

República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112012000364-0 A2



(22) Data do Depósito: 06/07/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 13/01/2011

(54) **Título:** MÉTODOS E COMPOSIÇÃO PARA LIMPEZA DE UM SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR TENDO UM COMPONENTE DE ALUMÍNIO

(51) **Int. Cl.:** C11D 7/32; F28G 9/00.

(30) **Prioridade Unionista:** 06/07/2009 US 61/223.272.

(71) **Depositante(es):** PRESTONE PRODUCTS CORPORATION.

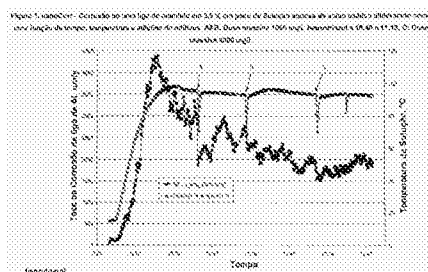
(72) **Inventor(es):** BO YANG; PETER WOYCIESJES; ALEKSEI V. GERSHUN.

(86) **Pedido PCT:** PCT US2010041059 de 06/07/2010

(87) **Publicação PCT:** WO 2011/005755 de 13/01/2011

(85) **Data da Fase Nacional:** 06/01/2012

(57) **Resumo:** "MÉTODOS E COMPOSIÇÃO PARA LIMPEZA DE UM SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR TENDO UM COMPONENTE DE ALUMÍNIO". A presente invenção divulga um método e sistema de tratamento para a limpeza rápida e proteção de sistemas de refrigeração automotiva contendo trocadores de calor de alumínio brasado em atmosfera controlada. O método e sistema de tratamento podem opcionalmente incluir uma etapa de condicionamento (passivação). O sistema de tratamento pode compreender três diferentes partes: (1) produto de limpeza ou solução de limpeza; (2) condicionador ou solução condicionante; e (3) fluido de transferência de calor de proteção 1compatível com alumínio CAB.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: **"MÉTODOS E COMPOSIÇÃO PARA LIMPEZA DE UM SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR TENDO UM COMPONENTE DE ALUMÍNIO"**

DESCRIÇÃO

5 REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido reivindica o benefício do Pedido Provisório US Nº 61/223.272 depositado em 6 de julho de 2009 e que é incorporado por referência no presente documento na sua totalidade.

ANTECEDENTES

10 Trocadores de calor automotivos, tais como radiadores, núcleos aquecedores, evaporadores e condensadores são predominantemente feitos de ligas de alumínio para reduzir o peso dos veículos. Estes trocadores de calor podem ser do tipo tubo e aleta onde as aletas são corrugadas e/ranhuradas em ângulos retos à direção do fluxo de ar.

15 No passado, técnicas de expansão mecânica têm sido usadas para a produção em massa de trocadores de calor automotivos de tubos aletados. Os trocadores de calor são agora predominantemente formados por uma operação de brasagem, em que os componentes individuais são permanentemente unidos juntamente com uma liga de brasagem.

20 Desde o começo dos anos 80, uma técnica de brasagem conhecida como brasagem em atmosfera controlada (CAB) tem se tornado cada vez mais popular para uso pela indústria automotiva para fazer a brasagem de trocadores de calor de alumínio. CAB tem sido preferida sobre um método de brasagem anterior, isto é, brasagem em forno a vácuo, devido aos rendimentos de produção melhorados, menores requisitos de manutenção do forno, maior robustez do processo de brasagem, e custo capital mais baixo do equipamento
25 empregado.

Ao fabricar os trocadores de calor usando o processo CAB, uma liga de carga de brasagem de alumínio (por exemplo, AA 4345 ou AA 4043) é com frequência pré-cladeada ou revestida sobre pelo menos um lado da chapa de liga de alumínio de núcleo (ou chapa de brasagem). Alternativamente, um revestimento de Zn pulverizado com arco pré-brasado
30 é aplicado em tubos não cladados (por exemplo, via um processo de pulverização de arco de arame) para melhorar a sua resistência a corrosão. As ligas de núcleo de alumínio das aletas e tubos são tipicamente AA 3003 ou várias "ligas de longa vida" ou ligas AA 3003 modificadas com adições de pequenas quantidades de elementos tipicamente selecionados a partir de Cu, Mg, Mn, Ti, Zn, Cu, Cr e Zr.

35 No processo CAB, um agente fundente é aplicado às superfícies do componente pré-montado a serem juntadas. Durante a brasagem a aproximadamente 560 até 575 °C, o agente fundente começa a fundir e o fluxo fundido reage, dissolve e desloca a camada de

óxido de alumínio que se formou naturalmente na superfície da liga de alumínio e libera a liga de carga de brasagem. A liga de carga de brasagem começa a fundir a aproximadamente 575 - 590 °C e começa a fluir em direção às juntas a serem brasadas. Durante o processo de refrigeração, o metal de carga solidifica e forma juntas brasadas. O fluxo presente na superfície também solidifica e permanece na superfície como resíduo de fundente.

Funções adicionais do agente fundente são prevenir a reforma de uma camada de óxido de alumínio durante brasagem, melhoram o fluxo da liga de carga de brasagem, e aumentam a molhabilidade do metal de base. O agente fundente é tipicamente uma mistura de fluorossiluminatos de metal alcalino com fórmula geral $K_{1-3}AlF_{4-6} \cdot xH_2O$, que é essencialmente uma mistura de K_3AlF_6 , K_2AlF_5 e $KAlF_4$. Os fundentes à base de flúor são preferidos sobre fundentes à base de cloro para brasar alumínio ou ligas de alumínio porque são considerados como sendo inertes ou não corrosivos ao alumínio e suas ligas, e substancialmente insolúveis em água após a brasagem. Quando o peso de revestimento de fundente recomendado (3-5 gramas por metro quadrado (g/m^2) para brasagem em forno) é usado, o processo CAB é dito que gera um resíduo não corrosivo ligeiramente aderente de 1 - 2 micrometros (μm) de espessura. Portanto, é pensado que nenhuma remoção do resíduo de fundente é necessária após a operação de brasagem.

Devido à relatada natureza não corrosiva do fundente, sua tolerância ao ajuste de montagem de brasagem e controle flexível, CAB é um dos métodos de menor custo para a união de trocadores de calor de alumínio. É agora comumente usado pelas indústrias automotivas e outras indústrias para a fabricação de trocadores de calor.

BREVE SUMÁRIO

Recentes estudos conduzidos pelos presentes inventores mostram que resíduos de fundentes de fluorossiluminato de potássio são solúveis em fluidos de transferência de calor comerciais e lixiviarão íons fluoreto e de alumínio. Estes íons podem aumentar a corrosão de metais no sistema de refrigeração do motor e/ou degradar a proteção contra a corrosão pelo fluido de transferência de calor e o desempenho de transferência de calor do sistema. A quantidade de íons fluoreto e de alumínio que é liberada no fluido de transferência de calor depende da composição química do fluido de transferência de calor, a quantidade de carga de fundente, composição do fundente usada, outras variáveis envolvidas no processo de brasagem, tempo de exposição, bem como as condições de operação e atributos de desenho do sistema de refrigeração. A extensão da corrosão e a degradação de desempenho de transferência de calor do sistema de refrigeração tendem a aumentar com o aumento do tempo de exposição.

A lixiviação iônica e subsequente problemas de corrosão afetam tanto os novos veículos como os veículos usados. Em veículos que têm um componente de alumínio CAB

recentemente instalado ou a ponto de ser instalado é desejável para prevenir a lixiviação e corrosão. Em um veículo usado onde a lixiviação e corrosão já tenham ocorrido é desejável remover os produtos de corrosão e proteger contra corrosão adicional. A presença de produtos de corrosão pode diminuir o desempenho de transferência de calor.

Assim, existe uma necessidade de composições e métodos para limpar e remover os produtos de corrosão ou prevenir a sua formação, para manter ou restaurar o fluxo de fluido de transferência de calor e desempenho de transferência de calor, para prevenir o dano por corrosão ou prevenir ou minimizar dano por corrosão adicional e manter o desempenho de transferência de calor durante a operação e vida útil do sistema de refrigeração do veículo contendo componentes de alumínio brasado em atmosfera controlada.

A necessidade mencionada anteriormente é tratada por um método e um sistema de tratamento para a rápida limpeza e proteção de sistemas de refrigeração automotivos contendo trocadores de calor de alumínio brasado em atmosfera controlada. O método e sistema de tratamento podem opcionalmente incluir uma etapa de condicionamento (passivação). O sistema de tratamento pode compreender três diferentes partes: (1) produto de limpeza ou solução de limpeza; (2) condicionador ou solução condicionante; e (3) fluido de transferência de calor de proteção compatível com alumínio CAB. É explicitamente contemplado que estes três componentes podem ser usados em combinação ou podem ser usados independentemente.

O método e sistema de tratamento são descritos em mais detalhes a seguir.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

As Figuras 1-2 mostram os dados gerados no Exemplo 7.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Foi descoberto que componentes de alumínio feitos por CAB podem ser limpos antes de entrar em contato com um fluido de transferência de calor em um sistema de transferência de calor de modo a reduzir lixiviação iônica não desejável do fundente e subsequente corrosão. Os produtos de corrosão podem reduzir a eficiência da transferência de calor. Com a finalidade de melhorar a vida do fluido de transferência de calor, é também desejável passivar o sistema de transferência de calor antes de adicionar novo fluido de transferência de calor e/ou após limpar e instalar novas partes no sistema de transferência de calor. A passivação cria um filme protetor sobre as superfícies dos componentes do sistema de transferência de calor que protege os componentes contra corrosão.

Um método e composição para remover produtos de corrosão de um sistema de transferência de calor compreendendo um componente de alumínio CAB é também divulgado no presente documento. Com a finalidade de melhorar a vida do fluido de transferência de calor, é também desejável passivar o sistema de transferência de calor antes de adicionar novo fluido de transferência de calor após limpar o sistema de

transferência de calor.

O produto de limpeza compreende um ácido orgânico que tem um pKa menor ou igual a 5,0 a 25 °C, e um composto azol. O ácido orgânico pode ter um pKa menor ou igual a 4,5, ou, mais especificamente, menor ou igual a 4,0, ou, mais especificamente, menor ou igual a 3,5, ou, mais especificamente menor ou igual a 3,0, ou, mais especificamente, menor ou igual a 2,5, ou, mais especificamente menor ou igual a 2,0, todos a 25 °C. O ácido orgânico pode ser um ácido orgânico alifático ou aromático. Além de conter átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, a molécula de ácido orgânico pode também conter de 0 a 4 átomos de enxofre, 0 a 4 átomos de nitrogênio e/ou 0 a 4 átomos fósforo. O ácido orgânico pode compreender um ou mais grupos de ácido carboxílico. Uma consideração na escolha de um ácido orgânico é a solubilidade em um sistema aquoso à medida que o produto de limpeza é combinado com água para formar uma solução de limpeza aquosa. Portanto, o ácido orgânico tem que ter suficiente solubilidade na solução de limpeza aquosa para estar presente em uma quantidade na solução de limpeza tal que a limpeza pode ser completada de uma maneira oportuna - tipicamente em uma escala de tempo de minutos ou horas e usualmente menos de 24 horas.

Uma consideração adicional na escolha de um ácido orgânico é a eficiência de limpeza e o potencial para a corrosão. Em algumas modalidades é desejável selecionar um ácido orgânico que tenha como resultado a limpeza em um curto período de tempo (alta eficiência). No entanto, a eficiência de limpeza precisa ser equilibrada com um baixo potencial para causar a corrosão.

Ácidos orgânicos incluem taurina ou ácido 2-aminoetanosulfônico, ácido cisteico, ácido dihidroxitartárico, ácido aspártico, ácido 1,1-ciclopropanodicarboxílico, ácido picrico, ácido picolínico, ácido aconítico, ácido carboxiglutâmico, ácido dihidroximalico, ácido 2,4,6-trihidroxibenzóico, ácido 8-quinolinacarboxílico, ácido oxálico, ácido maleico, e combinações de dois ou mais dos ácidos anteriores. Também incluídos estão os equivalentes de anidrido dos ácidos orgânicos anteriores. É contemplado que combinações de ácidos orgânicos e anidridos orgânicos possam ser usadas. O ácido orgânico mais preferido para uso no produto de limpeza é ácido oxálico. Mistura de ácido oxálico e ácido maleico (ou anidrido maleico) pode também ser usada no produto de limpeza.

O produto de limpeza pode compreender uma combinação de ácidos orgânicos que têm um pKa menor ou igual a 5,0 a 25 °C. A combinação de ácidos orgânicos pode ter um pKa menor ou igual a 4,5, ou, mais especificamente, menor ou igual a 4,0, ou, mais especificamente, menor ou igual a 3,5, ou, mais especificamente menor ou igual a 3,0, ou, mais especificamente, menor ou igual a 2,5, ou, mais especificamente menor ou igual a 2,0, todos a 25 °C.

O produto de limpeza pode compreender o(s) ácido(s) orgânico(s) em uma

quantidade de 0,1 a 99 por cento em peso baseado no peso total do produto de limpeza. Dentro deste intervalo o produto de limpeza pode compreender o(s) ácido(s) orgânico(s) em uma quantidade de 0,5 a 97 por cento em peso, ou, mais especificamente 1 a 95 por cento em peso, ou, mais especificamente, 2 a 90 por cento em peso baseado no peso total do produto de limpeza.

O produto de limpeza pode compreender um único composto azol ou uma combinação de compostos azóis. Compostos azóis compreendem um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros como grupo funcional, em que o anel heterocíclico contém pelo menos um átomo de nitrogênio. Compostos azóis exemplares incluem benzotriazol (BZT), toliltriazol, benzotriazol de metila (por exemplo, benzotriazol de 4-metila e benzotriazol de 5-metila), benzotriazol de butila, e outros benzotriazóis de alquila (por exemplo, o grupo alquila contém de 2 a 20 átomos de carbono), mercaptobenzotriazol, tiazol e outros tiazóis substituídos, imidazol, benzimidazol, e outros imidazóis substituídos, indazol e indazóis substituídos, tetrazol e tetrazóis substituídos, e misturas dos mesmos.

O produto de limpeza pode compreender o(s) composto(s) azol(óis) em uma quantidade de 0,001 a 10 por cento em peso baseado no peso total do produto de limpeza. Dentro deste intervalo o produto de limpeza pode compreender o(s) composto(s) azol(óis) em uma quantidade de 0,01 a 7 por cento em peso, ou, mais especificamente, 0,02 a 6 por cento em peso, ou, mais especificamente, 0,05 a 5 por cento em peso.

O produto de limpeza pode compreender ainda um glicol tal como etilenoglicol, propilenoglicol ou combinação dos mesmos.

O produto de limpeza pode compreender o glicol em uma quantidade de 0 a aproximadamente 15 por cento em peso baseado no peso total do produto de limpeza.

O produto de limpeza pode compreender ainda água como solvente. Água pode também estar presente no produto de limpeza devido ao uso de uma matéria-prima contendo água, na forma cristalina ou não cristalina.

O produto de limpeza pode compreender ainda um éster de fosfato orgânico tal como Maxhib AA-0223, Maxhib PT-10T, ou combinação dos mesmos.

O produto de limpeza pode compreender o éster de fosfato orgânico em uma quantidade de 0 a aproximadamente 10 por cento em peso baseado no peso total do produto de limpeza.

O produto de limpeza pode compreender ainda um inibidor de corrosão adicional. Inibidores de corrosão adicional exemplares incluem álcoois acetilênicos, amidas, aldeídos, imidazolinás, compostos iodados solúveis, piridinas, e aminas.

O produto de limpeza pode compreender um inibidor de corrosão adicional em uma quantidade de 0 a 10 por cento em peso baseado no peso total do produto de limpeza.

O produto de limpeza pode compreender ainda um polímero à base de ácido acrílico

ou ácido maleico tal como um ácido poliacrílico, um ácido polimaleico, ou combinação dos mesmos. Também incluídos estão copolímeros e terpolímeros de ácido acrílico e ácido maleico incluindo aqueles que têm grupos sulfonato. Materiais exemplares incluem Acumer 2000 e Acumer 3100.

5 O produto de limpeza pode compreender ainda um surfactante tal como um polímero ou copolímero de óxido de etileno, um polímero ou copolímero de óxido de propileno, um álcool etoxilado C_8 - C_{20} ou combinação dos mesmos. Surfactantes exemplares incluem Pluronic L-61, PM 5150, Tergitol 15-2-9 (CAS # 24938-91-8), Tergitol 24-1-60 (CAS # 68439-50-9) e Neodol 25-9 (CAS # 68002-97-1).

10 O produto de limpeza pode compreender ainda um corante tal como um corante não iônico. Corantes não iônicos exemplares estão disponíveis sob a marca Liquitint® de Milliken Chemicals.

O produto de limpeza pode compreender ainda um ou mais dos seguintes: inibidores de escamas, antiespumantes, biocidas, dispersantes poliméricos, e agentes antivazamento
15 tais como attaclay e farelos de soja.

O produto de limpeza pode ser na forma sólida ou líquida.

O produto de limpeza é combinado com água para formar uma solução de limpeza. A água pode ser deionizada ou água de torneira limpa. A solução de limpeza pode ser proporcionada ao usuário final ou o produto de limpeza pode ser proporcionado ao usuário
20 final com instruções para a preparação da solução de limpeza. É também contemplado que o produto de limpeza pode ser um concentrado líquido que é diluído ainda pelo usuário final com água.

Uma composição de solução de limpeza exemplar compreende água, 0,1 a 99 por cento em peso (% em peso) de ácido oxálico, 0,001 a 4 % em peso de um composto azol, 0
25 a 10 por cento em volume de etilenoglicol, 0 a 20 % em peso de ácido maleico ou anidrido maleico, 0 a 20 % em peso de um éster de fosfato orgânico, 0 a 20 % em peso de um ácido orgânico que tem um pKa menor que 5,0 a 25 °C (diferente do ácido oxálico e ácido maleico), e 0 a 5 % em peso de um polímero à base de ácido acrílico ou ácido maleico.

A solução de limpeza pode ter um pH menor ou igual a 5,0, ou mais especificamente
30 menor ou igual a 4,5, ou, mais especificamente, menor ou igual a 3,5, ou, mais especificamente, menor ou igual a 2,5, ou, mais especificamente, menor ou igual a 2,0, ou, mais especificamente, menor ou igual a 1,8, ou, mais especificamente, menor ou igual a 1,5. O pH da solução de limpeza é determinado a temperatura ambiente (20-25 °C).

Tipicamente qualquer fluido de transferência de calor presente no sistema de
35 transferência de calor é drenado antes da limpeza. O sistema de transferência de calor pode ser esguichado com água antes de adicionar a solução de limpeza ao sistema de transferência de calor e drenado. Alguns sistemas de transferência de calor são difíceis de

drenar e reter uma quantidade significativa do fluido previamente circulado. O sistema de transferência de calor é preenchido com a solução de limpeza. O motor é ligado e funciona por um período de tempo que pode ser por alguns minutos a diversas horas. A solução de limpeza pode ser recirculada. A solução de limpeza pode ser recirculada por uma bomba interna (isto é, a bomba de água em um motor de veículo) e/ou uma ou mais bombas externas no sistema de refrigeração a ser limpo. Alternativamente, a solução de limpeza pode ser alimentada por gravidade no sistema. Adicionalmente, um filtro, tal como um filtro de bolsa, pode ser usado durante a recirculação da solução de limpeza. O filtro pode ser instalado em uma corrente lateral da volta de recirculação ou em uma localização do sistema de modo que possa ser removido ou trocado facilmente durante o processo de limpeza sem interrupção da circulação da solução de limpeza na parte principal do sistema. O filtro pode ter aberturas ou tamanho de poro de 10 microns a 200 microns. Após a limpeza ter sido completada, o motor é desligado e a solução de limpeza é drenada do sistema e o sistema é esguichado com água.

Um procedimento de limpeza exemplar utiliza uma bomba externa e um reservatório de fluido aberto à pressão atmosférica. A bomba externa e reservatório de fluido são usados para circular fluido através de um sistema de refrigeração automotivo. O sistema de transferência de calor é esguichado de fluido de transferência de calor e preenchido com água. O termostato é removido e um termostato modificado é instalado para simular uma condição de termostato "aberto". O procedimento utiliza um desenho de fluxo reverso através do núcleo aquecedor e garante fluxo através do núcleo aquecedor. O gás gerado no sistema é purgado através do sistema e descarregado no reservatório. A bomba externa arrasta a solução de limpeza do reservatório, envia a mesma na saída do núcleo aquecedor, através do núcleo aquecedor, para fora da mangueira de entrada do núcleo aquecedor, e no bico de saída do aquecedor no motor. Uma mangueira de descarga é conectada desde o bico de entrada do aquecedor no motor de volta ao reservatório. Um filtro opcional pode ser usado na mangueira de descarga no balde para capturar quaisquer detritos limpos. O motor de veículo é usado para produzir calor na solução de limpeza, mas pode somente ser feito funcionar contanto que a temperatura da solução de limpeza permaneça abaixo do ponto de ebulição. Pode ser permitido que o sistema esfrie e o motor pode opcionalmente ser religado para reaquecer a solução, mas de novo o motor é somente feito funcionar contanto que a temperatura da solução de limpeza permaneça abaixo do ponto de ebulição. A solução de limpeza no reservatório pode ser substituída entre ciclos de aquecimento e refrigeração. A solução de limpeza adicional pode ser adicionada durante um ciclo de aquecimento para manter a temperatura da solução de limpeza abaixo do ponto de ebulição. A etapa de refrigeração e a etapa de reaquecimento podem ser repetidas até que o sistema seja considerado limpo. A limpeza do sistema pode ser avaliada com base na aparência da

solução de limpeza. Após circular a solução de limpeza, o sistema de transferência de calor é esguichado com água.

Um condicionador pode ser usado para passivar o sistema de transferência de calor após limpar com a solução de limpeza. O condicionador pode compreender água, um pirofosfato solúvel em água tal como pirofosfato de tetra-potássio, em uma quantidade de 0,5 a 80 por cento em peso, um ou mais compostos azóis em uma quantidade de 0,05 a 5 por cento em peso, fosfatos de metal alcalino, tais como fosfato de sódio ou fosfato de potássio, em uma quantidade de 0 a 10 por cento em peso, polifosfato de metal alcalino, tal como tripolifosfato de sódio, em uma quantidade de 0 a 5 por cento em peso, e componentes opcionais, tais como inibidores de corrosão, inibidores de escamas, corantes, surfactantes, antiespumantes, agentes de parada de vazamento (isto é, attaclay ou farelos de soja) etc. Quantidades neste parágrafo são baseadas no peso total do condicionador.

O pH da solução de condicionamento pode ser maior ou igual a 7,5 a temperatura ambiente (15 a 25 °C), ou, mais especificamente, maior ou igual a 8,0, ou, mais especificamente 8,5 a 11.

A solução de condicionamento é introduzida ao sistema de transferência de calor em um método igual ou similar a esse da solução de limpeza. Similar à solução de limpeza, a solução de condicionamento deve ser circulada a uma temperatura menor que a temperatura de ebulição da solução de condicionamento. A temperatura da solução de condicionamento pode ser entre ambiente e 80 °C.

Após o condicionador opcional ser removido e esguichado do sistema de transferência de calor, o fluido de transferência de calor é adicionado.

O fluido de transferência de calor pode ser um fluido de transferência de calor à base de glicol compreendendo um ácido carboxílico alifático ou sal dos mesmos e/ou um ácido carboxílico aromático. O fluido de transferência de calor pode compreender ainda um azol, um fosfato, ou uma combinação dos mesmos. Além disso, o fluido de transferência de calor também contém água, um ou mais depressores do ponto de congelamento à base de glicol, e um agente de ajuste de pH opcional para ajustar o pH do fluido de transferência de calor a entre 7,5 a 9,0.

Um fluido de transferência de calor exemplar para uso como o fluido de transferência de calor refil em sistema de refrigeração do veículos compreende um depressor do ponto de congelamento em uma quantidade de 10% a 99% em peso baseado no peso total do fluido de transferência de calor; água deionizada; e uma embalagem inibidora de corrosão.

O depressor do ponto de congelamento adequado para uso inclui álcool ou mistura de álcoois, tais como álcoois monohídricos ou polihídricos e mistura dos mesmos. O álcool é selecionado do grupo consistindo em metanol, etanol, propanol, butanol, furfurool, álcool furfurila, álcool tetrahidrofurfurila, álcool furfurila etoxilado, etilenoglicol, dietilenoglicol,

trietilenoglicol, 1,2 - propilenoglicol, 1,3 - propilenoglicol, dipropilenoglicol, butilenoglicol, glicerol, glicerol-1,2 - éter dimetil, glicerol-1,3 - éter dimetil, monoetiléter de glicerol, sorbitol, 1,2,6 - hexanotriol, trimetilopropano, alcoxi alcanóis tais como metoxietanol e mistura dos mesmos. O álcool está presente na composição em uma quantidade de aproximadamente 5 10% a aproximadamente 99,9% em peso baseado no peso total do fluido de transferência de calor. Dentro deste intervalo o álcool pode estar presente em uma quantidade de 30% a 99,5% em peso, ou, mais especificamente 40% a 99% em peso.

Água adequada para uso inclui água deionizada ou água desmineralizada. A água está presente no fluido de transferência de calor em uma quantidade de aproximadamente 10 0,1% a aproximadamente 90% em peso, ou, mais especificamente, 0,5% a 70%, ou ainda mais especificamente 1% a 60% em peso baseado no peso total do fluido de transferência de calor.

A embalagem inibidora de corrosão pode compreender ácidos carboxílicos (C_6 a C_{15}) mono ou dibásicos alifáticos, o sal dos mesmos, ou a combinação dos mesmos. Os ácidos 15 carboxílicos mono ou dibásicos alifáticos exemplares incluem ácido 2-etil hexanóico, ácido neodecanóico, e ácido sebáico.

A embalagem inibidora de corrosão pode compreender um fosfato inorgânico tal como ácido fosfórico, ortofosfato de sódio ou potássio, pirofosfato de sódio ou potássio, e 20 polifosfato ou hexametáfosfato de sódio ou potássio. A concentração de fosfato no fluido de transferência de calor pode ser 0,002% a 5% em peso, ou, mais especificamente 0,01% a 1% em peso, baseado no peso total do fluido de transferência de calor.

A embalagem inibidora de corrosão pode compreender um composto de magnésio solúvel em água, tal como nitrato de magnésio e sulfato de magnésio. A concentração de 25 íon magnésio na formulação pode ser 0,5 a 100 ppm Mg.

A embalagem inibidora de corrosão pode compreender pelo menos um componente selecionado dos seguintes (1) compostos azóis ou outros inibidores de corrosão de liga de 30 cobre; (2) mistura de ácido fosfonocarboxílico tal como Bricorr 288; e (3) mistura de ácido fosfinocarboxílico, tal como PSO.

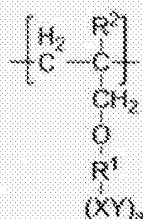
Inibidores de corrosão para cobre e ligas de cobre podem também ser incluídos. Os 35 inibidores de corrosão de cobre e liga de cobre adequados incluem os compostos que contém um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros como o grupo funcional ativo, em que o anel heterocíclico contém pelo menos um átomo de nitrogênio, por exemplo, um composto azol. Particularmente, benzotriazol, tolitriazol, benzotriazol de metila (por exemplo, benzotriazol de 4- metila e benzotriazol de 5-metila), benzotriazol de butila, e outros benzotriazóis de alquila (por exemplo, o grupo alquila contém de 2 a 20 átomos de carbono), mercaptobenzotriazol, tiazol e outros substituídos tiazóis, imidazol, benzimidazol, e outros 40 imidazóis substituídos, indazol e indazóis substituídos, tetrazol e tetrazóis substituídos, e

misturas dos mesmos podem ser usadas como inibidores de corrosão de Cu e liga de Cu. Os inibidores de corrosão de cobre e liga de cobre podem estar presentes na composição em uma quantidade de aproximadamente 0,01 a 4% em peso, baseado no peso total do fluido de transferência de calor.

5 O fluido de transferência de calor pode compreender ainda outros aditivos de fluido de transferência de calor, tais como corantes, outros inibidores de corrosão não listados acima, dispersantes, antiespumantes, inibidores de escamas, surfactantes, corantes, e anti-incrustantes, agentes de umidificação e biocidas, etc.

Os inibidores de corrosão opcionais incluem um ou mais polímeros solúveis em água
 10 (PM: 200 a 200.000 Dalton), tais como policarboxilatos, por exemplo, ácidos poliacrílicos ou poliacrilatos, polímeros, copolímeros, terpolímeros, e quadpolímeros à base de acrilato, tais como copolímeros de acrilato/acrilamida, polimetacrilatos, ácidos polimaleicos ou polímeros de anidrido maleico, polímeros à base de ácido maleico, seus copolímeros e terpolímeros, polímeros à base de acrilamida modificada, incluindo poliacrilamidas, copolímeros e
 15 terpolímeros à base de acrilamida; Em geral, polímeros solúveis em água adequados para uso incluem homo-polímeros, copolímeros, terpolímero e inter-polímeros que têm (1) pelo menos uma unidade monomérica contendo ácidos mono- ou dicarboxílicos monoetilenicamente insaturados C_3 a C_{16} ou sua sais; ou (2) pelo menos uma unidade monomérica contendo derivados de ácido mono- ou dicarboxílico monoetilenicamente
 20 insaturado C_3 a C_{16} tais como amidas, nitrilas, ésteres de carboxilato, haletos de ácido (por exemplo, cloreto), e anidridos de ácido, e combinação dos mesmos. Exemplos de ácidos monocarboxílicos adequados para uso na presente invenção para fazer os polímeros solúveis em água incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, e ácido crotônico. Exemplos de éster de ácido monocarboxílico
 25 adequados para uso incluem acrilato de butila, acrilato de n-hexila, metacrilato de t-butilaminoetila, acrilato de dietilaminoetila, metacrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, metacrilato de hidroxipropila, metacrilato de dietilaminoetila, metacrilato de dimetilaminoetila, acrilato de dimetilaminoetila, acrilato de metila, metacrilato de metila, butilacrilato terciário, e acetato de vinila. Exemplos de ácidos dicarboxílicos adequados para
 30 uso incluem ácido maleico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido citacônico, ácido mesacônico, e ácido metilenomalônico. Exemplos de amidas adequadas para uso incluem acrilamida (ou 2-propenamida), metacrilamida, acrilamida de etila, acrilamida de propila, metacrilamida de butila terciária, acrilamida de octila terciária, N,N-dimetilacrilamida (ou N, N-dimetil-2-propenamida), metacrilamida de dimetilaminopropila, acrilamida de ciclohexila,
 35 metacrilamida de benzila, acetamida de vinila, sulfometilacrilamida, sulfoetilacrilamida, acrilamida de 2- hidroxí-3-sulfopropila, sulfofenilacrilamida, N- formamida de vinila, acetamida de N- vinila, acrilamida de 2-hidroxí-3-sulfopropila, N-vinil pirrolidona (uma amida

cíclica), carboximetilacrilamida. Exemplos de anidridos adequados para uso incluem anidrido maleico (ou 2, 5-furandiona) e anidrido succínico. Exemplos de nitrilas adequadas para uso incluem acrilonitrila e metacrilonitrila. Exemplos de haletos de ácido adequados para uso incluem cloreto de acrilamidopropiltrimetilamônio, cloreto de dialildimetilamônio, e cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamônio. Além disso, polímeros solúveis em água contendo pelo menos uma unidade monomérica dos seguintes monômeros podem também ser usados na presente invenção. Os monômeros adicionais adequados para uso podem ser selecionados do grupo consistindo em alilhidroxipropilsulfonato, AMPS ou ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico, monometacrilato de polietilenoglicol, ácido vinil sulfônico, ácido estireno sulfônico, ácido acrilamidometil propano sulfônico, ácido metalil sulfônico, ácido aliloxibenzenosulfônico, 1,2-dihidroxi-3-butenol, álcool alila, ácido alil fosfônico, etilenoglicoldiacrilato, ácido aspártico, ácido hidroxâmico, 2-etil-oxazolina, ácido adípico, dietilenotriamina, óxido de etileno, óxido de propileno, amônia, etileno diamina, dimetilamina, ftalato de dialila, ácido 3-aliloxi-2hidroxi propano sulfônico, polietilenoglicol monometacrilato, sulfonato de estireno de sódio, sulfonato de álcool alil alcóxilado que tem a seguinte estrutura:



onde R^1 é um radical alquilenol ou alquila substituído com hidroxila que tem de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, ou um radical alquilenol ou alquila não substituído que tem de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, ou é $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$, $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}]_n$ ou uma mistura de ambos e "n" é um número inteiro de aproximadamente 1 a aproximadamente 50; R^2 é H ou grupo alquila inferior ($\text{C}_1 - \text{C}_3$); X, quando presente, é um radical aniônico selecionado do grupo consistindo em SO_3 , PO_3 , PO_4 , COO ; Y, quando presente, é H ou hidrogênios ou qualquer cátion ou cátions solúveis em água que juntos contrabalanceiam a valência do radical aniônico; a é 0 ou 1. A quantidade do polímero solúvel em água no fluido de transferência de calor será no intervalo de aproximadamente 0,005% a 10% em peso. O polímero solúvel em água pode também ser fosfonato de metileno poliamino poliéter como descrito no documento US5.338.477 ou ácidos de poliácrlato de fosfina.

Inibidores de corrosão opcionais podem incluir um ou mais ácidos tricarboxílicos alifáticos (por exemplo, ácido cítrico) ou ácidos tetra-carboxílicos alifáticos, tais como ácidos tetra-carboxílicos 1, 2, 3, 4- alcano, e preferivelmente, ácido tetra-carboxílico 1, 2, 3, 4-butano. Os sais, ésteres ou anidridos solúveis em água de ácidos tetra-carboxílicos alifáticos

podem também ser usados. O intervalo de concentração será aproximadamente 0,001% a 5% em peso do fluido de transferência de calor.

Inibidores de corrosão opcionais podem incluir pelo menos um de um ácido mono ou di-carboxílico alifático ou aromático $C_4 - C_{22}$, molibdatos, inibidores de corrosão de cobre e liga de cobre, tais como triazóis, tiazóis ou outros compostos azóis; nitratos, nitrito, fosfonatos, tais como ácido 2-fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico, sais de amina, e boratos.

Inibidores de corrosão opcionais podem incluir pelo menos um íon metálico (por exemplo, na forma de sal solúvel em água) selecionados de sais de cálcio, estrôncio, e/ou zinco ou combinação dos mesmos. A concentração de íon metálico solúvel em água deve ser no intervalo de 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l no fluido de transferência de calor.

É contemplado que em algumas modalidades o fluido de transferência de calor é livre de silicato.

Alguns surfactantes não iônicos podem também ser incluídos como inibidores de corrosão. Os surfactantes não iônicos adequados para uso incluem ésteres de ácido graxo, tais como ésteres de ácido graxo de sorbitano, polialquilenoglicóis, ésteres de polialquilenoglicol, copolímeros de óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO), derivados de polioxialquilenos de um éster de ácido graxo de sorbitano, e misturas dos mesmos. O peso molecular médio dos surfactantes não iônicos seria entre aproximadamente 55 a aproximadamente 300,000, mais preferivelmente de aproximadamente 110 a aproximadamente 10,000. Ésteres de ácido graxo de sorbitano adequados incluem monolaurato de sorbitano (por exemplo, vendido sob o nome comercial Span® 20, Arlacel® 20, S-MAZ® 20M1), monopalmitato de sorbitano (por exemplo, Span® 40 ou Arlacel® 40), monoestearato de sorbitano (por exemplo, Span® 60, Arlacel® 60, ou S-MAZ® 60K), monooleato de sorbitano (por exemplo, Span® 80 ou Arlacel® 80), monosesquioleato de sorbitano (por exemplo, Span® 83 ou Arlacel® 83), trioleato de sorbitano (por exemplo, Span® 85 ou Arlacel® 85), triestearato de sorbitano (por exemplo, S-MAZ® 65K), monotalato de sorbitano (por exemplo, S-MAZ® 90). Polialquilenoglicóis adequados incluem polietilenoglicóis, polipropilenoglicóis, e misturas dos mesmos. Exemplos de polietilenoglicóis adequados para uso incluem CARBOWAX™ polietilenoglicóis e metoxipolietilenoglicóis de Dow Chemical Company, (por exemplo, CARBOWAX PEG 200, 300, 400, 600, 900, 1000, 1450, 3350, 4000 & 8000, etc.) ou PLURACOL® polietilenoglicóis de BASF Corp. (por exemplo, Pluracol® E 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 3350, 4000, 6000 e 8000, etc.). Ésteres de polialquilenoglicol adequados incluem mono- e di-ésteres de vários ácidos graxos, tais como MAPEG® ésteres de polietilenoglicol de BASF (por exemplo, MAPEG® 200ML ou PEG 200 Monolaurato, MAPEG® 400 DO ou PEG 400 Dioleato, MAPEG® 400 MO ou PEG 400 Monooleato, e MAPEG® 600 DO ou PEG 600 Dioleato, etc.). Copolímeros de óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) adequados incluem

vários surfactantes de copolímero em bloco de Pluronic e Pluronic R de BASF, surfactantes não iônicos DOWFAX, fluidos UCON™ e lubrificantes SYNALOX de DOW Chemical. Derivados de polioxialquilenos adequados de um éster de ácido graxo de sorbitano incluem polioxietileno 20 monolaurato de sorbitano (por exemplo, produtos vendidos sob as marcas comerciais TWEEN 20 ou T-MAZ 20), monolaurato de polioxietileno 4 sorbitano (por exemplo, TWEEN 21), monopalmitato de polioxietileno 20 sorbitano (por exemplo, TWEEN 40), monoestearato de polioxietileno 20 sorbitano (por exemplo, TWEEN 60 ou T-MAZ 60K), monooleato de polioxietileno 20 sorbitano (por exemplo, TWEEN 80 ou T-MAZ 80), triestearato de polioxietileno 20 (por exemplo, TWEEN 65 ou T-MAZ 65K), monooleato de polioxietileno 5 sorbitano (por exemplo, TWEEN 81 ou T-MAZ 81), trioleato de polioxietileno 20 sorbitano (por exemplo, TWEEN 85 ou T-MAZ 85K) e similares.

Além disso, o inibidor de corrosão no fluido de transferência de calor pode também incluir um ou mais dos seguintes compostos: sais de amina de compostos de carboxilato ciclohexenóico derivados de ácidos graxos de *tall oil*; compostos de amina, tais como mono-, di- e trietanolamina, morfolina, benzilamina, ciclohexilamina, dicitoclohexilamina, hexilamina, AMP (ou 2-amino-2-metil-1-propanol ou isobutanolamina), DEAE (ou dietiletanolamina), DEHA (ou dietilhidroxilamina), DMAE (ou 2-dimetilaminoetanol), DMAP (ou dimetilamino-2-propanol), e MOPA (ou 3-metoxipropilamina).

Um número de antiespumantes à base de emulsão de polidimetilsiloxano pode ser usado na presente invenção. Incluem PC-5450NF de Performance Chemicals, LLC em Boscawen, NH; antiespumante CNC XD-55 NF e XD-56 de CNC International em Woonsocket em RI. Outros antiespumantes adequados para uso na presente invenção incluem copolímeros de óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO), tal como Pluronic L-61 de BASF.

Geralmente, os agentes antiespumantes opcionais podem compreender um silicone, por exemplo, SAG 10 ou produtos similares disponíveis de OSI Specialties, Dow Corning ou outros fornecedores; um copolímero em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno (EO-PO) e um copolímero em bloco de óxido de propileno-etileno-óxido de propileno (PO-EP-PO) (por exemplo, Pluronic L61, Pluronic L81, ou outros produtos de Pluronic e Pluronic C); óxido de polietileno) ou poli(óxido de propileno), por exemplo, PPG 2000 (isto é, polióxido de propileno com um peso molecular médio de 2000); uma sílica amorfa hidrofóbica; um produto à base de polidiorganosiloxano (por exemplo, produtos contendo polidimetilsiloxano (PDMS), e similares); um ácido graxo ou éster de ácido graxo (por exemplo, ácido esteárico, e similares); um álcool graxo, um álcool alcoxilado e um poliglicol; um acetato de poliol de poliéter, um hexaoleato de sorbitol de poliéter etoxilado, e um poli(óxido de etileno-óxido de propileno) acetato de éter monoalila; uma cera, uma nafta, querosene e um óleo aromático; e combinações compreendendo um ou mais dos agentes

antiespumantes precedentes.

Fluidos de transferência de calor exemplares são descritos nas Publicações de Patente US Nº 2010-0116473 A1 e 2007-0075120-A1, que são incorporadas por referência no presente documento na sua totalidade.

- 5 Os métodos e composições descritos acima são ilustrados adicionalmente pelos seguintes exemplos não limitativos.

EXEMPLOS

Nos Exemplos que seguem o equilíbrio das composições descritas é água deionizada.

10 Exemplo 1

Depósitos no bloco de motor tomados de um sistema de transferência de calor que tem um componente de alumínio CAB foram expostos a um produto de limpeza de sistema de transferência de calor comercialmente disponível. As soluções de limpeza foram testadas por ICP antes e após o contato com o depósito. Este exemplo é um exemplo comparativo.

- 15 Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1.

	20 % de Produto de Limpeza de Sistema de Refrigeração Comercial (à base de citrato) - Teste A	
ICP, mg/L	0,83 g de produto de limpeza de sistema de refrigeração comercial (ativo: 5 % em peso de ácido cítrico, pH = 9,2) + 3,17 g de água deionizada + 0,0030 g de depósito de motor de alumínio em um vial de vidro, 90C banho de água, 50 min de tempo de contato. Depósito em sua maior parte permaneceu no final do teste.	
Al	<2	20
B	3,3	6
Ca	9,8	14
Cu	<2	<2
Fe	<2	<2
K	5,1	<2
Mg	3	3,7
Mo	<2	<2
Na	3800	4000
P	30	30
Pb	<2	<2

Si	<2	7,1
Sr	<2	<2
Zn	<2	<2
pH	>8	

O Exemplo 1 mostra que um produto de limpeza comercial que tem ácido cítrico é insuficiente para solucionar o problema. De maneira notável o pH da solução de limpeza foi maior que 8.

Exemplo 2

- 5 Tubos de trocador de calor de alumínio (tipo #1) bloqueados com produtos de corrosão de um sistema de transferência de calor automotivo que têm componentes de alumínio CAB (que não foram limpos antes da instalação) foram expostos a várias soluções de limpeza para avaliação como descrito na Tabela 2. A solução de limpeza foi analisada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP) antes e após a
- 10 exposição aos tubos bloqueados. Alguns tubos foram abertos por corte em um lado antes de testar de modo que o fluido de limpeza foi aplicado por uma solução de corrente de pipeta sobre a superfície interior do tubo aberto. Alguns tubos não foram abertos por corte. Os tubos não abertos foram limpos adicionando lentamente a solução de limpeza a uma extremidade do tubo (isto é, a extremidade de entrada). A solução de limpeza fluiu para fora
- 15 do tubo desde a outra extremidade (isto é, a extremidade de saída). A aparência do tubo "aberto" foi visualmente avaliada antes e após limpar. Os tubos fechados foram abertos para inspeção após limpar. A solução de limpeza foi aquecida a aproximadamente 90 °C e aplicada ao tubo ainda quente como descrito na Tabela 2.

Tabela 2.

	A	B	C	D
Condições de Limpeza	50 g de 2 % Chemfac PF-636 usados. 76 - 77°C, produto de limpeza tempo de contato = 25 min via uma pipeta	50,0011 g de 2 % Ácido oxálico dihidratado + 0,1 % em peso de solução de benzotriazol usados como produto de limpeza. pH inicial = 1,48. 77 - 78°C, produto de limpeza adicionado via uma pipeta por 21 min	50,0121 g de 4 % Ácido oxálico dihidratado + 0,3 % em peso de solução de benzotriazol usados como produto de limpeza. T até 90°C, T Média = 76-77°C, produto de limpeza adicionado via uma pipeta por 18 min.	50,0084 g de 2 % Oxalic ácido dihidratado + 0,15 % em peso de benzotriazol 2 % em peso Chemfac PF-636 solução usados como produto de limpeza. T até 90°C, produto de limpeza adicionado via uma pipeta por 18 min

	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
ICP	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Al	2,4	500	<2	1100	<2	1200	<2	1500
B	<2	65	<2	68	<2	84	<2	62
Ca	11	13	<2	6,3	2,3	9,2	2,9	14
Cu	<2	7,9	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Fe	<2	4	<2	5,6	<2	5,6	<2	9,3
K	2,6	160	<2	160	<2	170	<2	140
Mg	2,7	4,7	<2	5,2	<2	5,7	<2	5,7
Mo	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Na	11	180	4,1	180	4,7	230	7,1	160
P	2500	2500	<2	5,4	<2	6,7	2600	3400
Pb	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Si	<2	51	<2	64	<2	77	<2	64
Sr	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Zn	<2	19	<2	22	<2	26	<2	28
Depósito na Superfície do Tubo e resultados de limpeza	100 % da superfície do tubo e coberta com depósitos	Uma camada de depósito permanece. A camada de depósito é parcialmente removida.	100 % da superfície do tubo e coberta com depósitos	Superfície do tubo ficou completamente limpa a 18 min. A limpeza foi interrompida a 21 min.	100 % da superfície do tubo e coberta com depósitos	Superfície do tubo ficou completamente limpa após 15 min. A limpeza foi interrompida a 18 min.	95 % da superfície do tubo e coberta com depósitos	Superfície do tubo ficou completamente limpa após 15 min. A limpeza foi interrompida a 18 min.

Tabela 3. (continuação)

E	F	G	H*	I	J*
50 g de 2 % em peso de Ácido oxálico dihidratado +	50 g de 2 % em peso de Ácido oxálico dihidratado +	50 g de 2 % em peso de Ácido oxálico dihidratado + 0,5	2,0 % Ácido oxálico dihidratado + 0,1 % em peso	50,0 g de 2,1 % em peso de Ácido oxálico	50 g de solução de limpeza contendo 2,1

0,15 % em peso de benzotriazol (de 20 % benzotriazol em etilenoglicol) + 0,0125 % Pluronic L-61 + 0,0125 % Liquitint Patent Blue, 75+- 2C, produto de limpeza adicionado via uma pipeta por 30 min.		0,15 % em peso de benzotriazol (de 20 % benzotriazol em etilenoglicol) + 0,031 % em peso sódio tripolifosfato + 0,25 % Pluronic L- 61 + 0,0125 % Liquitint Patent Blue, 75+- 2C, produto de limpeza adicionado via uma pipeta por 30 min.		% em peso de Chemfac PF-636 + 0,15 % em peso de benzotriazol (de 20 % benzotriazol em etilenoglicol) + 0,031 % em peso sódio tripolifosfato + 0,005 % Pluronic L- 61 + 0,0125 % Liquitint Patent Blue, 75+- 2C, produto de limpeza adicionado via uma pipeta por 30 min.		de benzotriazol		dihidratado solução usados como produto de limpeza. pH inicial = 1,5. 78 +- 2C, produto de limpeza adicionado via uma pipeta por 25 min		% em peso de Ácido oxálico dihidratado (equilíbrio é água DI), pH = 1,5. Solução adicionada por uma pipeta a uma seringa com agulha inserida em uma extremidade do tubo do núcleo aquecedor. Temperatura da solução de limpeza = 65+- 2C. Tempo de limpeza foi 30 minutos.	
Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
<2	770	<2	730	10	800	3,6	800	ND	870	ND	390
<2	69	<2	46	<2	66	<2	54	ND	62	ND	38
2,7	5,6	3,2	7,5	13	7,7	8,6	6,7	ND	4	ND	4,6
<2	<2	<2	<2	5	<2	28	<2	ND	<2	ND	<2
<2	2,9	<2	3,4	3,1	4	5,1	8,4	ND	5,4	ND	8,4
<2	42	<2	62	<2	72	<2	44	ND	79	ND	17
<2	3,8	<2	3,6	2,8	4,4	2,9	4,8	ND	4,5	ND	3
<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	ND	<2	ND	<2
4	180	110	200	100	270	<2	140	ND	160	ND	100
<2	5,6	78	73	680	690	<2	4,1	ND	5,1	ND	3,2
<2	<2	<2	<2	<2	<2	2,6	<2	ND	<2	ND	<2

<2	56	<2	46	<2	61	2,2	51	ND	55	ND	31
<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	ND	<2	ND	<2
<2	19	<2	16	2	19	9	19	ND	20	ND	11
100 % da super- fície do tubo cober- ta com depósi- tos	Todos os depósi- tos foram removi- dos. A tinta pareceu ser estável	95 % da super- fície do tubo cober- ta com depósi- tos	Todos os depósi- tos foram remo- vidos. A tinta pare- ceu ser está- vel	100 % da super- fície do tubo coberta com depósi- tos	Todos os depósi- tos foram removi- dos. A tinta pareceu ser estável	>50 % da super- fície do tubo cober- ta com depósi- tos	Todos os depósi- tos foram removi- dos. A tinta pareceu ser estável	ND	Super- fície do tubo ficou com- pleta- mente limpa após 25 min.	ND	Aproxi- mada- mente 80 % dos depósi- tos foram removi- dos da superfi- cie no final do teste basea- do em inspe- ção após o teste do tubo aberto.

*Tubo fechado parcialmente bloqueado

ND - não disponível

O Exemplo 2A demonstra que uma solução de limpeza de organofosfato é incapaz de remover os depósitos da superfície do tubo. Os exemplos restantes mostram que o uso da solução de limpeza compreendendo um ácido orgânico que tem um pKa menor que 5 removeu o depósito.

Exemplo 3

Tubos de trocador de calor de alumínio (tipo#2) bloqueados com corrosão de um sistema de transferência de calor automotivo que têm componentes de alumínio CAB (que não foram limpos antes da instalação) foram expostos a várias soluções de limpeza para avaliação como descrito na Tabela 3. A solução de limpeza foi analisada por espectrometria

de massa com plasma indutivelmente acoplado (ICP) antes e após a exposição aos tubos bloqueados. A aparência do tubo foi visualmente avaliada antes e após limpar. A solução de limpeza foi aquecida até 90 °C e aplicada ao tubo ainda quente. A temperatura listada na tabela para cada teste é inferior a 90 °C devido ao efeito de refrigeração do tubo trocador de calor após a solução de limpeza ter estado em contato com a superfície do tubo.

Tabela 3

	Seção de tubo aberto		Seção de tubo aberto		Tubo inteiro fechado	
	A		B		C	
	2,0 % Ácido oxálico dihidratado+ 0,1 % em peso de benzotriazol, 50 g de solução usados, 30 min, 82+- 2 °C. > 90 % de depósito removido		2,0 % Ácido oxálico dihidratado+ 0,1 % em peso de benzotriazol + 0,2 % em peso AR-900, 50 g de solução usadas, 45 min, 82+- 2 °C. > 95 % de depósito removido		260 g de 2,0 % em peso de Ácido oxálico dihidratado + 0,15 % em peso de benzotriazol + 0,2 % em peso AR-900 solução. 74+- 2C, 50 min de limpeza, alimentação por gravidade via uma seringa de 60 ml. 90 % de depósito removido	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
ICP	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
A1	<2	970	<2	1400	<2	960
B	<2	49	<2	78	<2	61
Ca	<2	13	<2	21	2,7	16
Cu	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Fe	<2	6	<2	7,2	<2	5
K	<2	73	<2	150	<2	17
Mg	<2	7,5	<2	12	<2	5,6
Mo	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Na	<2	160	120	290	130	250
P	<2	7,1	<2	9,9	<2	8
Pb	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Si	<2	63	<2	90	<2	70

Sr	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Zn	<2	9,8	<2	12	<2	12

Exemplo 4

Depósitos de um radiador usado em um veículo em que o sistema de transferência de calor compreendia um componente de alumínio feito por CAB (que não foi limpo antes da instalação) foram expostos a várias soluções de limpeza. As soluções de limpeza foram

5 testadas por ICP antes da exposição e após a exposição. As temperaturas medidas das soluções de limpeza são mostradas na Tabela 4 para as amostras onde a temperatura foi medida. Os resultados estão na Tabela 5.

Si	<2	73	<2	58	<2	71	<2	55	<2	22	<2	52
Sr	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Zn	<2	28	<2	21	<2	29	<2	21	<2	3.9	<2	18
pH	1.58		1.78		1		1.62		8.36		2.22	

*Exemplos comparativos

Tabela 5. (continuação)

	G		H		I		J		K	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
ICP, mg/L										
	4,0 g de teste solução, 4,0 g de teste solução, isto é, 24,0 g de teste solução, isto é 4,0 g de um teste									
	isto é, 2 % em peso									
	Ácido oxálico dihidratado ácido cítrico,									
	+ 0,15 % em peso BZT 0,1 % em peso BZT (de 20 % BZT 0,15 % em peso BZT (de 20 cítrico e 98 % em									
	(de 20 % BZT em EG) + benzotriazol e 97,9 % em EG) + 0,0125 % em EG) + 0,0125 % BZT em EG) + 0,0125 % peso DI água									
	0,0125 % em peso de peso DI água (pH=2,16) Pluronic L-61 + 0,0125 % em peso de Pluronic L-61 + adicionada ao vial									
	Pluronic L-61 + 0,0125 % adicionada ao vial peso de DI 1013X Chromatint 0,0125 % em peso de DI contendo 0,0556 g de									
	em peso de DI 1013X contendo									
	Chromatint Yellow 0963 0,0671 g de depósito, 31 + 450 g de H ₂ O DI) foi 0963). Banho de água tempo de contato,									
	Banho de água T=90C, temperatura ambiente, 2 usadas.. Banho de água T=90C, 60 min de tempo de depósito em									
	60 min de tempo de contato, T=90C, 60 min tempo de contato, 0,0578 g de depósitos sua maior parte									
	contato, 0,0561 g de depósito do Depósito contato, 0,0562 g de depósito adicionado ao vial. Some permaneceu no final									
	depósito adicionado ao permaneceu em sua adição ao vial. Algum depósito dissolve, muito do teste. Solução da									
	vial. Algum depósito maior parte no final do depósito dissolveu, muito do depósito permaneceu após porção superior									
	dissolveu, muito do teste. Solução da porção depósito permaneceu após teste. Porção superior da enviada para análise.									
	depósito permaneceu superior para teste. Porção superior da solução submetida para									
	após teste									
	solução submetida para análise									
A1	<2	520	<2	160	<2	660	<2	550	<2	410
B	<2	48	<2	54	<2	56	<2	50	2,1	64

Ca	4,6	<2	<2	3,2	<2	4,5	<2	2	<2	4,2
Cu	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Fe	<2	5,6	<2	<2	<2	7,5	<2	5,7	<2	4,1
K	<2	3,5	<2	4,5	<2	3,2	<2	5,2	<2	4,4
Mg	<2	3,2	<2	<2	<2	3,8	<2	3,2	<2	3,5
Mo	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Na	3700	3700	<2	150	<2	140	4400	4800	<2	140
P	<2	4,2	<2	2,5	<2	4,7	<2	4,4	<2	3,9
Pb	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Si	<2	52	<2	43	<2	63	<2	63	<2	65
Sr	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Zn	<2	19	<2	15	<2	24	<2	20	<2	25
pH	2,5		2,16		1		3,5		2,18	

Exemplo 5

Depósitos tomados de um sistema de transferência de calor que tem um componente de alumínio CAB foram expostos a uma variedade de soluções de limpeza como descrito no presente documento. As soluções de limpeza foram testadas por ICP antes e após o contato com o depósito. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6.

	A		B	
	2,1 % em peso de Ácido oxálico dihidratado		2,1 % em peso de Ácido oxálico dihidratado	
ICP, mg/L	0,84 g da solução de limpeza 2420-121 (10 % em peso de Ácido oxálico dihidratado, pH = 0,9) + 3,16 g água DI adicionada em um vial de vidro com 0,0116 g de depósito de núcleo aquecedor de alumínio , 90C banho de água, 50 min de tempo de contato. 95 % do depósito dissolveu no final do teste.		0,84 g da solução de limpeza 2420- 121(10 % em peso de Ácido oxálico dihidratado, pH = 0,9) + 3,16 g água DI de depósito de núcleo aquecedor de alumínio no vial contendo o depósito de núcleo aquecedor de alumínio insolúvel de Teste C, 90C banho de água, 50 min de tempo de contato. -80 % do depósito dissolveu no final do teste.	
Al	<2	450	<2	380
B	<2	18	<2	<2
Ca	3,7	4,9	3,7	6,8
Cu	<2	<2	<2	<2
Fe	<2	4,3	<2	4,9
K	5,8	3,4	5,8	4,9
Mg	<2	3	<2	2,4
Mo	<2	<2	<2	<2
Na	9,7	44	9,7	25
P	<2	<2	<2	2,6
Pb	<2	<2	<2	<2
Si	<2	24	<2	11
Sr	<2	<2	<2	<2

Zn	<2	8	<2	4,2
pH	0,98		0,98	

Exemplo 6

Um Analisador de Sensor Multi-eletrodo Acoplado (CMS) Corr Instruments NanoCorr com Corr Visual Software, Versão 2.2.3 foi usado para determinar a taxa de corrosão localizada de alumínio fundido na solução de teste. Neste estudo, uma sonda de arranjo de sensor de 25 eletrodos fornecida por Corr Instruments foi usada. Cada eletrodo da sonda foi feito de um arame quadrado de liga de alumínio que tem uma área superficial exposta de 1 mm². Os 25 eletrodos de arame vedados em epoxi e distanciados uniformemente em um arranjo de matriz de 1,2 * 1,2 cm foram conectados eletricamente. A sonda multi-eletrodo acoplada simula as condições de corrosão de uma superfície eletrodo de peça única convencional que tem uma área superficial exposta de aproximadamente 1,4 cm². Uma taxa de corrosão localizada foi obtida como uma função de tempo da sonda medindo a corrente de acoplamento de cada eletrodo individual na sonda e realizando a análise estatística dos dados medidos. Neste estudo, uma taxa de amostragem de 30 segundos por conjunto de dados foi usada.

Um bquer de vidro Pyrex com capacidade de 500 mililitros de solução de teste foi usado como a célula de teste. A sonda de sensor de arranjo de multi-eletrodo acoplado, um eletrodo de referência de Ag/AgCl (3M KCl) colocado em uma sonda Lugin com a abertura próxima à sonda de sensor multi-eletrodo, e duas sondas de sensor de temperatura (isto é, um par térmico e um detector de temperatura de resistência com bainha de aço inoxidável) foram montados em uma cobertura de célula de Teflon e imersos na solução no bquer. A cobertura de Teflon foi usada para minimizar a perda de solução durante o experimento e também usada para fixar a posição das sondas de teste na célula. Uma placa aquecedora controlada por microprocessador foi usada para aquecer a solução à temperatura desejada durante o teste. Uma barra de agitação magnética revestida com Teflon foi também usada para agitar a solução durante o teste. A solução foi exposta ao ar durante o teste. A taxa de corrosão da liga de alumínio foi avaliada em soluções diferentes. Os detalhes experimentais e resultados são mostrados nas Figuras 1 e 2.

Todos os intervalos divulgados no presente documento são inclusivos e combináveis. Embora a invenção tenha sido descrita com referência a uma modalidade preferida, será entendido por aqueles técnicos no assunto que várias mudanças podem ser feitas e equivalentes podem ser substituídos por elementos dos mesmos sem se afastar do escopo da invenção. Além disso, muitas modificações podem ser feitas para adaptar uma situação ou material particular aos ensinamentos da invenção sem se afastar do escopo essencial da mesma. Portanto, é pretendido que a invenção não esteja limitada à modalidade particular divulgado como o melhor modo contemplado para levar a cabo esta invenção, mas que a

invenção incluía todas as modalidades que estão dentro do escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de tratamento de um sistema de transferência de calor **caracterizado** pelo fato de que compreende:

um produto de limpeza compreendendo um composto azol e um ácido orgânico tendo um pKa menor ou igual a 5,0 a 25 °C.

2. Sistema de tratamento, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o ácido orgânico compreende o ácido oxálico.

3. Sistema de tratamento, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de ainda compreender um éster de fosfato orgânico.

4. Sistema de tratamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de o produto de limpeza ser combinado com água para formar uma solução de limpeza.

5. Sistema de tratamento, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de a solução de limpeza apresentar um pH menor ou igual a 2,0.

6. Sistema de tratamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de ainda compreender um condicionador separado do produto de limpeza.

7. Sistema de tratamento, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de o condicionador compreender um pirofosfato, um azol, e um fosfato de metal alcalino.

8. Sistema de tratamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de ainda compreender uma recarga de fluido de transferência de calor.

9. Sistema de tratamento, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de o fluido de transferência de calor ser livre de silicato.

10. Sistema de tratamento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de o produto de limpeza ser um sólido.

11. Sistema de tratamento de um sistema de transferência de calor **caracterizado** pelo fato de que compreende:

um produto de limpeza compreendendo um composto azol e um ácido orgânico tendo um pKa menor ou igual a 5,0 a 25 °C;

um condicionador separado do produto limpador compreendendo um pirofosfato, um azol, e um fosfato de metal alcalino;

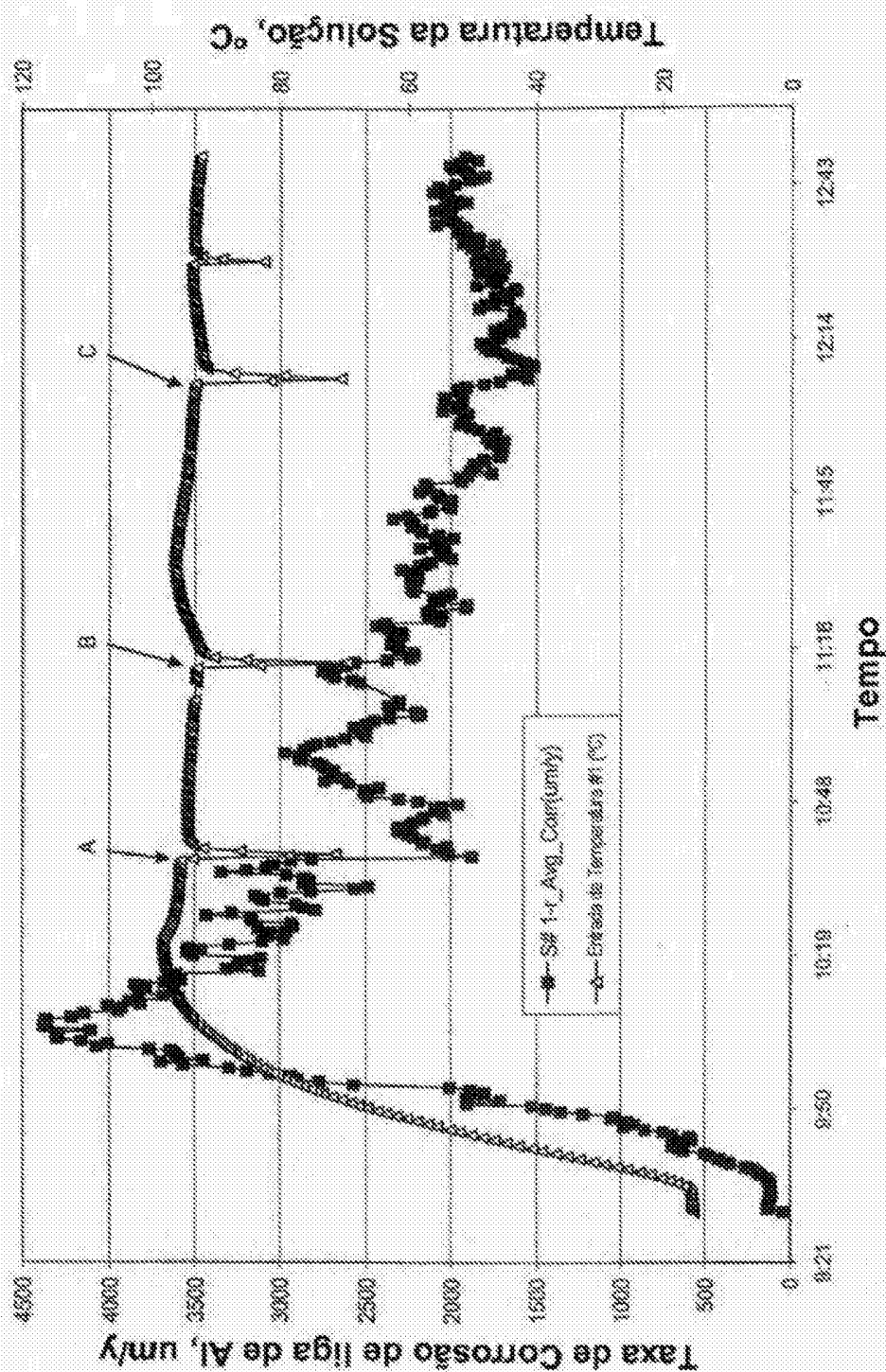
onde o dito produto de limpeza, quando diluído em água, apresenta um pH menor ou igual a 2,0 em temperatura ambiente, e o dito condicionador, quando diluído em água, tem um pH maior ou igual a 7,5 em temperatura ambiente.

12. Método de limpeza de um sistema de transferência de calor **caracterizado**

pelo fato de que compreende:

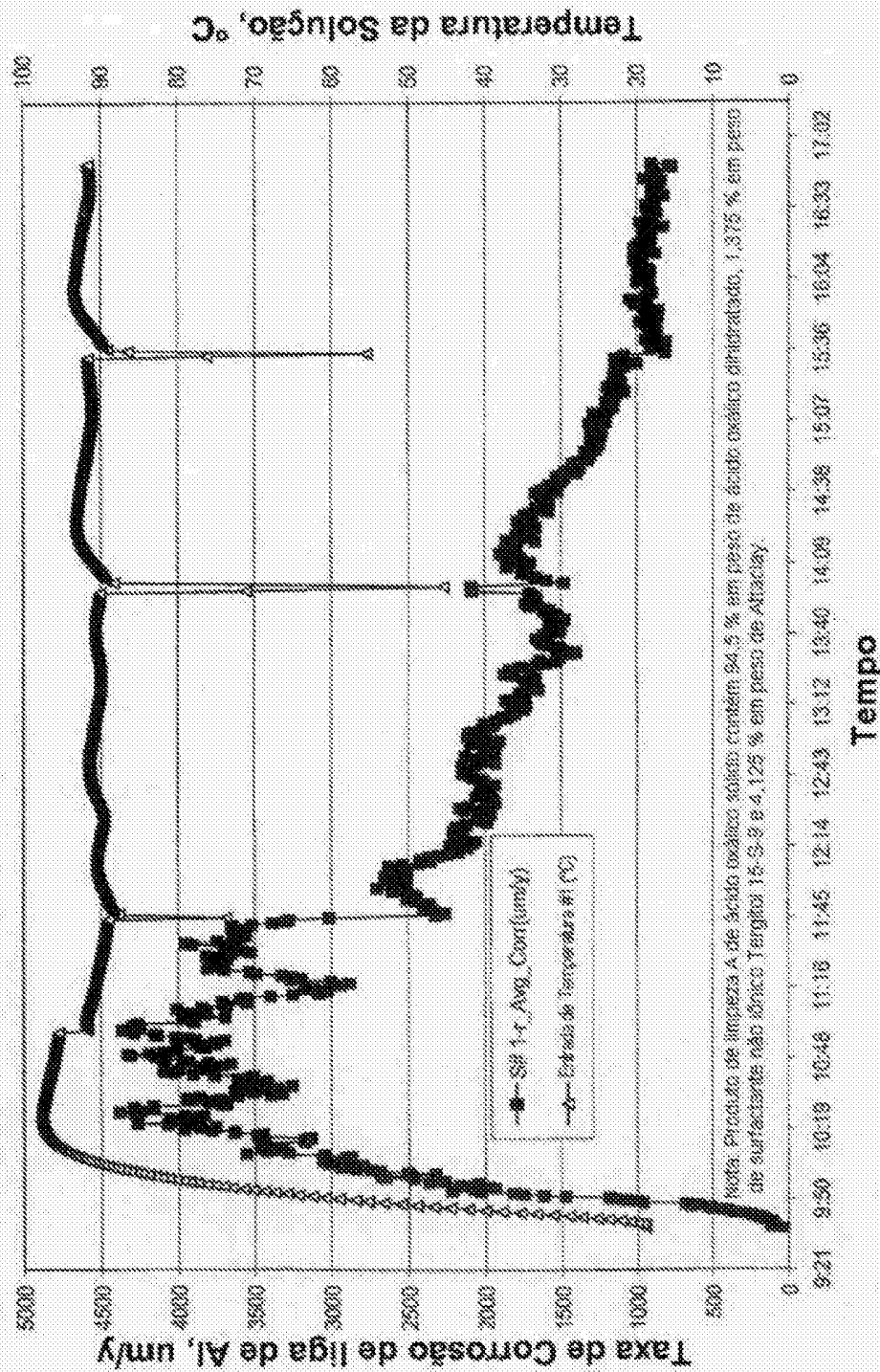
- drenar um fluido de transferência de calor do sistema de transferência de calor;
- encher o sistema de transferência de calor com uma solução de limpeza, na qual a solução de limpeza compreende um composto azol e um ácido orgânico tendo um pKa
- 5 menor ou igual a 5,0 a 25 °C;
- circular a solução de limpeza através do sistema de transferência de calor;
- drenar a solução de limpeza do sistema de transferência de calor;
- encher o sistema de transferência de calor com uma solução de condicionamento compreendendo um pirofosfato, um azol, e um fosfato de metal alcalino; e
- 10 circular a solução de condicionamento através do sistema de transferência de calor, onde o sistema de transferência de calor compreende um componente de brasado em atmosfera controlada.
- 13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que a solução de limpeza tem um pH menor ou igual a 2,0.
- 15 14. Método, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de ter um pH maior ou igual a 7,5 em temperatura ambiente.
- 15. Método de acordo com a reivindicação 12, 13 ou 14, **caracterizado** pelo fato de compreender a drenagem da solução de condicionamento e encher o sistema de transferência de calor com um fluido de transferência de calor livre de silicato.

Figura 1. nanoCorr - Corrosão de uma liga de alumínio em 2,0 % em peso de Solução aquosa de ácido oxálico dihidratado como uma função de tempo, temperatura e adições de aditivos. A&B: Dose massiva 1000 mg/L benzotriazol a 10:40 e 11:13; C: Dose massiva 2000 mg/L



benzotriazol

Figura 2. Corrosão de uma liga de alumínio em 2,1 % em peso de Produto de limpeza A de ácido oxálico sólido (2 % em peso de ácido oxálico dihidratado) vs. tempo, temperatura, e efeito de BZT, MBT e adição de Ácido maleico
 500 g de solução (587,4 g de água deionizada + 12,6 g de produto de limpeza à base de Ácido oxálico dihidratado sólido) usados no teste
 9:38 Início do Teste; 11:45 Adicionar 3,75 g de Benzotriazol; 14:00 Adicionar 0,25 g de Mercaptobenzotriazol;
 15:34 Adicionar 10 g de Ácido maleico. 500 RPM agitação magnética.



Resumo da Patente de Invenção para: **“MÉTODOS E COMPOSIÇÃO PARA LIMPEZA DE UM SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR TENDO UM COMPONENTE DE ALUMÍNIO”**.

5 A presente invenção divulga um método e sistema de tratamento para a limpeza rápida e proteção de sistemas de refrigeração automotiva contendo trocadores de calor de alumínio brasado em atmosfera controlada. O método e sistema de tratamento podem opcionalmente incluir uma etapa de condicionamento (passivação). O sistema de tratamento pode compreender três diferentes partes: (1) produto de limpeza ou solução de limpeza; (2) condicionador ou solução condicionante; e (3) fluido de transferência de calor de proteção
10 compatível com alumínio CAB.