

C. Almeida (1987)

Modelação da corrosão por mistura

Hidrogeologia y Recursos Hidráulicos, t. XII, p. 755-762.

IV SIMPOSIO DE HIDROGEOLOGIA

MODELAÇÃO DA CORROSÃO POR MISTURA

ALMEIDA, Carlos

Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Centro de Geologia da Universidade de Lisboa (INIC).

RESUMEN

La corrosión por mezcla ha sido referida como uno de los factores responsables por la disolución de las calizas en la zona saturada. La importancia de este fenómeno ha sido subrayada sobre todo por BÖGLI.

El estudio teórico de la importância real de la corrosión por mezcla solo puede ser realizado recurriendo a procesos de simulación que permitan ecuacionar todo um conjunto de variables que intervienen en el fenómeno.

Con el objetivo de hacer ese estudio se ha hecho un programa para ordenador (programa MISKOR) que calcula la corrosión de una agua que resulta de la mezcla de dos aguas de composiciones diferentes y la cantidad de calcita que aquella agua puede disolver hasta el equilibrio con aquel mineral.

Los cálculos son hechos de modo a satisfacer todas las ecuaciones de equilibrio, de balance de masa y de balance de cargas, usando un algoritmo iterativo.

INTRODUÇÃO

A agressividade, em relação à calcite, de uma mistura de águas de composições diferentes, inicialmente em equilíbrio com aquele mineral, é um fenómeno conhecido desde a década de 30, por alguns engenheiros responsáveis por redes de abastecimento de água (BÖGLI, 1980). Porém a importância da corrosão por mistura, como um dos factores responsáveis pela carsificação na zona saturada, só foi posta em realce na década de 60 por BÖGLI em vários trabalhos (BÖGLI, 1964, 1980). Este autor calculou a agressividade de algumas misturas hipotéticas indicando as quantidades adicionais de calcite potencialmente dissolvidas pelas mesmas. O processo de cálculo baseia-se num método gráfico.

O aperfeiçoamento do processo de cálculo pode ser conseguido através da modelação em computador, do comportamento de uma solução resultante da mistura de duas soluções de composições diferentes, num meio carbonatado em sistema fechado. Apenas assim é possível introduzir factores que exercem influência nos fenómenos do equilíbrio numa solução aquosa com um meio carbonatado, como sejam presença de pares de iões, a influência da força iónica na actividade dos iões, etc.

No presente trabalho descreve-se o método utilizado para modelar a corrosão por mistura e apresentam-se dados sobre o poder corrosivo de algumas misturas hipotéticas.

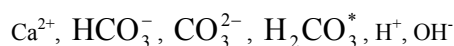
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A dissolução da calcite depende de numerosos factores como sejam a temperatura da água, a pressão parcial do CO_2 , a força iónica da solução, etc.

As reacções de equilíbrio que intervêm neste processo incluem a dissolução do CO_2 , a passagem deste gás a ácido carbónico, a primeira e segunda dissociação do ácido carbónico, a dissolução da calcite, a formação de pares de iões etc. (GARRELS & CHRIST, 1965, STUMM & MORGAN, 1970).

No modelo terão que ser consideradas todas estas equações de equilíbrio e ainda as equações de balanço de cargas e de balanço de massas.

No presente trabalho apenas se consideram as espécies provenientes da dissolução do CO_2 da calcite e da dissociação da águas:



e, ainda, os pares de iões CaHCO_3^+ e CaCO_3^0 .

A espécie H_2CO_3^* significa o conjunto $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{CO}_3$ (STUMM & MORGAN, 1970).

De acordo com o exposto anteriormente a equação do balanço de cargas é estabelecida assim:

$$2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{OH}^-} = 2m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{H}^+} + m_{\text{CaHCO}_3^+}$$

Como o carbono inorgânico total C^T e o cálcio total Ca^T , se distribuem por diferentes espécies verificam-se as equações de balanço de massas seguintes:

$$\text{Ca}^T = \text{Ca}^{2+} + \text{CaHCO}_3^+ + \text{CaCO}_3^0 \text{ e}$$

$$\text{C}^T = \text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{CaHCO}_3^+ + \text{CaCO}_3^0.$$

A primeira parte do programa ocupa-se do cálculo da composição de uma solução resultante da mistura de duas águas, supostamente em equilíbrio com a calcite, para o que se começa por calcular o Ca^T e o C^T da mistura.

Estes valores são calculados tendo em conta as relações:

$$\text{Ca}^T = x\text{Ca}_1^T + (1-x)\text{Ca}_2^T \text{ e}$$

$$\text{C}^T = x\text{C}_1^T + (1-x)\text{C}_2^T$$

onde x representa a proporção com que a solução 1 participa na mistura e 1-x a proporção referente 1 solução 2. Usa-se aqui a simbologia adoptada por WIGLEY & PLUMMER (1976).

Em seguida calcula-se o pH que satisfaz a equação do balanço de cargas para o que se usa um processo iterativo. Para cada valor de pH estimado calculam-se as molalidades de todas as espécies consideradas, a força iónica os coeficientes de actividade e a diferença entre o total das cargas positivas e negativas.

Enquanto essa diferença for maior que a tolerância estabelecida prossegue-se o cálculo estimando novos valores de pH.

O algoritmo utilizado para a estimação do pH pode ser esquematizado da forma seguinte:

Repetir

$$pH_{n+1} = (BC_n \cdot pH_{n-1} - BC_{n-1} \cdot pH_n) / (BC_n - BC_{n-1}) \text{ até } BC < \text{tolerância}$$

onde

$$BC = 2m_{CO_3^{2-}} + m_{HCO_3^-} + m_{OH^-} - (2m_{Ca^{2+}} + m_{H^+}) \text{ e } n \text{ indica a iteração}$$

A especiação do carbono inorgânico total é feita com base na equação de balanço de massas, expressando cada membro da equação em ordem a uma das espécies. Verificou-se que explicitando em ordem ao bicarbonato obtinha-se uma convergência mais rápida.

Tem-se portanto:

$$C^T = a_{HCO_3^-} \left\{ a_{H^+} / K_1 \cdot \gamma_{H_2CO_3^*} + 1 / \gamma_{HCO_3^-} + K_2 / (a_{H^+} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}) + a_{Ca^{2+}} \left[K_{CaHCO_3^+} / \gamma_{CaHCO_3^+} + K_2 \cdot K_{CaCO_3^0} / \gamma_{CaCO_3^0} \right] \right\}$$

que permite calcular $m_{HCO_3^-}$ e as restantes espécies a partir da actividade daquele ião.

A conversão das molalidades em actividades é feita de acordo com a relação:

$$a_Y = m_Y \cdot \gamma_Y \text{ onde } \gamma_Y \text{ significa o coeficiente de actividade da espécie } Y. \text{ Os}$$

coeficientes de actividade são calculados através da equação de Debye-Huckel.

As constantes de equilíbrio usadas no modelo são as indicadas em TRUESDELL & JONES (1974) exceptuando a constante de equilíbrio para a reacção de dissolução da calcite que foi calculada através da equação:

$$KC = 131.601 - 5797 / (TK - 48.7537 \cdot \log(TK)) \text{ onde } TK = \text{temperatura absoluta (SASS \& al., 1980)}.$$

Após ter sido calculada a composição da mistura inicia-se o processo de estimação da quantidade de calcite que pode ser dissolvida, em sistema fechado, até se atingir o equilíbrio. A condição fundamental que se verifica na dissolução em sistema fechado é que a variação no carbono inorgânico total é igual à variação do cálcio:

$$\Delta C^T = \Delta Ca^T.$$

O processo de cálculo pode ser esquematizado nos seguintes passos:

- 1 - estimação do cálcio;
- 2 - cálculo do pH que verifica a equação da electroneutralidade, agora modificada pela adição de cálcio e pela variação nas espécies derivadas do C^T ;
- 3 - após se ter calculado o pH verificação do estado de equilíbrio da solução em relação à calcite o que é feito recorrendo ao índice de saturação:

$$IS_{calcite} = \log(a_{CO_3^{2-}} \cdot a_{Ca^{2+}}) + PK_{Calcite}$$

O cálcio estimado é incrementado ou decrementado conforme $IS < O$ ou $IS > O$, respectivamente. Se $IS = O$ dá-se o cálculo por terminado.

Cada estimativa é feita por interpolação ponderada usando um algoritmo semelhante ao indicado para o cálculo do pH.

APLICAÇÕES DO MODELO

O modelo descrito atrás foi utilizado para prever as quantidades de calcite dissolvidas, na zona saturada, devido a arrefecimento da água ("cooling corrosion"), mistura de duas águas de composições diferentes e reacção com uma água não saturada em calcite.

1. Corrosão por mistura

Os resultados da aplicação do modelo à corrosão por mistura, em proporções variáveis, de duas águas que dissolveram calcite até ao equilíbrio em

sistema aberto às pressões parciais de CO_2 de 10^{-2} (1) e $10^{-3.5}$ atm. (2), são sintetizados no Quadro I e II e figura I.

QUADRO I (15° C)

Proporções		C_i^T	Ca_i^T	Ca_f^T	$\Delta CaCO_3$
.50	.50	2.75	1.26	1.34	7.54
.33	.67	2.22	1.03	1.10	6.87
.25	.75	1.95	0.92	0.98	5.85
.20	.80	1.79	0.85	0.90	5.07
.67	.33	3.29	1.49	1.56	6.67
.75	.25	3.55	1.60	1.66	5.58
.80	.20	3.71	1.67	1.72	4.75

QUADRO II (20° C)

Proporções		C_i^T	Ca_i^T	Ca_f^T	$\Delta CaCO_3$
.50	.50	2.52	1.16	1.23	6.56
.33	.67	2.03	0.95	1.01	6.05
.25	.75	1.79	0.85	0.90	5.12
.20	.80	1.65	0.78	0.83	4.37
.67	.33	3.01	1.37	1.43	5.87
.75	.25	3.25	1.48	1.53	4.92
.80	.20	3.40	1.54	1.58	4.20

Obs.: 1ª coluna: água em equilíbrio com $P_{CO_2} = 10^{-2}$ atm.

2ª coluna: água em equilíbrio com $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm.

C^T = carbono total inicial; Ca_i^T = cálcio total inicial; Ca_f^T = cálcio total final todos em mmol/l; $\Delta CaCO_3$ = calcite dissolvida pela mistura (mg/l)

O cálculo da composição dessas águas foi feito usando um modelo descrito em ALMEIDA, 1985.

Na figura 1 mostra-se a relação entre a quantidade adicional de calcite dissolvida, na zona saturada, em função das proporções com que cada água participa na mistura. Pode-se verificar que o máximo de dissolução se obtém para uma mistura de 50/50.

Naquelas condições a calcite adicional dissolvida é de 7.5 mg/l (15° C) ou 6.6 mg/l (20° C).

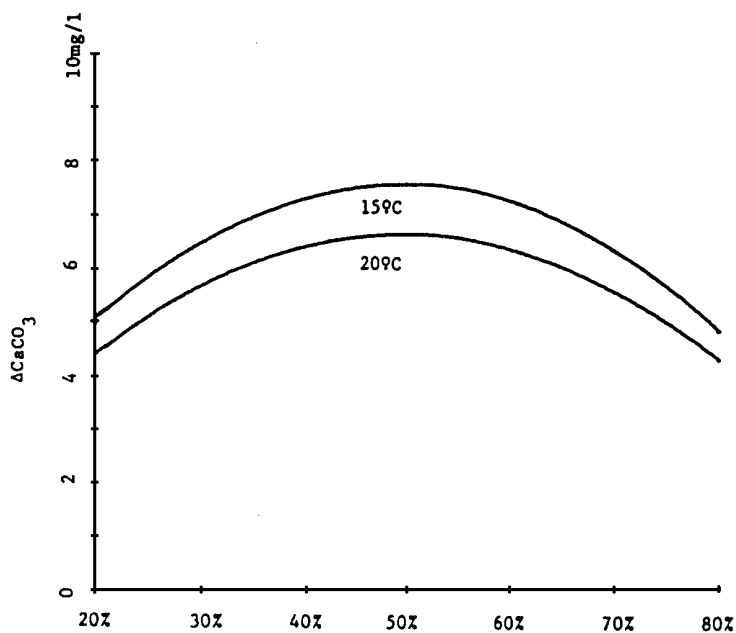


Figura 1. Em abcissas figura-se a percentagem em que a água do tipo 1 ($P_{CO_2}=0.01$ atm.) participa na mistura.

2. Corrosão por arrefecimento

A corrosão por arrefecimento tem sido apontada como um dos factores susceptíveis de provocar carsificação na zona saturada. No entanto, a aplicação do modelo mostra que as quantidades adicionais de calcite dissolvidas por este processo, em sistema fechado, são muito diminutas.

No Quadro III e figura 2 mostra-se a relação entre as quantidades adicionais de calcite dissolvidas, em função da variação de temperatura. As condições iniciais são: dissolução de calcite até ao equilíbrio, em sistema aberto a uma pressão parcial de CO_2 de 10^{-2} atmosferas e à temperatura de 20° C.

O arrefecimento de 5° C dessa água poderia provocar uma dissolução adicional de cerca de 2 mg/l de calcite.

QUADRO III

T_i	T_f	ΔCaCO_3 (mg/l)
20	19	0.68
20	18	1.08
20	17	1.48
20	16	1.85
20	15	2.20

Obs.: T_i = temperatura inicial, T_f = temperatura final, ΔCaCO_3 = calcite adicional dissolvida.

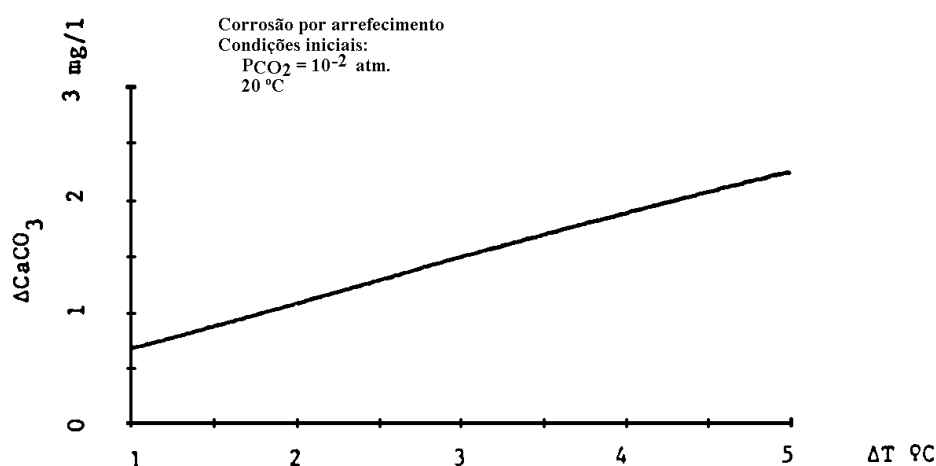


Figura 2

3. Dissolução em sistema aberto/sistema fechado

Um dos resultados mais interessantes da aplicação do modelo é a quantificação da quantidade de calcite que pode ser dissolvida, na zona saturada, por uma água que atinge aquela zona com um grau variável de saturação em calcite.

Fizeram-se cálculos para várias condições iniciais de temperatura e pressão de CO_2 . Os resultados obtidos para a temperatura de 15° C e pressão de $\text{CO}_2 = 10^{-1.8}$ resumem-se no Quadro IV.

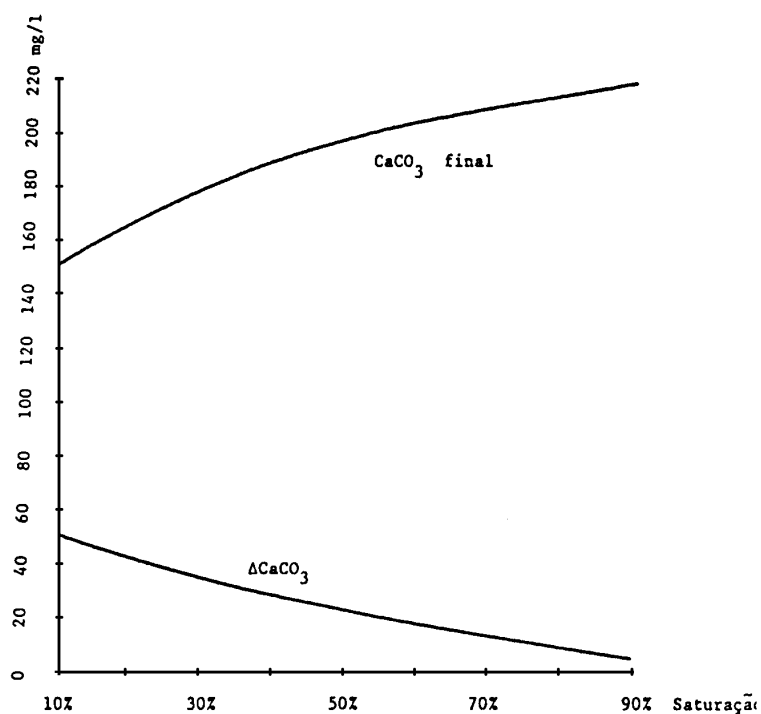
Na figura 3 mostra-se a relação entre as quantidades adicionais de calcite dissolvidas, na zona saturada, em função do grau de saturação da água quando a atinge. Mostra-se também a quantidade total dissolvida (sistema aberto + sistema fechado).

Pode-se verificar que a capacidade de dissolução de uma água não saturada pode explicar a carsificação na zona saturada. De facto, na maioria dos casos a infiltração da água de recarga faz-se de forma suficientemente rápida para que esta não possa atingir o equilíbrio com o meio carbonatado atingindo portanto a zona saturada com um considerável poder de corrosão.

QUADRO IV

% Saturação	HCO_3^{F}	Ca^{F}	CaCO_3^{F}	ΔCaCO_3
.10	182.2	60.0	150.0	51.3
.30	219.0	72.1	180.3	34.6
.50	239.9	79.0	197.4	22.6
.70	255.1	83.9	209.9	12.7
.90	267.2	87.9	219.8	4.1

Obs.: O sobrescrito F designa os valores finais, ΔCaCO_3 designa a calcite dissolvida na zona saturada (sistema fechado). Todos os valores expressos em mg/l.



Em abcissas figura a percentagem de saturação quando a água atinge a zona saturada. A curva inferior corresponde à calcite adicional dissolvida na zona saturada, em sistema fechado, e a superior o total dissolvido.

Bibliografia

- BÖGLI, A. (1964) - Mischungskorrosion, ein Beitrag zum Verkarstungsproblem. *Erdkunde* 18/2, 83-92.
- BOGLI, A. (1980) - Karst Hydrology and Physical Speleology. Springer-Verlag, N. Iorque, 270 p.
- GARRELS, R. M., & CHRIST, C. L. (1965) - Solutions, Minerals, and Equilibria. HARPER & ROW, 450 p. NEW YORK.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1970) - Aquatic Chemistry. 583 p., Wiley-Interscience.
- WIGLEY, T.H.L. & PLUMMER, L.N. (1976) - Mixing of carbonate waters, *Geoch. et Cosm. Acta*, 40, 989-995.
- SASS, E., MORSE, J.W., MILLERO, F.J. (1983) - Dependence of the values of calcite and aragonite Thermodynamics Solubility Products on Ionic Models. *Am. Jour. of Science*, vol. 283, p.218-229.
- TRUESDELL, A.H. & JONES, B.F. (1974) - WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria in natural vaters, *J. Res. U.S.Geol. Surv.*, 2, 233-248.
- ALMEIDA, C. (1985) - Hidrogeologia do Algarve Central. Dissertação de doutoramento, Faculdade de Ciência de Lisboa. LISBOA, PORTUGAL.