Com o estabelecimento do equilíbrio, da reação entre o metal e a solução, tem-se que o potencial de eletrodo é um potencial de equilíbrio. Neste estado se as espécies químicas (metal e solução) possuírem condições padronizadas, isto é, o eletrodo sempre constituído de um metal em contato com a solução 1M (molar) de seus íons, numa temperatura de 25 °C, o potencial de eletrodo observado é chamado de potencial de eletrodo padrão ( $E^0$ ).

O conjunto de valores dos potenciais de eletrodo padrão das diferentes reações eletroquímicas constitui a série eletroquímica. Nesta existem valores positivos e negativos de potencial de eletrodo padrão, colocados em ordem crescente ou decrescente. Adotou-se a convenção de sinais recomendada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), que os valores de potencial de eletrodo da série das reações referem-se a reação do eletrodo no sentido da redução. O valor de potencial de eletrodo padrão de valor zero corresponde ao eletrodo padrão de referência, o eletrodo de hidrogênio.

A partir da série eletroquímica pode-se verificar a possibilidade de ocorrência de uma reação, mas não diz nada sobre a velocidade da reação, isto é, sobre a cinética da reação. Algumas reações possíveis pelos valores de potenciais, não se realizam na prática. Esta contradição aparente deve estar relacionada com o fato de a reação ser tão lenta que não é observada em pequeno intervalo de tempo.

Nos casos práticos de corrosão, as concentrações iônicas das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas não estão em condições padronizadas.

Assim sendo, tem-se valores de potenciais de equilíbrio diferentes dos potenciais padrão da série eletroquímica. Percebe-se que o potencial de equilíbrio é um valor que depende da composição química do metal (atividade do metal), composição química do eletrólito (atividade dos íons do metal) e da temperatura (como qualquer reação química). Para a determinação do valor do potencial de equilíbrio dos eletrodos, utiliza-se a equação de Nernst (Convenção da IUPAC), citada em [11].

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{est.oxi}}{a_{est.red.}} \quad (2.4)$$

E: potencial de equilíbrio

$E^{\circ}$  : potencial padrão de equilíbrio

R: constante dos gases perfeitos

T: temperatura, em graus Kelvin

z: número de elétrons envolvidos na reação

F: constante de Faraday

$a_{est.oxi}$  : atividades das espécies oxidadas

$a_{est.red.}$  : atividades das espécies reduzidas.

Uma ferramenta importante na análise da corrosão é o diagrama de Pourbaix, que faz uma representação gráfica do potencial de equilíbrio das reações em função do pH. O diagrama de Pourbaix é muito usado em corrosão porque ele permite que se identifique quais as espécies predominantes no equilíbrio para um dado potencial e pH. Por outro lado sendo baseados em dados termodinâmicos, ele não fornece qualquer informação sobre a velocidade da reação de corrosão. Outra informação

importante contida no digrama é que ele pode identificar condições onde esteja ocorrendo corrosão, imunidade ou passivação; sendo a passivação dependente ainda das propriedades das espécies formadas, por exemplo, óxidos com boa aderência e pouco porosos que formem uma barreira na superfície do metal. A Figura 2.2 mostra o digrama de Pourbaix para o cobre em solução aquosa à 25° C.

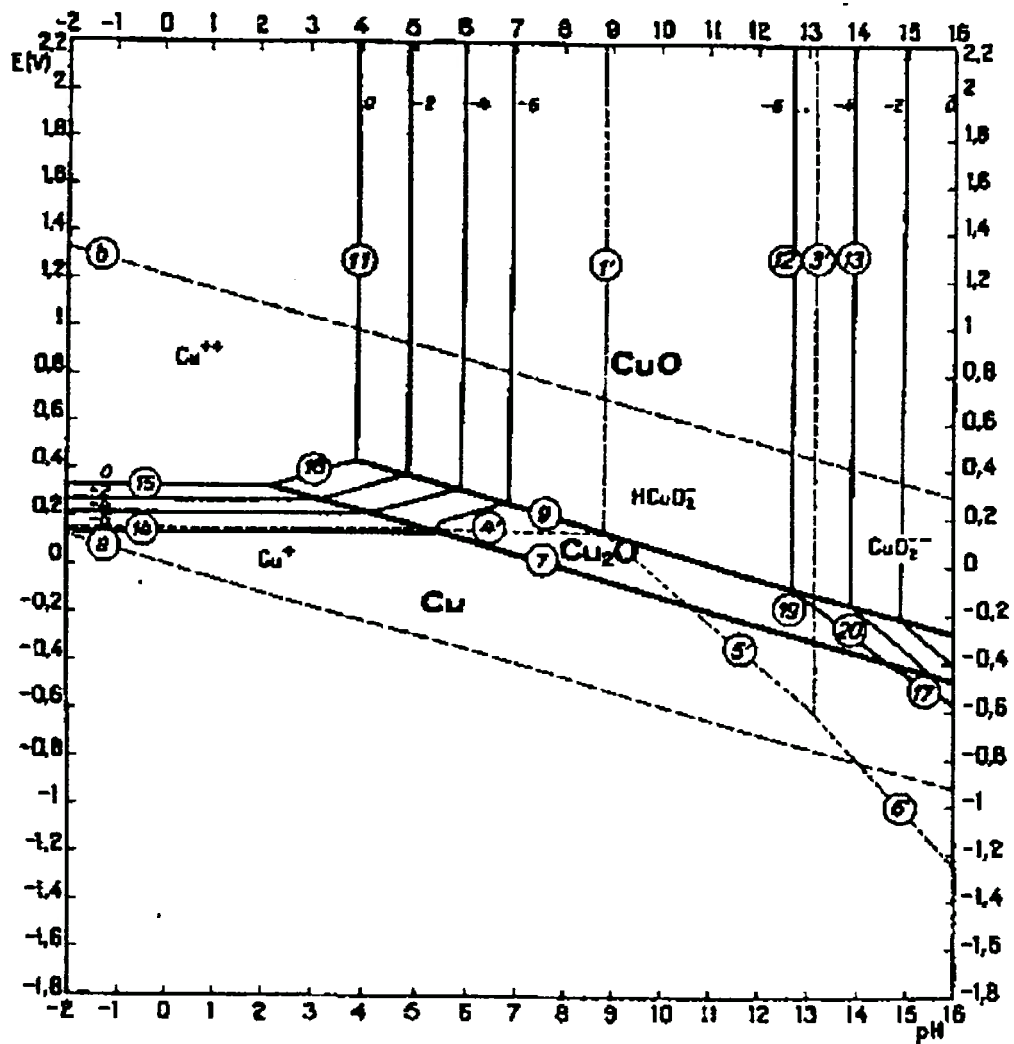


FIGURA 2.2 – Diagrama Potencial-pH para o sistema Cobre – Água a 25 °C [14].

Um outro aspecto a ser avaliado é a cinética da corrosão que possui informações sobre a velocidade de corrosão. Fatores como concentração do eletrólito, aplicação de potencial elétrico externo chamado de polarização e o fenômeno de transporte das espécies químicas da solução podem ser relacionados com a corrente de corrosão (velocidade de corrosão) pela equação geral da cinética do eletrodo ou equação de Butler-Volmer. Para cada condição de concentração de eletrólito ou aplicação de uma sobretensão (potencial externo), pode-se traçar curvas que relacionam o potencial de eletrodo com a corrente elétrica desenvolvidas nas reações anódicas e catódicas. A corrente de corrosão acontece na intersecção das curvas anódicas e catódicas. A Figura 2.3 ilustra de forma esquemática as curvas de polarização para um metal genérico e para o hidrogênio.

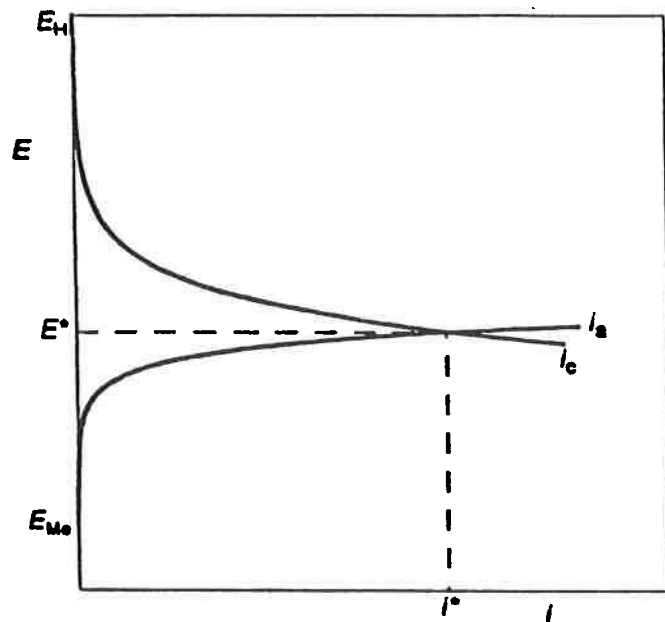


FIGURA 2.3 – Curvas de polarização para as reações anódicas e catódicas [12].

## **2.2 Corrosão Auxiliada pelo Fluxo (CAF)**

### **2.2.1 Considerações gerais**

Dentre os fenômenos de degradação de um material induzidos pelo fluxo, erosão-cavitação, erosão impingente e corrosão-erosão, o da corrosão-erosão, melhor denominado corrosão auxiliada pelo fluxo (CAF) pode ser definido como [6]:

Corrosão auxiliada pelo fluxo (CAF) é um processo de degradação do material induzida por fluxo. Este fenômeno pode afetar materiais metálicos que devem sua resistência a corrosão a formação de filmes óxido passivadores. O desgaste desses filmes através do escoamento de água é seguido pela corrosão por dissolução do metal desprotegido.

Neste caso a superfície do metal é mantida num estado de permanente reatividade. Esse fato é o que diferencia a corrosão auxiliada pelo fluxo da corrosão-erosão dos processos puramente mecânicos, tais como a corrosão abrasiva (causada por partículas suspensas na água) e erosão por impingência (provocadas por gotículas de água no vapor) de um lado e da cavitação (causada pela implosão de bolhas) por outro lado.

O fenômeno da CAF compreende uma ação combinada da remoção mecânica e da corrosão da superfície. Na presença de algumas camadas passivadoras mais dúcteis e de pequena aderência ou camadas de estrutura frágil, as forças de cisalhamento que surgem devido ao escoamento de um fluido, a partir de uma certa velocidade de fluxo, já são suficientes para danificar ou remover esta camada protetora de óxidos passivadores sem o envolvimento de partículas sólidas abrasivas.

Pesquisas tem sido realizadas para estabelecer os fatores chaves que influenciam a CAF, os quais segundo Cubiccioti [5] podem ser agrupadas em três grupos: taxa de fluxo (hidrodinâmica), meio (química da água) e material (composição, propriedades, processamento, etc).

O mecanismo da corrosão auxiliada pelo fluxo (CAF) está ilustrado na Figura 2.4. O cobre reage com água para formar um óxido superficial. Este óxido, dependendo de sua natureza química (pouco aderente, poroso e solúvel), pode dissolver-se em água, desprotegendo o cobre da superfície. A taxa de remoção do cobre, isto é a taxa de CAF, é controlada pela difusão das espécies de cobre através da camada limite da água próxima do centro do escoamento. Esta difusão, transporte de massa de cobre desde a superfície, depende diretamente da concentração das espécies de cobre solúveis na superfície do óxido e inversamente da espessura da camada limite. Desse modo, uma redução da camada limite devida ao aumento da taxa de fluxo da água ou devida a uma turbulência local provoca um aumento da taxa de corrosão.

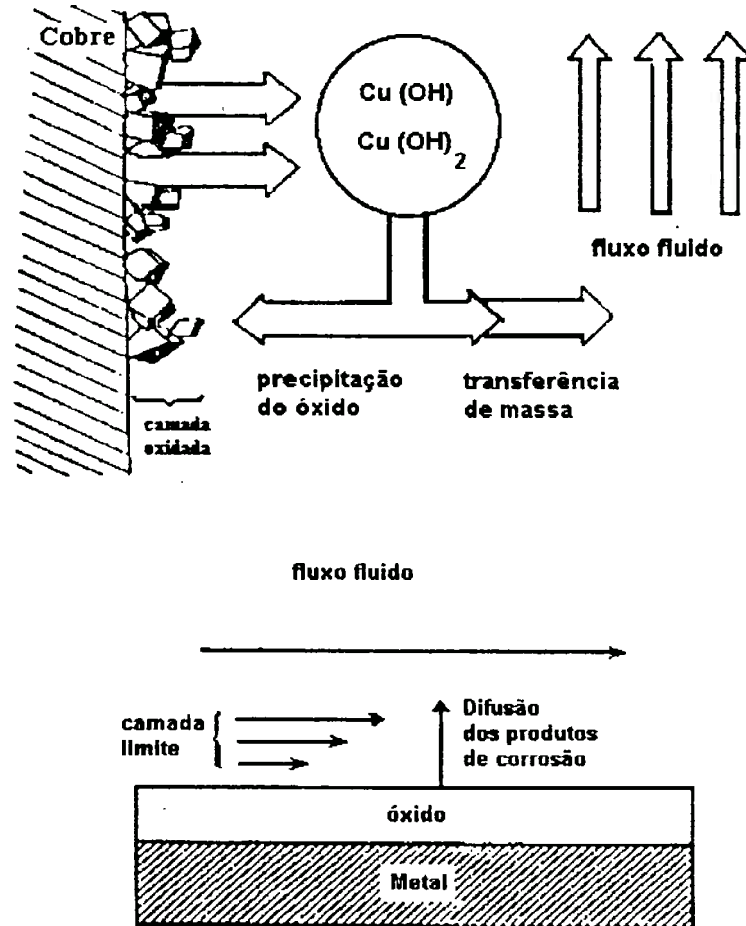


FIGURA 2.4 – Esquema do processo de corrosão auxiliada pelo fluxo [7].

### 2.2.2 Aspectos fenomenológicos da CAF

A corrosão-erosão (ou CAF) do cobre é resultante de diversos fenômenos que poderiam ser divididos em duas etapas:

A primeira etapa está relacionada com a produção dos íons cuprosos solúveis. A produção de íons cuprosos é um processo de corrosão em regime permanente portador de uma cinética linear de corrosão ( a taxa de corrosão é geralmente considerada como sendo inversamente proporcional à espessura do óxido. A camada de óxido cuproso na interface óxido-metal é substituída por uma nova camada de óxido cuproso de mesma espessura na interface metal-óxido. A taxa de dissolução da superfície externa de óxido cuproso pode ser escrita como:

$$V_c = K_c \cdot (C_{eq} - C) \quad (2.5)$$

onde  $K_c$  é a constante da taxa de reação,  $C_{eq}$  é a concentração de íons de cobre em equilíbrio com o óxido cuproso e  $C$  é a concentração de íon solúvel na interface óxido-água. O valor de  $C_{eq}$  depende do pH da água e da temperatura.

A segunda etapa está relacionada com a transferência dos íons cuprosos para o centro do fluxo de água. O fluxo de íons cuprosos  $F_{IC}$  pode ser modelado como fenômeno de transporte convectivo:

$$F_{IC} = K \cdot (C_{eq} - C) \quad (2.6)$$



onde  $K$  é o coeficiente de transferência de massa e  $C_{\infty}$  a concentração de íons cuprosos no fluxo distante. Os principais resultados obtidos experimentalmente em água alcalina, desmineralizada e desoxigenada, e se  $C_{\infty}$  é próximo de zero, mostram que a taxa da CAF é proporcional a  $C_{\text{eq}}$  e  $K$ .

Os diversos parâmetros que governam o fenômeno da CAF, estão relacionados através da transferência de massa e da concentração de íons cuprosos. A concentração de íons cuprosos depende de todas as condições que governam o equilíbrio da reação de óxido-redução (corrosão do cobre metálico). Por outro lado, as condições termohidráulicas próximas da superfície do óxido cuproso intervêm através do coeficiente de transferência de massa.

### 2.2.3 Parâmetros que influenciam a CAF

#### i) Efeito do pH [3 e 4]

O comportamento geral de corrosão do cobre na água pode ser previsto usando um diagrama de Pourbaix (potencial-pH) como mostrado na Figura 2.2. Numa água aquecida desoxigenada, o potencial do cobre estará próximo daquele correspondente ao da reação de evolução do hidrogênio.

Em águas alcalinas um filme termodinamicamente estável de óxido cuproso,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , é formado em uma ampla faixa de valores de pH, incluindo a faixa de 8,5 a 9,5 típica dos tubos de cobre para barras estatóricas de geradores. Este filme de óxido protege a superfície do cobre do ataque corrosivo formando uma barreira na superfície do metal.

Nas águas em condições mais ácidas, como na presença de  $\text{CO}_2$ , o íon cuproso é termodinamicamente estável ao invés do óxido cuproso. Este fato mostra que em condições ácidas, não há formação de uma película de óxido protetora e sim uma dissolução do cobre, formando íons cuprosos, acarretando assim na corrosão do cobre.

ii) Efeito da concentração de oxigênio.

Na condição monofásica (água), a influência do oxigênio tem sido observada mesmo em temperaturas mais baixas. Experimentos mostram que o efeito do oxigênio depende da transferência de massa. Existe um efeito de valor gatilho, que pode ser compreendido a partir do diagrama de potencial-pH: quando o nível de oxigênio aumenta, o ponto característico move-se para um potencial maior e o óxido cúprico é formado ao invés do óxido cuproso. Devido a solubilidade do óxido cúprico ser bem menor que a do óxido cuproso, o filme de óxido cúprico é muito mais resistente a erosão-corrosão.

Além disto, na condição desaerada forma-se uma camada de partículas coloidais de óxido cuproso que não apresenta ação protetora, ficando sujeita a um mecanismo de liberação e redeposição em função das variações cíclicas ou instantâneas do meio refrigerante. Seip [21] levanta ainda que um posterior crescimento de uma camada de óxido cúprico sobre essa camada de óxido cuproso coloidal que, além de mais volumosa terá uma baixa resistência à remoção mecânica pelo fluxo. Além disto deve destacar-se que o aspecto da cobertura efetiva da superfície também é importante. A formação desta cobertura envolve questões cinéticas de nucleação e crescimento não

previstas no diagrama potencial-pH, neste caso tem se verificado algumas camadas de óxido cuproso mais uniformes do que as de óxido cúprico. A Figura 2.5 mostra alguns dados experimentais da corrosão em função da concentração de oxigênio e do pH.

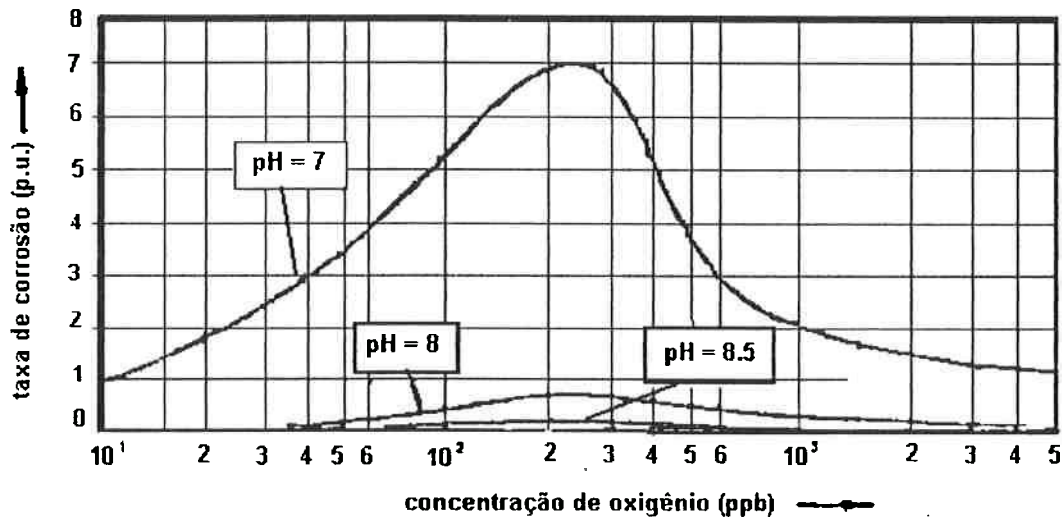


FIGURA 2.5 – Efeito da concentração de oxigênio e do pH na taxa de corrosão do cobre [1].

### iii) Influência da temperatura

Os resultados experimentais obtidos em estudos recentes [19], revelaram que a temperatura é uma variável bastante influente no processo corrosivo do cobre, para todas as faixas de pH e concentração de oxigênio dissolvido na água. A medida em que a temperatura aumenta, a taxa de corrosão também aumenta, tendo um crescimento mais acentuado a partir de temperaturas em torno de 55 °C. Com isso, pode-se observar que nas últimas

barras de um circuito de refrigeração, onde a temperatura é sensivelmente maior que nas primeiras barras, o processo corrosivo tende a ser mais acentuado. Para mais altas temperaturas, estas passam a ser mandatórias no valor da taxa de corrosão.

iv) Influência da transferência de massa [9 e 10]

A transferência de massa é o segundo parâmetro chave para a compreensão do mecanismo de corrosão-erosão. A maioria dos pesquisadores relatam que um mecanismo termohidráulico deve envolver números adimensionais. Entretanto, até agora, nenhum dos modelos propostos foi submetido a um experimento adimensional, que é único modo de evitar o efeito de escala ou o problema da escolha das unidades de medição.

É importante diferenciar a espessura efetiva do filme passivo ( $\delta_m$ ) da espessura hidrodinâmica ( $\delta_h$ ), esta da camada limite junto a superfície, que diminui conforme a velocidade do escoamento aumenta, sendo que o modo pelo qual a velocidade influi em ( $\delta_h$ ) é complexo e depende de fatores tais como a viscosidade cinemática, geometria, temperatura e rugosidade superficial.

Também é importante separar o escoamento laminar quando a camada de espessura ( $\delta_h$ ) bem definida é formada, de um escoamento turbulento quando os valores de ( $\delta_h$ ) são pequenos e o fluxo na superfície é complexo.

As variáveis mais importantes são a velocidade do fluxo principal ( $U$ ), o comprimento característico ( $L$ ) e a viscosidade cinemática ( $\mu$ ). Para aplicações no transporte de massa, tais como redução catódica e na dissolução anódica,

que são dependentes do transporte molecular ou iônico (do oxigênio dissolvido), são variáveis adicionais o coeficiente de difusão ( $D_f$ ) e a diferença de atividade entre a superfície e a solução principal,  $\Delta\alpha$  (mol/m<sup>3</sup>)

Usando as técnicas de análise de grupos adimensionais, a taxa de transporte de massa ( $R_m$ ), em termos de massa por unidade de área pode ser mostrada como sendo função das variáveis acima citadas. Para muitos sistemas sob condições de fluxo laminar verifica-se a validade da seguinte relação:

$$\frac{R_m \cdot L}{D_f \cdot \Delta\alpha} = K \cdot \left( \frac{U \cdot L}{\mu} \right)^x \cdot \left( \frac{\mu}{D_f} \right)^y \quad (2.7)$$

onde:

$$Sh = \frac{R_m \cdot L}{D_f \cdot \Delta\alpha} \quad = \text{número de Sherwood (número adimensional característico da transferência de massa)}$$

$$Re = \left( \frac{U \cdot L}{\mu} \right) \quad = \text{número de Reynolds}$$

$$Sc = \left( \frac{\mu}{D_f} \right) \quad = \text{número de Schimdt}$$

$K$  = uma constante (coeficiente de transferência de massa).

$x$  e  $y$  = são expoentes geralmente próximos de  $1/2$  e  $1/3$  respectivamente.

A taxa  $R_m$  pode ser convertida na densidade de corrente  $i_L$  usando a lei de Faraday, pelo que a partir de medições físicas na solução é possível calcular o  $i_{corr}$ . Por outro lado, não tem sido possível calcular a constante  $K$  e

os expoentes  $x$  e  $y$  diretamente da teoria, exceto num caso especial (discos rotativos), de modo que eles tem sido determinados experimentalmente. Considerando o caso de um tubo reto, a transferência de massa pode ser avaliada pela relação de Dittus-Boelter [2], [7] e [8]:

$$Sh = 0,023 (Re)^{0,8} \cdot (Sc)^{0,4} \quad (2.8)$$

Para geometrias diferentes de um tubo reto, deve estimar-se o aumento do coeficiente de transferência de massa ( $K$ ), devido a geometria local. Esse valor é corrigido através do coeficiente  $F_{gL}$ , de tal modo que o novo coeficiente de transferência de massa local ( $K_{gL}$ ) é dado por:

$$K_{gL} = F_{gL} \cdot K \quad (2.9)$$

Este fator pode ser influenciado pelo material do tubo. A Figura 2.6 mostra os valores de  $F_{gL}$  tirados da literatura [2].




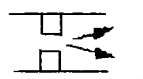


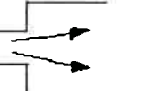
	Configuração	Fluxo de referência	Fgl
Tubo reto		fluxo em tubos	1
Curva uniforme		"	1,7 max
Entrada de tubo		tubo a jusante	2,5 max
Pós-orifícios (válvulas)		"	3 e 4 (varia com a forma do orifício e n° de Reynolds)
Tê 1		"	2,5 max
Tê 2		"	2,0 max
Expansão de tubo		"	2,0 max (varia com a forma da expansão e com o n° de Reynolds)

FIGURA 2.6 – Exemplos de fatores de aumento da transferência de massa devido à geometria local [2].

#### v) Efeito da Velocidade do Fluxo

Os estudos do comportamento de corrosão sob a influência da velocidade do fluxo encontrados na literatura foram realizados em altas velocidades, com experimentos de longa duração (>3000 horas), em circuitos experimentais. Esses estudos mostram que ao triplicar a velocidade de 1,5 m/s para 5 m/s, mantendo as outras condições do fluxo constantes, a taxa de remoção dos produtos de corrosão, o nível de corrosão, permanecia baixo. Entretanto, verifica-se que com o aumento da velocidade aumenta-se a

parcela de cobre dissolvido para uma água com o mesmo teor de oxigênio. Isto significa segundo Seipp [21], que também para teores baixos de oxigênio predomina uma camada de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (óxido cuproso), que só seria formada em velocidades de fluxo relativamente altas. A Figura 2.7 mostra os resultados obtidos em ensaios com circuitos experimentais da taxa de corrosão versus velocidade do fluxo.

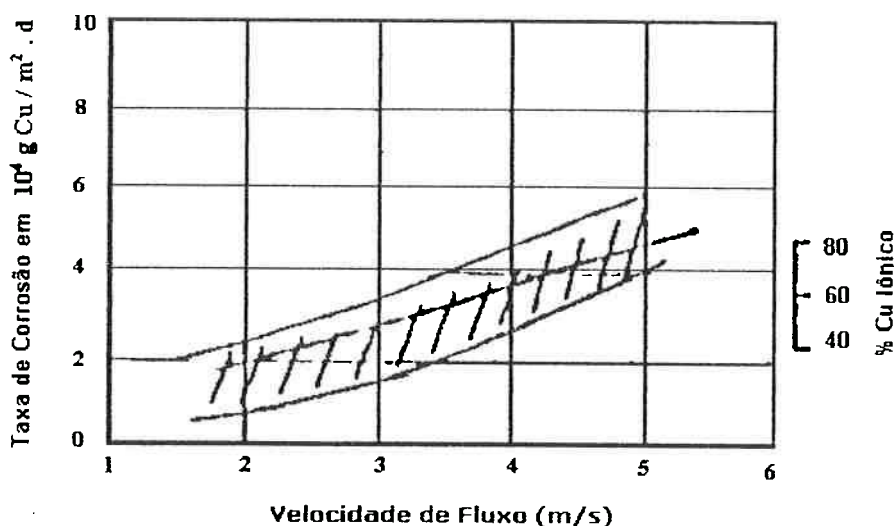


FIGURA 2.7 – Efeito da velocidade do fluxo na taxa de corrosão [21].

### 2.3 – Explicação para ocorrência da falha

Segundo Schleithoff [1], a falha está associada à entrada de ar no sistema, seja por vazamentos ocasionais, seja pela admissão da água de reposição não desaerada.



A entrada de ar no sistema, o qual contém  $\text{CO}_2$ , provoca o aumento da acidez com decorrente queda no valor de pH da água de resfriamento, o que acarreta no aumento de solubilidade dos óxidos. Além disso, a entrada de ar implica na entrada de oxigênio no sistema, que atua como oxidante, incentivando a oxidação do cobre com geração de íons  $\text{Cu}^{+1}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ , por atingirem potenciais mais altos, levando a formação de óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ), o qual apresenta maior solubilidade que o óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), em condições mais ácidas.

Logo após, o sistema volta às condições normais, pois o oxigênio é consumido na formação de  $\text{CuO}$  e o  $\text{CO}_2$  é retido na resina trocadora de íons na forma dos íons  $\text{HCO}_3^-$ . Assim, o potencial cai e o pH aumenta, implicando na queda de solubilidade dos óxidos, atingindo-se a saturação e precipitação do óxido de menor solubilidade. Forma-se primeiro o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , enquanto o pH estiver abaixo de 8,5, e acima desse valor, pode-se formar algum  $\text{CuO}$ . Esse artigo não discute as causas pelas quais ocorre a precipitação e conseqüente obstrução nas regiões de entrada e saída dos condutores ociosos.

Em vista de não se terem realizado ensaios práticos em laboratórios ou em circuitos experimentais que simulem as condições reais, só é possível tecer algumas considerações de ordem teórica, para tentar explicar o fato. Nesse sentido, um fato indiscutível e que tem sido comprovado por vários estudos [1], [3] e [4] é a possibilidade de formação de partículas coloidais de óxido cuproso, como explicado acima, e que são arrastadas pelo fluxo de água. Essa suspensão de partículas coloidais dispersas poderia ter seu equilíbrio quebrado ao passar por regiões de maior temperatura (saída dos condutores),

coalescendo (juntando-se) e precipitando nessas regiões, de maneira contínua. Saliente-se que nessas regiões, entradas e saídas, é onde são geradas o maior número dessas partículas pela corrosão assistida por fluxo, em função da maior turbulência característica nessas regiões e, assim só uma coalescência provocada por mudança de temperatura poderia, em tese, explicar o acúmulo de óxidos nessas regiões.

Um outro aspecto importante levantado num recente estudo [20], sobre a visualização do fluxo de água nos bocais de entrada e saída das barras estáticas da ABB e da SIEMENS, demonstraram que, para baixa velocidade de fluxo, na saída de água dos condutores para o bocal da ABB, ocorrem vórtices e pontos de estagnação de uma forma mais pronunciada do que no caso da SIEMENS. Para alta velocidade, correspondente à velocidade de operação do sistema, isso não é detectado visualmente, mas percebe-se a tendência de que essa diferença no comportamento do fluxo de água continue acontecendo. Na entrada de água, essa diferença no fluxo, favorável ao bocal da SIEMENS, se mantém, mas em menor grau. Foi constatado na operação dos hidrogeradores, que os condutores ocios de fabricação da ABB apresentam uma maior incidência de obstruções do que os da SIEMENS. Os vórtices e pontos de estagnação do fluxo identificados nesse estudo [20], somados a coalescência das partículas coloidais em suspensão, como explicado acima, poderiam realmente explicar o fenômeno de obstrução dos condutores ocios nas regiões de entrada e saída da água de refrigeração. A Figura 2.8 mostra a formação de depósitos na entrada e na saída dos condutores ocios.

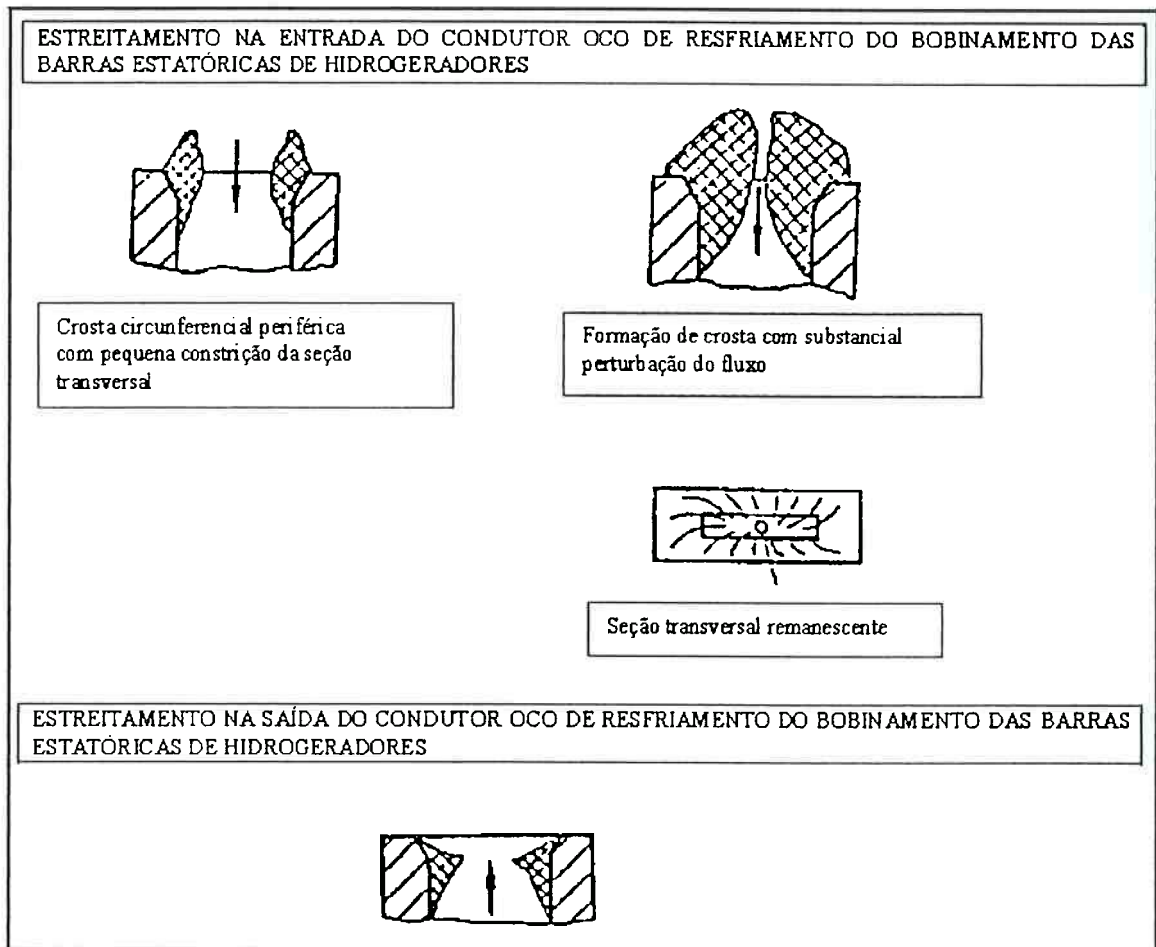


FIGURA 2.8 – Formação de depósitos na entrada e saída dos condutores ocios do sistema de resfriamento das barras estáticas [1].

### **3. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO**

#### **3.1 Considerações Gerais**

A realização da análise teórica e de ensaios experimentais sobre os processos de separação tem como objetivo analisar a possibilidade de ser utilizado um sistema de separação dos resíduos de corrosão do cobre em meio aquoso no próprio circuito de refrigeração do enrolamento dos estatores dos hidrogeradores ou em uma derivação do mesmo. Este sistema, removendo, mesmo que parcialmente, os resíduos da corrosão, aumentará o intervalo entre paradas dos hidrogeradores, em função da necessidade de desobstrução dos condutores ocios das barras estatóricas.

Neste trabalho serão avaliados os processos de separação de misturas sólido-líquido usualmente empregados em processos de separação de resíduos de corrosão. Estes processos tem como característica principal a usual aplicação dos mesmos em plantas de processos químicos ou de mineração, sendo apropriados para sistemas de produção contínuos, tal como o circuito de refrigeração dos hidrogeradores.

Baseados em processos de separação de misturas sólido-líquido, foram escolhidos os seguintes equipamentos para serem avaliados como sistemas de separação:

- i) filtração, com o emprego de membranas poliméricas utilizadas em filtros industriais (fabricante Milipore);
- ii) centrífugas;
- iii) hidrociclones.

Inicialmente foram realizadas análises teóricas sobre os sistemas de separação, acima citados, com o objetivo de se realizar um primeiro estudo sobre a viabilidade dos mesmos. Para os sistemas de separação que se mostraram viáveis teoricamente, foram realizados ensaios em laboratório para uma avaliação completa da eficiência desses sistemas na remoção dos resíduos de corrosão.

Antes da realização de ensaios experimentais dos sistemas de separação teoricamente viáveis, foi verificada a necessidade de se realizar uma avaliação inicial da concentração e do tamanho das partículas de cobre na água nas amostras ensaiadas. Os dados da avaliação inicial serão comparados com os valores finais de concentração de partículas de cobre, levantados ao final dos ensaios de separação, para a realização de análise de viabilidade dos processos de separação estudados. Para isso, foram realizados dois outros tipos de ensaios, chamados de ensaios auxiliares. Para a avaliação do tamanho das partículas contidas nas amostras foi realizado o ensaio de espalhamento luz e para a determinação da concentração de cobre nas amostras foi realizado o ensaio de fotometria de chama.

Nos ensaios de separação dos resíduos de corrosão, os corpos de prova utilizados são amostras da água do sistema de refrigeração do enrolamento do estatores dos hidrogeradores da Usina hidroelétrica de Itaipu. Foram coletadas 3 amostras das águas desses sistemas de refrigeração. A amostra vinda do sistema de refrigeração da unidade 18, que possui filtros com tamanho de malha de 5  $\mu\text{m}$  em seu circuito, foi denominada de **U18**. As outras duas amostras vieram do sistema de refrigeração da unidade 06 da usina, que

possui filtros com tamanho de malha de 1  $\mu\text{m}$ , sendo coletadas, uma delas antes dos filtros, denominada **U6A**, e outra depois dos filtros, denominada **U6D**.

Estas denominações para as amostras foram aplicadas a todos os ensaios apresentados neste trabalho. As amostras acima citadas foram retiradas dos circuitos de refrigeração em condições normais de operação dos hidrogeradores, com isso representando condições reais de concentração e de tamanho das partículas, as quais constituem os resíduos de corrosão do cobre.

Neste capítulo do trabalho são apresentadas as análises dos processos de separação por filtração, centrifugação e hidrociclones, bem como os procedimentos experimentais dos processos teoricamente viáveis, e as especificações dos ensaios auxiliares, o ensaio de espalhamento de luz e de fotometria de chama. Cabe aqui ressaltar que após uma extensa revisão bibliográfica não foram encontradas normas específicas para os ensaios de separação, assim os procedimentos experimentais adotados neste trabalho são baseados em informações contidas na referência [22] sobre dos processos de separação avaliados.

## **3.2 Filtração**

### **3.2.1 Considerações Iniciais**

A filtração é caracterizada pelo escoamento relativo de um fluido e um leito de partículas. A filtração em escala industrial é semelhante à simples filtração de laboratório. Há dois modelos de processo de filtração que levam a uma teoria consistente com a maior parte das especificações e dos dados sobre a resistência de filtração. O modelo em que os sólidos filtrados são retidos na

superfície do meio e ficam empilhados uns sobre os outros, formando uma torta, de espessura crescente, leva às equações de filtração referido à torta. O modelo em que os sólidos são presos dentro dos poros ou do corpo do meio filtrante leva às equações de filtração referidas ao meio filtrante. A filtração baseada no meio filtrante é denominada filtração de bloqueio, de superfície, e quando as partículas removidas são extremamente pequenas, de ultrafiltração [22]. Neste estudo estaremos interessados na ultrafiltração pois as partículas de cobre em suspensão são extremamente pequenas, como foi levantado inicialmente pelos ensaios de espalhamento de luz.

A diferença fundamental entre a filtração e o método de separação por centrifugação e por hidrociclones, é que na filtração a fase líquida se movimenta através do sólido estacionário, enquanto nos outros dois é o sólido que se movimenta através do líquido.

A filtração com torta pode envolver um acúmulo de sólidos compressíveis ou incompressíveis, o que corresponde na filtração por meio filtrante, existência de partículas deformáveis ou partículas rígidas, respectivamente. O tamanho da partícula ou do agregado de partículas pode ser da mesma ordem de grandeza que o tamanho mínimo do poro da maioria dos meios filtrantes (1 a 10 micra ou mais), ou pode ser menor ( de 1 micron que é a dimensão de bactérias ou moléculas grandes). A maioria das filtrações envolve sólidos da primeira faixa de tamanhos; os da segunda faixa só podem ser filtrados por filtração do tipo a meio filtrante ou por ultrafiltração [22].

### 3.2.2 - Considerações sobre a Teoria da Filtração

A filtração desenvolveu-se mais como uma arte que como uma ciência, mas a teoria da filtração vem recebendo, na indústria dos últimos anos, uma atenção cada vez maior.

A teoria da filtração, embora nunca se use isolada ao se projetar um filtro para uma dada operação, é valiosa na interpretação de ensaios de laboratório, ao se pesquisarem as condições ótimas para a filtração, e na previsão do efeito de mudanças sobre as condições de operação [22].

Como o propósito desse trabalho é verificar a eficiência da filtração, frente a remoção das partículas de cobre, utilizando ensaios em laboratório, foge do escopo desse, um aprofundamento na teoria da filtração. Diferentemente ao que foi realizado para os processos de separação utilizando centrífugas e hidrociclones, onde a abordagem teórica revelou a viabilidade desses processos, provocando a realização ou não de ensaios experimentais. No próximo item é mostrado o procedimento experimental para a realização dos ensaios de filtração em escala laboratorial.

### 3.2.3 – Procedimento Experimental

Os ensaios de filtração realizados em laboratório para a separação dos resíduos de corrosão utilizaram como meio filtrante membranas poliméricas de acetato de celulose, iguais as usadas em cartuchos de filtros industriais para ultrafiltração, de diferentes granulometrias (tamanho da malha). Os tamanhos das malhas das membranas escolhidos foram baseados nas avaliações iniciais dos tamanhos das partículas feitas com o auxílio dos



ensaios de espalhamento de luz. Foram escolhidas para a realização dos ensaios de filtração membranas com tamanhos de malha iguais a  $0,22\ \mu\text{m}$ ,  $0,45\ \mu\text{m}$  e  $1,2\ \mu\text{m}$ .

As amostras U6A, U6D e U18 foram submetidas aos ensaios de filtração com estas membranas. Após a filtração coletou-se uma porção do filtrado para a avaliação da concentração de cobre, através do método de fotometria de chama, descrito no item 3.5.2. Comparando a concentração de cobre no filtrado com a concentração inicial em cada amostra, verificar-se-á a eficiência do processo de filtração na remoção das partículas de cobre. A Figura 3.1 mostra a aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de filtração.

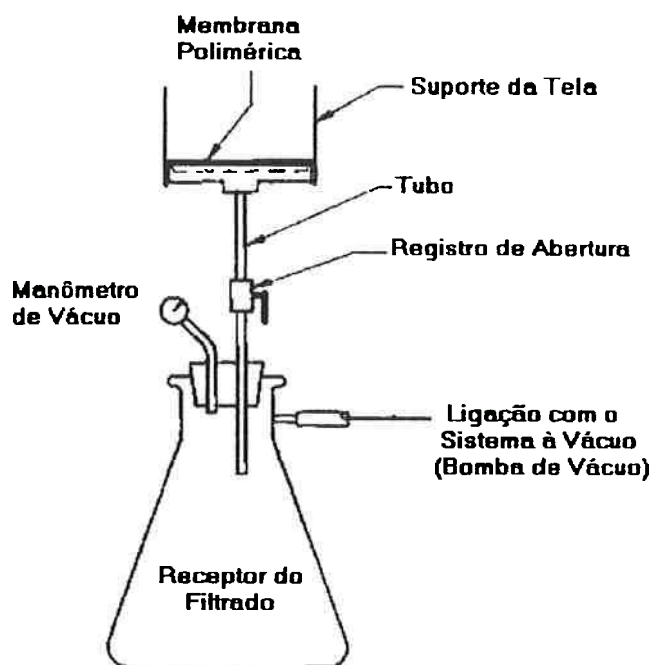


FIGURA 3.1 - Aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de filtração.

### 3.3 Separação utilizando Centrífugas

#### 3.3.1 – Considerações Iniciais

A característica fundamental da centrifugação é promover a separação de partículas sólidas do meio fluido através do emprego de uma força centrífuga, de grande intensidade quando comparada com a força da gravidade, e que pode ser convenientemente controlada variando-se a rotação da centrífuga. Tudo ocorre como se o peso das partículas fosse multiplicado por um fator maior que um, de modo que a decantação (separação) das partículas do meio fluido, poderá ser tão rápida o quanto desejarmos.

#### 3.3.2 – Análise Teórica

Antes de se verificar experimentalmente a eficiência desse tipo de processo de separação, foi feita uma análise teórica das possíveis rotações da centrífuga e dos tempos de centrifugação para que ocorresse a separação das partículas do meio fluido. A análise teórica foi feita baseada na referência [16], onde destacaremos o cálculo da velocidade terminal da partícula sob a ação de uma força centrífuga.

A velocidade terminal ( $v_t$ ), isto é, a velocidade radial com que a partícula se aproxima da parede da centrífuga, pode ser calculada de uma forma simplificada pela equação 3.1:

$$v_t = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot d^2}{18 \cdot \mu} \cdot \omega^2 \cdot r \quad (3.1)$$

onde  $(\rho_s)$  e  $(\rho_f)$  são as densidades da partícula e do fluido, respectivamente,  $(d)$  é o diâmetro da partícula,  $(\mu)$  é a viscosidade cinemática,  $(\omega)$  é a velocidade angular centrífuga e  $(r)$  é o raio da centrífuga.

A equação 3.1 apresenta validade se o escoamento apresentar número de Reynolds abaixo de 0,1 e se apenas pequenas partículas sólidas estiverem contidas no meio líquido.

Caso o número de Reynolds do escoamento esteja acima do valor 0,1, discute-se, na referência [16], como calcular a velocidade terminal das partículas para um caso mais genérico, utilizando-se de uma formulação dependente do coeficiente de arrasto da partícula. Esse tipo de formulação só pode ser resolvido através de técnicas de tentativa e erro para a estimativa da velocidade terminal, pois o coeficiente de arrasto é função da velocidade terminal através de sua dependência com o número de Reynolds [16].

Um outro aspecto a ser estudado é quando pequenas partículas sólidas estiverem presentes no meio fluido, modelo de cálculo para a estimativa da velocidade terminal acima descrito não é mais válido, porque com partículas tão pequenas podemos ter efeitos coloidais [16].

A Tabela 3.1 apresenta as planilhas de cálculo do estudo da velocidade terminal das partículas, geradas a partir da equação 3.1, o que nos possibilitou selecionar diversas rotações para que fossem efetuados os ensaios de centrifugação. Neste planilha variou-se o diâmetro das partículas  $(d)$  e a velocidade angular  $(\omega)$  da centrífuga, calculada a partir da rotação da mesma.

Foram adotados os seguintes valores para as constantes da equação 3.1:

$$\rho_s = 2600 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_f = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = 1 \times 10^{-3} \text{ kg/m.s}$$

$$r = 0,1 \text{ m} = 10 \text{ cm}$$

TABELA 3.1 – Estudo da velocidade terminal

<b>Rotação da Centrífuga: 40000 rpm</b>					
Diâmetro das partículas ( $\mu\text{m}$ ):	0,1	0,2	0,5	1	5
Velocidade Terminal (m/s):	0,002	0,006	0,04	0,16	3,9
Tempo estimado (s):	64,18	16,05	2,57	0,64	0,03
<b>Rotação da Centrífuga: 20000 rpm</b>					
Diâmetro das partículas ( $\mu\text{m}$ ):	0,1	0,2	0,5	1	5
Velocidade Terminal (m/s):	3,90E-04	0,002	0,01	0,04	0,97
Tempo estimado (s):	256,73	64,18	10,27	2,57	0,1
<b>Rotação da Centrífuga: 10000 rpm</b>					
Diâmetro das partículas ( $\mu\text{m}$ ):	0,1	0,2	0,5	1	5
Velocidade Terminal (m/s):	9,74E-05	3,90E-04	2,43E-03	0,01	0,24
Tempo estimado (s):	1026,85	256,71	41,07	10,27	0,41
<b>Rotação da Centrífuga: 5000 rpm</b>					
Diâmetro das partículas ( $\mu\text{m}$ ):	0,1	0,2	0,5	1	5
Velocidade Terminal (m/s):	2,43E-05	9,74E-05	6,09E-04	2,43E-03	0,06
Tempo estimado (s):	4107,41	1026,85	164,3	41,07	1,64

As velocidades terminais foram calculadas admitindo-se uma centrífuga de raio igual a 10 cm. A condição para a separação de cada partícula é que, no tempo de retenção da amostra na centrífuga, a partícula percorra estes 10 cm. Para cada velocidade terminal calculada pela equação 3.1, admitindo-se o raio da centrífuga igual a 10 cm, calculou-se o tempo estimado para a partícula se depositar sobre a superfície interna da centrífuga.

Verificando-se os tempos estimados, apresentados na Tabela 3.1, decidiu-se por realizar os ensaios de centrifugação em rotações de 40000, 20000, 12000, 8000 e 5000 rpm, fixando-se o tempo de centrifugação como sendo igual a 1200 segundos (20 minutos), o que teoricamente permitiria a separação da grande maioria dos tamanhos de partículas, a qualquer rotação. A não ocorrência da separação das partículas de cobre com o elevado tempo de centrifugação admitido, em qualquer rotação, inviabilizaria este processo para a separação daquelas partículas.

### **3.3.3 – Procedimento Experimental**

Para execução dos ensaios de centrifugação, foi utilizada para altas rotações (40000 e 20000 rpm) uma ultracentrífuga BECKMAN L8-M e para as demais rotações selecionadas no item anterior (12000, 8000 e 5000 rpm) foi utilizada uma centrífuga MR1812. As amostras a serem estudadas foram colocadas em tubos de ensaio, devidamente limpos para se evitar contaminações, e introduzidas na centrífuga. Selecionou-se a rotação e o tempo de centrifugação desejados e iniciou-se o ensaio. Após o término do ensaio, as amostras são retiradas da centrífuga e submetidas a uma análise da concentração de cobre através do método de fotometria de chama, descrito no item 3.5.2. Esta análise é feita coletando-se, para uma parte dos ensaios, uma porção da amostra da parte inferior do tubo de ensaio e uma porção da parte superior, com o intuito de verificar se o cobre que estava em suspensão está decantado no fundo do tubo de ensaio pela ação da força centrífuga. Para alguns ensaios analisou-se toda amostra obtida da centrifugação. A Figura 3.2 mostra a aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de centrifugação.

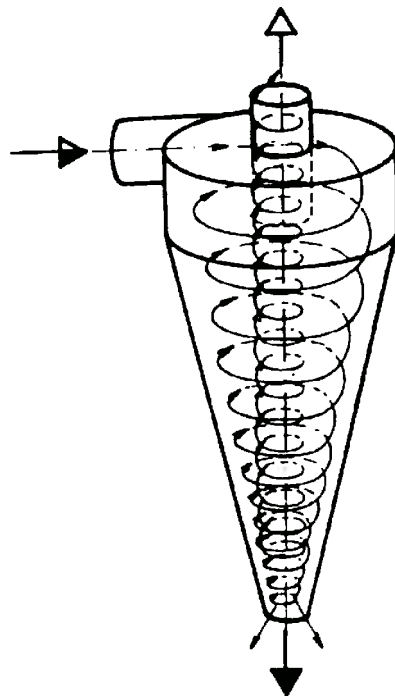


**FIGURA 3.2 -** Aparelhagem experimental utilizada nos ensaios de centrifugação.

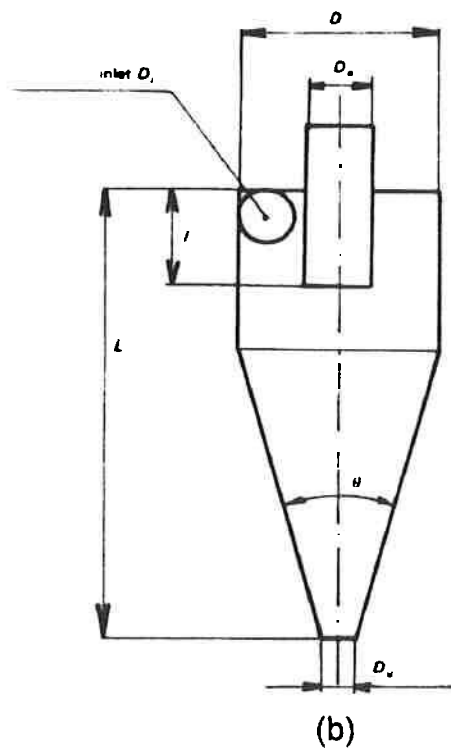
### **3.4 Separação utilizando Hidrociclones**

#### **3.4.1 Considerações Iniciais**

Neste tipo de separação, a força centrípeta que provoca a separação das fases, resulta de um vórtice engendrado no interior do hidrociclone, sem o recurso de uma força motriz externa. O fluido contendo uma mistura das fases entra tangencialmente no hidrociclone, iniciando assim um movimento rotacional do fluido, que será intensificado através da conicidade progressiva das paredes do hidrociclone. A aceleração centrípeta força a fase mais leve (água) à migrar para o eixo do escoamento, visto que a fase mais pesada (sólido) é expulsa para a periferia do escoamento. A fase pesada constitui o escoamento inferior do hidrociclone e sai pelo bocal inferior do mesmo. A fase leve, formada no eixo do hidrociclone, constitui o escoamento superior e sai pelo bocal superior do mesmo. A Figura 3.3 ilustra na parte (a) uma representação esquemática do fluxo dentro do hidrociclone e na parte (b) a nomenclatura das principais dimensões do hidrociclone.



(a)



(b)

FIGURA 3.3 – (a) Ilustração esquemática do fluxo dentro do hidrociclone. [24]  
 (b) Nomenclatura das principais dimensões do hidrociclone. [24]



### 3.4.2 Análise Teórica

Igualmente ao realizado para o processo de separação utilizando centrífugas, antes de se verificar experimentalmente a eficiência do processo de separação por hidrociclones, foi realizada uma análise teórica da viabilidade desse processo de separação. A análise teórica realizada foi baseada na referência [24], onde destacaremos a determinação do diâmetro e do número de hidrociclones para a operação de captação, especificando também a queda de pressão necessária no hidrociclone para promover a separação das partículas de cobre.

Como será visto adiante neste item, os modelos de cálculo para a seleção de hidrociclones para uma determinada aplicação dependem de constantes adimensionais determinadas experimentalmente, chamadas de constantes de similaridade (scale-up constants). A referência [24] traz valores de constantes de similaridade para hidrociclones existentes, portanto neste trabalho utilizou-se estas informações para a análise teórica desse tipo de equipamento.

Existem dois tipos de modelos para a seleção de um hidrociclone, onde a diferença básica entre esses reside na quantidade de partículas em suspensão. Em baixas concentrações de sólidos, abaixo de 1% ou 2% em volume, o escoamento no interior do hidrociclone não é afetado pela presença de partículas sólidas e a interação partícula-partícula é desprezível. Em altas concentrações de sólidos no fluido a presença das partículas sólidas bem como a interação entre elas não podem ser negligenciadas. Essa diferença na quantidade de partículas sólidas em suspensão leva à adoção de diferentes

relações entre os grupos de adimensionais que caracterizam o fenômeno de separação.

No caso específico da água do sistema de refrigeração dos hidrogeradores de Itaipu, verifica-se que a concentração das partículas de cobre pode ser considerada baixa, da ordem de partes por milhão, portanto adotaremos nesse estudo o modelo de seleção para baixas concentrações.

Para baixas concentrações de partículas, a análise dimensional juntamente com as teorias de separação de partículas em hidrociclones nos dão duas importantes relações entre três grupos de números adimensionais [24]:

$$\text{Stk}_{50} \cdot \text{Eu} = K_a \quad (3.2)$$

$$\text{Eu} = K_p \cdot (\text{Re})^{n_p} \quad (3.3)$$

onde  $K_a$ ,  $K_p$  e  $n_p$  são constantes empíricas para famílias de hidrociclones similares geometricamente. Apresentam-se a seguir as definições dos grupos adimensionais mostrados acima.

1) Número de Reynolds:

O número de Reynolds ( $\text{Re}$ ) é o padrão de critério de similaridade para escoamentos incompressíveis. Para o hidrociclone ele é definido como:

$$\text{Re} = \frac{D \cdot v \cdot \rho_f}{\mu} \quad (3.4)$$

Onde ( $D$ ) é o diâmetro nominal do hidrociclone, ( $v$ ) é a velocidade característica (ver item 4), ( $\rho_f$ ) e ( $\mu$ ) são, respectivamente, densidade e viscosidade cinemática de meio líquido.

2) **Número de Euler:**

O número de Euler (Eu), é o fator que caracteriza a queda de pressão no hidrociclone ( $\Delta p$ ), por isto alguns autores o chamam também de coeficiente de queda de pressão:

$$Eu = \frac{\Delta p}{\frac{\rho_f \cdot v^2}{2}} \quad (3.5)$$

3) **Número de Stokes:**

O número de Stokes é utilizado em critérios de similaridade onde se supõe que valha a lei de Stokes e que não ocorre interações entre partículas.

( $Stk_{50}$ ) é o número de Stokes para o diâmetro de corte ( $d_{50}$ ) e é definido como:

$$Stk_{50} = \frac{d_{50} \cdot \Delta\rho \cdot v}{18 \cdot \mu \cdot D} \quad (3.6)$$

onde ( $\Delta\rho$ ) é a diferença de densidade dos líquidos e ( $d_{50}$ ) definido como o diâmetro da partícula que é separada com 50% de eficiência.

4) **Velocidade Característica:**

Todas as equações acima fazem uso da velocidade característica  $v$ , que é definida como:

$$v = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot D^2} \quad (3.7)$$

onde ( $Q$ ) é a vazão de alimentação.

Os valores de  $Stk_{50}.Eu$ ,  $K_p$  e  $n_p$  para diferentes tipos e famílias de hidrociclones existentes são mostrados na Figura 3.4.

O produto do número de Stokes e Euler é constante para hidrociclones para separação sólido-líquido. E portanto constitui uma correlação de similaridade dos mesmos. Podemos dizer então que com o aumento das dimensões do hidrociclone, mantendo-se as proporções geométricas das famílias de hidrociclones mostradas na Figura 3.4, os valores das constantes de similaridade (scale-up constants) não são alterados, mostrando assim serem parâmetros característicos das famílias de hidrociclones já existentes.

Tipo e Tamanho do Hidrociclone	Proporções Geométricas							Constantes de Similaridade			Critérios de Custo
	Di / D	Do / D	I / D	L / D	$\theta$ (graus)	Stk <sub>50</sub> .Eu	K <sub>p</sub>	n <sub>p</sub>	Stk <sup>4/3</sup> <sub>50</sub> .Eu		
Rietema's design D=0.075 m	0,28	0,34	0,4	5	20	0,0611	316	0,134	2,12		
Bradley's design D=0.038 m	0,133	0,20	0,33	6,85	9	0,1111	446,5	0,323	2,17		
Mozley cyclone D=0.022 m	0,154	0,214	0,57	7,43	6	0,1203	6381	0	3,20		
Mozley cyclone D=0.044 m	0,160	0,25	0,57	7,71	6	0,1508	4451	0	4,88		
Warman 3" Model R D=0.076 m	0,29	0,20	0,31	4,0	15	0,1079	2618	0,8	2,07		
RW 2515 (AKW) D=0.125 m	0,20	0,32	0,8	6,24	15	0,1642	2458	0	6,66		
Hi-Klone model 2 D=0.097 m	0,175	0,25	0,92	5,6	10		873,5	0,2			
Hi-Klone model 3 D=0.097 m	0,15	0,20	0,8	5,4	10		815,5	0,2			
Demco D=0.051 m	0,217	0,50	1,0	4,7	25						

FIGURA 3.4 – Resumo das propriedades e constantes similaridade das famílias de hidrociclones existentes. [24]

Para a determinação do diâmetro do hidrociclone (D) e da queda de pressão ( $\Delta p$ ) utiliza-se as equações 3.2 a 3.7 que combinadas e rearranjadas dão origem a outras duas equações:

$$D = \left[ \frac{\pi \cdot d_{50} \cdot \Delta \rho \cdot K_p}{72 \cdot \text{Stk}_{50} \cdot \text{Eu} \cdot Q \cdot \mu} \cdot \left( \frac{\rho_f}{\mu} \right)^{n_p} \cdot \left( \frac{4 \cdot Q}{\pi} \right)^{(n_p+2)} \right]^{\left( \frac{1}{n_p+3} \right)} \cdot N^{\left( \frac{-n_p+1}{n_p+3} \right)} \quad (3.8)$$

$$\Delta p = \frac{8}{\pi^2} \cdot K_p \cdot \rho_f^{(1+n_p)} \cdot \left( \frac{Q}{N} \right)^{(2+n_p)} \cdot D^{(-4-n_p)} \cdot \left( \frac{4}{\pi \cdot \mu} \right)^{n_p} \quad (3.9)$$

onde (N) é o número de hidrociclones ligados em paralelo.

Sabe-se que a vazão de alimentação (Q) do sistema de refrigeração de Itaipu é igual a  $2,78 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  (1000 litros/h) e suponhamos que as partículas com 50% de eficiência em serem separadas tenham o diâmetro de  $1 \mu\text{m}$ . Utilizando os dados de densidades do fluido e das partículas de cobre e viscosidade do líquido adotadas no item anterior (separação utilizando centrífugas), somadas as constantes de similaridade dos tipos de hidrociclones existentes (Figura 3.4), pode-se através das equações 3.8 e 3.9 estimar o diâmetro nominal (D) do hidrociclone que deva ser utilizado e principalmente o coeficiente de queda de pressão requerido ( $\Delta p$ ) para a separação das partículas de cobre. Esses valores são apresentados na Tabela 3.2.

**TABELA 3.2 – Resultados teóricos do diâmetro do hidrociclone e do coeficiente de queda de pressão necessário para a separação, utilizando-se valores das constantes de similaridade de 4 tipos de famílias de hidrociclones.**

Tipo do hidrociclone	Rietema D=0.075 m	Bradley D=0.038 m	Mozley cyclone D=0.022 m	Mozley cyclone D=0.044 m
Número de hidrociclones	1	1	1	1
Diâmetro do hidrociclone em (mm)	8,8	14,9	11,9	9,8
Coeficiente de queda de Pressão ( $\Delta p$ ) em (bar)	138,8	148,9	202	307,9

Analisando os valores da Tabela 3.2 pode-se concluir que a utilização de hidrociclones é inviável teoricamente, pois os valores do coeficiente de queda de pressão são externamente altos para a condição de operação imposta. Um outro aspecto refere-se aos valores de diâmetro do hidrociclone que são muito pequenos, fato esse que acarretaria grande dificuldade na fabricação dos mesmos.

Foram realizados outros cálculos adotando-se uma associação de 10 hidrociclones ligados em paralelo, visando diminuir a queda de pressão necessária para separar as partículas de cobre. O aumento do número de hidrociclones age diminuindo a vazão de alimentação (eq. 3.9) e com isso tenda a diminuir a queda de pressão necessária. Houve uma diminuição do coeficiente de queda de pressão, mas não o suficiente para tornar o processo de separação utilizando hidrociclones viável teoricamente. Portanto com o exposto acima, ficou caracterizada por completo a inviabilidade desse processo de separação, por isso não foram realizados ensaios experimentais com

hidrociclones. A Tabela 3.3 mostra os resultados teóricos obtidos para o diâmetro do hidrociclone e para o coeficiente de queda de pressão quando utilizados 10 hidrociclones ligados em paralelo.

TABELA 3.3 - Valores teóricos obtidos para o diâmetro do hidrociclone e para o coeficiente de queda de pressão quando utilizados 10 hidrociclones ligados em paralelo.

Tipo do hidrociclone	Rietema D=0.075 m	Bradley D=0.038 m	Mozley cyclone D=0.022 m	Mozley cyclone D=0.044 m
Número de hidrociclones	10	10	10	10
Diâmetro do hidrociclone em (mm)	3,8	5,9	5,5	4,5
Coeficiente de queda de Pressão ( $\Delta p$ ) em (bar)	31,9	37,3	43,5	66,3

### 3.5 Ensaios Auxiliares

#### 3.5.1 Ensaio de Espalhamento de Luz para a Avaliação da Distribuição do Tamanho das Partículas

O método do espalhamento de luz foi utilizado para medir o tamanho das partículas de cobre existentes nas amostras U6A, U6B e U18 das águas do circuito de refrigeração, com o objetivo de se saber qual a ordem de grandeza das partículas de cobre em suspensão, dado esse de grande importância para a especificação do tamanho da malha das membranas poliméricas utilizadas nos ensaios de filtração, para a seleção das rotações teoricamente viáveis da centrífuga utilizada nos ensaios de centrifugação e para a determinação das dimensões e condições de utilização dos hidrociclones.



Para execução do ensaio de espalhamento de luz, utilizou-se, fundamentalmente, o aparelho LASER-MALVERN. A amostra é colocada num recipiente limpo de contaminações e inserida dentro do porta amostra do equipamento de espalhamento de luz. Um canhão laser faz incidir sobre a amostra um feixe de luz. Parte desta luz que incide na amostra é espalhada (desviada) quando em contato com as partículas de cobre. Como parte integrante desse aparelho existe um receptor que capta esta luz espalhada. Com base nesta luz espalhada um programa de computador específico calcula o coeficiente de difusão da luz, e com o auxílio da equação de Stokes-Einstein determina a distribuição de tamanho e o diâmetro das partículas da amostra.

Com a amostra U18 não se conseguiu verificação dos diâmetro das partículas dentro da sensibilidade do aparelho, por isso começou-se trabalhar com amostra U18 concentrada de 800ml para 100ml por vaporização da água à pressão ambiente. Com isso passamos a chamar a amostra U18 de U18 concentrada e com esta conseguiu-se uma análise do espalhamento e caracterização dos tamanhos das partículas da amostra da unidade 18.

No caso das amostras U6A e U6B, essas foram concentradas à pressão reduzida (5,0 mm Hg), não se conseguiu uma análise dos diâmetros das partículas, quando essas amostras foram coletadas da parte superficial dos frascos de armazenagem onde estavam contidas as amostras. A repetição do ensaio para a avaliação da distribuição do tamanho das partículas da amostra U6A, concentrada por evaporação à pressão reduzida (5,0 mm Hg), quando esta é originária do fundo do frasco de armazenagem, conduziu a uma distribuição apresentada nos resultados experimentais. A Figura 3.5 mostra o arranjo experimental do ensaio de espalhamento de luz.



FIGURA 3.5 – Arranjo experimental do ensaio de espalhamento de luz.

### **3.5.2 Ensaio de Fotometria de Chama para a Avaliação da Concentração de Cobre**

O procedimento utilizado para a avaliação da concentração de cobre nas amostras é o de fotometria de chama. Para execução do ensaio de fotometria de chama utilizou-se o aparelho AA-SCAN 4 que, detecta concentrações acima de 30 ppb (partes por bilhão). A amostra a ser estudada é colocada num reservatório específico dentro do aparelho que está limpo de contaminações, e após isto, através de um processo de queima a amostra é queimada e nebulizada. A névoa (nuvem) possui cobre no estado fundamental, pois com a queima, os óxidos e íons de cobre da amostra são transformados em cobre metálico.

Sobre o produto da queima incide-se um feixe de luz com o comprimento de onda de uma luz de cobre, utilizando-se para isso uma lâmpada de cobre. O cobre no estado fundamental, que está no produto da queima, absorve parte da luz de incidência, porque possui o mesmo comprimento de onda dela. No aparelho de fotometria de chama existe um receptor de luz, que avalia a quantidade de luz recebida após a passagem da luz pela amostra. A diferença entre a quantidade de luz emitida e luz recebida indica a quantidade de luz absorvida pelo cobre da amostra e, pela comparação deste valor com valores vindos de curvas de calibração da aparelho, consegue-se determinar a concentração de cobre da amostra.

O método acima descrito foi utilizado para a determinação da concentração de cobre nas amostras iniciais U6A, U6D e U18. Na amostra U18 as medições dos valores de concentração ficaram abaixo de 30 ppb, por isso concentrou-se a amostra U18 de 800 ml para 100 ml, e com isto conseguiu-se

avaliar sua concentração inicial. Já nas amostras U6A e U6D não houve a necessidade de concentrá-las, pois nestas amostras haviam uma quantidade de cobre acima da sensibilidade do aparelho. Após cada ensaio de centrifugação e filtração foi feita a determinação da concentração de cobre através do ensaio de fotometria de chama.

Os valores iniciais de concentração de cobre das amostras foram confrontados com os valores obtidos após os ensaios de centrifugação e filtração, para que fosse feita uma avaliação da eficiência desses dois métodos de separação. A Figura 3.6 mostra o arranjo experimental do ensaio de fotometria de chama.



FIGURA 3.6 – Arranjo experimental do ensaio de fotometria de chama.

## **4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Visando apresentar os resultados de uma forma clara, este capítulo foi dividido em 3 partes. A primeira parte mostra os resultados do ensaio de espalhamento de luz realizado nas amostras U6A, U6D e U18. A segunda e terceira parte mostram os valores de concentração de cobre obtidos após os ensaios de centrifugação e filtração.

### **4.1 - Ensaio de Espalhamento de Luz**

Foram feitos dois ensaios na amostra U18. O primeiro com a amostra U18 concentrada à pressão ambiente para a determinação do tamanho das partículas. O segundo ensaio foi realizado com esta mesma amostra (U18 concentrada), só que filtrada com uma membrana de 5  $\mu\text{m}$ , membrana esta igual a usada nos filtros instalados no circuito da unidade 18. A intenção desta filtração foi a eliminação de partículas com dimensões maiores do que 5  $\mu\text{m}$ , que poderiam ter se formado por um processo de aglutinação, decorrente da concentração da amostra, naturalmente não pertinentes à amostra original.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as distribuições de tamanho das partículas de cobre na amostra U18.

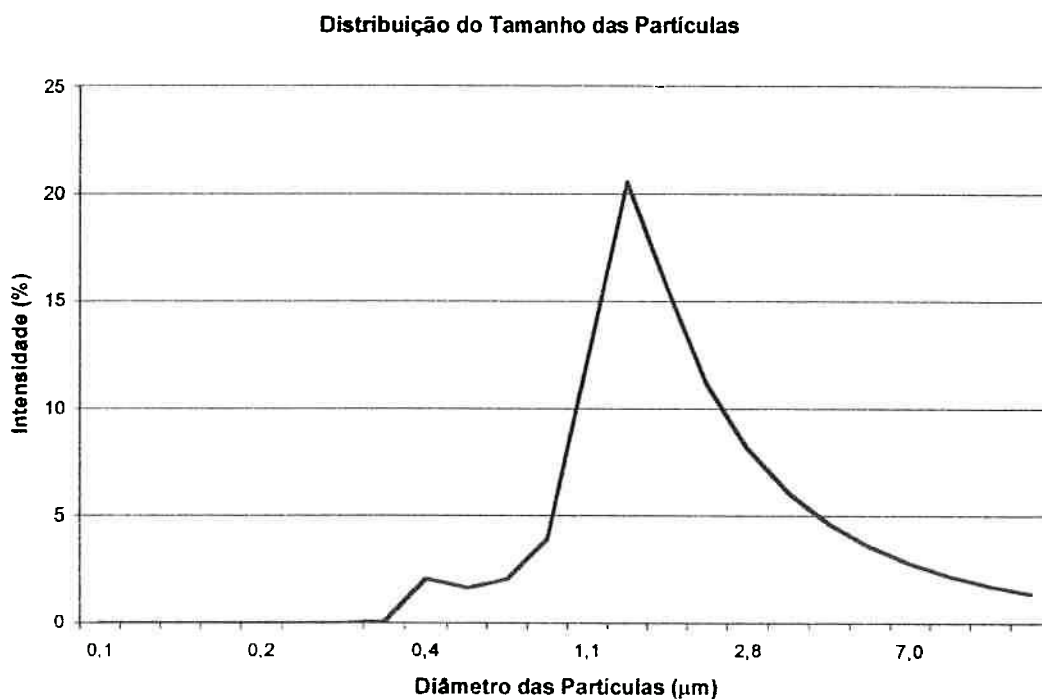


FIGURA 4.1 – Distribuição de tamanho das partículas da amostra U18 original concentrada sem filtrar.

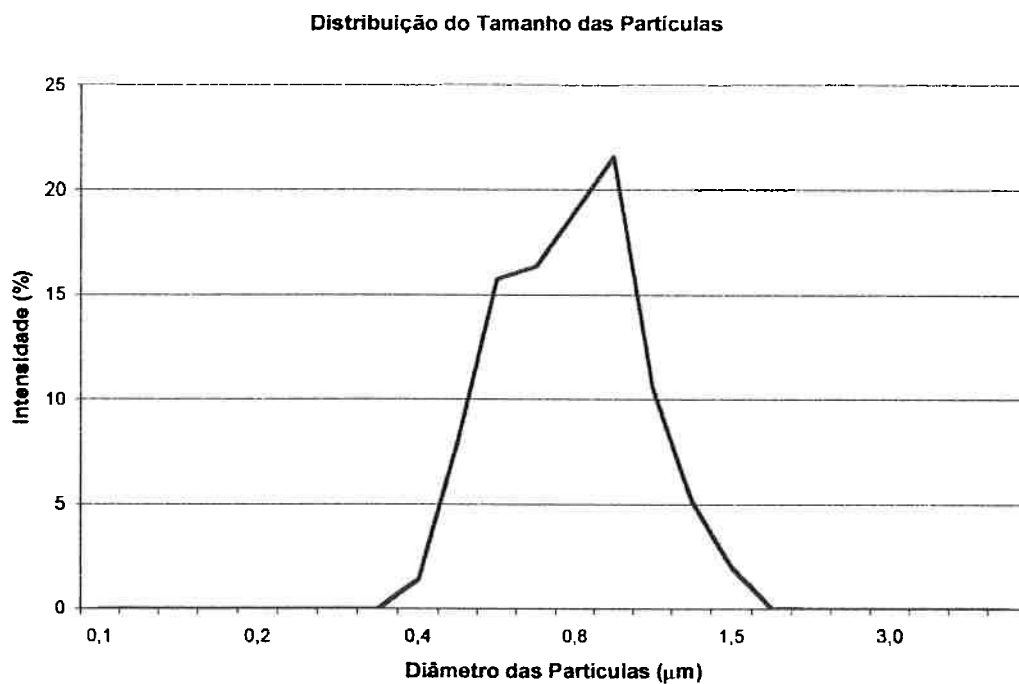


FIGURA 4.2 – Distribuição de tamanho das partículas da amostra U18 original concentrada filtrada em membrana de 5  $\mu\text{m}$ .

A Figura 4.3 apresenta a distribuição de tamanho das partículas de cobre na amostra U6A.

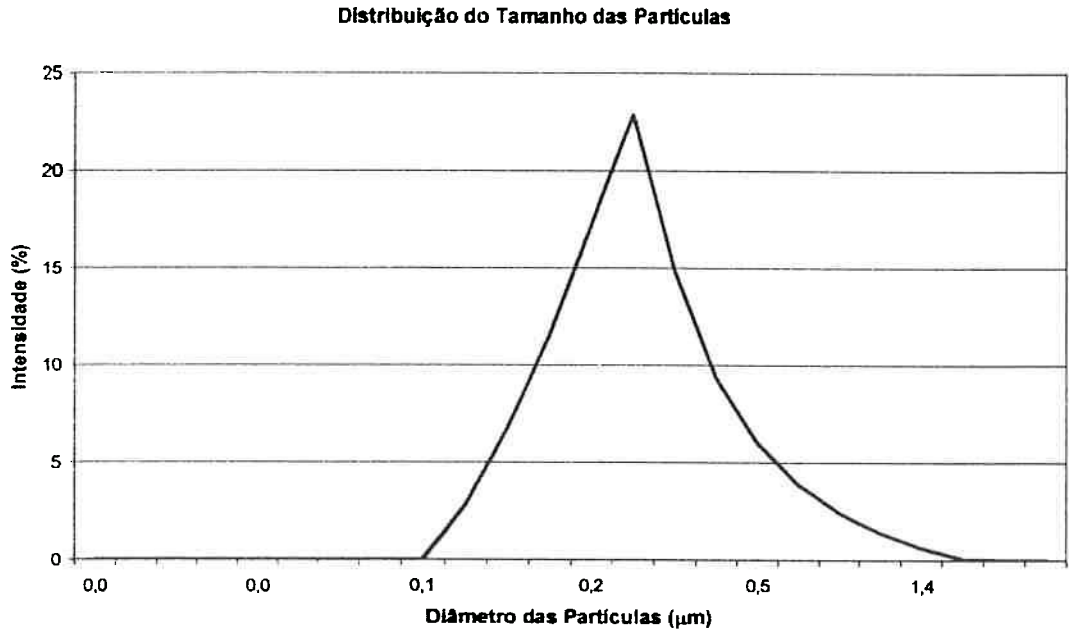


FIGURA 4.3 – Distribuição de tamanho das partículas da amostra U6A concentrada.

## 4.2 - Ensaio de Centrifugação

Nas Tabelas 4.1 a 4.5 são apresentados os resultados dos ensaios realizados com as amostras U6A, U6D e U18, indicando os valores iniciais e finais de concentração de cobre.

As amostras ensaiadas nos dias 30/01 são do tipo original, isto é, na concentração em que foram tomadas nos hidrogeradores, e para se completar o volume necessário à execução das análises (preenchimento dos tubos de ensaio) foram diluídas de 2ml para 10ml com água bi-destilada, para evitar contaminação. Devido a pouca quantidade de amostras, os ensaios do dia 30/01 foram realizados para as rotações de 40000 rpm e 20000 rpm para os três tipos de amostras.

Quando foram providenciadas novas amostras das unidades U6 e U18, mais testes puderam ser realizados e deram origem a novas amostras U6A, U6D e U18. Essas amostras, agora em maior quantidade, foram ensaiadas no dia 20/02, sem a necessidade da diluição e estavam na concentração em que foram tomadas nos hidrogeradores. Para finalizar os estudos sobre as rotações viáveis para a separação das partículas, foram realizados nos três tipos de amostras ensaios com rotações de 12000 rpm, 8000 rpm e 5000 rpm.



TABELA 4.1 – Concentrações inicial e final (após centrifugação) de cobre na amostra U18. (Data do ensaio 30/01)

Amostra U18	Concentração Inicial de Cobre (ppm)
	abaixo de 0,03
<b>Ensaio de Centrifugação (30/01)</b>	<b>Concentração Final de Cobre (ppm)</b>
<b>Rotação (rpm)</b>	
40000	abaixo de 0,03
20000	abaixo de 0,03

TABELA 4.2 – Concentrações inicial e final (após centrifugação) de cobre na amostra U6A. (Data do ensaio 30/01)

Amostra U6A	Concentração Inicial de Cobre (ppm)
	0,136
<b>Ensaio de Centrifugação (30/01)</b>	<b>Concentração Final de Cobre (ppm)</b>
<b>Rotação (rpm)</b>	
40000	abaixo de 0,03
20000	abaixo de 0,03

TABELA 4.3 – Concentrações inicial e final (após centrifugação) de cobre na amostra U6A. (Data do ensaio 20/02)

Amostra U6A	Concentração Inicial de Cobre (ppm)
	0,253
<b>Ensaio de Centrifugação (20/02)</b>	<b>Concentração Final de Cobre (ppm)</b>
<b>Rotação (rpm)</b>	
12000	0,156
8000	0,241
5000	0,218

TABELA 4.4 – Concentrações inicial e final (após centrifugação) de cobre na amostra U6D. (Data do ensaio 30/01)

Amostra U6D	Concentração Inicial de Cobre (ppm)
	0,157
<b>Ensaio de Centrifugação (30/01)</b>	<b>Concentração Final de Cobre (ppm)</b>
<b>Rotação (rpm)</b>	
40000	abaixo de 0,03
20000	abaixo de 0,03

TABELA 4.5 – Concentrações inicial e final (após centrifugação) de cobre na amostra U6D. (Data do ensaio 20/02)

Amostra U6D	Concentração Inicial de Cobre ppm)
	0,229
<b>Ensaio de Centrifugação (20/02)</b>	<b>Concentração Final de Cobre (ppm)</b>
<b>Rotação (rpm)</b>	
12000	0,204
8000	0,200
5000	0,173

### 4.3 - Ensaio de Filtração

Nas Tabelas 4.6 a 4.8 são apresentados os resultados dos ensaios realizados com as amostras U6A, U6D e U18, indicando os valores iniciais e finais de concentração de cobre.

TABELA 4.6 – Concentrações inicial e final (após filtração) de cobre na amostra U18.

Amostra U18	Concentração Inicial de Cobre (ppm)
	abaixo de 0,03
<b>Ensaio de Filtração</b>	<b>Concentração Final de Cobre (ppm)</b>
<b>Malha do filtro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
0,22	abaixo de 0,03
0,45	abaixo de 0,03
1,2	abaixo de 0,03

TABELA 4.7 – Concentrações inicial e final (após filtração) de cobre na amostra U6A.

Amostra U6A	Concentração Inicial de Cobre (ppm)
	0,136
<b>Ensaio de Filtração</b>	<b>Concentração Final de Cobre (ppm)</b>
<b>Malha do filtro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
0,22	0,147
0,45	0,158
1,2	0,150

TABELA 4.8 – Concentrações inicial e final (após filtração) de cobre na amostra U6D.

Amostra U6D	Concentração Inicial de Cobre (ppm)
	0,157
Ensaio de Filtração	Concentração Final de Cobre (ppm)
Malha do filtro ( $\mu\text{m}$ )	
0,22	0,154
0,45	0,154
1,2	0,165

#### 4.4 - Ensaios utilizando Hidrociclones

Conforme o item 3.4.2 do presente trabalho, verificou-se que a utilização de hidrociclones como processo de separação (captação), do ponto de vista teórico, não é viável, e portanto não foram especificados ensaios experimentais com esse tipo de equipamento.

## 5. ANÁLISE DOS RESULTADOS

A Figura 4.1 de distribuição de tamanho das partículas de cobre da amostra U18, mostra partículas maiores que  $5\ \mu\text{m}$ , fato este que não poderia ter ocorrido, pois os filtros instalados no circuito de refrigeração da unidade 18 deveriam reter estas partículas maiores. Uma possível explicação para esse fato é que quando se coletou a amostra U18 no circuito de refrigeração, foram arrastadas com ela partículas maiores que estavam depositadas na tubulação de retirada de amostras, própria do circuito de refrigeração. Por isso realizou-se um segundo ensaio (Figura 4.2), onde a amostra U18 foi filtrada em uma membrana polimérica com tamanho de malha de  $5\ \mu\text{m}$ . A Figura 4.2 mostra que a maioria das partículas possuem tamanhos entre  $0,5\ \mu\text{m}$  e  $2\ \mu\text{m}$ , resultado este mais próximo dos valores esperados de uma amostra vinda da unidade 18.

A Figura 4.3 mostra que a distribuição do tamanho das partículas na amostra U6A se situa na faixa de  $0,1$  a  $1\ \mu\text{m}$ , com uma maior incidência de partículas na faixa de  $0,2$  a  $0,3\ \mu\text{m}$ .

Nos ensaios de centrifugação e filtração realizados na amostra U18 não se pode tirar nenhuma conclusão sobre a eficiência desses dois métodos de separação, pois a concentração inicial de cobre nesta amostra estava em níveis abaixo da sensibilidade do aparelho e os valores de concentração final obtidos após os ensaios experimentais se mantiveram nos mesmos patamares.

Nos ensaios de centrifugação com as amostras U6A e U6D realizados nas rotações de 40000 e 20000 rpm (tabelas 4.2 e 4.3) verificou-se uma

diferença entre a concentração inicial de cobre em suspensão e a concentração final de cobre após o ensaio de centrifugação, sendo que os valores de concentração final de cobre ficaram abaixo da sensibilidade do equipamento de medição. Este fato indica que aconteceu a separação (sedimentação) das partículas de cobre da suspensão e que estas partículas podem ter ficado retidas na parede do tubo de ensaio. Os ensaios realizados nas rotações de 12000, 8000 e 5000 rpm (Tabelas 4.3 e 4.5) mostram a tendência de não separação das partículas de cobre, pois após os ensaios de centrifugação, a concentração final de cobre em suspensão alcançava valores próximos dos valores de concentração inicial de cobre, indicando assim a presença de partículas de cobre em suspensão. Este fato nos leva acreditar na inviabilidade deste processo como meio de separação devido ao elevado tempo de centrifugação e às elevadas rotações para a centrifuga, quando comparadas com as rotações de centrifugas utilizadas em escala industrial.

A não separação das partículas de cobre constatada nos ensaios experimentais de centrifugação nas rotações de 12000, 8000 e 5000 rpm está em desacordo com a análise teórica do processo de centrifugação, realizada no item 3.5.2 desse trabalho, o qual previa a total separação das partículas de cobre nas rotações acima citadas. Uma possível explicação para esse fato é que as partículas de cobre contidas nas amostras U6A e U6D são extremamente pequenas, como foi revelado nos ensaios de distribuição de tamanho das partículas, assim estas partículas acabam apresentado um comportamento coloidal, o qual não é previsto no modelo de cálculo teórico adotado para a estimativa da velocidade terminal, conforme discutido na

referência [16], portanto acarretando esta diferença entre os ensaios experimentais e a análise teórica.

Nos ensaios de filtração com as amostras U6A e U6D, os resultados obtidos revelam que os valores das concentrações inicial e final (após a filtração) de cobre são muito próximas. Isto indica que a maioria das partículas de cobre contidas nestas amostras são menores que  $0,22 \mu\text{m}$ , o que foi constatado pelo ensaio de distribuição de tamanho de partículas e/ou que a malha das membranas poliméricas se abre durante o processo de filtração, permitindo assim a passagem de partículas maiores que  $0,22 \mu\text{m}$ .

## 6. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- i) Os ensaios de filtração revelaram que os valores de concentrações inicial e final de cobre nas amostras estudadas são praticamente iguais, indicando que as partículas contidas nas amostras são muito pequenas, podendo assim atravessar as malhas de filtração ou que partículas maiores contidas nestas amostras forcem a passagem através das membranas poliméricas continuando incorporadas ao líquido filtrado. Portanto, há evidências que o sistema de filtração que está sendo utilizado nos circuitos de refrigeração do enrolamento dos estatores dos hidrogeradores de Itaipu não está sendo efetivo e, para que isso venha ocorrer, necessita-se utilizar malhas ainda menores do que as atuais, recorrendo a utilização de um sistema de ultrafiltração.
- ii) Os resultados dos ensaios de centrifugação mostraram que para partículas tão pequenas em suspensão como as das amostras U6 e U18, precisa-se de uma elevada rotação da centrífuga e um alto tempo de retenção (residência), para que as partículas possam sedimentar. Isto implica na utilização de ultracentrifugas, que não são aplicadas industrialmente, e numa baixa vazão do sistema de refrigeração, para que se garanta um alto tempo de retenção. Conclui-se por estes fatos, que o processo de centrifugação com a utilização de centrífugas é inviável como processo de separação dos resíduos de corrosão.

- iii) A separação utilizando hidrociclones revelou-se inviável teoricamente, mostrando que para as condições de operação do circuito de refrigeração seriam necessários altos valores de coeficiente de queda de pressão, valores esses impossíveis e impraticáveis de serem obtidos.
- iv) Os resultados dos ensaios de espalhamento de luz realizados na amostra U18, retirada da unidade 18, mostraram que a grande maioria das partículas desta amostra apresenta tamanhos menores que  $5\ \mu\text{m}$ , como mostrado na análise de distribuição de tamanho de partículas. Os resultados obtidos no ensaio de fotometria de chama para a avaliação da concentração de cobre na amostra U18 revelaram que esta amostra possui baixa concentração de cobre em suspensão, apresentando valores abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.
- v) Os resultados dos ensaios de espalhamento de luz realizados na amostra U6A, retirada da unidade 6, mostraram que a grande maioria das partículas desta amostra apresenta tamanhos menores que  $1\ \mu\text{m}$ , como mostrado na análise de distribuição de tamanho de partículas. Os resultados do ensaio de fotometria de chama mostram que esta amostra possui baixa concentração de cobre em suspensão.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Schleithoff, K. e Emshoff, H-W - **"Optimization of the Conditioning of Generator Cooling Water"**, VGB Kraftwerkstechnik, 70, 1990, n.9, pp 677-681.
- [2] Bouchacourt, M. - **"Flow Assisted Corrosion in Power Plant Part 1 – The EDF Research Program"**, IAEA – Specialist Meeting on Corrosion and Erosion Aspects in Pressure Boundary Components in LWR, Viena, 1988.
- [3] Bouchacourt, M. - **"Flow Assisted Corrosion of Carbon Steels in High Temperature Water: Influence of Water Chemistry and Mass Transfer"**, Proc. Conf. on Corrosion, Inglaterra, 1988.
- [4] Bouchacourt, M. - **"The Impact of Water Chemistry on Corrosion Erosion in one two Phase Flows"**, Proc. 5<sup>th</sup> Conference on Water Chemistry, 1989.
- [5] Cubiccioti, D. - **"Flow Assisted Corrosion of Steel and the Influence of Cr e Cu Additions"**, Journal of Nuclear Materials, 152, 1988, pp 259-264.
- [6] Heitman, H. G. - **"Praxis der Kraftwerk-Cheme"**, (Prática da química de Usinas de Energia), Vulkan Verlag, Essen, 1985.
- [7] Kastner, W.; Erwe, M.; Honzel, N.; Stellwag, B. - **"Erosion Corrosion in Power Plant Piping Systems"**, Calculation Code for Predicting Wall Thinning, IAEA - Specialist Meeting on Corrosion and Erosion Aspects in Pressure Boundary Components in LWR, Viena, 1988, pp 49.
- [8] Remy, F. N. e Bouchacourt, M. - **"Flow Assisted Corrosion: A Method to Avoid Damage"**, Nuclear Engineering and Design, 133, 1992, pp 23-30.
- [9] Butler, G. e Ison, H. C. - **"Corrosion and its Prevention in Waters"**, Ed. Leonard Hill Books, Londres, 1966, pp 132-156.

- [10] Scheir, L.C. – "**Corrosion**", v1, ed. Newnes Butterworths, Londres, pp 2-3 / 2-25, (parte 21 – Effect of Concentration, Velocity and Temperature).
- [11] Gentil, V. - "**Corrosão**", editora LTC, 3ª edição, 1996.
- [12] Wolyneq, S. - "**Mecanismos de Corrosão e Oxidação de Metais**", Apostila pós-graduação da EPUSP, 1992.
- [13] Ramanathan, L. V. - "**Corrosão e seu Controle**", São Paulo. ed. Hemus.
- [14] Poubairx, M. - "**Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution**", pp 385-392, Bruxelas, 1966.
- [15] Alonso-Falleiros, N. - "**Mecanismos de Corrosão de Materiais Metálicos**", Apostila pós-graduação da EPUSP, 1996.
- [16] Gupta, S.K. - "**Momentum Transfer Operations**", McGraw-Hill, New Delhi (1979).
- [17] Gomide, R. - "**Operações Unitárias**", vol. 3, R. Gomide, São Paulo (1980).
- [18] Relatório Técnico CENO nº 02/309- "**Análise do Fenômeno de Corrosão no Enrolamento do Estator dos Hidrogeradores**", CENO/ USP, Agosto de 1993.
- [19] Relatório Técnico CENO nº 04/311 - "**Ensaio Convencionais para a Avaliação do Processo de Corrosão do Cobre**", CENO / USP, Setembro de 1997.
- [20] Relatório Técnico CENO nº 10/311 - "**Ensaio em Circuitos Experimentais**", CENO / USP, Junho de 1998.
- [21] Seipp, H. G. – "Das Korrosionsverhalten von Kupfer in Wassergekühlten Generator Wicklungen, (O comportamento de corrosão do cobre em bobinamento de geradores resfriados a água)", VGB Kraftwerkstechnik 59, pp 245-248, 1979.

- [22] Perry, R.H. & Chilton, C.H. - **"CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK"**, 5th edition, McGraw-Hill Book Company, 1974.
- [23] Basto Jr., A. - **"Análise da taxa de corrosão do cobre eletrolítico em água pura"**, Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1997.
- [24] Svarovsky, L. - **"Hydrocyclones"**, Technomic Publishing Co., Inc., London, 1984.