



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA.**

MARCELO COSTA SANTOS

**ESTUDO DO PROCESSO CORROSIVO NA INTERFACE
AÇO CARBONO / POLPA DE BAUXITA**

**BELÉM
2011**

MARCELO COSTA SANTOS

ESTUDO DO PROCESSO CORROSIVO NA INTERFACE
AÇO CARBONO / POLPA DE BAUXITA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Produtos Industriais Inorgânicos - Corrosão

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Carlos de Araújo Cardoso Filho

Belém
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Santos, Marcelo Costa

Estudo do processo corrosivo na interface aço carbono/polpa bauxita /Marcelo Costa Santos; orientador, José Carlos Cardoso Filho. _
Belém - 2011

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Corrosão e anticorrosivos 2. Bauxita 3. Aço-carbono -
corrosão I. Título

CDD 22.ed. 620.11223

MARCELO COSTA SANTOS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo o que sou e que tenho e pela saúde que tem me dado.

ESTUDO DO PROCESSO CORROSIVO NA INTERFACE
AÇO CARBONO / POLPA DE BAUXITA

A minha mãe Cláudia, o meu pai Turíbio, o meu padrinho Antonio, aos meus irmãos pela compreensão, amor, por acreditarem em mim e apoiarem as minhas decisões.

A minha esposa Joviana pelo companheirismo dedicado em todos os momentos difíceis.

Meus agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho pelas conhecimentos e experiências que foram transmitidas e pela constante assistência na iniciação científica, no TCC e na elaboração deste trabalho.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre.

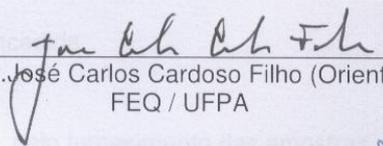
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Produtos Industriais Inorgânicos - Corrosão

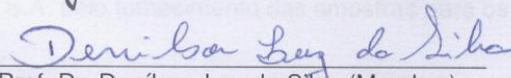
DATA DA AVALIAÇÃO: 16 / 08 / 2011

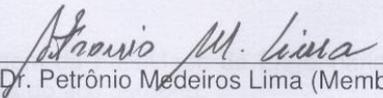
CONCEITO: Aprovado

Aos meus amigos do mestrado João, André, Evandro, Paulo Rodrigo, Camilla, Marcilene, Jucilene, Elineia, Vinícius, João pelas momentos de alegria durante os estudos.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho (Orientador)
FEQ / UFPA


Prof. Dr. Denílson Luz da Silva (Membro)
FEQ / UFPA


Prof. Dr. Petrónio Medeiros Lima (Membro)
FEM / UFPA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente á Deus por tudo o que sou e que tenho e pela saúde que tem me dado para enfrentar todos os desafios da vida.

A minha mãe Clarice, o meu pai Turíbio, o meu padrasto Antonio, aos meus irmãos pela compreensão, amor, por acreditarem em mim e apoiarem as minhas decisões.

A minha esposa Josiane pelo companheirismo dedicado integralmente a mim em todos os momentos difíceis.

Meus agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho, pelos conhecimentos e experiências que foram transmitidos a mim, assim como pela assistência na iniciação científica, no TCC e na elaboração deste trabalho.

Aos professores do programa de Pós-Graduação de Engenharia Química que contribuíram de forma positiva para o desenvolvimento deste trabalho.

A toda equipe do Laboratório de Corrosão da UFPA, Felipe, Aline, Luana, Mônica, Gabriela pela contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos do mestrado Júlio, Junior. Evilácio, Paulo Rodrigo, Camila, Marcilene. Jacilene, Elinéia, Vitória, João pelos momentos de alegria durante as aulas.

A CAPES pela bolsa concedida.

A mineradora VALE S.A. pelo fornecimento das amostras para os experimentos.

Aos laboratórios de Raios-X e Microscopia eletrônica de varredura do Instituto de Geociências da UFPA na realização dos ensaios de caracterização do aço carbono.

Ao laboratório de soldagem da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFPA pela ajuda no corte da amostra do aço carbono.

DEDICATÓRIA

À DEUS que ilumina a minha vida.
Aos meus pais Clarice e Turíbio
pelos ensinamentos, dedicação nos
momentos de tristeza e alegria.
A minha esposa, fonte inesgotável de
incentivo e companheirismo.
Aos meus familiares pelos incentivos
morais na batalha da vida.

RESUMO

O primeiro mineroduto que se tem notícia para o transporte de bauxita está em operação no estado do Pará. Estudar o comportamento da interface aço carbono / polpa de bauxita é um assunto relevante, no sentido de estimar a vida útil do mineroduto. Um sistema eletroquímico foi montado para investigar o processo corrosivo nos meios aço carbono/água e aço carbono/polpa de bauxita. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: a medida do potencial de corrosão, curvas de polarização anódicas e catódicas e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os potenciais de corrosão foram deslocados para valores mais negativos no meio de polpa de bauxita em relação aos potenciais obtidos em água. As curvas de polarização mostraram valores de densidade de corrente elétrica baixos tanto em meio de água como em meio de polpa de bauxita, porém houve um pequeno aumento relativo para o último. Todos os diagramas de Nyquist apresentaram um arco capacitivo (forma de um semicírculo distorcido), que não intercepta o eixo " Z_{REAL} ". O aumento da resistividade do eletrólito contendo a bauxita provocou deslocamentos significativos nos diagramas de Nyquist decorridos 24 horas de ensaio. A simulação dos diagramas de Nyquist mostrou que a resistência de polarização diminuiu acentuadamente nos quatro primeiros dias e se mantém praticamente constante após esse intervalo de tempo. As análises semiquantitativas mediante as técnicas de fluorescência de raios-X (FRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDX) indicaram que no sistema aço carbono/polpa de bauxita, a possível formação do óxido de alumínio, não influencia significamente o comportamento eletroquímico na interface metal/eletrólito. As imagens por microscopia óptica constataram corrosão localizada do tipo pites. Foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície dos cupons do aço ensaiados, onde se constatou a formação de óxidos de ferro com morfologia de aspecto poroso e partículas heterogêneas nos dois meios. A presença de uma camada porosa foi um fator que contribuiu na dissolução do aço e, conseqüentemente formação de pites.

Palavras chaves: Corrosão, bauxita, aço carbono.

ABSTRACT

The first pipeline that has news for the transport of bauxite is in operation in the state of Pará. The electrochemical behavior of the interface carbon steel/bauxite pulp is an important issue in order to estimate the lifetime of the pipeline. An electrochemical system was used to investigate the corrosion process in steel/water and carbon steel/bauxite pulp. The corrosion potential measure, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used. The corrosion potentials were shifted to more negative values in bauxite pulp in relation to water potential. The polarization curves showed values of electric current low in water and bauxite pulp e with a relative small increase to the last. All Nyquist diagrams presented a capacitive arc (it forms of a distorted semicircle), which does not intercept the axis " Z_{REAL} ". The increase in the resistivity of the electrolyte containing bauxite caused important shifts in the Nyquist diagrams after 24 hours of test. The simulation of the Nyquist diagrams showed that the polarization resistance decreases sharply in the first four days and remain constant after this time interval. The semiquantitative analysis through the techniques of X-ray fluorescence (XRF) and energy dispersive spectroscopy (EDS) indicated that in the system carbon steel/bauxite pulp, the possible formation of the aluminum oxide, doesn't influence the electrochemical behavior in the interface metal/electrolyte. The images for optical microscopy verified to the located corrosion of the type pitting. Analysis for scanning electron microscopy (SEM) were made on the surface of the steel coupons tested, where was verified the formation of oxides of iron with morphology of porous aspect and heterogeneous particles in both systems. The presence of a porous layer was a factor that contributed in the dissolution of the steel and, consequently formation of pitting.

Keywords: Corrosion, bauxite, carbon steel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Mapa 1	Mineroduto para o transporte da polpa de bauxita situado no estado do Pará.....	17
Gráfico 1	Ocorrência de bauxita nos diferentes tipos de clima.....	20
Gráfico 2	Produção em milhões de toneladas do minério de bauxita.....	23
Quadro 1	Principais tipos de corrosão.....	25
Desenho 1	Representação de uma célula de corrosão.....	27
Desenho 2	Modelo simplificado descrevendo natureza eletroquímica do processo de corrosão metálica.....	27
Gráfico 3	Curva de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação do valor da taxa de corrosão (i_{CORR}).....	31
Desenho 3	Eletrodo de disco rotativo.....	32
Desenho 4	Fluxo da solução no EDR: (a) ao longo do eixo-z; (b) próximo à superfície do disco.....	33
Gráfico 4	Relação corrente-voltagem na frequência ω	36
Quadro 2	Elementos elétricos de circuito.....	37
Esquema 1	Circuito simplificado de Randles.....	38
Gráfico 5	Diagrama de Nyquist para uma típica célula simplificada de Randles.....	38
Gráfico 6	Diagrama de Nyquist do processo com impedância de Warburg.....	40
Esquema 2	Circuito equivalente de processo com difusão linear semifinita.....	40
Desenho 5	Princípio da análise por fluorescência de raios X.....	42
Desenho 6	Microscópio eletrônico de varredura.....	44
Quadro 3	Modelo de apresentação dos resultados na investigação da corrosão no sistema aço carbono/polpa de bauxita.....	47
Fotografia 1	Amostra de aço carbono removida do mineroduto usado no transporte da polpa de bauxita no município de Paragominas no Pará.....	48
Fotografia 2	Célula para os ensaios eletroquímicos – vista superior.....	49

Fotografia 3	Célula para os ensaios eletroquímicos – vista frontal.....	50
Fotografia 4	Eletrodo de trabalho fabricado a partir de um cupom do mineroduto.....	51
Desenho 7	Eletrodo de disco rotativo marca EG&G INSTRUMENTS modelo 616 RDE.....	53
Gráfico 7	Potencial de circuito aberto para o aço carbono em meio de água e polpa de bauxita (5%) a temperatura de 25 ^o C.....	57
Gráfico 8	Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono em água e polpa de bauxita (5% m/v) com velocidade de rotação do disco em 1200 rpm.....	58
Gráfico 9	Diagrama de Nyquist para o aço carbono após 24 horas de imersão na água.....	60
Gráfico 10	Diagrama de Nyquist para o aço API 5L-X70 após 24 horas de imersão na polpa de bauxita.....	61
Gráfico 11	Diagramas de Nyquist para o aço API 5L-X70 em polpa de bauxita (5% m/v) e em água.....	62
Gráfico 12	Diagramas de Nyquist para o aço API 5L-X70 na polpa de bauxita (5% m/v) para 10 dias de imersão.....	63
Esquema 3	Modelo de circuito equivalente com <i>EFC</i> proposto para a simulação dos resultados de impedância.....	65
Gráfico 13	Variação da resistência de polarização com o tempo em polpa de bauxita.....	66
Fotografia 5	Cupons de aço após 24 horas de imersão.....	69
Fotografia 6	Cupons de aço lixado após 30 dias de imersão.....	70
Fotografia 7	Cupons de aço (mineroduto) após 30 dias em água.....	70
Imagem 1	Micrografia eletrônica de varredura do cupom (aço API 5L-X70) após 30 dias de imersão na água de preparo da polpa de bauxita: (a) Por elétrons secundários (SE) com aumento de 1200 X; (b) Por elétrons secundários (SE) com aumento de 150 X.....	71
Imagem 2	(a) Micrografia eletrônica de varredura para o cupom de aço em água; (b) Espectros de EDX no ponto marcado que aparece na micrografia 2a.....	72
Imagem 3	Micrografia eletrônica de varredura dos cupons após 30 dias imersos na polpa de bauxita: (a) cupom 1 com aumento de 410 X; (b) cupom 1 com aumento de 1200 X; (c) cupom 1 com aumento de 110 X (d) cupom 2 com aumento de 1200 X (e) cupom 2 com aumento de 410 X.....	74
Imagem 4	(a) Micrografia eletrônica de varredura (cupom A) do aço carbono em polpa de bauxita; (b) Espectros de EDX no ponto selecionado na micrografia 4a.....	75

Imagem 5	(a) Micrografia eletrônica de varredura (cupom B) do aço na polpa de bauxita; (b) Espectros de EDX no ponto selecionado na micrografia 5a.....	76
----------	--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Fórmulas químicas e características dos principais constituintes do mineral bauxita.....	20
Tabela 2	Descrição dos principais minerais de alumínio contidos nas bauxitas refratárias.....	21
Tabela 3	Especificações da bauxita utilizada em diversos setores da indústria	22
Tabela 4	Composição química (% massa) do aço API 5L X70	46
Tabela 5	Resultados das análises físico-químicas.. ..	56
Tabela 6	Densidades de correntes de corrosão para o aço API 5L-X70 obtidas das curvas de polarização para diferentes velocidades de rotação do disco.	59
Tabela 7	Parâmetros obtidos da simulação para o aço carbono.....	65
Tabela 8	Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) nos cupons de aço imerso em água após a EIE	67
Tabela 9	Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) nos cupons de aço imersos em polpa de bauxita após a EIE.	68
Tabela 10	Porcentagens em massa encontrada no ponto marcado na imagem 2 pela técnica de EDX	73
Tabela 11	Porcentagens em massa encontradas nas regiões selecionadas nas imagens 4 e 5 pela técnica de EDX.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Unidade de corrente elétrica (Âmpere)
α	Fator de simetria. Constante empírica do circuito com elemento de fase constante
b_a, b_c	Parâmetros ou inclinação das retas de Tafel, anódica e catódica
CA	Corrente alternada
DC	Corrente contínua
C_0	Concentração do íon no seio da solução (mol/L ou M)
CE	Contra-eletrodo
C_{dl}	Capacitância de dupla camada
CP(s)	Corpo(s) de prova
C_s	Concentração na superfície do eletrodo (mol/L)
D	Difusividade (m^2/s)
E_0	Amplitude da senóide do potencial elétrico em um circuito AC (V)
E	Potencial elétrico ou voltagem (V)
E_{CORR}	Potencial de corrosão
ECS, SCE	Eletrodo de calomelano saturado
E_{OC}	Potencial de circuito aberto
EFC	Circuito equivalente utilizado na simulação dos dados experimentais de EIE
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ET	Eletrodo de trabalho
f	Frequência de oscilação em um circuito AC (Hz)
F	Constante de Faraday (96494 Coulombs/mol)
Hz, KHz	Unidade de frequência (Hertz, Kilo-Hertz)
i_a	Densidade de corrente de troca anódica
i_c	Densidade de corrente de troca catódica
I	Corrente (A)
I_0	Módulo da corrente.
I_{CORR}	Densidade de corrente de corrosão ou taxa de corrosão
i_L	Densidade de corrente limite

j	Unidade imaginária ($j = \sqrt{-1}$)
K	Condutividade elétrica da água ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).
L	Comprimento (m)
m, mm, μm	Unidade de comprimento (Metro, Centímetros, Milímetros e Micrometro).
N	Revoluções por segundo
pH	potencial do hidrogênio
ppm	Partes por milhão
Q	Elemento de constante - Capacitância.
R	Resistência elétrica (Ω).
R	Raio do disco rotativo (cm)
Re	Número de Reynolds
R_p	Resistência à polarização
R_s	Resistência da solução (ohm)
R_{tc}	Resistência de transferência de carga (ohm)
R_{Ω}	Resistência do eletrólito (ohm)
S	Unidade de condutividade: (μS). Micro-Siemens
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
T	Temperatura do sistema
V, mV	Unidade de potencial elétrico). (Volts, mili-Volts)
z	Número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.
Z	Impedância elétrica (ohm. cm^2)
Z_{EFC}	Impedância do <i>EFC</i> (ohm. cm^2)
$ Z $	Módulo da impedância (ohm. cm^2)
Z_{MAG}	Componente imaginário da impedância (ohm. cm^2)
Z_{REAL}	Componente real da impedância (ohm. cm^2)
Z_W	impedância de Warburg (ohm. cm^2)
δ	Espessura da camada de difusão (cm)
ϕ	Ângulo de fase (grau)
$\phi_{MÁX}$	Ângulo de fase máximo (grau)
Ω	Unidade de resistência elétrica (ohm)
ν	Viscosidade cinemática do eletrólito (cm^2/s)

ω	Velocidade angular (rad/s)
$\omega_{\text{máx}}$	Freqüência máxima
ω	velocidade de rotação do disco (Hz)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	BAUXITA	19
2.1.1	Histórico da bauxita	19
2.1.2	O uso e composição da bauxita	19
2.2	ASPECTOS GERAIS SOBRE CORROSÃO	23
2.2.1	Definição	23
2.2.2	Classificação e tipos de corrosão	24
2.3	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	29
2.3.1	Potencial de corrosão	29
2.3.2	Polarização potenciodinâmica	30
2.3.3	Eletrodo de disco rotativo (EDR)	31
2.3.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica	34
2.3.4.1	Definição.	34
2.3.4.2	Análise de EIE por circuitos equivalentes.....	37
2.3.4.3	Representações gráficas de dados de impedância.....	38
2.4	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X.....	41
2.4.1	Áreas de aplicação da FRX	41
2.4.2	Fundamentos da fluorescência de raios X	42
2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	42
2.6	ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).....	45
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46
3.1	SECCIONAMENTO DO CORPO DE PROVA (MINERODUTO).	47
3.2	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E POLPA DE BAUXITA.	48
3.3	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.	49
3.3.1	Preparo do eletrodo de trabalho	50
3.3.2	Técnicas Eletroquímicas	52
3.3.2.1	Potencial de Corrosão (E_{CORR}).	52
3.3.2.2	Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas e catódicas.....	52
3.3.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).	53
3.4	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	53

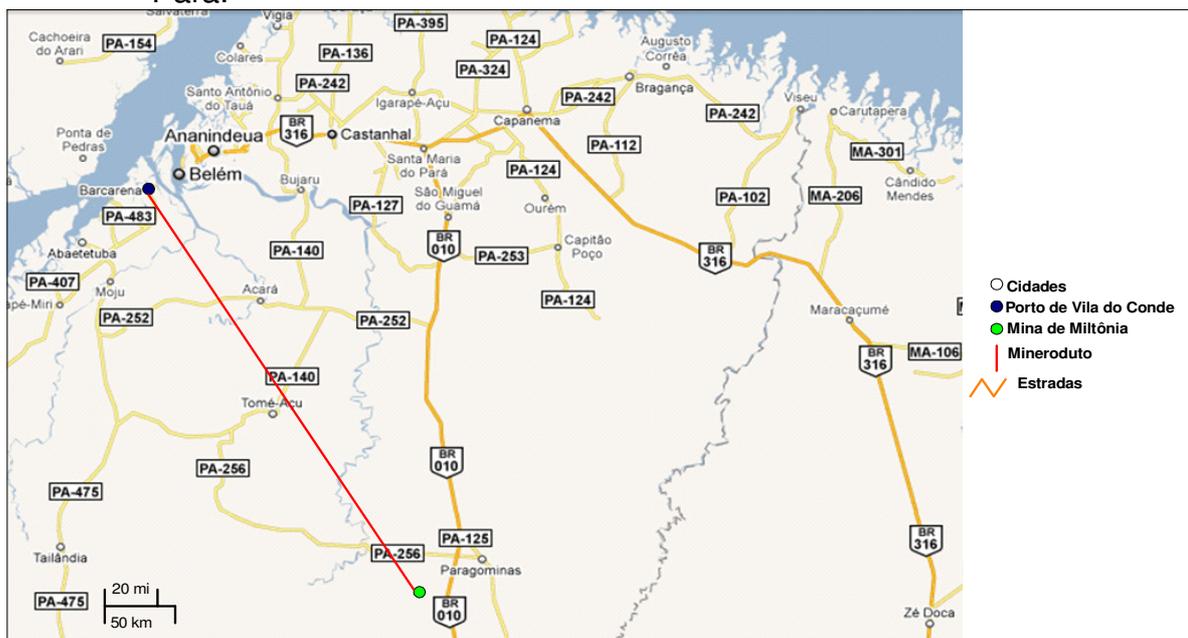
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)..	54
3.6	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
3.7	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	56
4.2	POTENCIAL DE CORROSÃO.	56
4.3	CURVAS DE POLARIZAÇÃO.	57
4.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	60
4.5	ANÁLISE DOS CUPONS ATRAVÉS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	66
4.6	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) APÓS A EIE.	69
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E EDX.	71
5	CONCLUSÕES	78
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS	81
	APÊNDICE A – Fluxograma geral da metodologia experimental.....	84

1 INTRODUÇÃO

A utilização de dutos para o transporte de petróleo, gás, minérios e outros fluidos de interesse em varias áreas industriais está aumentando consideravelmente nos países produtores de matérias primas e entre esses, destaca-se o Brasil. A principal razão desse aumento é o baixo custo operacional desse meio de transporte quando comparado a outros e a segunda razão, que é outro fator de relevância importante, seria a segurança operacional apresentada no transporte destes fluídos através dos dutos.

O primeiro mineroduto utilizado no transporte da polpa de bauxita conhecido no mundo foi construído no estado do Pará situado no norte do Brasil (Mapa 1) e, possui uma extensão de aproximadamente 244 km, ligando a mina de Miltônia que está situada na zona rural do município de Paragominas até a instalação de desaguamento da empresa ALUNORTE no porto de Barcarena-PA. O sistema foi projetado para uma tubulação subterrânea de aço carbono do tipo API 5L-X70 com diâmetro externo de 24” para transportar 14,5 milhões de toneladas métricas secas por ano (MTAs) de polpa de bauxita com uma concentração de 50,5% de sólidos utilizando uma única estação de bombeamento localizada na Mina de Miltônia. (OTHON *et al.*, 2010).

Mapa 1 - Mineroduto para o transporte da polpa de bauxita situado no estado do Pará.



Fonte: [HTTP://maps.google.com.br](http://maps.google.com.br).

A investigação do processo corrosivo na interface aço carbono/polpa de bauxita tem elevada importância quando o assunto é a integridade física do mineroduto. Sabe-se que o fluido em movimento proporciona um fenômeno de corrosão/erosão, fenômeno esse responsável muitas vezes pelo desgaste prematuro das paredes internas do duto. Portanto, a manutenção da integridade física dos dutos no sentido de se evitar prejuízos financeiros e desastres ambientais provocado por possíveis vazamentos, justifica a presente investigação do processo corrosivo.

Objetiva-se neste trabalho investigar o comportamento eletroquímico na interface aço carbono / polpa de bauxita em condições aproximadas ao encontrado no mineroduto, utilizando técnicas eletroquímicas de potencial de corrosão, polarização potenciodinâmica anódica e catódica e, espectroscopia de impedância eletroquímica. Outras técnicas de caracterização da superfície como microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises por energia dispersiva de raios-X (EDX), microscopia óptica (MO) e fluorescência de raios-X (FRX) foram utilizadas no mesmo trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BAUXITA

2.1.1 Histórico da bauxita

O mineral bauxita foi descoberto em 1821 na França. Trata-se de uma rocha de coloração avermelhada, rica em alumínio, com mais de 40% de alumina (Al_2O_3). A proporção dos óxidos de ferro determina a coloração da rocha. Assim, a bauxita branca contém de 2 a 4% de óxidos de ferro, ao passo que na bauxita vermelha essa proporção atinge 25%. A bauxita é a fonte natural do alumínio, o terceiro elemento em abundância na crosta terrestre. Mesmo com sua elevada abundância, não há notícias acerca da ocorrência de alumínio metálico na natureza. Constata-se sua maior ocorrência na forma combinada com outros elementos, principalmente o oxigênio, com o qual forma alumina (ANJOS e SILVA, 1983).

É importante enfatizar que, na segunda metade do século XIX, quase toda a bauxita era produzida na França e empregada, basicamente, para fins não metalúrgicos. Naquela época, a produção de alumina destinava-se principalmente ao uso como mordente na indústria têxtil. No entanto, com o desenvolvimento do processo Hall-Héroult (1886), a alumina disponível foi de modo crescente, usada na produção de alumínio metálico. Mesmo assim, foi desenvolvido um grupo de aplicações para a bauxita não metalúrgica, no qual incluem-se: abrasivos, refratários, produtos químicos, cimentos de alta alumina, prótese humanas, etc. (SAMPAIO et al., 2005).

Tornou-se evidente que matérias-primas com alta alumina e baixo teor de álcalis têm vantagens especiais, restando, apenas, solucionar a questão do custo-benefício (ANJOS e SILVA, 1983).

2.1.2 O uso e composição da bauxita.

A bauxita é constituída por óxidos de alumínio hidratados de composições indefinidas. Algumas bauxitas têm composição que se aproxima à da gibbsita, todavia em sua maioria formam uma mistura, contendo impurezas como: sílica, óxido de ferro, titânio e outros elementos. Como resultado, a bauxita não é considerada uma espécie mineral e, em uma classificação rígida, o nome bauxita deve ser usado em alusão à rocha (bauxito). Os principais constituintes dessa rocha

são: a gibbsita, a boehmita e o diásporo, cujas fórmulas químicas e principais características estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Fórmulas químicas e características dos principais constituintes do mineral bauxita

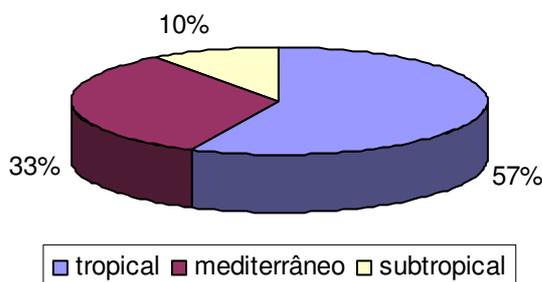
	Gibbsita	Boehmita	Diásporo
Fórmula	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\alpha \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\beta \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
% Al_2O_3	65,4	85	85
Dureza Moh	2,3 – 3,5	3,5 – 5,0	6,5 – 7,0
Peso específico	2,3 – 2,4	3,01 – 3,06	3,3 – 3,5
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômico	Ortorrômico

Fonte: SAMPAIO e NEVES, 2002

A concentração desses minerais varia principalmente em função da gênese dos depósitos. Na Europa (França, Grécia) predomina a boehmita, na China os jazimentos são formados predominantemente por diásporo. Nas regiões de clima tropical como Brasil, Guiana, Jamaica e alguns países africanos os jazimentos são compostos predominantemente por gibbsita (SAMPAIO e NEVES, 2002).

De acordo com o *International Aluminium Institute* (IAI, 2001), as reservas mundiais de bauxitas estão distribuídas nos três principais tipos de clima, que são apresentados no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Ocorrência de bauxita nos diferentes tipos de clima.



Fonte: IAI, 2001.

Bauxitas diferem uma das outras em suas composições química e mineralógica. A composição química da bauxita é instável: mesmo dentro de um depósito, há variações significativas no conteúdo de ambos os componentes principais e as impurezas. Foi estabelecido que a bauxita contém pelo menos 42

elementos químicos, estes elementos compõem o corpo principal do minério e as impurezas associadas. No entanto, existem cinco principais compostos que estão sempre presentes em bauxitas. Estes compostos são responsáveis por 96-99% de qualquer bauxita: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 e perda por calcinação (NECHITAILOV et al., 2008).

Na Tabela 2 constam os três principais minerais de bauxita e suas características, além das composições químicas da bauxita não metalúrgica e da bauxita metalúrgica. Observa-se que a diferença mais relevante, entre esses dois tipos de bauxita, é o teor de Fe_2O_3 .

Como princípio, considera-se que a bauxita refratária deve ter mais alumina e menos impurezas (SAMPAIO et al., 2005).

Tabela 2 – Descrição dos principais minerais de alumínio contidos nas bauxitas refratárias.

Minerais de alumínio contidos nas bauxitas refratárias			
Mineral	Gibbsita	Boehmita	Diásporo
Fórmula química	$\text{Al}(\text{OH})_3 - \gamma$	$\text{AlOOH} - \gamma$	$\text{AlOOH} - \alpha$
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$	1:3	1:1	1:1
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortôrrombico	Ortôrrombico
Dureza Moh	2,5 – 3,5	3,5 – 4,0	6,5 - 7,0
Densidade	2,42	3,01	3,44
Índice de refração	1,568	1,649	1,702
Temperatura (°C) de desidratação	150	350	450
Produto de desidratação	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \chi$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$
Solubilidade ($\text{gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$) (*)	128	54	Insolúvel

(*) Em solução de Na_2O a 100g/L, a 125°C

Bauxita metalúrgica		Bauxita não metalúrgica	
Constituintes	(%)	Constituintes	(%)
Fe_2O_3	2,5 (máx)	Fe_2O_3	11 - 12
SiO_2	5 - 7	SiO_2	<4,0
Al_2O_3	50	Al_2O_3	>48
Densidade aparente > 3		Alumina aproveitável pelo processo Bayer	

Fonte: SAMPAIO et al., 2005.

De acordo com o *Instituto Brasileiro de mineração* (IBRAM, 2010), As reservas mundiais de Bauxita somam 34 bilhões de toneladas. O Brasil possui a 5ª maior reserva, com 3,8 bilhões de toneladas de bauxita metalúrgica. A maior reserva está na Austrália, seguida por Guiné, Vietnam e Jamaica.

A bauxita é usada na produção do alumínio metálico, principal uso da alumina (Al_2O_3); o segundo grande uso da bauxita é na manufatura de abrasivos, tijolos, produtos refratários, cimento aluminoso de pega rápida, refinação de óleos, alumina ativada, sais de alumínio etc. (DANNA, 1981).

Aproximadamente 98% da Bauxita produzida no Brasil são utilizadas na fabricação de alumina, enquanto o restante é destinado às indústrias de refratários e de produtos químicos (IBRAM, 2010).

As características químicas desejáveis nas bauxitas para uso em refratários são mais rigorosas, comparadas às demais aplicações desta matéria-prima e apenas uma pequena parcela das reservas mundiais são adequadas à indústria de refratários. A Tabela 3 apresenta as especificações da bauxita para uso como refratário e outros.

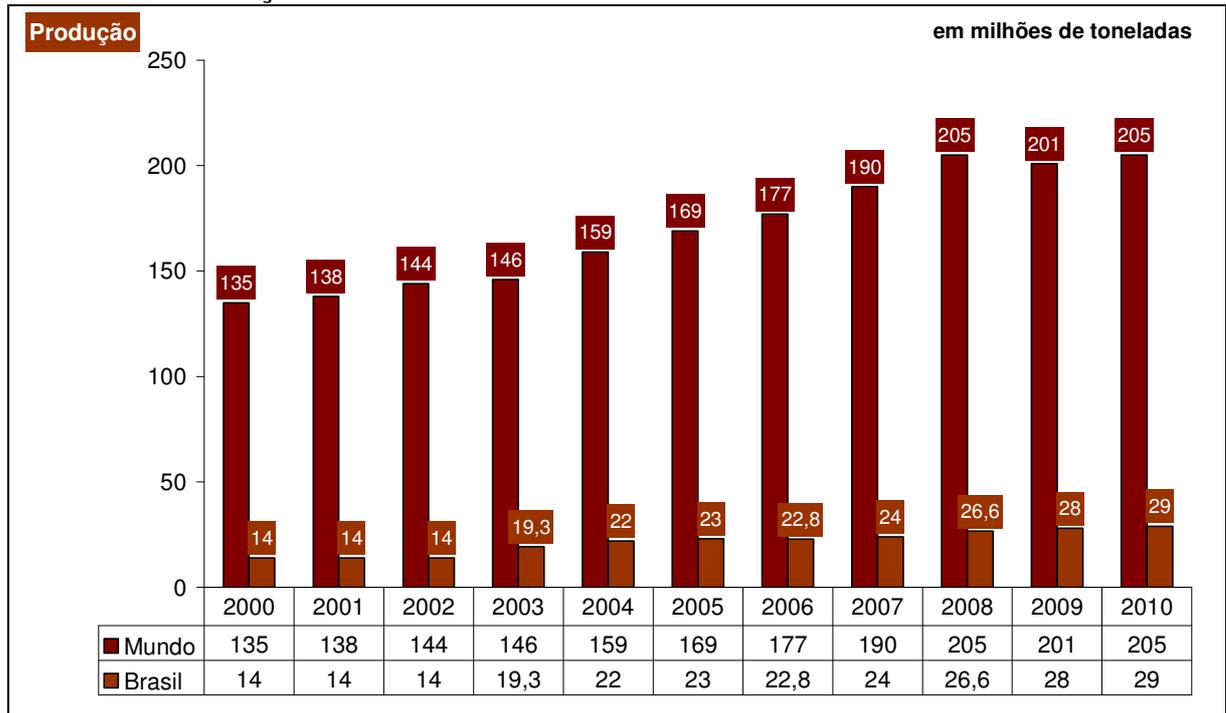
Tabela 3 – Especificações da bauxita utilizada em diversos setores da indústria

Composição	Metalúrgica	Química	Cimentos	Abrasivos	Refratárias
Al_2O_3 (%)	45 - 55	40 - 60	45 - 55	80 - 88	Mín. 85
SiO_2 (%)	0 - 15	5 - 18	Máx. 6	Máx. 5	Máx. 11
Fe_2O_3 (%)	5 - 30	Máx. 4	20 - 30	2 - 5	Máx. 2,5
TiO_2 (%)	0 - 6	0 - 6	2 - 4	2 - 5	Máx. 3,5

Fonte: SAMPAIO e NEVES, 2002

O Brasil é o terceiro maior produtor de minério de Bauxita, com produção em 2010 estimada em 29 milhões de toneladas. Este volume significa 14% da produção mundial, de 205 milhões de toneladas. A Austrália é líder em produção, com 31% do total, seguida pela China com 18% (IBRAM, 2010). O Gráfico 2 compara a produção (em milhões de toneladas) do Brasil com a produção mundial.

Gráfico 2 – Produção em milhões de toneladas do minério de bauxita



Fonte: IBRAM, 2010

A bauxita para usos não metalúrgicos tem restrições específicas com respeito aos teores de: alumina, sílica, ferro e titânio. Essas bauxitas são usadas com maior frequência na produção de: abrasivos, refratários, produtos químicos e cimento. Quando a bauxita é calcinada, os constituintes mais voláteis são liberados, restando uma mistura de coríndon e mulita, cujo teor de Al_2O_3 permanece entre 80 e 90% (SAMPAIO e NEVES, 2002).

Os cimentos com alto teor de alumina caracterizam-se por seu rápido endurecimento e por sua resistência à ação química e ao calor. Os principais sais de alumínio produzidos a partir da bauxita são: sulfato, cloreto, sulfatos complexos (alúmens) e hidróxido, que são utilizados, principalmente, na fabricação de papéis, corantes, curtidores, purificação de água, descolorantes e desodorizantes de óleos minerais etc. (DANNA, 1981).

2.2 ASPECTOS GERAIS SOBRE CORROSÃO

2.2.1 Definição

A corrosão pode ser considerada como um ataque gradual e contínuo do metal por parte do meio circunvizinho, que pode ser a atmosfera, em meio químico,

líquido ou gasoso. Como resultado de reações químicas entre os metais e elementos não-metálicos contidos nesses meios, tem-se mudança gradual do metal num composto ou em vários compostos químicos, que são geralmente óxidos ou sais (CHIAVERINI, 2002).

Segundo Gentil (2007, p. 1) a corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Este processo envolve reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.

De acordo com Fontana (1986) praticamente todos os ambientes são corrosivos em algum grau. Alguns exemplos são: o ar e misturas; água doce, destilada, salina e mineral; a atmosfera rural, urbana e industrial; vapor e outros gases (amônia, dióxido de enxofre, gases combustíveis, etc.); ácidos minerais como sulfúrico, clorídrico e nítrico; ácidos orgânicos como o naftênico, acético e fórmico; solos; solventes; óleos vegetais e petróleo. Em geral os materiais inorgânicos são mais corrosivos que os orgânicos.

Segundo Shreir, Jarman e Burstein (1994) a corrosão é definida como a deterioração indesejável de um metal ou liga, ou seja, uma interação do metal com o meio ambiente que afeta negativamente as propriedades dos metais que estão a ser preservado, sendo também aplicável a materiais não-metálicos, como vidro, concreto, etc, e incorpora o conceito de que a corrosão é sempre nociva.

2.2.2 Classificação e tipos de corrosão.

Segundo Shreir, Jarman e Burstein (1994) a corrosão pode afetar o metal em diversas formas que dependem da sua natureza e a certas condições ambientais predominante, e uma classificação geral das várias formas de corrosão em que cinco tipos principais foram identificados, são apresentadas no Quadro 1.

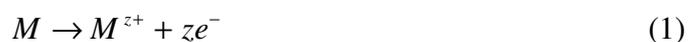
Quadro 1 – Principais tipos de corrosão

TIPOS	CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS
Uniforme	Todas as áreas de corrosão do metal na mesma (ou similar) taxa.	Dissolução ativa em ácidos; oxidação anódica e passividade, atmosférica e corrosão imersa em certos casos.
Localizada	Certas áreas da superfície do metal apresentam taxas de corrosão mais elevadas do que outras, devido à “heterogeneidade” no metal, no ambiente ou na geometria da estrutura como um todo. Ataque pode variar de ligeiramente localizada ao pite.	Corrosão em frestas; filiforme; corrosão bimetálica; corrosão intergranular.
Pites	Ataques altamente localizados nas áreas especificam, resultando em pequenos pites que penetram o metal e pode levar à perfuração.	Pites de metais passivo, tais como os aços inoxidáveis, ligas de alumínio, na presença de íons específicos, por exemplo, íons Cl ⁻ .
Dissolução seletiva	Um componente de uma liga (geralmente os mais ativos) é seletivamente removido desta liga	Dezincificação; grafitização
Ação associada de corrosão e um fator mecânico	Ataque localizado ou fratura devido à ação sinérgica de um fator mecânico ou corrosão.	Erosão-corrosão; corrosão tensão, corrosão fadiga.

Fonte: SHREIR et. al, 1994.

2.2.3 Reações de corrosão nos metais.

Segundo Bard, Stratman e Frankell (2003) a corrosão frequentemente envolve a oxidação de átomos do metal para formar espécies iônicas com maior estado de oxidação e liberação de elétrons. Para um metal genérico M:



Exemplos de metal real:



Estes são chamados de reações de meia-célula, pois os elétrons liberados pela reação de oxidação devem ser consumidos por uma reação de redução ocorrendo no mesmo eletrodo. A reação de redução que é comum em ácidos é a formação de hidrogênio:



A reação de corrosão completa para o zinco em um ácido seria a soma das reações de oxidação e redução:

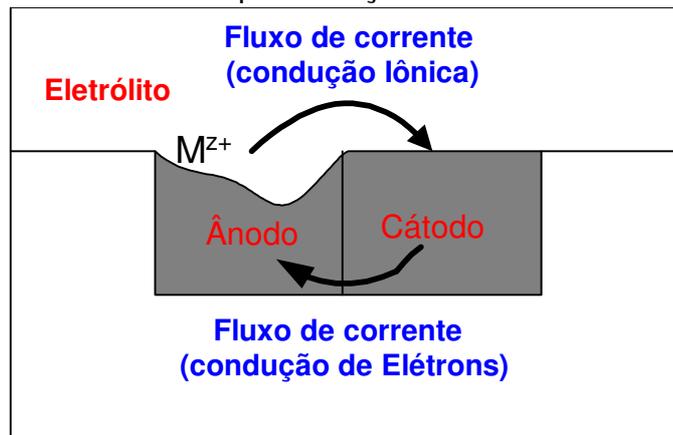


Os locais para as reações de oxidação são chamados de ânodos, e os locais para as reações de redução são chamados cátodos.

Ânodos e cátodos podem ser espacialmente separados em locais fixos associados com heterogeneidades na superfície do eletrodo. Alternativamente, os locais das reações anódicas e catódicas podem flutuar aleatoriamente em toda a superfície da amostra. O primeiro caso resulta em uma forma de corrosão localizada, como a ferrugem, corrosão intergranular, ou corrosão galvânica, e os resultados no último caso, nominalmente corrosão uniforme.

De acordo Kelly et al. (2003, p. 2), a grande maioria dos materiais metálicos dissolve através de reações eletroquímicas. Processos químicos são frequentemente importantes, mas a dissolução de materiais metálicos exige uma oxidação do elemento metálico, a fim de torná-lo solúvel em uma fase líquida. De fato, existem quatro requisitos para a corrosão: um ânodo (onde ocorre a oxidação do metal), um cátodo (onde ocorre a redução de uma espécie diferente), um caminho para a condução eletrolítica iônica entre os dois locais de reação, e um caminho elétrico para condução de elétrons entre os sítios de reação. Estes requisitos são ilustrados no Desenho 1.

Desenho 1 – Representação de uma célula de corrosão



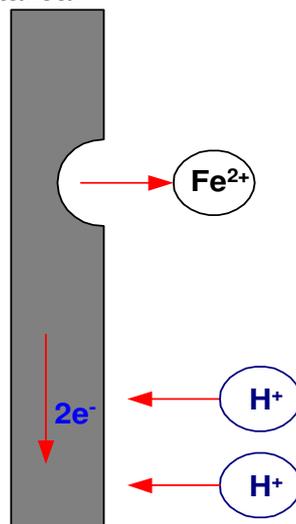
Fonte: KELLY et al., 2003.

Segundo Roberge (1999, p. 13), “nas reações do ferro (Fe) com água (H_2O), íons metálicos entram em solução nas áreas anódicas em uma quantidade quimicamente equivalente às reações nas áreas catódicas” (Desenho 2). Nos casos de ligas contendo ferro, a seguinte reação ocorre geralmente em áreas anódicas:



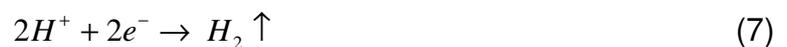
(átomo de ferro \rightarrow íon de ferro + elétrons)

Desenho 2 – Modelo simplificado descrevendo natureza eletroquímica do processo de corrosão metálica.



Fonte: ROBERGE, 1999

Em soluções desaeada, a reação catódica é dada por:



(íons de hidrogênio + elétrons \rightarrow gás hidrogênio)

Esta reação ocorre rapidamente nos ácidos, mas apenas lentamente no meio aquoso, neutro ou alcalino.

A reação catódica pode ser acelerada pela redução do oxigênio dissolvido, de acordo com a seguinte reação, um processo chamado de despolarização:



O oxigênio dissolvido reage com átomos de hidrogênio adsorvidos aleatoriamente na superfície do ferro, independente da presença ou ausência de impurezas no metal.

Segundo Carllister Jr, (1991, p. 304), outras reações de redução são possíveis, dependendo da natureza da solução à qual o metal está exposto. Para uma solução aquosa neutra ou básica na qual o oxigênio estiver também dissolvido:



A reação de oxidação procede tão rapidamente quanto o oxigênio atinge a superfície metálica. Adicionando (6) e (9), fazendo uso da reação $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, leva à reação: (ROBERGE, 1999).



Óxido de ferro hidratado ($FeO \cdot nH_2O$) ou o hidróxido ferroso [$Fe(OH)_2$] compõe a camada que se opõe à difusão próxima à superfície do ferro através do qual O_2 deve difundir. O pH de uma solução saturada de $Fe(OH)_2$ é aproximadamente igual a 9,5; de modo que a superfície do ferro corroída em água pura aerada é sempre alcalina. A cor do $Fe(OH)_2$, embora branca quando a substância é pura, é normalmente verde ou preto-esverdeada por causa da incipiente oxidação pelo ar. Na superfície externa do filme de óxido, o acesso ao oxigênio dissolvido converte óxido ferroso em óxido férrico hidratado ou hidróxido férrico, de acordo com: (ROBERGE, 1999).



Óxido férrico hidratado apresenta cor laranja a vermelho-marrom como a maior parte das ferrugens usuais. Ela existe como αFe_2O_3 não magnético (hematita) ou como Fe_2O_3 magnético, a forma α tendo a maior energia livre negativa da formação (maior estabilidade termodinâmica). O $Fe(OH)_3$ saturado tem pH aproximadamente neutro. A ferrita ferrosa hidratada magnética, ($Fe_3O_4 \cdot nH_2O$),

frequentemente forma uma camada intermediária preta entre Fe_2O_3 hidratado e o FeO . Por esse motivo filmes de ferrugem normalmente consistem por três camadas de óxidos de ferro em diferentes estados de oxidação (ROBERGE, 1999).

2.3. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.

2.3.1 Potencial de corrosão.

O potencial de corrosão (E_{CORR}) corresponde ao potencial que um determinado metal assume naturalmente quando está imerso em um meio corrosivo (solução em baixa resistividade elétrica). O valor do E_{CORR} depende da natureza dos processos anódicos e catódicos envolvidos e das atividades das espécies abrangidas; logo o valor de E_{CORR} depende das reações interfaciais na superfície do metal. Todas estas condições modificam-se ao longo do tempo e em função da formação ou dissolução das camadas adsorvidas na superfície do metal, da modificação morfológica destas camadas, do preenchimento de poros, da modificação da composição da solução entre outros (WOLYNEC, 2003).

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. O monitoramento da variação do potencial com tempo é necessário, principalmente nos estágios iniciais do ensaio eletroquímico, tendo em vista que a superfície metálica modifica-se com o tempo de imersão na solução eletrolítica. Então, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é necessário realizar a medida direta deste potencial com relação a um eletrodo de referência, sendo conhecida também como *medida de potencial em circuito aberto*. Assim, o acompanhamento da variação do potencial pode fornecer informações importantes para investigação, principalmente quando se deseja estudar alguns métodos de proteção (revestimentos, inibidores, proteção catódica e outros) e também quando se deseja conhecer o comportamento de um metal em um determinado meio (AQUINO, 2006).

As medidas de potencial de corrosão em função do tempo também são fundamentais quando se deseja estudar o comportamento do metal através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), pois a perturbação é aplicada em torno do potencial de corrosão. Assim, é muito importante que potencial

esteja estável (E_{CORR} constante), isto é, que tenha atingido o estado estacionário para evitar problemas nos resultados em baixas frequências (AQUINO, 2006, p. 37).

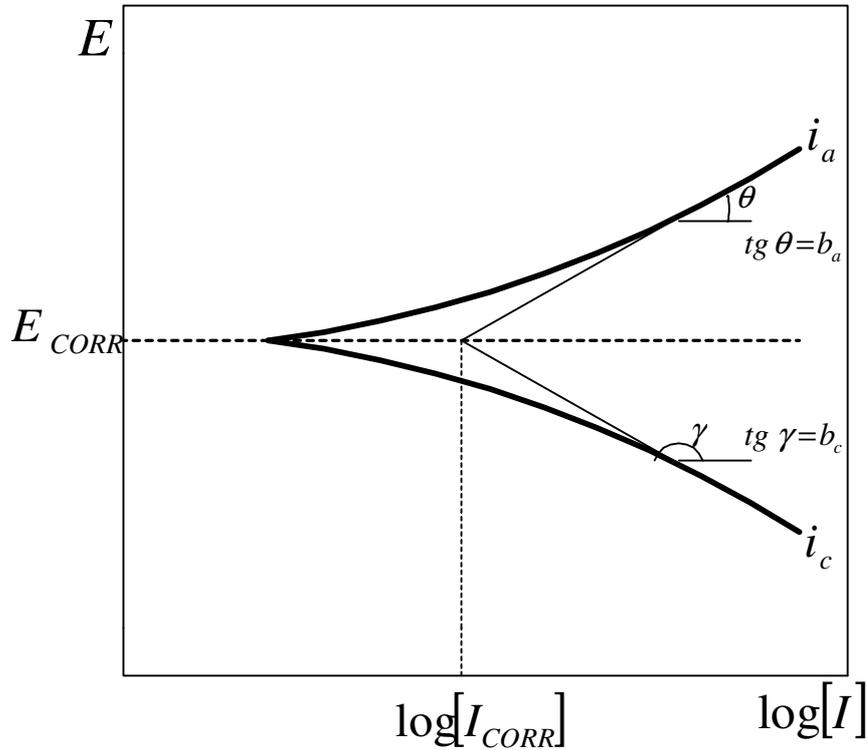
2.3.2 Polarização potenciodinâmica.

Nos estudos teóricos, mas principalmente na prática é importante conhecer o comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio).

Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também se pode medir a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial, por meio de um computador. Curvas de polarização experimentais representam a relação entre potencial aplicado ao eletrodo e a corrente correspondente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003).

Informações importantes do mecanismo do eletrodo no eletrólito são obtidas a partir das curvas de polarização, tais como coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), mecanismos de dissolução do metal e de redução da espécie catódica. Sendo a equação de Tafel de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser apresentadas num diagrama E vs. log i, para facilitar a obtenção do valor de i_{corr} , obtido da extrapolação da reta de Tafel até o E_{CORR} , conforme indicado no Gráfico 3.

Gráfico 3 – Curva de polarização anódica (i_a), catódica (i_c) e extrapolação das retas de Tafel para a determinação do valor da taxa de corrosão (i_{CORR}).

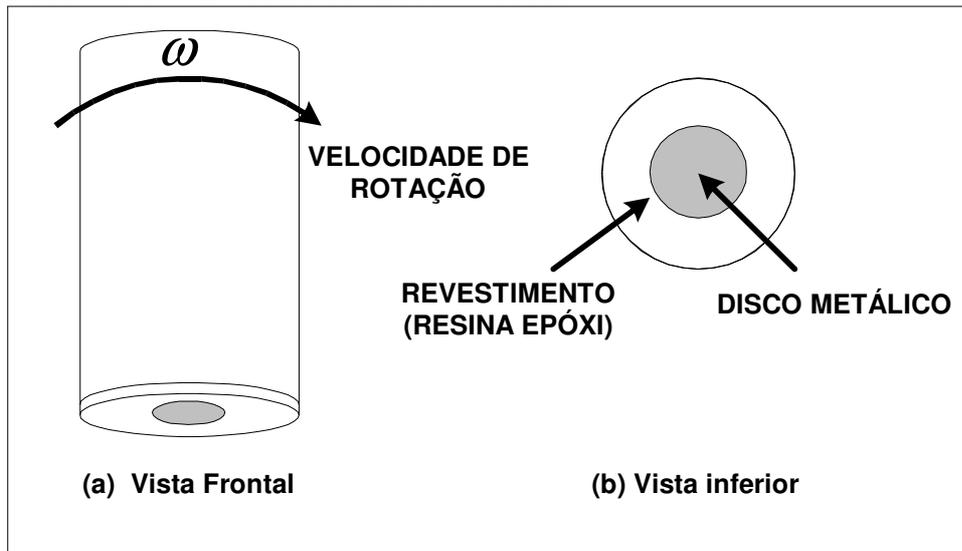


Fonte: WOLYNEC, 2003.

2.3.3 Eletrodo de disco rotativo (EDR).

O EDR (Desenho 3) é um eletrodo de disco metálico embutido em um revestimento isolante coplanar (resina epóxi). Este é colocado em uma solução e girado a uma velocidade de rotação controlada, ω (Hz), que induz a agitação na solução (BARD, STRATTMAN e FRANKEL, 2003).

Desenho 3 – Eletrodo de disco rotativo.

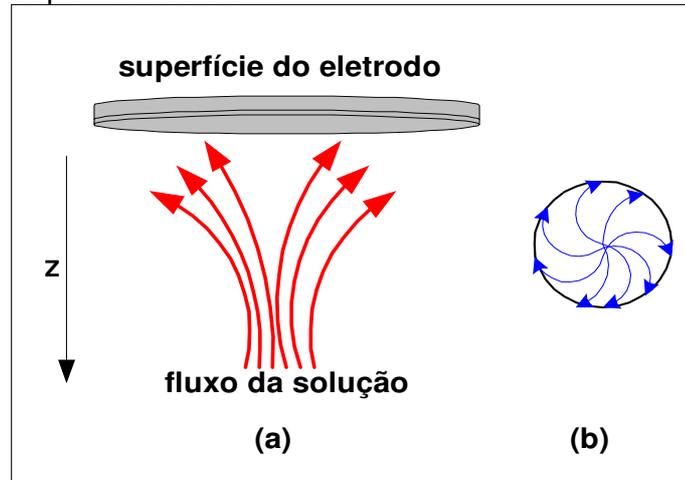


Fonte: BARD e FAULKNER, 2001.

O Desenho 4 mostra a solução fluindo em direção ao eletrodo ao longo do eixo-z (4a), em seguida, arremessando-o para fora radialmente, em toda a superfície do eletrodo (4b). A superfície no eletrodo é uniformemente acessível, em que durante uma reação ao fluxo (e também, a densidade de corrente) é a mesma em toda a superfície do disco. Além disso, o sistema possui simetria circular sobre o eixo-z. Isso simplifica muito a descrição matemática da hidrodinâmica, e permite uma solução analítica da equação de difusão convectiva (BARD, STRATTMAN e FRANKEL, 2003).

De acordo Kelly et al. (2003, p. 161), o EDR opera em fluxo laminar para $Re < 1,7 \times 10^5$. O sistema é menos prático para o estudo da corrosão em altas rotações sob condições turbulentas ($Re > 3,5 \times 10^5$).

Desenho 4 – Fluxo da solução no EDR: (a) ao longo do eixo-z; (b) próximo à superfície do disco.



Fonte: BARD, STRATTMAN e FRANKEL, 2003.

O EDR é um dos poucos sistemas eletrolíticos de convecção em que as equações hidrodinâmicas e de difusão-convecção são desenvolvidas rigorosamente para o estado estacionário. (BARD e FAULKNER, 2001, p. 335).

Ao caracterizar os efeitos da solução na corrosão, um eletrodo de disco rotativo é conveniente para tal avaliação uma vez que a velocidade angular (ω) deve influenciar a densidade de corrente limite (i_L). Para a convecção forçada sob fluxo laminar, o Número de Sherwood é aplicável da seguinte forma:

$$Sh = 0,621 (Sc)^{0,33} (Re)^{0,5} \quad (12)$$

Onde:

$$Re = \frac{r^2 \cdot \omega}{\nu} < 1,7 \cdot 10^5 \quad (13)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (14)$$

$$Sh = \frac{i \cdot \delta}{z \cdot F \cdot D \cdot \Delta C} \quad (15)$$

Substituindo eqs. (13), (14) e em (12) e inserindo a expressão resultante em (15) com $\delta = r$, obtém-se a seguinte expressão:

$$i = 0,621 \cdot z \cdot F \cdot (C_o - C_s) D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (16)$$

Onde:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot N \text{ (rad/s)}$$

Se $C_s = 0$ na superfície do eletrodo, eq. (16) torna-se densidade de corrente limite de Levich.

$$i_L = 0,621 \cdot z \cdot F \cdot C_o \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (17)$$

Esta expressão, equação (15) ou (16), leva em conta o efeito do movimento do fluido na camada de difusão δ , que é uma fina película aderente sobre a superfície do eletrodo. Portanto, a difusão junto com a convecção contribui para o processo total de transferência de massa ou da superfície do eletrodo, sendo conhecida como difusão convectiva em que δ é considerado imóvel na superfície do eletrodo. também, a equação de Levich descreve o efeito da taxa de rotação, concentração, viscosidade cinemática da corrente em um eletrodo de disco rotativo (PEREZ, 2004, p. 231-232).

2.3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica.

2.3.4.1 Definição.

Segundo Bonora et al. (1996), a espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo utilizada nos últimos anos para investigar os mecanismos de resistência à corrosão dos revestimentos orgânicos ou inorgânicos em metais. No entanto, atualmente o uso desta técnica permite que sejam tiradas importantes informações, tais como: identificação dos processos que acontecem na interface metal/eletrólito como adsorção, resistência à transferência de carga, difusão, etc. A partir dos diagramas de impedância é possível quantificar os parâmetros envolvidos o que normalmente é feito através da modelagem dos circuitos elétricos equivalentes.

Em ensaios de corrosão é comum aplicar um sinal de voltagem senoidal entre 10 e 50mV e medir o sinal de corrente resultante na mesma frequência aplicada. No estudo de processos corrosivos, o domínio de medida é determinado pela frequência requerida por uma determinada capacitância interfacial. Em barreiras metálicas, utiliza-se frequências na faixa de 5 a 20 kHz. Para revestimento de anodização, a faixa de frequência é de 50 a 100 kHz. Em resumo, a maior parte dos sistemas eletroquímicos são caracterizados entre 10^{-3} e 10^4 Hz. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em superfícies corroendo são geralmente feitas usando uma configuração de célula com dois ou três eletrodos. Um potenciostato é usado para controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o

de referência e, mede o fluxo de corrente entre o eletrodo auxiliar e o de trabalho. Um gerador de frequência é usado para aplicar o sinal de excitação periódico e um analisador de frequência para medir a impedância complexa. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento (KELLY et al., 2003).

Resistência elétrica (R) é a habilidade de um elemento de circuito para resistir à corrente elétrica. Em um circuito de corrente contínua (DC), a lei de Ohm define resistência em termos de uma relação entre a voltagem ou potencial elétrico (E) e corrente (I):

$$R = \frac{E}{I} \quad (18)$$

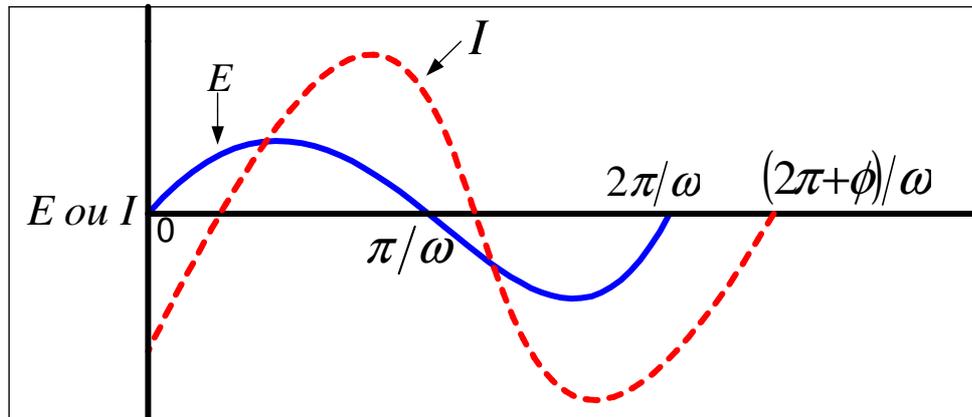
Os valores de potencial são medidos em volts (V), a corrente em ampéres (A) e a resistência em ohms (Ω). Enquanto esta é uma relação bem conhecida, seu uso é limitado a um único elemento de circuito – o resistor ideal. Um resistor ideal tem várias propriedades: (GAMRY, 2008)

- a) Segue a lei de Ohm em todos os níveis de corrente e tensão;
- b) Seu valor de resistência é independente da frequência;
- c) Os sinais de corrente e tensão através de um resistor estão em fase um com o outro.

Em um circuito de corrente alternada (AC), que é o mais utilizado no cotidiano, há outros elementos de circuito que exibem um comportamento muito mais complexo que o resistor ideal. Em seu lugar, usamos de impedância, que é um parâmetro do circuito mais geral. Como resistência, a impedância é uma medida da capacidade de um circuito de resistir ao fluxo da corrente elétrica. Ao contrário da resistência, a impedância não é limitada pelas propriedades simplificadoras listadas acima; a qual, analogamente à lei de Ohm, é dada por: (GAMRY, 2008)

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (19)$$

Sendo Z também medido em ohms (Ω). A impedância eletroquímica normalmente é medida usando um pequeno sinal de excitação (sinal de voltagem senoidal – E). A resposta da corrente para um potencial senoidal será uma senóide na mesma frequência, mas com atraso de fase (Gráfico 4).

Gráfico 4 – Relação corrente-voltagem na freqüência (ω).

Fonte: BARD e FAULKNER, 2001.

O sinal de excitação, expresso como uma função do tempo tem a forma: (GAMRY, 2008)

$$E(t) = E_0 \text{sen } \omega t \quad (20)$$

Onde:

ω – Velocidade angular (rad/s), $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$

f – Frequência de oscilação da corrente alternada (Hz);

E_0 – Módulo do potencial;

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação ocorre conforme a expressão:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (21)$$

Onde:

ϕ – Ângulo de fase (defasagem da corrente com o respectivo potencial);

I_0 – Módulo da corrente.

A razão entre E e I é a impedância (Z) na freqüência escolhida, de acordo com a lei de Ohm (Eq. 18):

$$z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t - \phi)} = z_0 \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t - \phi)} \quad (22)$$

Em geral a impedância pode ser representada como um número complexo Z com uma componente real (Z_{REAL}) e outra imaginária (Z_{IM}):

$$Z = Z_{REAL} - j \cdot Z_{IM} \quad (23)$$

2.3.4.2 Análise de EIE por circuitos equivalentes.

Uma das aplicações mais poderosas do uso dos espectros de impedância eletroquímica, como no caso da corrosão de um metal, é a associação desses fenômenos a circuitos elétricos equivalentes que através de programas de simulação permitem quantificar os elementos (BONORA et al., 1996).

O conhecimento da dependência de frequência na impedância em um processo de corrosão possibilita a determinação de um circuito elétrico equivalente adequado para descrever esse sistema eletroquímico. Tal circuito é tipicamente construído a partir de resistores e capacitores. O Quadro 2 mostra as funções de transferência para resistores, capacitores e indutores (KELLY et al, 2003, p. 133).

Quadro 2 – Elementos elétricos de circuito

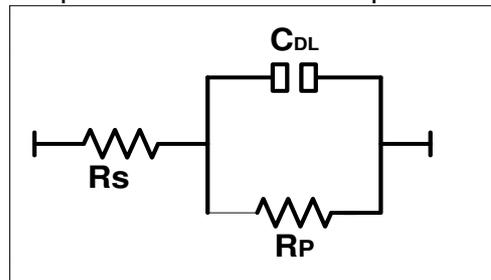
Equação de impedância	Componente do circuito
$z = R$	Resistor
$Z = \frac{-1}{j \cdot \omega \cdot L}$	Capacitor
$Z = j \cdot \omega \cdot L$	Indutor

Fonte: KELLY et al, 2003.

Note que a impedância de um resistor é independente da frequência e não tem nenhum componente imaginário, enquanto a impedância de um indutor aumenta com o aumento da frequência. Indutores e capacitores têm apenas o componente imaginário. A impedância de um capacitor é oposta ao de um indutor devido ao comportamento da frequência (GAMRY, 2008).

A célula simplificada de Randles (circuito equivalente) é um dos modelos de célula mais comum. Inclui uma resistência da solução (R_s), uma capacitância de dupla camada (C_{DL}) e uma transferência de carga ou resistência de polarização (R_p). A capacitância de dupla camada está em paralelo com a resistência de transferência de carga. A célula simplificada de Randles é o ponto de partida para outros modelos de circuitos equivalentes mais complexos (GAMRY, 2008).

Esquema 1 - Circuito simplificado de Randles.



Fonte: GAMRY, 2008.

É possível mostrar que a impedância Z do circuito do Esquema 1 é dada por (WOLYNEC, 2003, p. 115-118):

$$Z = Z_{REAL} + jZ_{IMAG} = R_S + \frac{R_P}{1 + j \cdot \omega \cdot R_p \cdot C_{DL}} \quad (24)$$

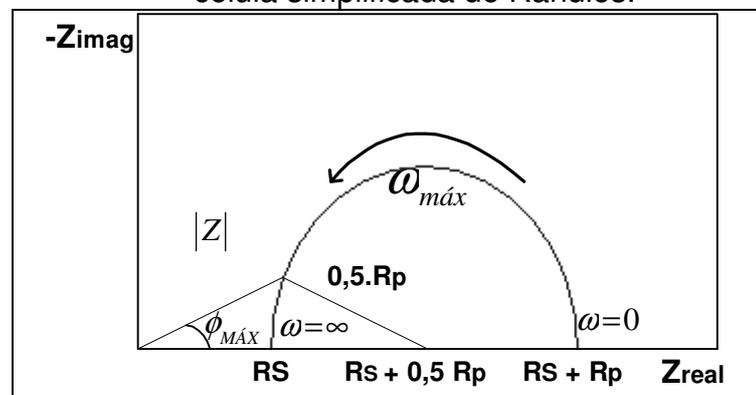
Também pode ser escrita como:

$$Z = R_S + \frac{R_P}{1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C_{DL}^2} - \frac{j \cdot \omega \cdot R_p^2 \cdot C_{DL}}{1 + \omega^2 \cdot R_p^2 \cdot C_{DL}^2} \quad (25)$$

2.3.4.3 Representações gráficas de dados de impedância.

Embora haja várias formas de gráficos para representar os resultados experimentais, será mostrado um dos métodos mais utilizados, o gráfico de Nyquist, uma vez que o mesmo foi o escolhido para a interpretação dos resultados experimentais deste trabalho.

Gráfico 5 - Diagrama de Nyquist para uma típica célula simplificada de Randles.



Fonte: WOLYNEC, 2003.

A análise do Diagrama de Nyquist (Gráfico 5) revela que a frequência tem seu máximo à esquerda no final do semicírculo ($\omega = \infty$), onde o intercepto com o eixo real (Z_{REAL}) fornece a resistência do eletrólito (R_{Ω}), também conhecido como resistência da solução (R_S), enquanto que o intercepto no valor de baixa frequência angular ($\omega = 0$) fornece a resistência de polarização (R_P), também conhecida como resistência de transferência de carga (R_{tc}), que representa as características da interface metal/solução, pois quanto maior a R_P menor é a corrosão do metal. Quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência de um filme na interface e melhor o efeito protetor da película. Neste diagrama os valores experimentais são plotados em um gráfico de $-Z_{IMAG}$ versus Z_{REAL} , de raio $0,5 \cdot R_P$ com diâmetro em $R_S + 0,5 \cdot R_P$.

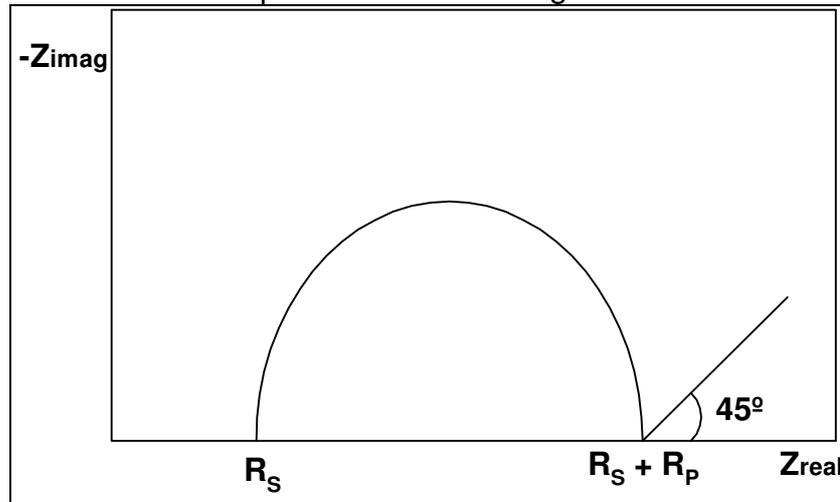
Segundo Pricenton (2003, *apud* LIMA, 2006, p. 44 - 45) O gráfico de Nyquist possui várias vantagens. Primeiramente, o formato do gráfico facilita a visualização dos efeitos da resistência ôhmica ou resistência do eletrólito. A forma da curva (geralmente um semicírculo) não varia quando a resistência ôhmica muda, conseqüentemente, é possível comparar os resultados de dois experimentos separados que se diferenciam apenas na posição do eletrodo de referência. A outra vantagem é que a curva enfatiza os componentes de um circuito em série.

Os gráficos de Nyquist apresentam uma grande deficiência. Quando você observa para qualquer ponto de dados sobre o gráfico, você não pode dizer qual foi a frequência utilizada para registrar esse ponto (GAMRY, 2008).

Outras desvantagens desta representação além da omissão dos valores da frequência, embora a resistência ôhmica e de polarização possam ser facilmente lidas diretamente no gráfico, a capacitância do eletrodo pode ser calculada somente após o valor da frequência seja conhecida. Por último, a escala às vezes dificulta a determinação dos componentes em série (PRINCETON, 2003 *apud* LIMA, 2006).

Em processos corrosivos sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão, é necessário levar em consideração a impedância de Warburg (Z_W), sendo reservado para o caso especial de difusão linear semi-infinita. Neste caso, o diagrama de Nyquist adquire a configuração apresentada no Gráfico 6, caracterizada pela presença de um trecho retilíneo, que forma um ângulo de 45° com o eixo real. A presença deste trecho pode ser provocada por outros fenômenos diferentes do transporte de massa (WOLYNEC, 2003 *apud* PINHEIRO, 2010)

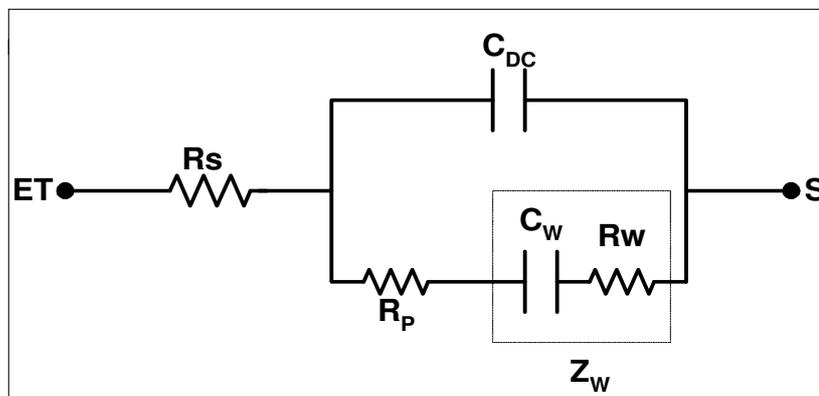
Gráfico 6 – Diagrama de Nyquist do processo com impedância de Warburg.



Fonte: WOLYNEC, 2003 *apud* PINHEIRO, 2010.

Um processo corrosivo com transporte de massa, nas condições estabelecidas por Warburg (difusão linear semi-infinita), pode ser representado pelo circuito equivalente do Esquema 2.

Esquema 2 – Circuito equivalente de processo com difusão linear semifinita.



Fonte: TAYLOR; GILEADI, 1995 *apud* WOLYNEC, 2003

Na modelagem de processos corrosivos pela EIE, os capacitores ideais podem ser substituídos por um elemento de fase constante (EFC ou CPE, em inglês). Eles representam capacitores não-ideais com o objetivo de compensarem a heterogeneidade no sistema (GAMRY, 2008).

2.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X.

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica empregada normalmente quando se quer conhecer com rapidez a composição elementar de uma substância. Mediante esta técnica é possível determinar os elementos da tabela periódica compreendidos entre o flúor e o urânio em amostras sólidas e em líquidos. Além disso, com padrões adequados é possível fazer análises quantitativas (NEYVA, 2004).

O método é rápido e não-destrutivo, a preparação de amostras é simples, e com alguns bons padrões a rotina é estabelecida. A precisão e a exatidão são altas.

O tempo de análise depende do número de elementos, teores e exatidão requerida, variando então de poucos segundos a 30 minutos por amostra. A faixa de concentração que pode ser coberta varia de ppm (ppb em alguns casos) a 100%, podendo-se dizer que, de modo geral, elementos de maior número atômico têm melhor detecção (RATTI, 2008).

2.4.1 Áreas de aplicação da FRX.

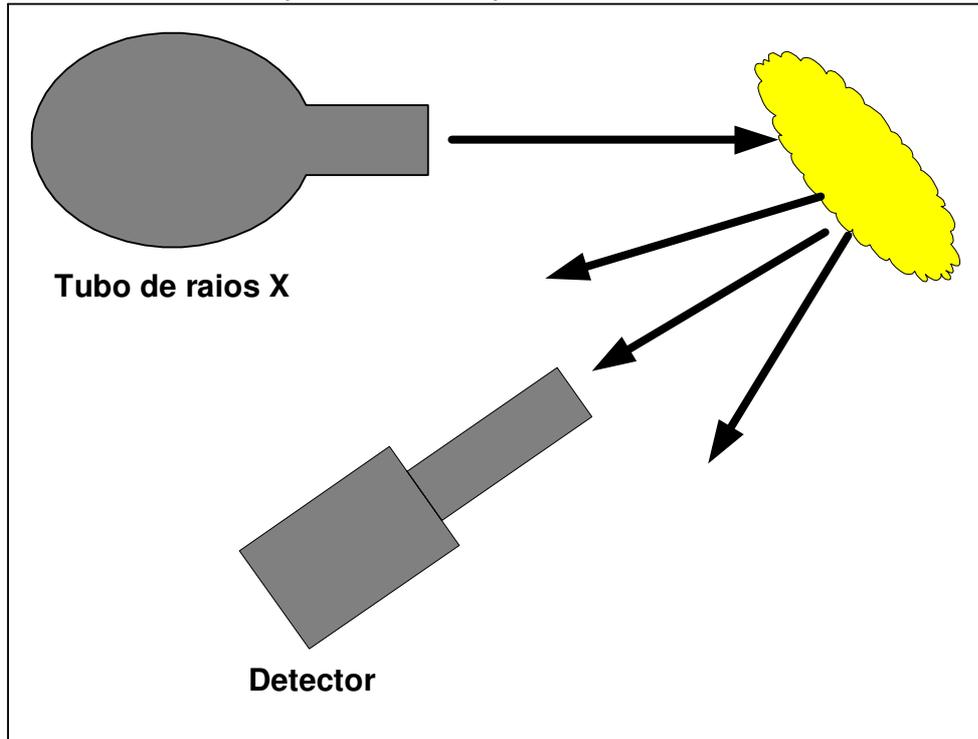
As áreas de aplicação da FRX incluem cimentos, minérios e minerais, metais, óleos, plásticos e polímeros. Matérias primas, produtos intermediários, produtos finais e rejeitos fazem parte dos materiais analisados nessas áreas. Pesquisa de novos materiais, como aços mais resistentes à corrosão e ligas especiais são também estudados por FRX. Na metalurgia de não ferrosos (Cu, Al, Zn), o tempo para decidir se carga está correta ou não, vazar e lingotar o material é de 1 a 2 minutos, e a FRX é o equipamento que consegue atender essa demanda analítica (RATTI, 2008).

Especificamente na petroquímica, a FRX é usada para a caracterização química de derivados do petróleo como coque, óleos combustíveis (Ni, Fe, V, Na, como elementos fundamentais), óleos lubrificantes, catalisadores, hidrocarbonetos em geral. (RATTI, 2008).

2.4.2 Fundamentos da fluorescência de raios X.

A excitação da amostra é obtida por um feixe de raios X (são produtos da colisão de elétrons com átomos) criado por um tubo de raios X, e a detecção é feita por um detector de raios X, como se mostra no Desenho 5. (NEYVA, 2004).

Desenho 5 – Princípio da análise por fluorescência de raios X.



Fonte: NEYVA, 2004.

2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural, aplicada em diversos campos do conhecimento, como engenharia e ciências dos materiais, engenharia metalúrgica e de minas, entre outras. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades da amostra, tais como, composição, superfície topográfica, cristalografia, etc. Dessa forma, a versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se à diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra (KAHN, 2004).

A microscopia eletrônica de varredura baseia-se na varredura de uma região da superfície da amostra por um feixe de elétrons e na detecção dos elétrons reemitidos (elétrons secundários, de energia muito menor que a do feixe incidente) e dos elétrons retroespalhados pela amostra, com energia igual à do feixe. O sinal obtido pelos detectores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando-se uma imagem. O MEV permite grandes profundidades de campo e excelentes definições, devido ao pequeno ângulo de incidência e ao pequeno comprimento de onda utilizado.

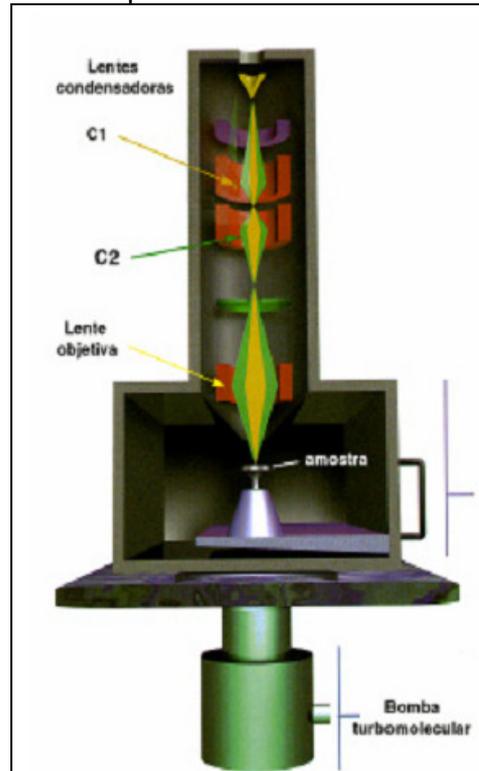
A imagem dos elétrons secundários é extremamente sensível a relevo e tem alta resolução, permitindo aumentos até cerca de 30.000x. A imagem de elétrons retroespalhados tem menor definição, mas é especialmente sensível a diferenças de composição química ou estrutura cristalina, sendo muito útil para diferenciar fases (NEYVA, 2004).

Na micrografia eletrônica o sinal emitido de maior interesse corresponde aos raios-X, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, possibilitando a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes na área analisada.

Atualmente, toda a configuração de um microscópio eletrônico de varredura destinada a aplicações em materiais, metalurgia e mineração apresenta pelo menos um detector para microanálises químicas (AQUINO, 2006).

O Desenho 6 mostra um microscópio eletrônico de varredura. O MEV pode ser subdividido basicamente em duas partes principais: a coluna e a câmara de amostras.

Desenho 6 - Microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: KAHN, 2004.

A coluna, mantida sob vácuo inferior a 10^{-4} Torr, possui na parte superior um canhão de elétrons e, abaixo deste, lentes magnéticas para a focalização de um fino feixe de elétrons incidente sobre a amostra. A quantidade de corrente presente no feixe de elétrons incidente sobre a amostra determina a intensidade dos sinais a serem emitidos, a qual, por sua vez, é diretamente proporcional ao diâmetro do feixe, implicando no ajuste dos controles do microscópio para a otimização da condição de operação desejada: alta resolução (ϕ feixe de 3 a 10 nm), elevada profundidade de foco ou microanálise (ϕ feixe de 0,2 a $1\mu\text{m}$). A fonte mais usual de elétrons corresponde à emissão termo-iônica gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido a temperatura de 2700 K. O filamento é mantido em um potencial negativo de 5 a 40 kV, com a aceleração dos elétrons através do orifício de uma placa de ânodo conectada ao terra (NEYVA, 2004).

A câmara de amostras contém diferentes tipos de detectores para capturar os sinais gerados na interação elétrons-amostra e um suporte, motorizado ou não, que permite a movimentação das amostras em três eixos (x, y e z), além de rotação e inclinação lateral. Duas concepções construtivas são adotadas, no que se refere às condições de vácuo. As condições de alto vácuo são equivalentes àquela existente

na coluna e as de baixo vácuo (10^{-2} Torr) necessitam do emprego de um detector especial para a coleta de imagens de topografia (KAHN, 2005)

2.6 ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A análise por energia dispersiva de Raios-X realizada no microscópio eletrônico de varredura baseia-se na emissão de linhas características de raios X a partir de excitação efetuada pelo feixe de elétrons que incide sobre a amostra, com energias típicas da ordem de 15 keV a 25 keV. A análise elementar pode ser feita sobre toda a região da imagem, ou sobre um ponto determinado da amostra. Neste caso, a região analisada tem diâmetros da ordem de 1 μm a 2 μm . É possível ainda traçar perfis do teor de um dado elemento ao longo de uma linha, obter mapas de composição, etc. (NEYVA, 2004).

A amostra a ser observada deve ficar dentro da câmara do microscópio, sob vácuo. Podem ser detectados elementos leves, tipicamente a partir do C. A técnica não é destrutiva (a menos que a amostra possa sofrer com o vácuo). Entretanto, se as peças a serem analisadas forem grandes, é possível que não possam ser colocadas na câmara do microscópio, tornando-se necessário retirar um pedaço menor para ser analisado (NEYVA, 2004).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

Os equipamentos necessários para a realização do procedimento experimental deste trabalho de pesquisa foram disponibilizados pela Universidade Federal do Pará (Laboratório de Corrosão do Instituto de Tecnologia – LC; Laboratório de Raios – X do Instituto de Geociências; Laboratório de Soldagem da Faculdade de Engenharia Mecânica do Instituto de Tecnologia; Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências - LABMEV). A bauxita e água em estudo foram extraídas da mina de Miltônia situada no município de Paragominas, estado do Pará, Brasil. As amostras foram coletadas e cedidas pela companhia Vale S.A., situada em Paragominas. Para os experimentos foram utilizados cupons do aço API 5L-X70, que foi o material utilizado na fabricação do mineroduto para transportar a bauxita em forma de polpa. A composição química do aço é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química (% massa) do aço API 5L X70

Elemento	Concentração (% massa)
Al	0,027
C	0,070
Cr	0,030
Cu	0,010
Mn	1,580
Mo	0,005
Nb	0,044
Ni	0,010
P	0,013
S	0,001
Si	0,330
Ti	0,037
V	0,050
Fe	97,793 ¹

Fonte: (SANTOS NETO, 2003).

¹ Balanço completado pelo autor (2011)

As metodologias e ensaios empregados nesta dissertação são mostrados no Quadro 3.

Quadro 3 – Modelo de apresentação dos resultados na investigação da corrosão no sistema aço carbono/polpa de bauxita.

FINALIDADE	VARIÁVEIS E TÉCNICAS
Avaliar as características físico-químicas da água (eletrólito).	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); pH (adimensional), etc..
Investigar o processo corrosivo na interface aço/polpa de bauxita.	Potencial de corrosão (mV-ECS x t); Polarização; e EIE.
Avaliar as características corrosivas na superfície metálica após os ensaios.	Microscopia óptica; Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
Avaliar sobre o aspecto quantitativo da superfície metálica ensaiada.	Fluorescência de raios-X (FRX); Espectroscopia de energia dispersiva (EDX).

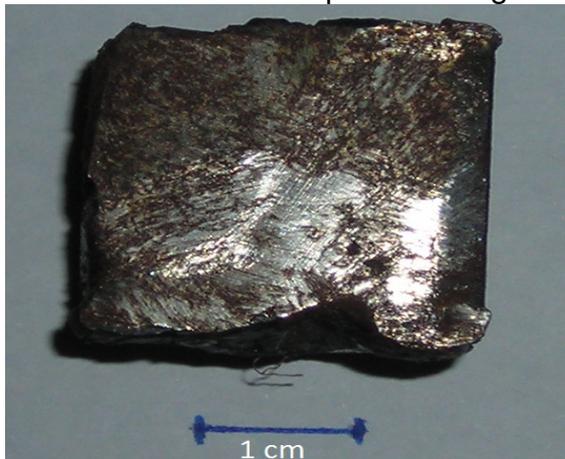
Fonte: O AUTOR, 2011

O Apêndice A mostra um fluxograma da metodologia experimental empregada nesta dissertação com o objetivo de se ter uma visão geral do processo corrosivo na interface aço carbono/polpa de bauxita.

3.1 SECCIONAMENTO DO CORPO DE PROVA (MINERODUTO).

A amostra do aço API 5L X70 foi seccionada em partes menores como mostra a Fotografia 1.

Fotografia 1 – Amostra de aço carbono removida do mineroduto usado no transporte da polpa de bauxita no município de Paragominas no Pará



Fonte: O AUTOR, 2011.

O equipamento utilizado para o corte do mineroduto em partes menores, conhecido como "cut-off" modelo CMA 100, com discos abrasivos intensamente refrigerados (evitando deformações devido ao aquecimento) a relativas baixas rotações, foi utilizado no Laboratório de Soldagem da UFPA.

3.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E POLPA DE BAUXITA.

As amostras de água (20 litros) e bauxita foram coletadas na mina de Miltônia no município de Paragominas, e cedidas pela empresa VALE S.A. ao Laboratório de Corrosão – UFPA. As análises físico-químicas de sólidos totais dissolvidos (S.T.D.) (ppm, Dureza (em ppm de Ca), Alcalinidade (em ppm de CaCO_3), teores de Ferro Total (ppm) e cloretos (ppm) e a medida de oxigênio dissolvido (O.D.) foram realizados pela empresa VALE S. A., em virtude disso, a metodologia utilizada na determinação dos resultados destas análises não será apresentada nesse trabalho.

O pH na água foi medido com um pHmetro da marca WTW, modelo pH 330. A condutividade elétrica (k) foi medida através de um condutivímetro de bancada da marca QUIMIS modelo Q-405M2.

3.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.

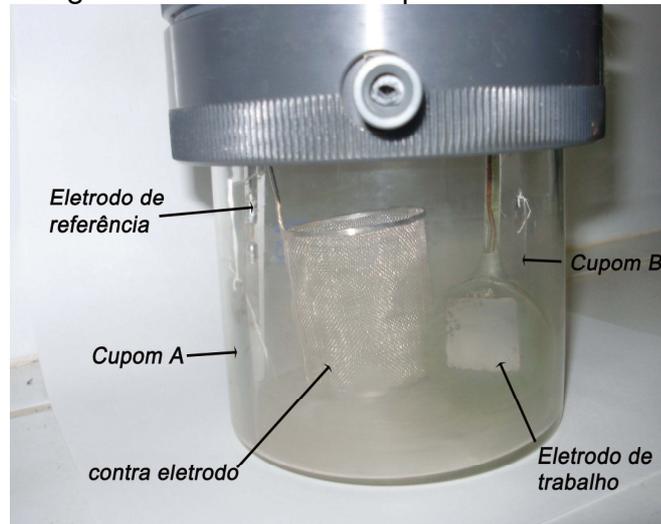
Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Corrosão do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPEQ) da Universidade Federal do Pará. A célula eletroquímica (onde ocorre o processo eletroquímico) mostrada na Fotografia 2 foi constituída de uma cuba eletrolítica (vidro pyrex) de 500 ml, uma tampa de acrílico com aberturas circulares, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), uma rede de platina como contra eletrodo de 4cm² (CE), como eletrodo de trabalho o aço carbono API 5L-X70 do mineroduto de Paragominas embutida em uma fôrma plástica (procedimento posteriormente descrito), como eletrólito (solução) foi usado primeiramente água do rio situada no município de Paragominas, usada no bombeamento da polpa de bauxita, posteriormente o mesmo eletrodo de trabalho foi usado em outro ensaio eletroquímico tendo como eletrólito, a polpa de bauxita (5% m/V). Nos dois experimentos foram colocados quatro cupons do aço API 5L X70 que compõem o duto de transporte da bauxita sendo dois cupons para cada eletrólito (Fotografia 3).

Fotografia 2 – Célula eletroquímica – vista superior



Fonte: O AUTOR, 2011.

Fotografia 3 – Célula eletroquímica– vista frontal



Fonte: O AUTOR, 2011.

Por fim, conforme discutido anteriormente, a célula eletroquímica é composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho – ET (aço carbono API 5L-X70), contra-eletrodo de Pt (CE) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Todos estão ligados diretamente a um computador que possui uma placa de potenciostato /galvanostato que provoca a perturbação do sistema, recebe as respostas, interpreta e armazena os resultados.

3.3.1 Preparo do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho (ET) utilizado nos ensaios eletroquímicos foi o aço API 5L-X70 removido do mineroduto, o qual é utilizado no transporte da polpa de bauxita.

Antes de começar o embutimento em resina epóxi, fez-se primeiramente um contato elétrico entre o aço e uma haste de cobre, utilizando para isso uma pequena solda, após ter feito isso, colocou-o em um tubo de vidro de pequeno diâmetro para proteger o fio do cobre de possível contato com o meio corrosivo. Em seguida, embutiu-se o cupom com resina epóxi utilizando-se uma forma plástica, deixando uma área livre de sua superfície para exposição ao meio de ensaio, enquanto as demais ficaram embutidas e esperou-se 6 horas. O despejo deve ser feito com cuidado para não mexer com o aço.

O cupom embutido com o fio de cobre e tubo de vidro foi chamado de corpo de prova (CP), Fotografia 4, que tinha uma superfície ativa (área sem resina) para os experimentos. É importante que este corpo de prova tenha um comprimento adequado, uma vez que entre os ensaios há a necessidade de se lixar o metal. Após o preparo do corpo de prova, o mesmo foi tratado com lixamento de sua superfície ativa, foi utilizada lixa d'água de granulometria de mesh #80 e, ainda passaram as lixas de mesh #120, #240, #320, #360, #400 e #600. Este procedimento também foi realizado em todas as superfícies dos quatros cupons seccionados do mineroduto, de forma a remover defeitos metálicos (arranhões), óxidos e impurezas. Por seguinte lavou-se com água destilada, limpou-se com algodão, poliu-se com alumina, desengraxou-se com acetona comercial. Como acabamento, usou-se um verniz (base esmalte) nas pontas para garantir que não haja infiltração de eletrólito na resina e manter uma área fixa para os experimentos.

Fotografia 4 – Eletrodo de trabalho fabricado a partir de um cupom do mineroduto.



Fonte: O AUTOR, 2011

O processo de lixamento e passagem do verniz descrito acima foram realizados no primeiro preparo do corpo-de-prova e sempre repetido quando foi utilizado outro eletrólito para realizar os ensaios eletroquímicos.

3.3.2 Técnicas Eletroquímicas.

Os eletrodos foram encaixados após preenchimento da célula com o eletrólito (água ou polpa de bauxita) e conectados ao Potenciostato/Galvanostato, software ESA400 da Gamry Instruments, ambos ligados ao microcomputador para obtenção e análise das curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas; espectroscopia de impedância eletroquímica; potencial de corrosão e o uso do programa Microsoft Excel 2007 para o tratamento dos dados experimentais (plotagem dos gráficos).

Todos os experimentos empregando o aço carbono API 5L-X70 foram conduzidos em meio naturalmente aerado, à temperatura ambiente e não agitado, exceto as curvas de polarização que foram obtidas através da técnica do eletrodo de disco rotativo em meio agitado.

3.3.2.1 Potencial de Corrosão (E_{CORR}).

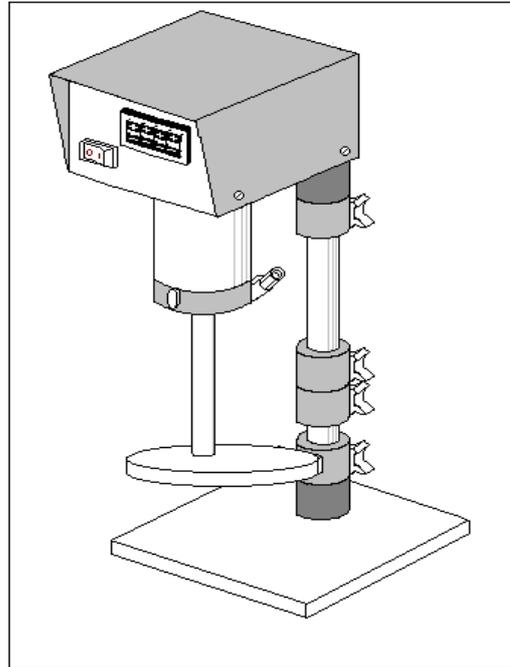
Primeiramente foi feito o monitoramento do potencial de corrosão em função do tempo. O tempo de análise do E_{CORR} foi durante 30 minutos para o corpo de prova (ET) em água, e também de 30 minutos para o mesmo eletrodo de trabalho, porém tendo como eletrólito a polpa da bauxita (5% m/v).

3.3.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas e catódicas.

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas após a estabilização do potencial de corrosão. A faixa de potencial (sobretensão) estudada foi de 50 mV, tanto para a região anódica como para a catódica, em relação ao E_{CORR} . A velocidade de varredura usada foi de 0,2 mV/s.

A técnica eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização foi através do eletrodo de disco rotativo (EDR) conforme mostra o Desenho 7. A velocidade de rotação no ensaio foi de 1200 Rotações por minuto.

Desenho 7 - Eletrodo de disco rotativo marca EG&G INSTRUMENTS modelo 616 RDE.



Fonte: (CARIOCA e SOUZA, 1998).

O sistema do eletrodo consiste em um disco metálico, aço API 5L-X70, embutido em um material isolante (resina epóxi).

3.3.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Após o ensaio do potencial de corrosão (E_{CORR}) iniciou-se o estudo por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica. Para visualização, interpretação e ajuste dos diagramas de Nyquist obtidos utilizaram-se um Potenciostato / Galvanostato, software ESA400, ambos da Gamry Instruments.

Os diagramas de impedância foram realizados em triplicata na faixa de frequência entre 1 kHz a 0,1 Hz, sendo realizadas 10 leituras por década logarítmica com amplitude de tensão de 15mV.

3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Para o procedimento de análise química, dois corpos de provas, cupons do aço API 5L-X70 do mineroduto, foram retirados de cada eletrólito (polpa de bauxita e água) após os ensaios eletroquímicos. Em seguida as peças do mineroduto foram

colocadas à temperatura ambiente para a perda de umidade. A varredura química foi executada e analisada através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) em placas de metal para elementos maiores. Essas determinações foram feitas no programa *IQ+ semiquant* utilizando o espectrômetro seqüencial *Axios Minerals*, tubo de raios – x cerâmico ânodo de Rh de 2,4 KW, PANalytical.

A aquisição de dados foi feita com o *software IQ+*, também da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).

As imagens de microscopia óptica (MO) foram obtidas por um microscópio óptico metalográfico de luz refletida, da marca Olympus modelo SZ2-ILST, provido de sistema de aquisição de fotos digitalizadas utilizando o software Image-Pro Express 97.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

Os sistemas de análises microscópicas utilizam um microscópio eletrônico, que possibilita a formação de imagem pelo bombardeamento de elétrons na amostra. A imagem desta forma é assim aumentada em até 300.000 vezes e com profundidade de até 10 nm. Essa imagem é formada pela varredura de um feixe eletrônico através da amostra em sincronismo com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos ao monitor de vídeo, por intermédio de um detector de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados.

As amostras são colocadas em uma câmara de vácuo para que sejam realizadas as imagens, portanto, é necessário que as amostras estejam secas, para que não ocorra evaporação dentro da câmara. Além disso, é necessário que a amostra seja condutora de elétrons, pois o bombardeamento de elétrons torna a amostra carregada, e esta corrente depositada sobre a amostra deve ser aterrada. Para a realização de imagens de amostras não condutoras é necessário que estas tenham sua superfície recoberta por uma fina camada de substância condutora, como por exemplo, ouro (processo é conhecido como “sputtering”).

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi Zeiss modelo LEO 1430, acoplado a um espectrofotômetro de energia dispersiva de Raios X (EDX) utilizando a energia do feixe de 20 kV com corrente de 25 mA com leitura de 150 segundos, e a pressão de 10^{-1} mbar. As amostras foram montadas sobre suportes de alumínio com 10 mm de diâmetros através de fita adesiva de carbono. As imagens foram geradas a partir de elétrons secundários (SE), e registradas em alta resolução.

Foram realizadas microscopias dos cupons do aço API 5L-X70 que compõem o mineroduto de transporte da bauxita sendo que dois destes cupons foram imersos na polpa de bauxita (5% m/v) e outros dois cupons foram imersos em água.

3.7 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX).

Esta análise procedeu-se conjuntamente com a caracterização por MEV, já que o microscópio eletrônico de varredura se encontrava equipado com um analisador de energia dispersiva (EDX), o qual permite obter a composição elementar da liga. A análise pode ser feita por varredura sobre toda a região da amostra, ou sobre um ponto determinado da amostra, sendo está análise executada neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A caracterização físico-química da água e da polpa de bauxita utilizadas como eletrólitos nesse trabalho, é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises físico-químicas.

Parâmetros Físico-Químicos	Água	Polpa
Temperatura (°C)	25,0	25,0
pH	5,80	7,50
S.T.D. (ppm)	16,32	48,28
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).	24,00	71,00
Dureza Ca (ppm)	2,40	28,00
Alcalinidade (em ppm de CaCO_3)	3,50	7,10
O.D. (ppm)	8,00	6,00
Cloretos (ppm)	6,00	6,10

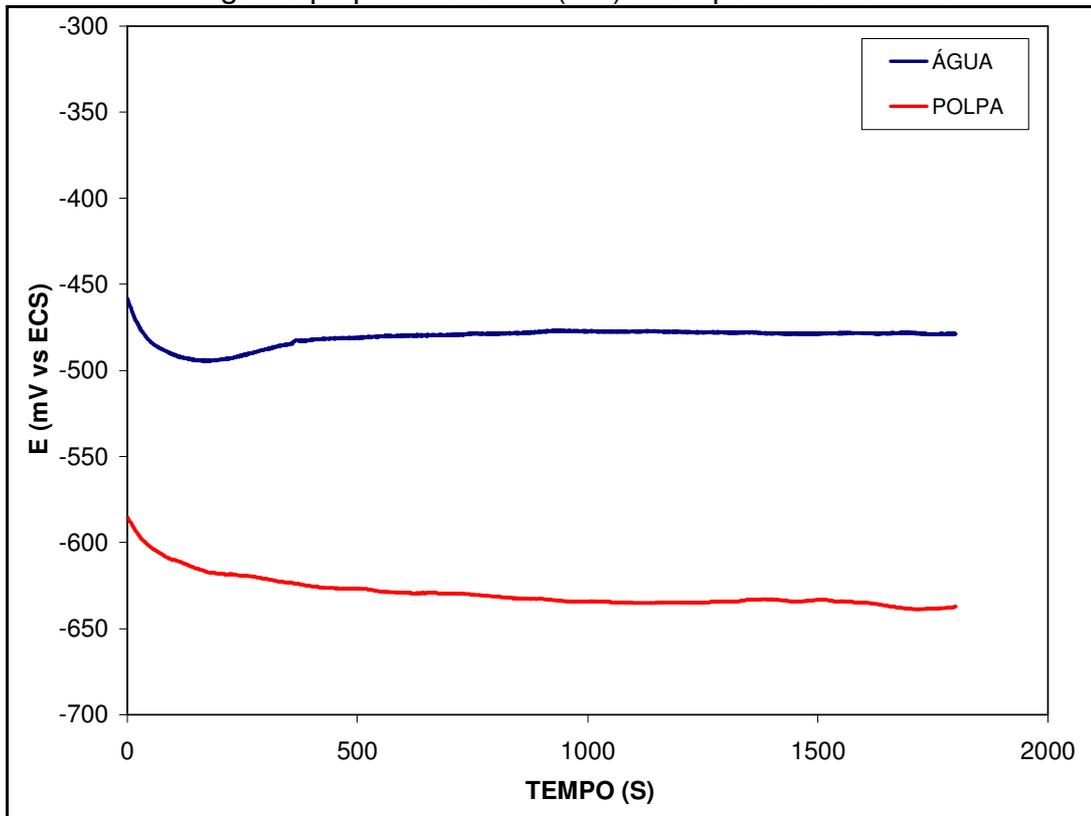
Fonte: O AUTOR, 2011.

Os resultados obtidos nas análises físico-químicas apresentados na Tabela 5 mostraram tanto na água como na polpa, baixas concentrações de sais carbonáceos, além de baixos teores de cloretos, porém o pH encontrado em água foi inferior ao da polpa, sendo este último na faixa de neutralidade, em se tratando dos teores de oxigênio dissolvido na água e polpa de bauxita pode-se constatar valores próximos em ambos os eletrólitos. Os íons dissolvidos resultante da adição da bauxita ao meio (polpa) contribuiram para o aumento da condutividade elétrica na polpa de bauxita comparada com a condutividade obtida na água.

4.2 POTENCIAL DE CORROSÃO.

A variação do potencial de corrosão (E_{CORR}) em função do tempo para o aço API 5L-X70 (ET) em água e na polpa da bauxita é apresentada no Gráfico 7. A variação deste E_{CORR} foi realizada durante 30 minutos de imersão nos meios mencionados anteriormente, em temperatura ambiente.

Gráfico 7 – Potencial de circuito aberto para o aço carbono em meio de água e polpa de bauxita (5%) à temperatura de 25°C.



Fonte: O AUTOR, 2011

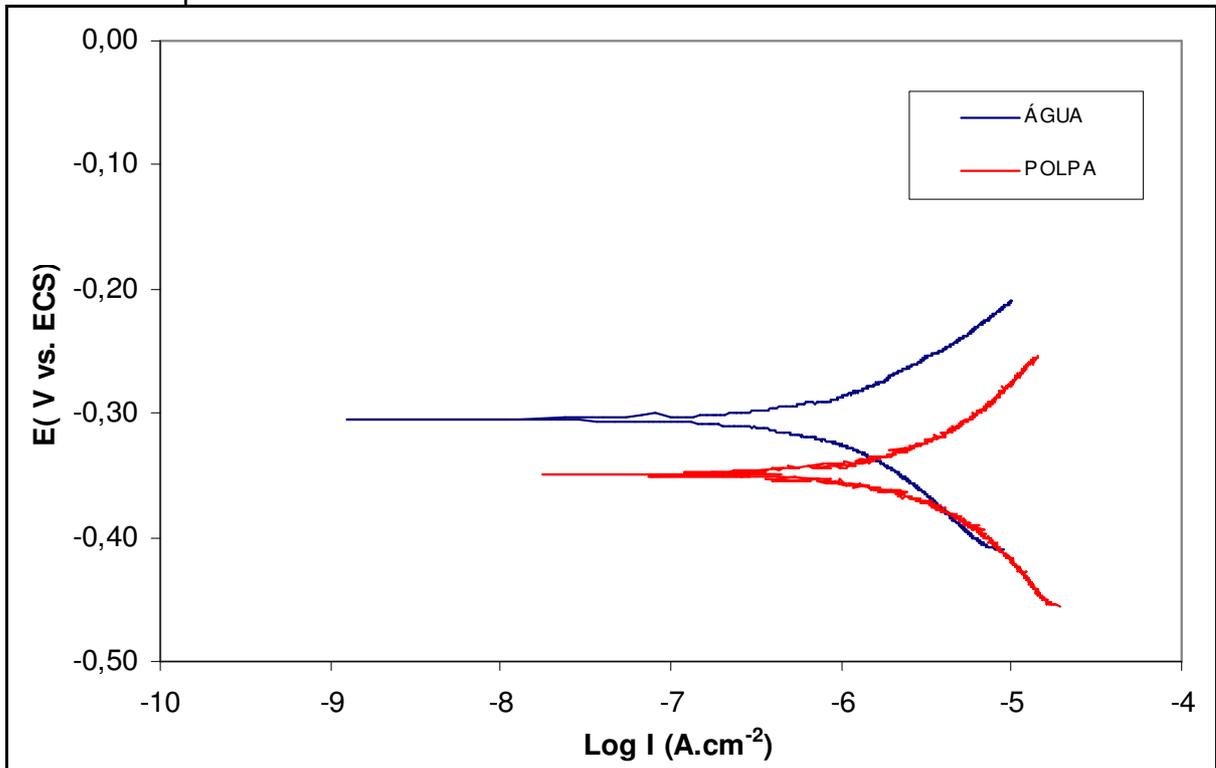
De acordo com as curvas apresentadas no Gráfico 7, podem-se verificar formas semelhantes, porém a presença da bauxita proporcionou um deslocamento de aproximadamente 130 mV na direção da região catódica. Em ambas as curvas são observadas a diminuição do potencial no início do ensaio e depois tende a se estabilizar após o intervalo de tempo aproximado de 500 segundos. Após esse intervalo de tempo, é constatado uma estabilidade do potencial de corrosão, onde o aço carbono em presença de água apresentou o $E_{CORR} \cong -480$ mV / ECS e em presença da polpa $E_{CORR} \cong -630$ mV / ECS. Após a estabilização do E_{CORR} foi possível realizar os ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

4.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO.

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica para o aço API 5L-X70 (ET) em diferentes meios: água e polpa da bauxita (5% m/v) são apresentadas no Gráfico 8. As curvas de polarização foram obtidas mediante a

técnica do eletrodo de disco rotativo (EDR) com uma velocidade de rotação do disco de 1200 rpm.

Gráfico 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono em água e polpa de bauxita (5% m/v) com velocidade de rotação do disco em 1200 rpm.



Fonte: O AUTOR, 2011.

As curvas de polarização observadas no Gráfico 8 foram obtidas em meio de água (—) e polpa (—) para uma mesma velocidade de rotação (1200 rpm). Pode-se verificar que a forma das curvas catódica e anódica não apresentam mudança significativa quando se adiciona a bauxita ao meio (polpa), porém um deslocamento do potencial de corrosão para a região catódica em aproximadamente 50 mV é observado, da mesma forma como foi constatado na curva E_{CORR} versus tempo (Gráfico 7). Um comportamento idêntico foi observado nas velocidades de rotação de 120 e 600 rpm, e por esse motivo as curvas não são apresentadas neste trabalho.

Na Tabela 6 são apresentados os valores das densidades de corrente de corrosão (I_{CORR}) para o aço carbono nos respectivos eletrólitos. As densidades de corrente foram obtidas das curvas de polarização, através da intersecção da reta de Tafel catódica com a reta de Tafel anódica, conforme indicado anteriormente no

Gráfico 2. A extrapolação da reta de Tafel foi obtida nos trechos lineares de aproximadamente +/- 50 mV em relação ao potencial de corrosão (E_{CORR}).

Tabela 6 – Densidades de correntes de corrosão para o aço API 5L-X70 obtidas das curvas de polarização para diferentes velocidades de rotação do disco.

Meio	Água	Polpa
Rotação (rpm)	$I_{CORR} (A/cm^2)$	$I_{CORR} (A/cm^2)$
120	$1,6 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-6}$
600	$8,4 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-6}$
1200	$6,8 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-6}$

Fonte: O AUTOR, 2011

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostram valores de densidade de corrente de corrosão baixos nos meios aço/água e aço/polpa de bauxita. Verifica-se ainda que a densidade de corrente de corrosão (I_{CORR}) aumenta na presença da polpa de bauxita, porém essa variação não é significativa, apesar da mudança na velocidade de rotação no EDR.

Deve ser salientado que a corrosão é uma propriedade do sistema. Pequenas mudanças no eletrólito, tais como, temperatura, pH, teor de agente oxidante, ou íons de metal de maior valência pode mudar o comportamento da corrosão drasticamente (BARD, STRATTMAN e FRANKEL, 2003).

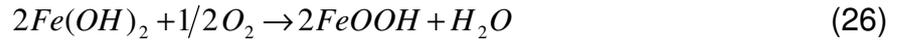
Considerando que a reação catódica do aço API 5L-X70 em solução aquosa aerada é dominada pela redução de oxigênio:



Antes da reação de redução na superfície do eletrodo do aço, moléculas de oxigênio dissolvido na solução difundem pela camada limite da solução e atingem a superfície do aço. Assim, a etapa de transferência de massa desempenha um papel importante em todo processo de corrosão do aço (ZANG e CHENG, 2009).

O processo anódico do aço API 5L-X70 em solução aquosa é caracterizado pela dissolução do ferro (Eq. 6). Íons de ferro poderão combinar-se com íons de hidróxido para formar o produto de corrosão $Fe(OH)_2$.

O $Fe(OH)_2$ é primeiro oxidado a $FeOOH$ (26); o $FeOOH$ sendo instável, continuaria a ser oxidar em Fe_2O_3 na presença de oxigênio (27), então, é esperado que o produto de corrosão apresente $FeOOH$ e Fe_2O_3 (ZANG e CHENG, 2009).



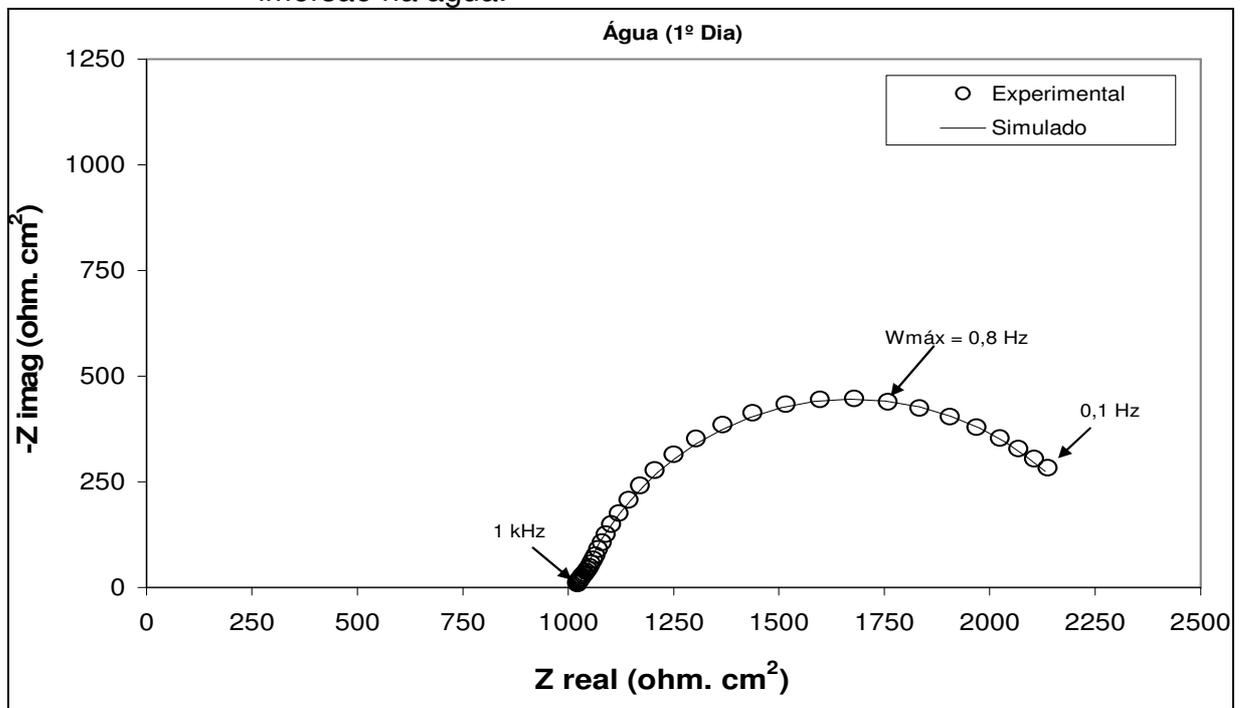
4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Nesta seção são apresentados inicialmente os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço carbono em água, pois, além de investigar isoladamente o comportamento deste aço nesse sistema, seus resultados servirão de comparação com os diagramas obtidos no sistema aço carbono/polpa de bauxita.

Os resultados experimentais estão representados por figuras geométricas (\square, \circ, Δ , etc.) e as simulações por curvas contínuas.

O resultado do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para o aço carbono (ET) imerso em água é mostrado no Gráfico 9. O diagrama de Nyquist apresentado foi obtido em um intervalo de frequência de 10^3 a 10^{-1} Hz e no potencial de circuito aberto.

Gráfico 9 – Diagrama de Nyquist para o aço carbono após 24 horas de imersão na água.

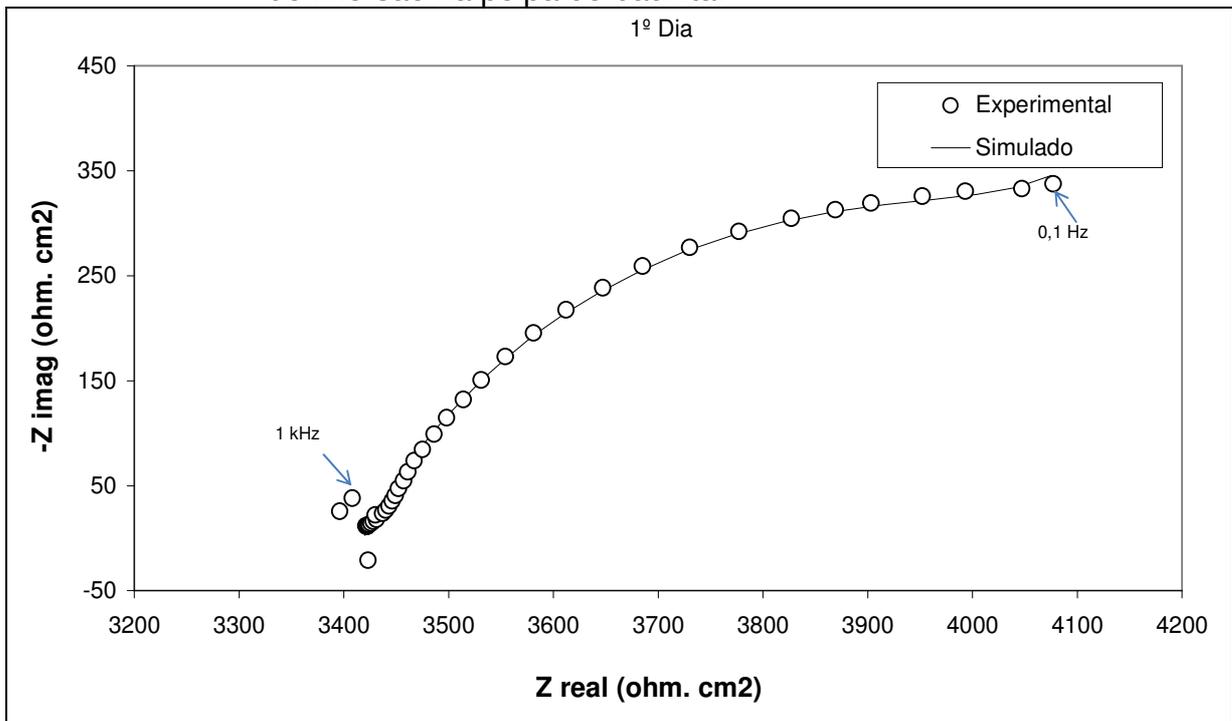


Fonte: O AUTOR, 2011

Na faixa de frequência utilizada nos ensaios experimentais (10^3 a 10^{-1} Hz), este diagrama de Nyquist apresentou um arco capacitivo com a forma de um semicírculo distorcido e que não intercepta o eixo “ Z_{REAL} ”. Nos diagramas de Nyquist para tempos superiores de 24 horas neste meio, não foram observadas mudanças significativas dos gráficos, desta maneira os diagramas não são apresentados neste trabalho.

No diagrama de Nyquist (Gráfico 10) em meio de polpa, também é possível constatar um semicírculo distorcido não interceptando o eixo “ Z_{REAL} ”. Porém o valor da impedância a alta frequência (1kHz) foi superior ao obtido na água considerando o tempo de 24 h.

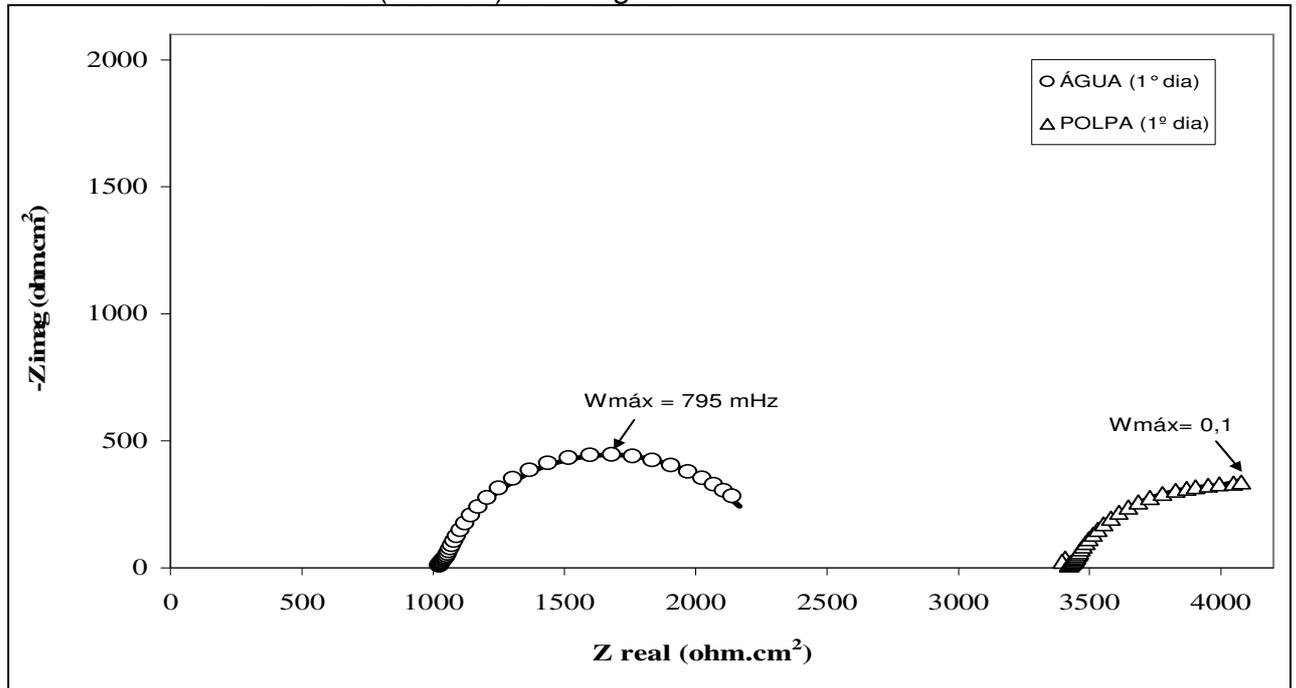
Gráfico 10 - Diagrama de Nyquist para o aço API 5L-X70 após 24 horas de imersão na polpa de bauxita.



Fonte: O AUTOR, 2011

Os espectros de impedância eletroquímica do aço API 5L-X70 nos meios de água (Gráfico 9) e polpa de bauxita (Gráfico 10) são apresentados no Gráfico 11, a fim de compará-los:

Grafico 11 – Diagramas de Nyquist para o aço API 5L-X70 em polpa de bauxita (5% m/v) e em água.

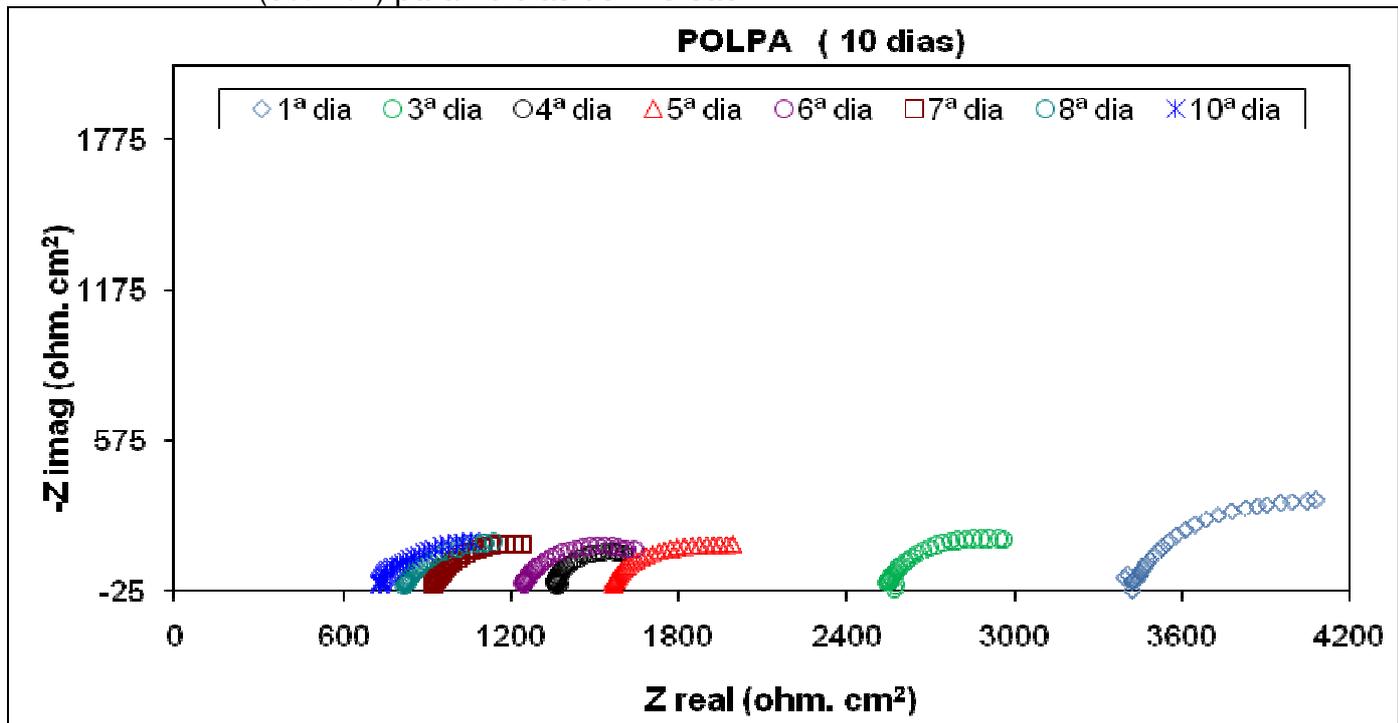


Fonte: O AUTOR, 2011

No Gráfico 11, foi observado um deslocamento significativo entre os diagramas. Este deslocamento ocorre devido o aumento na resistividade do eletrólito, resultante da adição da bauxita ao meio (polpa). No que se refere a forma dos diagramas, estes não apresentaram mudanças importantes. Estes resultados indicam que a presença da bauxita não influencia significamente o comportamento eletroquímico na interface metal/eletrólito, porém, a adição da mesma faz com que a resistividade do eletrólito seja aumentada.

O Gráfico 12 apresenta os diagramas de impedância obtidos para o aço carbono API 5L-X70 durante dez dias de imersão no meio de polpa de bauxita, considerando a mesma faixa de frequência (10^3 a 10^{-1} Hz) e no potencial de circuito aberto.

Gráfico 12 – Diagramas de Nyquist para o aço API 5L-X70 na polpa de bauxita (5% m/v) para 10 dias de imersão.



Fonte: O AUTOR, 2011

Os resultados dos diagramas de Nyquist apresentados no Gráfico 12 também mostraram arcos capacitivos com a forma de um semicírculo distorcido e que não intercepta o eixo “Z_{REAL}”. Nota-se um deslocamento dos diagramas para regiões de menor impedância e, após o quarto dia de imersão (ensaio) foi possível constatar relativa estabilização na resistência do eletrólito, porém a forma do diagrama não é alterada.

Os dados experimentais de impedância foram modelados utilizando um circuito equivalente para estudar o fenômeno eletroquímico. A similaridade entre os diagramas do aço carbono na água e polpa de bauxita sugere que ambos poderão ser representados por um mesmo modelo de circuito equivalente para a interpretação do sistema eletroquímico. A melhor correlação entre circuito equivalente e dados experimentais foi obtida para o circuito equivalente simples mostrado no Esquema 3.

Este circuito foi testado e apresentou um bom ajuste aos valores experimentais, porém o processo de simulação revelou um melhor ajuste entre os valores teóricos (linha contínua) e os dados experimentais (figuras geométricas) com o uso do elemento de constante de fase (*EFC* ou *CPE*, em inglês) ao invés do uso

de capacitores ou impedância de Warburg. O *ECF* é um elemento de circuito não físico cuja característica é apresentar uma mudança de fase em uma larga faixa de frequência (GAMRY, 2007).

O comportamento não ideal demonstrado nos resultados obtidos por meio de arcos achatados nos diagramas de Nyquist se deve provavelmente a formação de uma interface descontínua e com características heterogêneas, justificando a substituição da capacitância de dupla camada pelo *CPE*. Todos os dados experimentais, independente dos eletrólitos usados mostraram melhor ajuste ao circuito proposto no Esquema 3. Os valores estimados para os componentes do circuito equivalente (R_p) foram mostrados na Tabela 7.

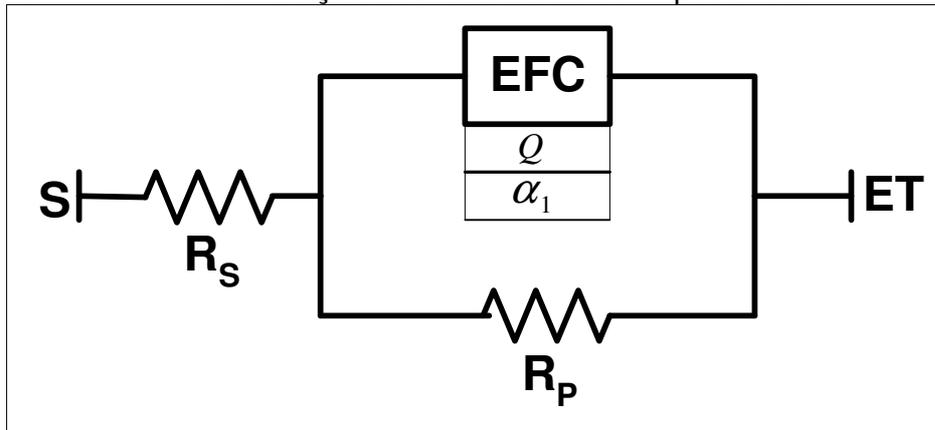
O parâmetro (R_p) corresponde à resistência de polarização e, está associado às características da interface metal/solução. O (R_s) corresponde à resistência da solução.

A impedância *ECF* em função da frequência é dada por: (RAISTRICK et al., 1987).

$$Z_{ECF}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (29)$$

Onde Q é o elemento de constante e representa a capacitância. Q e α são independentes da frequência e a condição para α é $-1 \leq \alpha \leq 1$. O *ECF* descreve um capacitor ideal para $\alpha = 1$, um resistor ideal $\alpha = 0$ e -1 para um indutor puro. O circuito então proposto tem como objetivo possibilitar a simulação e obtenção dos parâmetros utilizados para descrever o comportamento do corpo de prova (ET) ensaiado. O Esquema 3 representa uma hipótese física utilizada para representar o processo eletroquímico na célula, o qual pode então ser representado pelo circuito equivalente já discutido.

Esquema 3 – Modelo de circuito equivalente com *EFC* proposto para a simulação dos resultados de impedância.



Fonte: GAMRY INSTRUMENTS, 2004.

A partir do ajuste dos dados experimentais (simulação computacional) ao circuito equivalente apresentado no Esquema 3, obtiveram-se os valores dos parâmetros: resistência de polarização (R_p), conforme mostrado na Tabela 7. Os valores de Q e α estimados na simulação não influenciaram de forma significativa, portanto não foram inseridos nestes resultados.

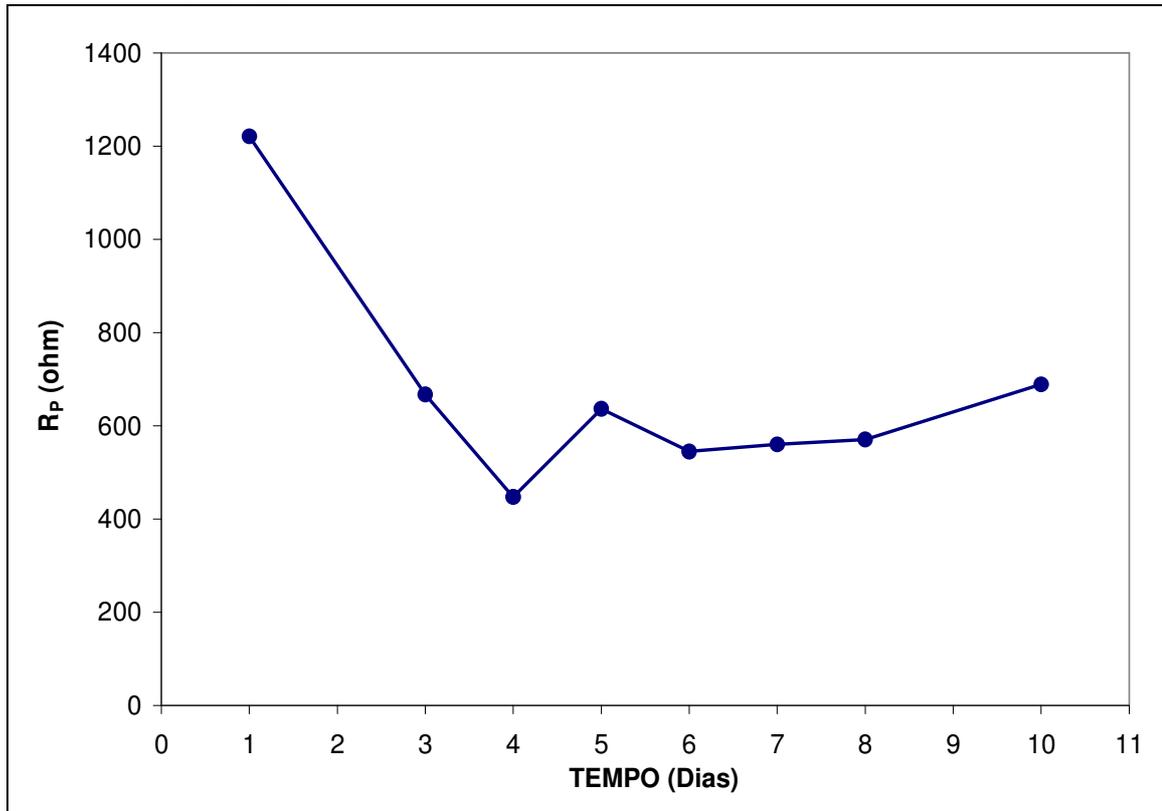
Tabela 7 - Parâmetros obtidos da simulação para o aço carbono

Tempo	R_p (ohm)
1º Dia	1221
3º Dia	667,3
4º Dia	447,5
5º Dia	636,5
6º Dia	544,9
7º Dia	560,2
8º Dia	570,6
10º Dia	688,8

Fonte: O AUTOR, 2011.

A partir da Tabela 7 foi possível montar o Gráfico 13, o qual mostra a variação com o tempo da resistência de polarização para o sistema aço/polpa de bauxita.

Gráfico 13 - Variação da resistência de polarização com o tempo em polpa de bauxita



Fonte: O AUTOR, 2011.

A análise do Gráfico 13 mostra que o valor da resistência de polarização (R_p) cai acentuadamente ao longo do tempo de imersão na polpa de bauxita e, ainda é possível observar uma estabilização de R_p entre o 5º e 8º dia. O valor de R_p na polpa apresentou um valor próximo ao meio aço/água ($R_p = 1300$ ohm) para o 1º dia de imersão obtido do circuito equivalente anteriormente mostrado no Esquema 3, indicando que o comportamento eletroquímico não apresenta mudanças significativas entre os eletrólitos analisados.

4.5 ANÁLISE DOS CUPONS ATRAVÉS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).

Após os ensaios de impedância eletroquímica nos meios de água e polpa de bauxita, os cupons do aço API 5L-X70, “secos” à temperatura ambiente, foram submetidos à caracterização da sua superfície, através da técnica de fluorescência de raios X (FRX), a fim de analisar semiquantitativamente a composição elementar deste aço imerso nos respectivos meios.

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos por FRX da superfície do cupom do aço API 5L-X70.

Tabela 8 - Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) nos cupons de aço imerso em água após a EIE

Elemento	Concentração (% massa)
Al	0,040
Ca	0,180
Cl	0,160
Fe	67,900
K	0,030
Mn	0,580
Na	0,260
Nb	0,030
O	30,240
P	0,200
Si	0,360
Ti	0,010

Fonte: O AUTOR, 2011

Pode-se constatar que em meio de água, os elementos com maior concentração foram oxigênio (O) e o ferro (Fe).

A Tabela 9 mostra os resultados por FRX da superfície do cupom de aço, em meio de polpa de bauxita.

Tabela 9 - Porcentagens em massa dos elementos através do método de Fluorescência de Raios X (FRX) nos cupons de aço imersos em polpa de bauxita após a EIE.

Elemento	Concentração (% massa)
Al	0,050
Ca	0,220
Cl	0,080
Fe	67,940
K	0,040
Mn	1,040
Na	0,070
Nb	0,030
O	30,140
P	0,270
Si	0,080
Ti	0,030

Fonte: O AUTOR, 2011

A Tabela 9 mostra também que o ferro (Fe) e oxigênio (O) foram os elementos que apresentaram as maiores concentrações, assemelhando-se ao obtido na água (Tabela 8).

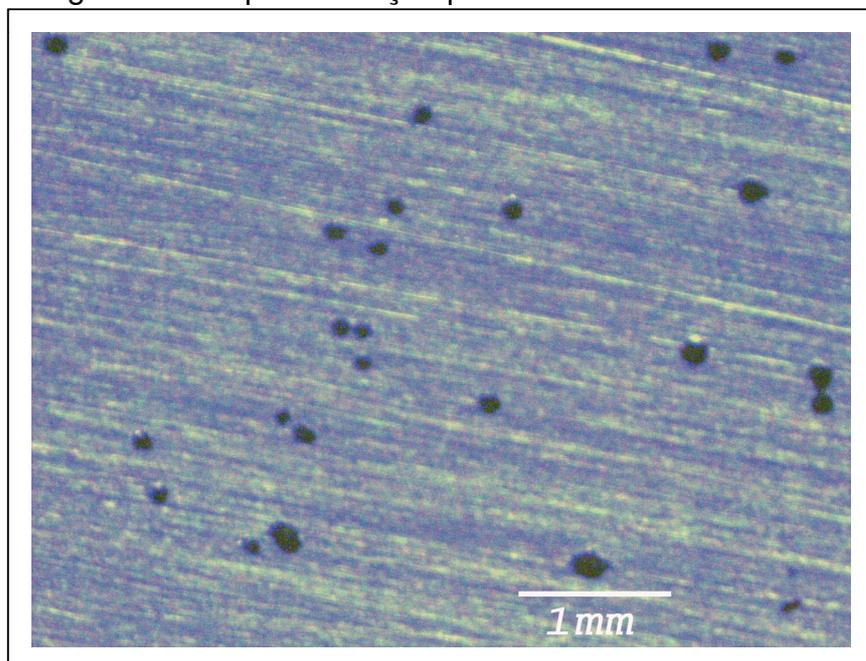
A composição destes elementos nos dois eletrólitos foi de aproximadamente 97%, esse aumento acentuado nesta análise possivelmente advém da dissolução metálica em soluções aquosas formando óxidos de ferro, mencionadas anteriormente (Eq. 26). Este resultado também indica que possivelmente o filme óxido formado na superfície do metal a partir de elementos e/ou compostos complexo presentes na bauxita (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 etc.), não influencia significativamente no comportamento eletroquímico na interface metal/eletrólito, comprovando os resultados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) APÓS A EIE.

A caracterização superficial por meio de microscopia óptica com os cupons foi realizada após os ensaios eletroquímicos, tendo como meio água, bem como o seu aspecto após a decapagem mecânica (lixamento).

A Fotografia 5 mostra a imagem de microscopia óptica para o cupom “seco” após 24 horas de ensaio em água.

Fotografia 5 - Cupons de aço após 24 horas de imersão.

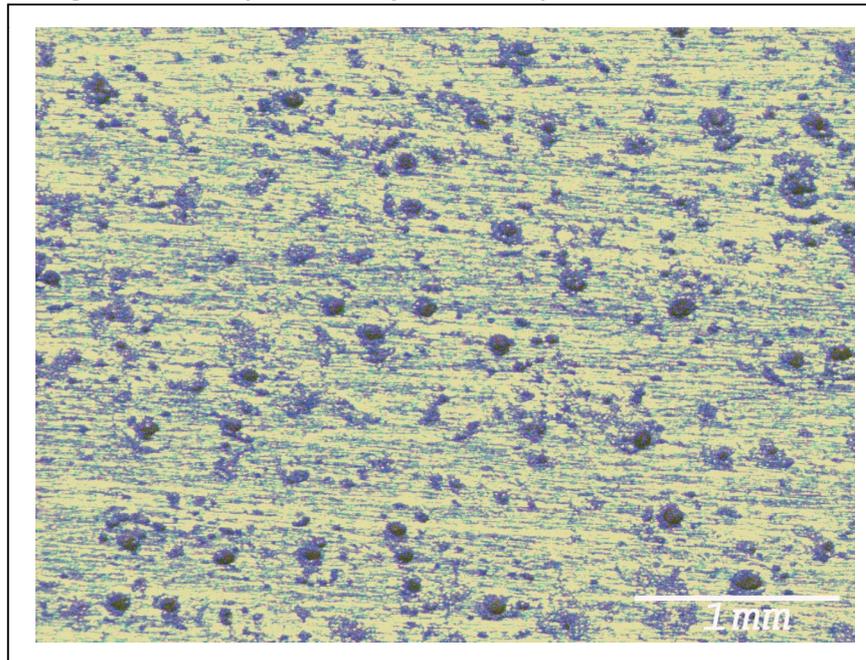


Fonte: O AUTOR, 2011

Nesta imagem já é possível observar as inclusões na superfície, como sendo o processo de nucleação de pites. A formação desses pites observados nesta imagem, deve-se em parte aos teores de oxigênio dissolvido (O.D.) encontrados na Tabela 5, pois sabe-se que a reação catódica pode ser acelerada pela redução do oxigênio dissolvido, onde o oxigênio é um elemento despolarizante (8).

A Fotografia 6 mostra a imagem de microscopia óptica para o cupom de aço carbono após 30 dias de imersão em água.

Fotografia 6 - Cupons de aço lixado após 30 dias de imersão.

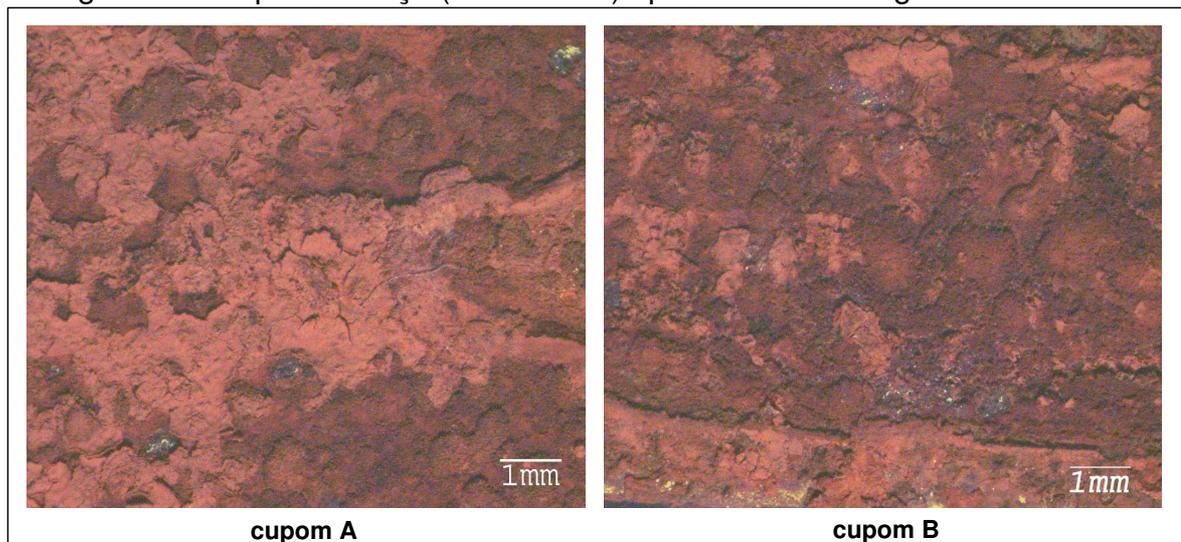


Fonte: O AUTOR, 2011.

Nesta imagem é possível constatar o aumento da corrosão localizada do tipo pites.

A Fotografia 7 mostra as imagem de microscopia óptica para o cupom de aço carbono após 30 dias de imersão em água antes do lixamento.

Fotografia 7 - Cupons de aço (mineroduto) após 30 dias em água.



Fonte: O AUTOR, 2011.

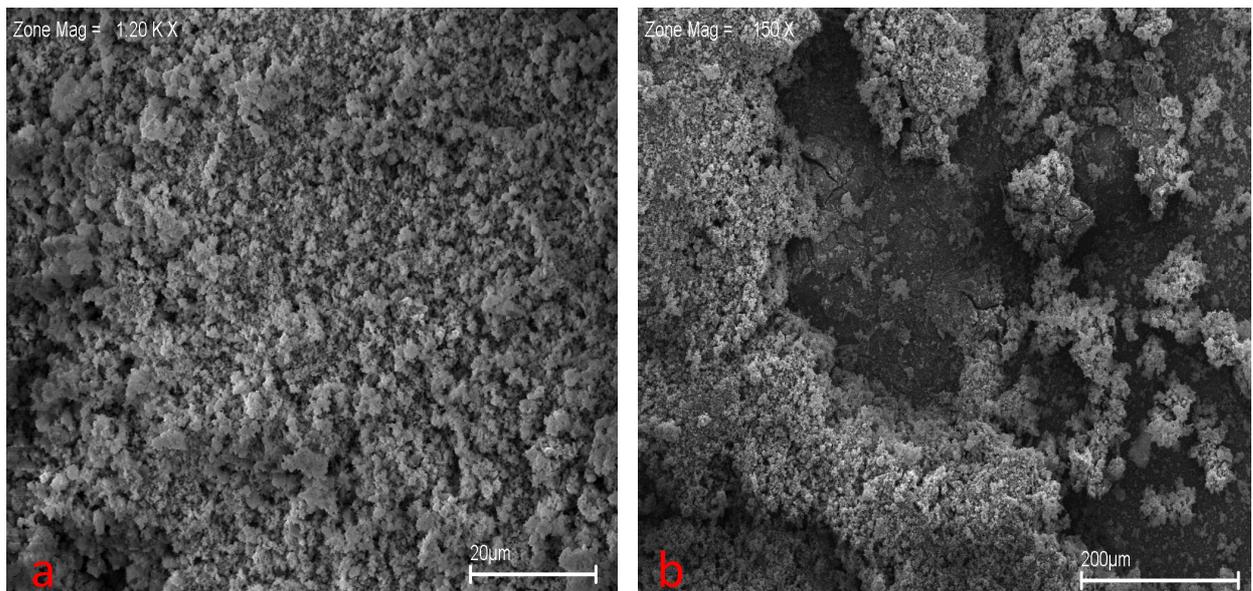
As imagens (Fotografia 7) dos cupons mostram produtos de corrosão formados na superfície e caracterizados pela forma heterogênea. A coloração superficial observada nessas imagens é típica dos óxidos de ferro.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E EDX.

Com o intuito de serem obtidos parâmetros para comparação das características corrosivas foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura dos cupons do aço API 5L-X70 “secos”, retirados da célula eletroquímica após os ensaios de EIE. As imagens foram registradas com aumentos variando de 110-1200 vezes. Foram realizados também ensaios de densidade de energia dispersiva (EDX) para a caracterização química de algumas regiões dos cupons do aço nos dois meios estudados.

A Imagem 1 mostrou a superfície em um cupom de aço API 5L-X70, após 30 dias de imersão em água.

Imagem 1 – Micrografia eletrônica de varredura do cupom (aço API 5L-X70) após 30 dias de imersão na água de preparo da polpa de bauxita: (a) Por elétrons secundários (SE) com aumento de 1200 X; (b) Por elétrons secundários (SE) com aumento de 150 X.



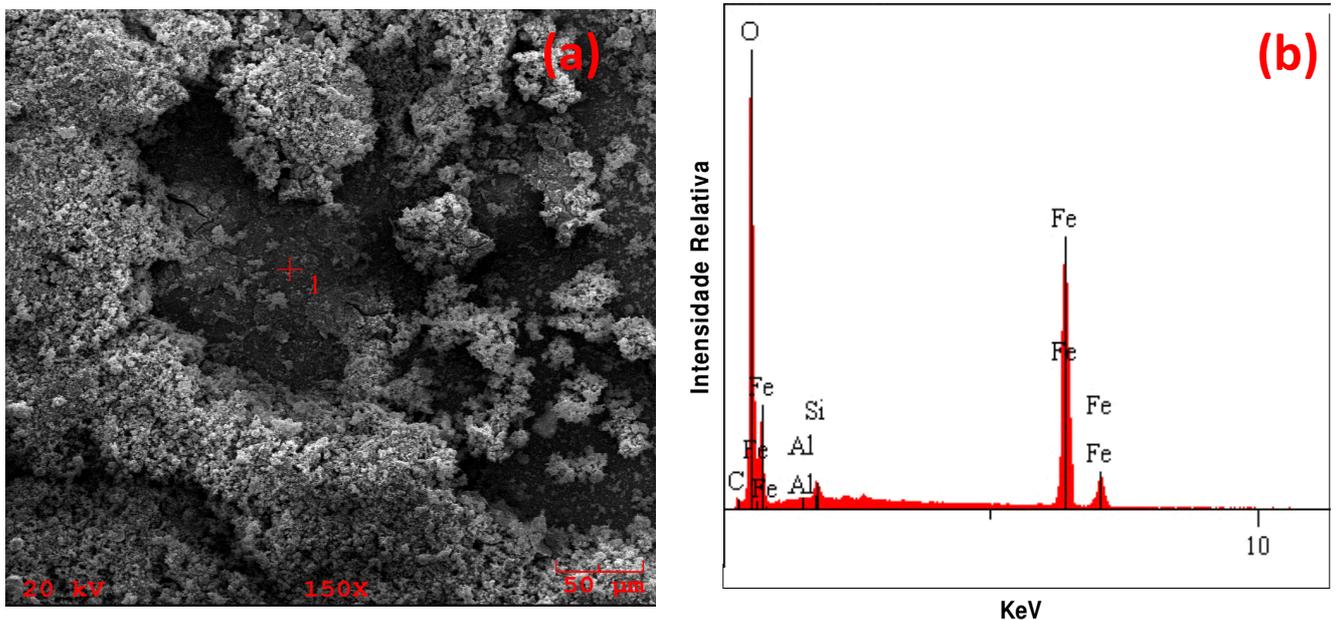
Fonte: O AUTOR, 2011

Observou-se nestas Imagens (1a e 1b), a formação de uma camada de óxidos na superfície, apresentando uma morfologia de aspecto poroso e irregular, porém não foi possível visualizar a nucleação de pites.

Almeida et al (2010), utilizando-se um cupom do aço API 5L-X70 como eletrodo de trabalho em água, analisou por dispersão de energia dispersiva (EDX) com um microscópio eletrônico de varredura, na superfície de topo e na seção transversal. As imagens mostraram algumas inclusões metálicas na superfície, porém não eram de formato alongado, que pudessem nuclear pites.

Na Imagem 2 foi visualizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada aos espectros de energia dispersiva de raios-X (EDX) na superfície metálica.

Imagem 2 – (a) Micrografia eletrônica de varredura para o cupom de aço em água; (b) Espectros de EDX no ponto marcado que aparece na micrografia 2a.



Fonte: O AUTOR, 2011

Na micrografia 2a foi demarcado o ponto (1) para análise química semiquantitativa, através da técnica do EDX, enquanto a Imagem 2b foi o espectro nesse ponto, onde foi possível verificar patamares elevados do ferro e o do oxigênio.

A Tabela 10 mostra a concentração (% massa) da região identificada na imagem 2a do Cupom de aço “seco”, após os ensaios eletroquímicos em água.

Tabela 10 - Porcentagens em massa encontrada no ponto marcado na imagem 2 pela técnica de EDX

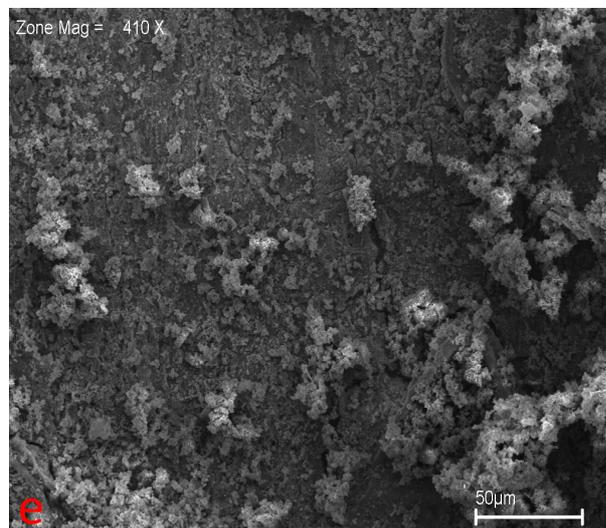
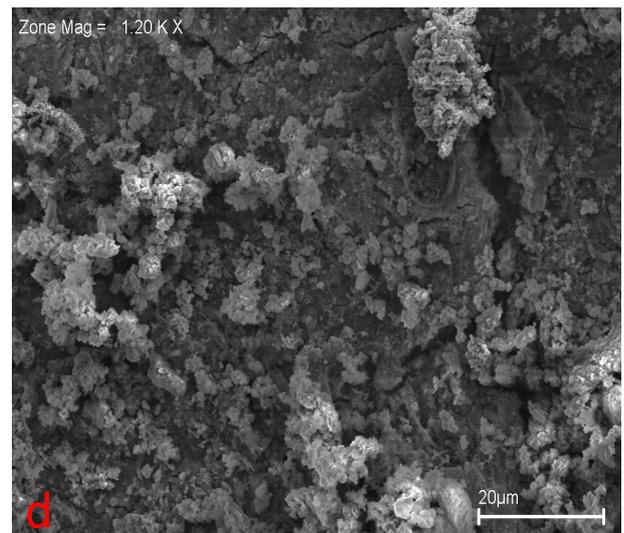
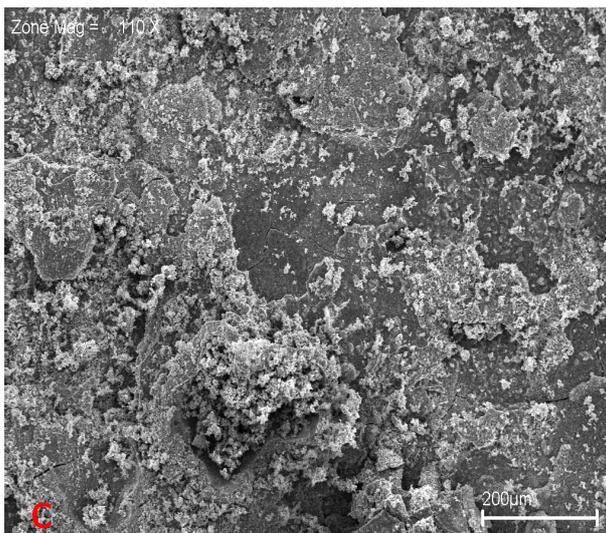
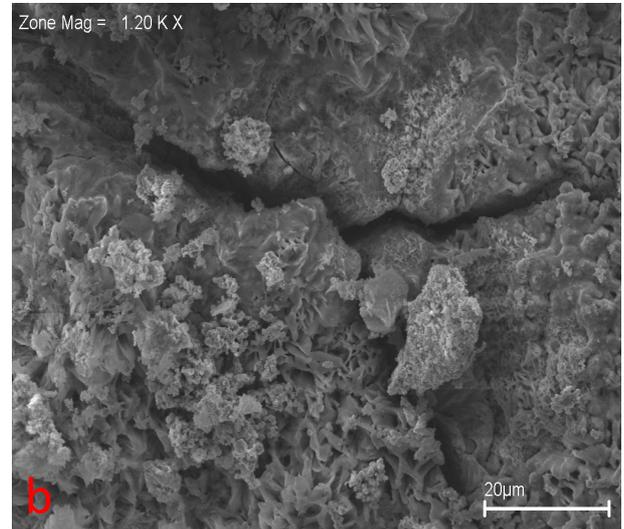
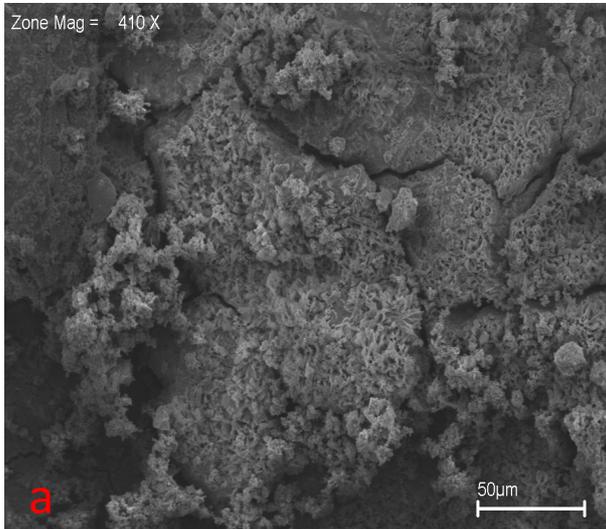
Elemento	Concentração (% massa)
C	1,072
O	44,850
Al	0,044
Si	1,051
Fe	52,982

Fonte: O AUTOR, 2011

Pode-se constatar a partir da Tabela 10, que as maiores concentrações de partículas aderidas na superfície metálica são de oxigênio (O) e o ferro (Fe).

A Imagem 3 mostrou a superfície do aço API 5L-X70, após 30 dias exposto na polpa de bauxita (5% m/V).

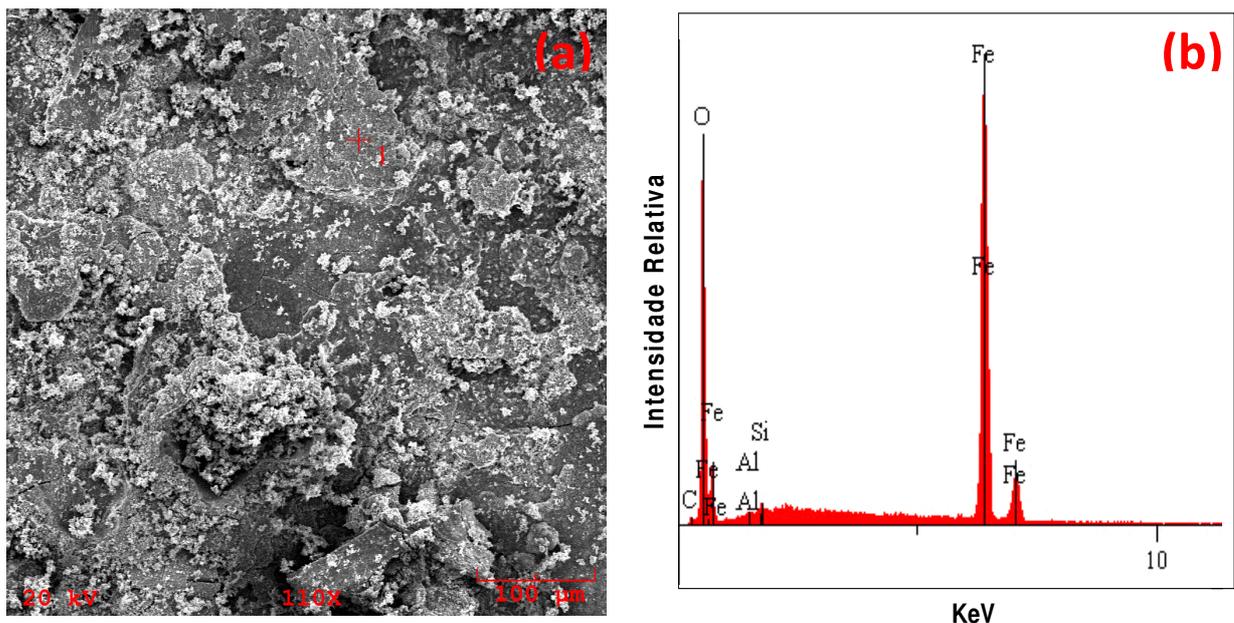
Imagem 3 – Micrografia eletrônica de varredura dos cupons do aço após 30 dias imersos na polpa de bauxita: (a) cupom 1 com aumento de 410 X; (b) cupom 1 com aumento de 1200 X; (c) cupom 1 com aumento de 110 X; (d) cupom 2 com aumento de 1200 X; (e) cupom 2 com aumento 410X.



Observou-se também nestas micrografias: a formação de uma camada de óxidos na superfície do aço; ainda é possível verificar a estrutura porosa (Imagens 3a e 3b), possivelmente, esses poros contribuem para a dissolução metálica, ocasionando a formação dos pites. Nota-se ainda a ausência de uma camada contínua, em vez disso, partículas com tamanhos heterogêneos são observadas na superfície.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada aos espectros de densidade de energia dispersiva (EDX) da superfície metálica na polpa de bauxita são mostradas nas Imagens 4 e 5.

Imagem 4 – (a) Micrografia eletrônica de varredura (cupom A) do aço carbono em polpa de bauxita; (b) Espectros de EDX no ponto selecionado na micrografia 4a.

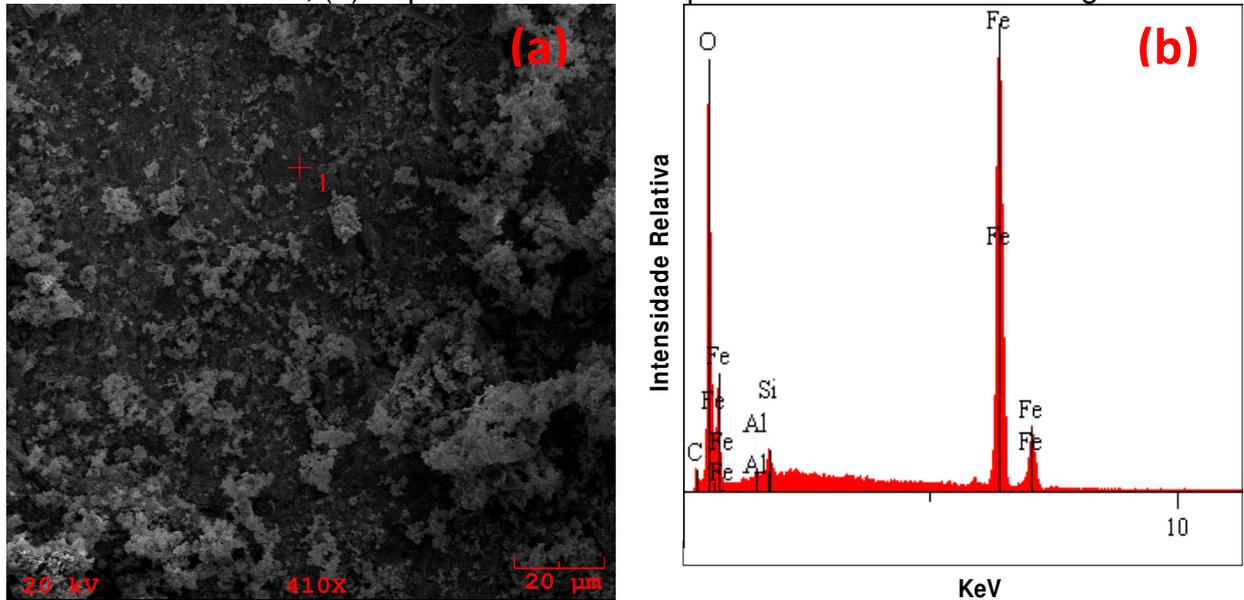


Fonte: O AUTOR, 2011

Na Imagem 4a verificou-se o ponto demarcado para análise química semiquantitativa, onde se observa as partículas aderidas à superfície metálica contendo majoritariamente ferro (Fe) e oxigênio (O) e, também na Imagem 4b aparecem silício e alumínio. Estes elementos estão presentes na composição do aço API 5L-X70 (Tabela 4) e nos precipitados de alumina (Al_2O_3) e quartzo (SiO_2), encontrados na bauxita, conforme mostrado anteriormente na Tabela 2.

Na micrografia (Imagem 5a) verifica-se a região indicada para análise química semiquantitativa feita através da técnica de EDX.

Imagem 5 – (a) Micrografia eletrônica de varredura (cupom B) do aço na polpa de bauxita; (b) Espectros de EDX no ponto selecionado na micrografia 5a.



Fonte: O AUTOR, 2011

O ensaio de caracterização por EDX do aço em polpa (Imagem 5b) mostrou que as maiores concentrações foram de ferro (Fe) e oxigênio (O), este resultado foi próximo ao obtido no EDX do aço na água (Imagem 4b).

Nas Imagem 4b e 5b também foi possível verificar patamares elevados do ferro e o do oxigênio.

A Tabela 11 mostra os resultados das análises semiquantitativas feitas por EDX nas regiões identificadas através das imagens 4b e 5b dos cupons do aço API 5L-X70 ensaiados em meio de polpa da bauxita.

Tabela 11 - Porcentagens em massa encontradas nas regiões selecionadas nas imagens 4 e 5 pela técnica de EDX

Elemento	Concentração (%massa)	
	Cupom A	Cupom B
C	0,080	2,497
O	30,213	31,631
Al	0,054	0,085
Si	0,384	1,176
Fe	69,269	64,611

Fonte: O AUTOR, 2011

É possível verificar que as maiores concentrações nos dois meios estudados (Tabelas 10 e 11) foram de ferro e oxigênio, o que corresponde aproximadamente a 96% (porcentagem em massa), confirmando que no sistema aço carbono/polpa de bauxita, a possível formação do óxido de alumínio, não influencia significamente o comportamento eletroquímico na interface metal/eletrólito, ratificando os resultados obtidos na técnica de FRX.

A presença mais acentuada do ferro e oxigênio nos resultados apresentados pode ser compreendida, visto que estes elementos são característicos da molécula de Fe_2O_3 , que além de ser o óxido resultante da dissolução metálica; esta molécula também se encontra presente na composição química da bauxita (Tabela 2).

A presença de sólidos, como óxido férrico hidratado ($\text{FeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), óxido de manganês IV (MnO_2), ou outros materiais insolúveis, suspensos em água podem criar condições para a ocorrência de processo corrosivo, conhecido como corrosão sob depósito ou corrosão por aeração diferencial. Nesse processo corrosivo a área menos aerada ou oxigenada, isto é, aquela abaixo do depósito, sofrerá corrosão originando cavidades ou pites (GENTIL, 2007).

5 CONCLUSÕES

Os potenciais de corrosão (E_{CORR}) obtidos para o aço API 5L-X70 foram deslocados para valores mais negativos (decaimento catódico do potencial) em meio de polpa de bauxita em relação aos potenciais obtidos em água.

De acordo as curvas de polarização obtidas, as densidades de corrente de corrosão foram baixas (dadas em $\mu A/cm^2$) e, constatou-se em meio aço/bauxita, que a densidade de corrente de corrosão (I_{CORR}) aumenta devido à presença da bauxita ao meio (polpa), porém de forma não significativa.

Todos os diagramas de Nyquist apresentaram um arco capacitivo (forma de um semicírculo distorcido). O deslocamento significativo obtidos nos diagramas de Nyquist após 24 horas, refere-se à presença da bauxita ao meio (polpa), resultando no aumento da resistividade do eletrólito na polpa. Quanto à forma dos arcos, os diagramas de impedância não apresentaram diferenças significativas nos dois eletrólitos estudados, indicando que a presença da bauxita não influencia significadamente o comportamento eletroquímico na interface metal/eletrólito.

Como os comportamentos dos diagramas de impedância eletroquímica do aço em água e na polpa mostraram ser similares, ambos poderam ser representados pelo mesmo modelo de circuito equivalente. A simulação dos componentes do circuito equivalente proposto para os diagramas de Nyquist mostrou que a resistência de polarização (R_p) diminui acentuadamente nos quatros primeiros dias e se mantém praticamente constante após esse intervalo de tempo.

As análises feitas mediante a técnica de fluorescência de raios X (FRX) mostraram uma concentração majoritária de ferro e oxigênio, resultado da dissolução metálica em soluções aquosas (água e polpa de bauxita). Isto também indica que a adição da bauxita ao meio (polpa) não favorece na formação de uma camada de óxido protetora na superfície do metal, confirmando os resultados obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica.

As imagens obtidas por microscopia óptica mostraram pites na superfície do aço, formados a partir do primeiro dia de ensaio na água e, que devem estar associados aos teores de oxigênio dissolvido na água e polpa de bauxita.

As análises semiquantitativa mediante as técnicas de energia dispersiva de raios X (EDX) mostraram que na superfície do aço carbono, imerso tanto na água como na polpa de bauxita, apresentou predominância do ferro (Fe) e do oxigênio (O), ratificando os resultados da FRX. A obtenção do silício e o alumínio devem-se a presença destes na composição da liga e como constituintes da bauxita (Al_2O_3 , SiO_2 , etc..).

As micrografias obtidas por MEV evidenciaram a formação de óxidos de ferro com morfologia de aspecto poroso e partículas relativamente heterogêneas nos dois meios (eletrólitos). A presença da camada porosa encontrada na superfície metálica ensaiada foi um fator contributivo na dissolução do aço, e conseqüentemente formação de pites.

A partir desses resultados mostrados nesse trabalho pode-se depreender (perceber) que o aço API 5L X70 é susceptível à corrosão por pite na presença de água e polpa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar o comportamento da interface aço/polpa de bauxita em concentrações superiores a 5% m/v.

Investigar o comportamento da interface aço/polpa de bauxita em um loop (fluido em movimento) com tensões de cisalhamento próximas ao encontrado no mineroduto.

Avaliar a influência de um agente sequestrante de oxigênio visando à redução do oxigênio disponível no meio.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, N. L. et al. Causas da ocorrência de pites em cupons de aço carbono. In: INTERNATIONAL CORROSION MEETING, 3rd – INTERCORR 2010, Fortaleza. **Anais**. Fortaleza: ABRACO, 2010. 1 CD-ROM.
- ANJOS, F. V. e SILVA, J. B. As usinas de produção de alumínio da ALCAN no Brasil – processo Bayer para produção de alumina e os processos eletrolíticos para a produção de alumínio. In: **As usinas brasileiras de metalurgia extrativa dos metais não-ferrosos**. São Paulo: ABM, 1983.
- AQUINO, I. A. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas**. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: informação e documentação: citações em documentos: apresentação. Rio de Janeiro, 2011.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods**: Fundamentals and Applications. 2. ed. New York: John Wiley & Son, 2001.
- BARD, A. J.; STRATTMAN, M; FRANKEL, G. S. **Encyclopedia of Electrochemical**., Corrosion and Oxide Films, Ed. Wiley – VCH, 2003. , v. 4
- BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**. v. 41, n. 7-8, p. 1073-1082, 1996.
- CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- CARIOCA, Claudia R. F.; SOUZA, N. M. **Determinação do coeficiente de difusão utilizando a técnica do eletrodo de disco rotativo (EDR)**. 1998. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade federal do Pará. Belém
- CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2002.
- DANNA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 2 v.
- FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1986

GAMRY INSTRUMENTS. **Electrochemical impedance spectroscopy primer**. Disponível em: <http://www.gamry.com/app_notes/EIS_primer/EIS_primer.htm>. acesso em: 04/11/2008.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Revisada. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2007.

KAHN, H. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química**. São Paulo: PMI / EPUSP, 2004. Notas de aula da disciplina PMI 2201.

KELLY, R.G. et al. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. New York: CRC Press, 2003.

IBRAM - INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. banco de dados. 2010. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/>>. Acesso em: 13 jun. 2011.

LIMA, E. V. **Construção e calibração de uma célula de impinging jet para a investigação do comportamento eletroquímico do aço e de revestimento Ni-W-B em meio de NaCl (3%) saturado com CO₂**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém.

NECHITAILOV, A. P.; SUSS, A. G.; ZHILINA, T. I.; BELANOVA, E. A.; New method of analyzing bauxites to determine their main components and impurities. **Metallurgist**. v. 52, n. 11-12, p. 625, 2008.

NEYVA, A. C. **Caracterização de Materiais por Espectroscopia, Difração**. São Paulo: PQI / EPUSP, 2004. Apostila da disciplina de pós-graduação do Departamento de Engenharia Química PQI - 5841.

OTHON, O. et al. Characterization of process in bauxite slurry pipeline. In: INTERNATIONAL CORROSION MEETING, 3rd – INTERCORR 2010, Fortaleza. **Anais**. Fortaleza: ABRACO, 2010. 1 CD-ROM.

PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Boston: Kluwer academic publishers, 2004.

PINHEIRO, C. L. **Avaliação da corrosividade de solos da região amazônica através de técnicas eletroquímicas de polarização e impedância eletroquímica**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém.

RAISTRICK, I.D.; MACDONALD, J.R.; FRANCESCHETTI, D.R. In: J.R. Macdonald (Ed.). **Theory in impedance spectroscopy-emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley, 1987, p. 90–91.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle**. São Paulo: Hemus, 1988.

RATTI, G. **Curso de Fluorescência de Raios X**, 13. São Paulo: EPUSP/LCT, 2008.

ROBERGE, Pierre R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1999.

SAMPAIO, J. A.; NEVES, C. H. B.; **Bauxita** - MSL Minerais S. A. Comunicação Técnica Elaborada para o livro Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Rio de Janeiro. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2002.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B.; Bauxita. In: **Comunicação Técnica Elaborada para o Livro Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2005. p 279-304.

SANTOS NETO, N. F. **Caracterização de soldas em aços API 5L com diferentes arames tubulares e temperaturas de preaquecimento**. 2003. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; G.T. BURSTEIN, G. T. **Corrosion**. 3. ed. Revisada. England. B H – Butterworth Heinemann, 1994.

TALBOT, David E. J.; TALBOT James D. R. **Corrosion Science and Technology** Boca Ranton: CRC press, 2000.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 3. Edição. São Paulo: Edusp, 2003.

ZANG, G. A.; CHENG, Y. F.; Electrochemical corrosion of X65 pipe steel in oil/water emulsion. **Corrosion Science**. v. 51, p. 901-907, 2009.

APÊNDICE A

Fluxograma geral da metodologia experimental

