

III SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
(SILUBESA)

QUALIDADE DA ÁGUA

CORROSÃO PELAS ÁGUAS DE BAIXA SALINIDADE. APASSIVAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO
DAS ÁGUAS POR SALINIZAÇÃO CONTROLADA, COM UTILIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO

SANTOS, Humberto de Almeida

Engenheiro Químico U.P., Director de Divisão do Gabinete de Estudos de
Desenvolvimento da Petroquímica e Gás de Portugal, E.P., Lisboa, Portugal

RESUMO

Descrição sucinta das causas e efeitos, e dos mecanismos da corrosão pelas
águas muito pouco salinas de materiais como o betão e os metais.

Eliminação da agressividade das águas por aumento da quantidade de sais dissol-
vidos e regularização do seu pH, por acidificação prévia pelo CO₂ gasoso e pos-
terior correcção com brita de calcário e ajuste de neutralização com leite de
cal.

Aspectos relacionados com a saúde das populações dos níveis e qualidades da sa-
linidade das águas.

Aspectos económicos na exploração de sistemas de captação e distribuição de
águas.

1- Características das águas. Normas CEE e outras.

Como se sabe, estão em vigor na CEE directivas várias sobre a qualidade da água, tendo em vista a sua utilização.

Para efeitos deste trabalho interessa referir a directiva 75/440, cuja entrada em vigor se verificou em 1977 e relativa à qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água potável.

Nesta directiva as águas são classificadas em três categorias, correspondendo a cada uma um conjunto de características máximas imperativas e aconselháveis, de entre as quais se destacam as seguintes:

Categoria da água Parâmetro	A1		A2		A3	
	I	G	I	G	I	G
pH	-	6,5/8,5	-	5,5/9	-	5,5/9
Condutividade, $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ a 20°C	-	1 000	-	1 000	-	1 000
Fluoretos, mg/l F	1,5	0,7/1	-	0,7/1,7	-	0,7/1,7
Sulfatos, mg/l SO ₄	250	150	250	150	250	150
Cloretos, mg/l Cl	-	200	-	200	-	200
Taxa de saturação de oxigénio dissolvido, %O ₂	-	> 70	-	> 50	-	> 30

Em 1985, salvo casos especiais, entrou em vigor a directiva 80/778 relativa à qualidade das águas destinadas ao consumo humano, seja qual for a sua procedência, e que especifica entre outras características:

	Nível guia	Concentração máxima admissível	Obs.
6- Concentração de pH iões hidrogénio	6,5 ≤ pH ≤ 8,5		A água não deverá ser agressiva. Valor máximo admissível 9,5
7- Condutividade $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ a 20°C	400		
8- Cloretos mg/l Cl	25		Concentração aproximativa a partir da qual podem produzir-se efeitos - 200 mg/l
9- Sulfatos mg/l SO ₄	25	250	
11- Cálcio mg/l Ca	100		
12- Magnésio mg/l Mg	30	50	
13- Sódio mg/l Na	20	150	
14- Potássio mg/l K	10	12	
17- Resíduo seco mg/l		1 500	
19- CO ₂ mg/l CO ₂			A água não deve ser agressiva
37- Halofórmios, excepto pesticidas mg/l	0,001		O mais baixo nível

		Concentração mínima requerida	<u>Obs.</u>
16- Dureza	mg/l	60	Cálcio e catiões equivalentes
3F- Alcalinidade	mg/l HCO ₃	30	A água não deve ser agressiva

A entrada em vigor para Portugal destas directivas sofrem as derrogações que estiverem estipuladas nos actos da adesão.

Anota-se que a agressividade da água não é uma característica individualizada nas directivas da CEE, se bem que seja referido nas observações de várias alíneas que a "água não deve ser agressiva".

Nos Estados Unidos da América, o Federal Safe Drinking Water Act (SDWA) legalizou e uniformizou os assuntos referentes à água potável entre todos os estados americanos, tendo a EPA promulgado e entrado em vigor a partir de 1977 as características técnicas e seus condicionalismos.

Entre outros elementos, podem referir-se:

	Valores máximos admissíveis
pH	6,5/8,5
Cloretos, mg/l	250
Sulfatos, mg/l	250
Fluoretos, mg/l	1,4/2,4, função da temperatura
Agressividade	Água não corrosiva
Resíduo seco, mg/l	500
Halofórmios, excepto pesticidas, mg/l	0,10

É de anotar que a legislação americana expressa claramente a não agressividade da água, mas omite quaisquer referências à dureza, alcalinidade, CO₂, cálcio ou magnésio.

Quanto aos fluoretos a CEE refere-os quando trata das águas superficiais destinadas à produção de água potável, mas não os especifica na directiva sobre a qualidade da água potável. Os EUA fixam valores claros para esta característica. Em alguns estados americanos saiu mesmo legislação tornando obrigatória a fluoração da água potável.

2- Corrosão dos materiais

A existência de corrosão nos sistemas de captação, tratamento, transporte e distribuição de água pode ter origem diversa a saber:

- Derivada da qualidade e características da água.
- Relacionada com o projecto e a forma da tubagem e aparelhagem do sistema.
- Em dependência directa do meio onde está inserido o sistema - solo, meio aquático ou atmosférico, interior dos edifícios, etc. -.

Duma maneira necessariamente muito sumária, abordam-se em seguida os casos mais importantes dos três aspectos enunciados.

2.1- Corrosão relacionada com a qualidade da água

A água de um modo genérico é uma substância agressiva, provocando a solubilização da maioria dos materiais.

A corrosão pela água aumenta quando:

- Diminui o oxigênio dissolvido
- Aumenta o CO₂ livre
- Aumenta o teor em cloretos e sulfatos
- Aumenta o teor em cobre, e outros iões metálicos
- Diminui a salinidade (resíduo seco) e a dureza
- O valor do pH é inferior a 7 ou superior a 8,5

Nenhum destes conceitos pode ser considerado isoladamente, pois as águas naturais ou tratadas são meios complexos, com múltiplas interdependências. Além disso os fenômenos de corrosão são de per si questões de enorme complexidade.

- Betão, fibrocimento e obras em cimento - São muito facilmente atacados por águas ácidas, com um pH inferior a 7/7,2.

O CO₂ livre dissolvido na água é um poderoso corrosivo das obras em cimento. Quanto menor for a dureza da água e maior o seu teor em cloretos e sulfatos, mais intenso é o ataque do betão.

- Ferro fundido e aço normal - São atacados pela água, e tanto mais intensamente quanto menor for a sua dureza e salinidade, e maior a sua acidez (pH inferior a 7).

No aço normal a corrosão é do tipo pitting, podendo originar a perfuração dos tubos.

No ferro fundido, dado o seu teor em carbono, aparece um tipo de corrosão conhecido por "grafitização", que não é mais do que a dissolução do ferro, restando a estrutura nodular de grafite e carbono, sem resistência mecânica.

Os produtos de corrosão apresentam-se em geral sobre a forma de nódulos, originando depósitos. Em situações anormais, estes podem ser arrastados, dando origem a águas ferroginosas e sujas, acastanhadas, que tantas vezes têm dado origem aos consumidores.

- Ferro galvanizado - O zinco em si não é mais resistente do que o ferro. Na escala do potencial electroquímico, o zinco tem um valor inferior ao do ferro, respectivamente (-) 0,76 e (-) 0,44 a 25°C.

No caso da formação de um par electroquímico, o zinco funciona como ânodo, e portanto protege o ferro pelo facto de ser o primeiro a dissolver-se.

Sob a acção de águas ácidas ou com dióxido de carbono livre, o zinco é facilmente atacado e dissolvido.

O ferro galvanizado resiste mal a águas quentes, pois acima dos 55/60°C (2), desenvolve-se uma fina camada de produtos de corrosão na superfí-

cie do zinco, que aumenta o potencial electroquímico entre o Zn e o Fe, surgindo uma corrosão severa e generalizada, que dissolve o zinco e penetra no ferro. Além disso, acima daquela temperatura, a dissolução do zinco é exponencialmente incrementada em águas contendo teores muito baixos de cobre, superiores a 0,02 a 0,1 mg/l.

- Cobre - Tem um potencial electroquímico de + 0,34 a 25°C. É portanto o metal que, no caso de corrosão electroquímica, se comporta como cátodo, provocando a dissolução do ferro e do zinco. Este tipo de corrosão é favorecido pelo aumento do teor em cloretos e sulfatos da água (4).

A sua utilização nas tubagens de distribuição de água quente, no interior das construções, está a generalizar-se, por razão do mau comportamento do ferro galvanizado.

O cobre no entanto apresenta vários tipos de corrosão. Um dos tipos observados foi atribuído à película interior de carbono constituída durante a extrusão do tubo. É por isso importante que o fabricante do tubo proceda à sua eliminação pela lavagem prolongada com uma suspensão abrasiva.

Um outro tipo de corrosão mais ou menos generalizada é devida à destruição da película de óxido de cobre aderente que se forma normalmente. Águas com teores baixos de oxigénio dissolvido, como as provenientes de furos ou poços profundos, favorecem este tipo de corrosão (9).

Finalmente uma terceira forma de corrosão tipo pitting é favorecida por excessiva dureza da água e pH elevados, da ordem dos 9.

A corrosão do cobre, por originar um aumento do teor em Cu da água, atingindo com facilidade os 3 mg/l, pode desencadear a corrosão rápida do zinco no ferro zincado, como já referido (6).

- Latões e bronzes - As ligas de cobre, zinco e estanho são muito usadas, nas anilhas/juntas metálicas e nas válvulas. São sujeitas a uma corrosão do tipo electroquímico, que provoca em geral a dissolução do zinco, deixando um cobre poroso, tipo esponja, com perda de vedação. Daí o nome de corrosão tipo "merengue". É no fundo uma dezincificação.

Esta corrosão é acelerada por pH elevados, superiores a 8,3 e teores altos de sulfatos.

Para evitar este tipo de agressividade convém manter a razão Carbonatos/Cloretos - CO₃/Cl - entre os limites 2,1/2,8. Isto às vezes torna-se imcompatível com o Índice de Estabilidade de Langelier (6).

2.2- Corrosão tendo por origem um projecto ou especificação deficiente (9)

As tubagens de distribuição da água quente devem desenvolver-se afastadas das tubagens da água fria, e nunca em paralelo como é muito usual.

As tubagens de água quente não devem ser em ferro zincado, mas sim em cobre previamente limpo interiormente do depósito de grafite ou carbono.

As tubagens devem ser projectadas sempre com uma certa inclinação, com possibilidade de purga dos gases libertados - em especial nas de água quente - e dos depósitos de óxido de ferro.

A floculação deve ser realizada completamente e a um pH conveniente, para que os óxidos/hidróxidos de ferro ou alumínio não se venham a depositar nas canalizações, corroendo-as e entupindo-as.

As anilhas e juntas devem ser cuidadosamente seleccionadas, em especial as metálicas, para evitar os problemas de corrosão electroquímica e fenómenos de cavitação ou erosão, no caso de penetrarem no interior das tubagens.

Os tubos e válvulas de cobre, latão ou bronze devem ser sempre usados em fins de ramal, e não devem existir tubagens de ferro zincado a juzante de peças que tenham cobre.

A velocidade de circulação da água deve ser tal que não provoque a erosão superficial.

2.3- Corrosão exterior provocada pelo meio onde o sistema está inserido

As ligações eléctricas da terra realizadas sobre os tubos de água não têm qualquer efeito sobre a corrosão interna, mas podem estar na origem de corrosões exteriores verificadas em tubagens enterradas ou submersas.

Não devem ser autorizadas, mesmo se as tubagens de transporte forem protegidas catódicamente contra a corrosão.

As tubagens nunca devem estar em contacto com argamassas contendo cal, e muito menos as de água quente, pois observam-se fenómenos de corrosão generalizada e perfurante. No interior dos edifícios as tubagens devem ser isoladas cuidadosamente, e estar envolvidas por uma massa de cimento pobre.

3- Agressividade da água. Sua eliminação. Casos gerais

As águas podem ser incrustantes, estabilizadas ou desincrustantes, em função da sua dureza fixa, dureza temporária, CO₂ livre, pH e força iónica.

Desde os trabalhos de Langelier, Tilmans, Hoover e Strohecker, na primeira metade deste século, se estabeleceu que a melhor forma de evitar a corrosão pela água, é tratá-la de modo a que o seu pH esteja compreendido entre 7 e 8,5, e que o Índice de Estabilidade (Langelier - Hoover - Strohecker) seja ligeiramente superior a 0, entre 0,1 e 0,2 (6), isto é, a água seja estável, muito ligeiramente incrustante, (1), (5), (9).

Se possível, como referido, as águas devem ter uma relação CO₃/Cl entre 2,1 e 2,8.

Para satisfazer estas condições, verifica-se que a água deve ter uma dureza total mínima de 60 mg/l, expressa em Ca CO₃, como o especifica a directiva CEE.

Assim, dum modo muito genérico, podem antever-se quatro situações:

- Águas doces, tipo graníticas - Torna-se necessário proceder à sua mineralização, em geral conseguida pela solubilização de calcário pelo CO₂ na veia líquida, seguida de ajuste de pH por leite de cal, ou outra solução alcalina.
- Águas muito duras, com elevada dureza temporária - Provoca-se a precipitação dos sais que estão na origem desta dureza com leite de cal, ou procedendo ao tratamento com calcário e soda. Obtém-se normalmente uma água,

após filtração, com um pH muito alto, superior a 9, que é necessário diminuir com adição de CO₂.

- Águas muito ácidas, com CO₂ livre (em geral provenientes de poços ou furos profundos) - É indispensável proceder-se à neutralização do CO₂ com leite de cal ou calcário/soda, até obter pH superiores a 8,5 filtrar o carbonato de cálcio precipitado, e corrigir o pH da água por adição de CO₂. A totalidade da operação deve ser conduzida de modo a obter-se no final uma água com uma dureza total entre 60 e 100 mg/l e um pH entre 7 e 8,5.
- Águas com elevado teor em cloretos - Para manter a relação CO₃/Cl entre os valores recomendados, em geral o tratamento possível é utilizar resinas de permutação fracas, regeneráveis com CO₂, e que permitem simultaneamente reduzir o teor em cloretos e aumentar a dureza total da água. Em princípio trata-se apenas uma parte alíquota do caudal total, misturando posteriormente os dois caudais de modo a melhor controlar a qualidade da água final. O pH é devidamente ajustado por adição de leite de cal (alcalinizante) ou CO₂ (acidificante).

É de anotar que se deu preferência sempre à referência ao CO₂ (3) e ao leite de cal. Isto não quer dizer que como meios acidificantes se não empreguem os ácidos clorídrico ou sulfúrico, ou outros, e como meios alcalinizantes se não utilizem a soda cáustica, o carbonato de sódio (estes dois produtos já foram criticados por veicularem mercúrio (1)), a dolomite (carbonato de cálcio e magnésio) ou mesmo a magnésia.

A nossa preferência resultou de duas ordens de razões - a económica, em que por exemplo o custo da unidade acidificante de CO₂ oscila entre metade e um quarto da dos dois outros ácidos, a preços actuais; e a higiénica, em que sobressai que o CO₂ e o Ca não apresentam limitações nas directivas da CEE, a não ser as que resultam de uma água não agressiva e bem apaladada, ao passo que os cloretos, os sulfatos, o sódio e o magnésio, são componentes com limitações máximas definidas na directiva da CEE, por não serem inócuos à saúde das populações.

De anotar que em muitas estações de neutralização das águas se faz recurso ao calcário de granulometria controlada, com resultados pouco satisfatórios. Convém recordar que a reacção de neutralização é lenta, e que ao fim de algum tempo as impurezas do calcário bloqueiam o contacto com a água, se a sua composição não for especificada. Para evitar este inconveniente, é necessário usar um calcário com teores em Ca CO₃ superiores a 95% (eventualmente com algum Mg CO₃), e de preferência tratados previamente num forno de tostação, após ter sido já calibrado com a granulometria desejada (5 a 10 mm). Isto tem por fim tornar o calcário muito mais reactivo, de modo que a neutralização se processe satisfatoriamente.

A outra alternativa recomendada é a utilização do leite de cal.

4- Aspectos relacionados com a saúde das populações

O problema dos efeitos sobre a higiene e saúde das populações é extremamente importante e complexo, revestindo não só aspectos relacionados com a poluição - cádmio, mercúrio, cobre, chumbo, azoto inorgânico, pesticidas, tensioactivos, etc. -, como igualmente com os constituintes especiais - produtos radioactivos e radioactividade natural, os halofórmios resultantes da reacção do cloro desinfectante com a matéria orgânica em solução, coloidal ou não, na água, etc. -, com os constituintes naturais - como o sô-

dio, o ferro, o manganêsio, o potássio e o magnêsio -, e finalmente com os aditivos - fluoração da água, polifosfatos, sais de amônio quaternários, etc. -.

Apenas se deseja referir muito sumariamente o caso do ferro e do manganêsio, que mal ou bem lhe são atribuídas responsabilidades por aquilo a que se chama "a corrosão biológica", e se julga estarem relacionados com alguns casos de tuberculose (4).

Além disso é de anotar a prática cada vez mais corrente da fluoração da água potável, em limites bem definidos (0,7 a 1,2 mg/l), para obviar o aparecimento frequente e usual das cáries dentárias, tendo sido iniciada em 1945 em Grand Rapids, Michigan, USA. Em 1969 nos EUA, cerca de 2 550 sistemas de água potável eram fluorados, servindo 84 milhões de pessoas. No Canadá, cerca de 7 milhões consumiam água fluorada, enquanto em mais de outros 30 países se observava a mesma prática.

Em 1975, a população nos EUA servida com água fluorada subia a 105 milhões (7).

5- Alguns aspectos económicos

Dum modo geral pode dizer-se que o custo do tratamento de pequenos caudais de água para pequenos aglomerados, é muito mais elevado do que para grandes caudais alimentando populações numerosas. A preços de 1986/87, pode dizer-se que nos EUA, para 53 200 sistemas de água para aglomerados de 25 a 10 000 pessoas (21% da população), e 8 000 sistemas para aglomerados com mais de 10 000 pessoas (79% da população), num total de 213 milhões de pessoas, o custo médio de tratamento foi respectivamente de 65\$/m³ e de 16\$/m³. No consumidor, o custo do m³ é bastante mais elevado, com os encargos de distribuição, manutenção, cobrança e organização.

A imposição de regulamentos cada vez mais apertados, calcula-se que venham a provocar assimetrias de custos da ordem de 1 para 8 (7).

Segundo (1), a preços suíços de 1969, a neutralização de 1 g de CO₂ livre custava 0,07 cêntimos para a dolomite, 0,04 cêntimos para a soda cáustica e um pouco mais que 0,01 cêntimos para o leite de cal. Os restantes encargos de exploração, em valor médio, eram inferiores a 0,1 cêntimos.

As despesas de investimento nas instalações de neutralização de capacidade nominal variando entre 500 e 3 000 l/s, estimavam-se, a preços de 1979, entre 8 500 contos e 17 000 contos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - BURKARD, P. - Procédés applicables pour la neutralisation de l'eau potable; 1982 - Gaz, eaux, eaux usées, 62^o ano, n^o 1, pág. 25/36
- (2) - CAMPBELL, Hector S. - Corrosion, water composition and water treatment 1971 - Water Treat. Exam., pág. 11/34
- (3) - COUDERT, E., DAMEZ, F. - L'utilisation du dioxyde de carbone dans le traitement des eaux potables
Set 1985 - L'Eau, l'industrie, les nuisances, n^o 94, pág. 41/46
- (4) - COURTIS, R.J., e POIRIER, G. - La corrosion intérieure des circuits de distribution d'eau dans les grands ensembles immobiliers urbains et industriels
1967 - Corrosion, pág. 288/296
- (5) - GINOCHIO, J.C. - Desacidification des eaux souterraines et de surface par aeration
1976 - La Technique de l'Eau, n^o 359, pág. 39/45
- (6) - KENNET, C.A. - Treatment of water to potable standards with corrosion prevention
Abril 1984 - Corrosion, prevention & control, pág. 5/8
- (7) - KIRK-OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a. edição
Abril 1988, vol. 24, pág. 404
- (8) - Memento Technique de l'Eau
Établissements Émile Degremont
- (9) - Plomberie / Quand conception et réalisation entraînent la corrosion...
Set. 1987 - Le Moniteur, pág. 65/67
- (10) - RIGOUARD, A., MICHEAU, P. - L'utilisation des gaz dans le traitement et la distribution de l'eau potable
Março 1985 - L'Eau, l'industrie, les nuisances, n^o 90, pág. 43/48