

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

WANDER PACHECO VIEIRA

**ESTUDO DE CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DE
GÁS DE COQUERIA**

VITÓRIA, 2004

WANDER PACHECO VIEIRA

**ESTUDO DE CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DE
GÁS DE COQUERIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau em Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Dr. Marcelo C. S. de Macedo.

VITÓRIA, 2004

“ESTUDO DE CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DE GÁS DE COQUERIA”

WANDER PACHECO VIEIRA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em 17/12/2004 por :

Dr. Chérlio Scandian - DEM/UFES

Dr. Luiz Roberto Martins de Miranda - COPETEC/UFRJ

Dr. Marcelo Camargo Severo de Macedo - DEM/UFES

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO**

Vitória, 17 de Dezembro 2004

*À minha mãe Edith Pacheco Vieira, por sua
atenção e amor.*

À Edilaine Pacheco Vieira, por seu carinho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pelas oportunidades e pela proteção.

À minha mãe, pelo seu afeto e apoio, e por sempre ter me proporcionado as melhores condições para alcançar meus objetivos.

Ao meu saudoso pai.

À minha irmã, pela atenção.

À Cristiane, pelo seu amor e renovação em minha vida.

Aos colegas e amigos do mestrado em Engenharia Mecânica, especialmente os mestrandos Aldair F. Rebuli e Luiz R. Castro, pelos momentos compartilhados.

Ao professor Dr. Marcelo C. S. de Macedo, pela dedicação, pelo compromisso e pelo conhecimento transmitido na orientação dessa dissertação, e também pela paciência, pela amizade e pelo companheirismo durante a elaboração do trabalho.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, de forma especial às funcionárias Maria J. S. Santos e Celina dos Santos.

Ao professor Vicente Gentil, pelos conselhos e pelas informações que auxiliaram significativamente a elaboração deste trabalho.

Ao Dr. Paulo A. de Souza Jr., da Cia. Vale do Rio Doce, pelo tempo dispensado na caracterização das fases ferrosas das amostras.

Ao analista da Cia. Siderúrgica de Tubarão Tsutomu Morimoto, pelo companheirismo, pelo estímulo ao desenvolvimento de pesquisa e pelo apoio na utilização do espectrômetro Mössbauer.

Ao Departamento de Manutenção da Cia. Siderúrgica de Tubarão, pelo incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento de novas técnicas.

E a todos aqueles que, direta ou indiretamente, participaram da realização deste trabalho.

RESUMO

Dentro do processo siderúrgico integrado, são produzidos diversos tipos de gases, sendo os mais importantes, sob o ponto de vista do valor energético, aqueles provenientes da produção de coque e de gusa, denominados, respectivamente, gás de Coqueria (COG – *Coke Oven Gas*) e de Alto-Forno (BFG – *Blast Furnace Gas*). Estes gases, se não forem adequadamente tratados, apresentam como característica uma atividade corrosiva intensa, devido à presença de umidade e de agentes corrosivos. Como resultado, as tubulações de aço para o transporte destes gases falham por entupimento e perfuração, como no caso do gás de Coqueria. Foram imersos em condensado, por até seis meses, corpos de prova em aço ASTM 283-C no interior de potes de selagem da tubulação de gás COG. A taxa de corrosão e a perda total de espessura foram determinadas por ensaios químicos de perda de massa. A caracterização da composição do produto de corrosão foi realizada pela difratometria de raios-X, espectrofotometria no infravermelho, espectrometria de fluorescência, espectroscopia Mössbauer e pelas microscopias eletrônica de varredura e óptica.

Palavras-chave: corrosão, gás de Coqueria, condensado.

ABSTRACT

Within an integrated steelworks process, several types of gases are produced. From an energy volume standpoint, the most important among them are those resulting from the production of coke and hot metal, namely, Coke Oven Gas (COG) and Blast Furnace Gas (BFG), respectively. If they are not properly treated, these gases may display intense corrosive features due to the presence of humidity and corrosive agents. As a result, the steel piping used for carrying these gases can fail because of clogging and perforation, as it happens in the case of COG. As part of an experiment, six test specimens were immersed in a condensate for up to six months. They were made of ASTM 283-C steel and were inside sealing pots within the COG piping. The corrosion rate and the loss of thickness were determined by bulk loss chemical tests. The characterization of the corrosion product's composition was undertaken through tests such as X-ray diffractometry, infrared spectrophotometry, fluorescence spectrometry, Mössbauer spectroscopy as well as optical and scanning electronic microscopy.

Key words: corrosion, COG, condensate.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação do diâmetro da tubulação de COG.....	53
Tabela 2 - Composição química do gás de Coqueria (limpo) %.....	54
Tabela 3 - Composição química geral do material selecionado.....	56
Tabela 4 - Propriedades mecânicas.....	56
Tabela 5 - Características observadas nas inspeções dos corpos de prova.....	70
Tabela 6 - Análises do condensado do gás e do depósito.....	87
Tabela 7 - Análises do condensado do gás e do depósito.....	88
Tabela 8 - Comparativo da composição química das amostras com carvão.....	89
Tabela 9 - Análises por difratometria de raios-X.....	94
Tabela 10 - Resultado das análises por difratometria de raios-X.....	95
Tabela 11 - Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente obtidos dos espectros ajustados.....	98
Tabela 12 - Proporção de cada fase de ferro em relação à perda em massa de cada cupom exposta em sua respectiva área.....	99
Tabela 13 - Comparativo entre difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer.....	102
Tabela 14 - Estatísticas descritivas da medição de espessura de parede da tubulação de COG da área de Utilidades.....	103
Tabela 15 - Taxa de corrosão para os corpos de prova de aço carbono.....	115
Tabela 16 - Comparativo de perda de massa entre ensaios.....	119
Tabela 17 - Cálculo das espessuras mínimas.....	120
Tabela 18 - Classificação das taxas de corrosão.....	121
Tabela 19 - Classificação das taxas de corrosão para o experimento.....	121

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática de um íon metálico. Os componentes ovais representam as moléculas polares de água.....	20
Figura 2 - Estrutura da dupla camada elétrica.....	22
Figura 3 - Polarização anódica e catódica de um eletrodo.....	24
Figura 4 - Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos.....	27
Figura 5 - Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama logarítmico.....	27
Figura 6 - Efeito da densidade de corrente de troca i_0 sobre as curvas de polarização.....	28
Figura 7 - Variação da atividade a dos ligantes ou íons metálicos dentro do eletrólito com a distância em relação à interface metal/eletrólito, no caso em que a atividade nessa interface é nula.....	29
Figura 8 - Polarização de concentração num eletrodo mostrando as densidades de corrente limite anódica (i_L^a) e catódica (i_L^c).....	29
Figura 9 - Curva de polarização anódica, mostrando a extensão das sobretensões de ativação e de concentração.....	30
Figura 10 - Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal numa solução aquosa desaerada.....	32
Figura 11 - Esquema de curvas de polarização de corrosão de um metal numa solução aquosa aerada.....	33
Figura 12 - Efeito da variação do teor de oxigênio na solução e da agitação da solução sobre o potencial de corrosão e da taxa de corrosão do metal Me.....	34
Figura 13 - Influência do oxigênio na velocidade da corrosão.....	36
Figura 14 - Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro.....	37
Figura 15 - Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C.....	39
Figura 16 - Variação na concentração de ácido sulfúrico condensado pela temperatura - conteúdo de vapor de água no gás aproximadamente de 8%.....	42
Figura 17 - Corrosão no aço em solução de ácido sulfúrico.....	43
Figura 18 - Deposição em meio ácido e variação da taxa de corrosão com a temperatura.....	44
Figura 19 - Perda de massa em cupom de prova de aço carbono comum em condições de laboratório exposto em um meio contendo SO ₃ (26 ppm), O ₂ (8%). O tempo de exposição deste material foi de até 300 horas.....	45
Figura 20 - Medida da perda de massa para vários aços ligados expostos em laboratório a um meio contendo 1.000 ppm de SO ₃ e 1,3% de O ₂	46
Figura 21 - Perda de massa obtida em experiência de laboratório de um aço carbono, exposto durante 7 dias a um meio contendo 1.000 ppm de SO ₂ , 15 ppm de SO ₃ , 1,3% de O ₂ e 800 ppm de HCl.....	47

Figura 22 - Esquema dos principais produtos obtidos pela destilação do carvão e sua distribuição percentual.....	51
Figura 23 - Fluxograma do tratamento dos gases de Coqueria.....	52
Figura 24 - (a) Cupom de prova acondicionado. (b) Cupom de prova usado para medição de taxa de corrosão.....	57
Figura 25 - Esquema do mapa da rede de COG da CST.....	58
Figura 26 - Esquema do mapa da rede de COG da CST.....	59
Figura 27 - Fotografia mostrando a realização da termovisão.....	59
Figura 28 - Fotografias da tampa de fixação com fio de nylon dos cupons.....	60
Figura 29 - Fotografia do pote de selagem 59C (Utilidades) utilizado para exposição de cupons para medição de taxa de corrosão.....	61
Figura 30 - Esquema de montagem dos cupons no interior dos potes de selagem.....	61
Figura 31 - Fotografias das amostras de condensado de COG. (a) Ponto de coleta do Alto Forno. (b) Ponto de coleta da Utilidades. (c) Ponto de coleta da Sinterização. (d) Ponto de coleta da Aciaria.....	62
Figura 32 - Fotografia de um cupom de prova exposto ao condensado de COG por um período de seis meses.....	70
Figura 33 - Fotografia mostrando amostras que foram encaminhadas ao IPT. (a) Depósito removido do interior da tubulação de COG (área da Sinterização). (b) Produto de corrosão retirado da tubulação de COG (área da Utilidades). (c) Condensado de COG (área do Alto Forno). (d) Cupom de prova removido (área da Sinterização).....	73
Figura 34 - (a) Receptáculo de amostras com fonte de ^{57}Co em matriz de Rh com atividade de 8 mCi. (b) Fonte e analisador Mössbauer do laboratório de espectroscopia Mössbauer da CST.....	74
Figura 35 - Gráfico de distribuição de temperaturas das regiões avaliadas, da fonte geradora (Coqueria) até os demais consumidores (Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria).....	76
Figura 36 - (a) Fotografia da tubulação de COG de diâmetro 1.200 mm (curva), trecho do Alto Forno. (b) Termograma da curva mostrada a esquerda. Ao lado a legenda indicando as respectivas temperaturas do gasoduto.....	77
Figura 37 - (a) Carretel de 400mm de diâmetro instalado na região da Sinterização. (b) Termograma do carretel em questão feito logo após a passagem do COG.....	78
Figura 38 - Análises de cloreto nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia.....	79
Figura 39 - Análises de sulfeto nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia.....	80
Figura 40 - Análises de enxofre total nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia.....	81

Figura 41 - Análises de amônia nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia.....	82
Figura 42 - Análises de cianeto nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia.....	83
Figura 43 - Análises de fenol no condensado de COG nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia.....	84
Figura 44 - Análises de ferro total nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia.....	85
Figura 45 - Análises de pH nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria.....	86
Figura 46 - (a) Cupom de prova apresentando corrosão generalizada. (b) Amostra da tubulação (hemisfério inferior) com corrosão generalizada.....	90
Figura 47 - (a) Peça do fundo da tubulação de COG (dezoito anos de operação). (b) Amostra removida do pedaço da figura (a), para análise no MEV.....	90
Figura 48 - (a) Imagem obtida pelo MEV da amostra 1 removida da tubulação de COG, (área de Utilidades) ampliação de 80 vezes. (b) Mesma amostra ampliada 500 vezes.....	91
Figura 49 - (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região da Coqueria. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom.....	91
Figura 50 - (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região da Utilidades. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom.....	92
Figura 51 - (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região do Alto Forno. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom.....	92
Figura 52 - (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região da Sinterização. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom.....	92
Figura 53 - (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região da Aciaria. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom.....	93
Figura 54 - Formação de depósitos óxidos de ferro na tubulação de COG.....	97
Figura 55 - Proporção de cada fase de ferro em função da perda em massa de cupom em miligramas.....	100
Figura 56 - Proporção de cada fase de ferro em função da perda em massa de cupom.....	100
Figura 57 - Pontos de medição de espessura da tubulação de COG da área de Utilidades.....	104
Figura 58 - Tubulação de COG da área de Utilidades, reforçada com chapa no hemisfério inferior em função da corrosão acentuada.....	105

Figura 59 - Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região da Coqueria.....	106
Figura 60 - Amostra de tubulação de COG removida da área de Utilidades. Pode-se verificar a existência de uma grossa e aderida camada de alcatrão sobre a superfície do tubo.....	107
Figura 61 - Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região da Utilidades.....	108
Figura 62 - (a) Alcatrão cristalizado no fundo da tubulação de COG. (b) Área da tubulação sem a camada de alcatrão.....	109
Figura 63 - (a) Vista frontal da amostra da tubulação de COG, nota-se uma camada escurecida de alcatrão. (b) Vista lateral da amostra da tubulação de COG, não foi verificado perda de espessura na amostra.....	109
Figura 64 - (a) Vista frontal da amostra da tubulação de COG, sem recobrimento de alcatrão. (b) Vista lateral da amostra da tubulação de COG. Nota-se uma acentuada perda de espessura na amostra.....	110
Figura 65 - Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região do Alto Forno.....	111
Figura 66 - Condensado de COG – a presença de ferrocianeto é indicada pela forte cor azul.....	112
Figura 67 - Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região da Sinterização.....	113
Figura 68 - Tubulação de COG de 400 mm de diâmetro com alto nível de obstrução por depósito.....	113
Figura 69 - Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região da Aciaria.....	114
Figura 70 - Curvas de polarização anódica da amostra do Alto Forno.....	116
Figura 71 - Curvas de polarização anódica da amostra da Coqueria	116
Figura 72 - Curvas de polarização catódica da amostra do Alto Forno.....	117
Figura 73 - Curvas de polarização catódica da amostra da Coqueria.....	117
Figura 74 - Curvas de Tafel da amostra do Alto Forno.....	118
Figura 75 - Curvas de Tafel da amostra da Coqueria.....	118
Figura 76 - Comparativo da taxa de corrosão entre as regiões nas diversas campanhas de exposição dos cupons e da USIMINAS.....	122
Figura 77 - Remoção natural da camada corroída na superfície do corpo de prova de aço carbono (ASTM 283-GR C).....	123

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 O PROBLEMA ESTUDADO.....	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	19
2.1.1 Dissolução de metal	20
2.1.2 Eletrodo	21
2.1.3 Potencial de eletrodo	22
2.1.4 Potencial de equilíbrio	22
2.1.5 Polarização e sobretensão	23
2.1.6 polarização de ativação	24
2.1.7 Curvas de polarização	26
2.1.8 Polarização de concentração	28
2.1.9 Potencial de corrosão	31
2.1.10 Tendência à corrosão	34
2.1.11 Velocidade de corrosão	35
2.1.12 Principais fatores que influem na velocidade de corrosão	35
2.1.12.1 Efeito do oxigênio dissolvido.....	36
2.1.12.2 Efeito do pH.....	36
2.1.12.3 Efeito de sais dissolvidos.....	38
2.1.12.4 Efeito da temperatura.....	38
2.1.13 Diagrama de Pourbaix	38
2.1.14 Formas de corrosão	40
2.2 FORMAÇÃO DO MEIO CORROSIVO.....	42
2.2.1 Mecanismos de ponto de orvalho	44
2.2.2 Fatores secundários	45
2.2.2.1 Tempo de exposição.....	45

2.2.2.2 Composição do material.....	45
2.2.2.3 Presença de produtos de corrosão.....	46
2.2.2.4 Cloreto de hidrogênio.....	46
2.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE GERAÇÃO DO GÁS COG.....	47
2.3.1 Processo de coqueificação.....	47
2.3.2 Critérios de qualidade do coque.....	46
2.3.2.1 Propriedades químicas.....	48
2.3.2.2 Reatividade.....	49
2.3.2.3 Propriedades mecânicas.....	49
2.3.3 Recuperação de sub-produtos.....	50
2.3.4 Sistema de distribuição de gás COG.....	53
2.4 CARACTERÍSTICAS DO GÁS COG.....	54
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	56
3.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS.....	56
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	57
3.3 SELEÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	57
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO GÁS.....	58
3.5 EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	60
3.6 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO CONDENSADO DO COG.....	62
3.6.1 Análise de cloreto.....	63
3.6.2 Análise de sulfeto.....	63
3.6.3 Análise de enxofre total.....	64
3.6.4 Análise de amônia.....	65
3.6.5 Análise de cianeto.....	66
3.6.6 Análise de ferro total.....	66
3.6.7 Análise de pH.....	67
3.6.8 Análise de fenol.....	68
3.7 ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO.....	68
3.8 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	69
3.9 ENSAIO ELETROQUÍMICO.....	69
3.10 INSPEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	69

3.11 ENSAIO GRAVIMÉTRICO.....	71
3.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	72
3.13 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	72
3.14 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER ⁵⁷ Fe.....	73
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO.....	76
4.1 TENDÊNCIA TÉRMICA DO GÁS.....	76
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CONDENSADO DO COG.....	78
4.2.1 Compostos agressivos.....	78
4.2.2 Presença de ferro total nas amostras.....	84
4.2.3 Análise do pH nas amostras.....	86
4.3 CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO CONDENSADOS E DEPÓSITO.....	87
4.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO CONDENSADOS E DEPÓSITO.....	87
4.5 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DA CORROSÃO ENCONTRADA.....	89
4.6 IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	90
4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	93
4.8 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER ⁵⁷ Fe.....	97
4.9 A CORROSIVIDADE DO GÁS COG.....	102
4.10 ASPECTOS QUANTO À INTENSIDADE DA CORROSÃO DO CONDENSADO	105
4.11 LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO CONDENSADO.....	115
4.12 ANÁLISE DE VIDA ÚTIL DA TUBULAÇÃO.....	120
4.13 LIMITAÇÕES DOS PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	122
5 CONCLUSÕES.....	124
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

1 INTRODUÇÃO

1.1 O PROBLEMA ESTUDADO

Nas usinas siderúrgicas integradas, existem diversos processos de produção que geram uma quantidade de gases utilizados como fonte energética. Dentre esses gases, podem ser considerados como os mais importantes, tanto pela quantidade gerada quanto pelo valor energético, aqueles provenientes da produção de gusa e coque, denominados, respectivamente, gás de Alto-Forno (BFG – *Blast Furnace Gas*) e gás de Coqueria (COG – *Coke Oven Gas*). Esses gases, quando não adequadamente tratados, apresentam características corrosivas, em razão da presença de umidade e de agentes corrosivos. Como resultado, as tubulações de aço para seu transporte apresentam falhas, tanto por perfuração, como ocorre nas tubulações de gás de Alto Forno, quanto por entupimento, no caso de tubulações de gás de Coqueria.

Várias siderúrgicas em todo o mundo adotam medidas de melhoria da qualidade destes gases, através de limpeza e desumidificação, além do uso de inibidores de corrosão. Essas medidas visam minimizar ou mesmo eliminar os problemas de entupimento e perfuração. Entretanto, tais medidas normalmente acarretam custos elevados, além de uma série de outras dificuldades operacionais.

As tubulações de gás de Coqueria normalmente apresentam a formação de um produto incrustante (depósito), proveniente de partículas sólidas e de umidade contidas no gás e de uma série de reações que se desenvolvem a partir do ataque corrosivo ao aço da tubulação. Esse produto provoca entupimento de ramais terminais dessas tubulações e também de outros equipamentos, como válvulas e queimadores, gerando diversos problemas operacionais.

Da constituição do depósito fazem parte impurezas contidas no próprio carvão. As mais comuns são o enxofre, traços de metais, compostos de silício e sais alcalinos, cujas proporções dependem da vegetação depositada durante a formação do carvão e variam de um tipo para outro. Após a coqueificação, o gás de Coqueria gerado contém também H_2S , CN^- , NH_3 , naftaleno, BTX, H_2O e sólidos em suspensão.

O objetivo deste estudo é promover e embasar o entendimento acerca do processo de corrosão da tubulação pelo condensado do gás derivado do processo de

coqueificação denominado COG, na área da Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST). Para tanto, foram expostos corpos de prova de aço carbono, feitos com o mesmo material da tubulação, no interior de potes coletores de condensados. Os produtos de corrosão foram caracterizados com a utilização da espectrofotometria no infravermelho, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , de fluorescência, difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. A taxa de corrosão e a perda total de espessuras foram determinadas por ensaios de perda em massa. As curvas de polarização anódica e catódica do condensado foram levantadas em alguns pontos críticos através de ensaios eletroquímicos. Foi realizado um monitoramento, através de inspeções de campo, visando identificar aquelas regiões das tubulações mais atacadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A corrosão tem sido definida de forma bastante variada sendo, muitas vezes, focado apenas um aspecto do fenômeno. Segundo Grundig (1994), a corrosão pode ser definida como a destruição ou a inutilização para uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra. Nesta definição, o conceito de corrosão é estendido a outros materiais além dos metais, como plásticos, concreto e materiais cerâmicos.

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser reunidos em quatro grupos, conforme disposição abaixo (GRUNDIG, 1994):

- corrosão em meios aquosos (90%);
- oxidação e corrosão quente (8%);
- corrosão em meios orgânicos (1,8%);
- corrosão por metais líquidos (0,2%).

De acordo com Uhlig (1992), há basicamente dois tipos de custos ocasionados pela corrosão: os diretos e os indiretos. Os custos diretos, por sua vez, podem ser classificados em corretivos ou preventivos. Os Custos Diretos Corretivos ($C_{dc's}$) referem-se aos custos de reparo ou relocação das estruturas ou dos equipamentos corroídos, ou de seus componentes, como tubos de condensador de caldeira, oleodutos enterrados, entre outros. Os Custos Diretos Preventivos ($C_{dp's}$) são atribuídos aos dispêndios com a prevenção da corrosão pela adoção de materiais mais resistentes, como os aços inoxidáveis ou ligas de alumínio, e pelo emprego de proteção superficial, como pintura ou revestimentos metálicos, entre outros. O desconhecimento das velocidades de corrosão não permite uma estimativa mais confiável da vida de um equipamento e leva a um superdimensionamento dos seus componentes.

Não menos importantes, ainda conforme Uhlig (1992), são os Custos Indiretos ($C_{in's}$) da corrosão. O custo de interrupção de uma unidade produtiva, em termos de produção perdida, pode ser muito maior que o custo de reparo do componente danificado pela corrosão. Exemplos são a perda de petróleo, gás ou água pela perfuração de dutos por ação da corrosão, a perda de eficiência das caldeiras pela diminuição da transferência térmica através dos produtos de corrosão acumulados

nos tubos, e a diminuição da potência dos motores de combustão, devido à corrosão dos anéis e das paredes dos cilindros.

O Custo Total (C_{tot}) da corrosão é, portanto, a soma dos custos acima, ou seja:

$$C_{tot} = C_{dc} + C_{dp} + C_{in} \quad (1)$$

Os custos totais da corrosão podem ser diminuídos pela adoção de medidas preventivas de corrosão, o que implica um aumento nos Custos Diretos Preventivos (C_{dp} 's). Estas medidas também têm reflexos positivos sobre os outros dois tipos de custos (C_{dc} e C_{in}), diminuindo-os de forma a resultar, no final, numa redução do valor de C_{tot} (UHLIG, 1992).

2.1 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Evans (1994), estudando as reações eletroquímicas, apresenta um conceito bastante operacional para a sua definição. Segundo o autor, uma reação é considerada eletroquímica se estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos. Dessa forma, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma superfície metálica ocorre esta passagem de corrente através do metal, e a reação é eletroquímica em sua natureza. Como a superfície metálica está sempre presente na corrosão de um metal, as reações básicas responsáveis por ela são eletroquímicas. A exposição feita por Evans (1994) acerca das reações eletroquímicas revelou-se bastante profícua para o estudo que se desenvolve neste trabalho, e norteará a fatura das próximas páginas, centradas na explicitação dessas reações.

Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de um eletrólito líquido, normalmente aquoso. No entanto, em reações de oxidação (por exemplo, a reação à temperatura elevada entre um metal e o oxigênio atmosférico), não se tem eletrólito líquido e o movimento de íons ocorre através da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal. Este óxido funciona como um eletrólito sólido e garante a natureza eletroquímica da reação. Assim, a corrosão representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas

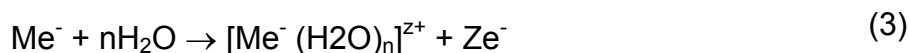
ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e uma outra de natureza catódica.

2.1.1 Dissolução de metal

Segundo Evans (1994), a dissolução de um metal é normalmente representada como:



Contudo, a forma mais correta seria:



Evans (1994) argumenta estar a razão para esta segunda representação no fato de as moléculas de água serem polares, isto é, apresentarem o centro de gravidade das cargas positivas distinto das cargas negativas. Dessa forma, as moléculas de água acabam sendo agregadas ao íon metálico pela ação das forças do campo eletrostático por ele criado quando da passagem do metal para a solução. Um íon, portanto, é um agregado do metal, despojado dos seus elétrons de valência e de certo número de moléculas de água, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 1. A rigor, a configuração verdadeira de um íon é espacial, sendo do tipo tetraédrico, quando $n = 4$, e do tipo octaédrico, quando $n = 6$. As moléculas de água que participam do íon formam a bainha de solvatação primária e cada molécula constitui um ligante.

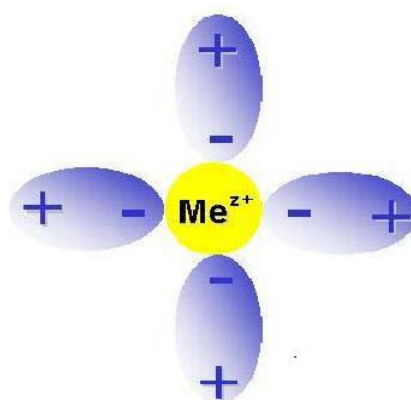


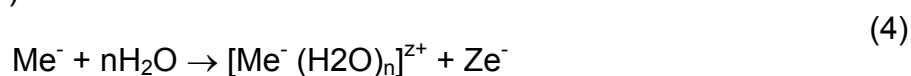
Figura 1 - Representação esquemática de um íon metálico. Os componentes ovais representam as moléculas polares de água.

Fonte: Evans, 1994.

Qualquer que seja a constituição da bainha de solvatação primária, a sua função é a de proteger as moléculas de água ou íons vizinhos do intenso campo elétrico produzido pelo íon metálico e, além disso, prover ao próprio íon um entorno eletrônico o mais semelhante possível àquele existente na superfície do metal.

2.1.2 Eletrodo

Quando um metal é imerso numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação abaixo (EVANS, 1994):



Com a formação de íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal, estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução. Os íons, que são carregados positivamente, tendem a ficar retidos na vizinhança da interface metal/solução. Após um tempo relativamente curto, estabelece-se uma situação de equilíbrio, ou estado estacionário, caracterizado pela formação de uma dupla camada elétrica.

Conforme observa Evans (1994), a configuração da dupla camada de Helmholtz assemelha-se a um condensador elétrico, havendo uma camada difusa, conhecida como Gouy-Chapman, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrometro ($1\mu\text{m}$). O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto o plano Q, que constitui a região em que os íons não solvatados ou parcialmente solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno, conforme Figura 2. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores como o grau de agitação da solução, e que outros íons, além de Me^{z^+} , estão presentes e em que quantidade, entre outros. Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamado de eletrodo.

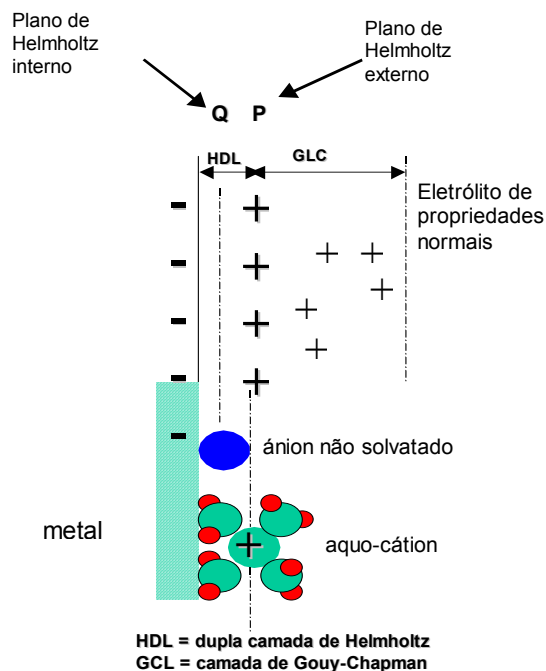


Figura 2 - Estrutura da dupla camada elétrica
Fonte: Evans, 1994.

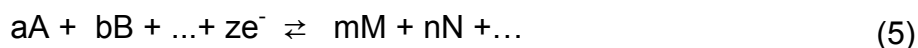
2.1.3 Potencial de eletrodo

Na interface metal/solução de uma dupla camada elétrica, há uma tal distribuição de cargas elétricas que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. A magnitude dessa diferença de potencial é dependente do sistema em consideração e a sua determinação apresenta interesse tanto de ordem científica quanto técnica. Medir o valor absoluto dessa diferença de potencial é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, implicará na imersão dentro da solução de um terminal metálico, que irá dar origem a um eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa, com relação a um eletrodo de referência. Convencionou-se, assim, definir um eletrodo de referência padrão, de potencial *zero*, em relação ao qual todas as medidas de potencial seriam referidas, porém não necessariamente medidas (EVANS, 1994).

2.1.4 Potencial de equilíbrio

Se a dupla camada elétrica formada sobre um eletrodo for dependente de uma única reação eletroquímica e se este eletrodo não estiver ligado eletricamente a nenhum

outro eletrodo ou fonte elétrica, esta reação atingirá, numa fração de segundo, o equilíbrio; isto é, a velocidade desta reação nos dois sentidos será idêntica. Assim, uma reação eletroquímica genérica nas condições de equilíbrio poderá ser indicada como (EVANS, 1994):



ou



onde Ox e Red representam, de forma genérica, os componentes da reação que se encontram no estado oxidado e reduzido, respectivamente.

Um eletrodo nessas condições estará em equilíbrio e o seu potencial de eletrodo é designado como potencial de equilíbrio ou potencial reversível, sendo indicado como E_e .

2.1.5 Polarização e sobretensão

Segundo Evans (1994), quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede, tanto no sentido de oxidação como no de redução, com a mesma velocidade i_0 (densidade de corrente de troca), estabelecendo-se, através dessa camada, um potencial de equilíbrio E_e característico dessa reação. Se por um processo qualquer este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial, e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E , então:

$$\eta = E - E_e \quad (7)$$

Se η for positivo, tem-se uma polarização anódica; se η for negativo, uma polarização catódica, sendo as correspondentes sobretensões designadas por sobretensão anódica (η_a) e sobretensão catódica (η_c), respectivamente. Os dois tipos de polarização estão indicados na Figura 3.

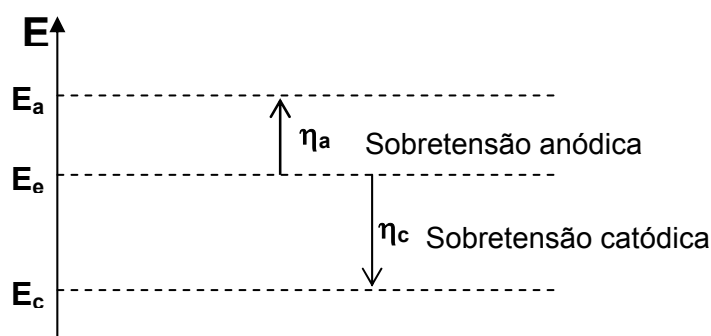


Figura 3 - Polarização anódica e catódica de um eletrodo
Fonte: Evans, 1994.

A distinção entre sobretensão e polarização é semelhante à que existe entre a área e a superfície, sendo a primeira uma medida da segunda.

2.1.6 Polarização de ativação

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. Evans (1994) apresenta uma série de equações para representar os diferentes fatores envolvidos nesse processo, expostas a seguir. Se a polarização for anódica, isto é, o potencial do metal tornar-se mais nobre, então se criam condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação:



Com isso, esta reação procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente:

$$i_a = i_{\text{ox}} - |i_{\text{red}}| > 0 \quad (9)$$

Do mesmo modo, se a polarização for catódica, isto é, o potencial do metal for tornado menos nobre, tem-se um suprimento de elétrons e a reação:



procederá no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente:

$$i_c = i_{\text{ox}} - |i_{\text{red}}| < 0 \quad (11)$$

A questão que se põe, para Evans (1994), é como esta densidade de

corrente i (i_a ou i_c) varia com a sobretensão η (η_a ou η_c). A partir da variação da energia livre eletroquímica ao longo da dupla camada elétrica, é possível demonstrar que:

$$i = i_o \{ \exp [(\alpha z F \eta) / RT] - \exp [-(1-\alpha) z F \eta / RT] \} \quad (12)$$

onde α é um número positivo menor que 1, denominado coeficiente de transferência. Segundo Evans (1994), a equação acima constitui a equação geral da cinética de eletrodo, sendo conhecida também como equação de Butler-Volmer. Ela é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . No entanto, pode ser simplificada para valores de sobretensão, em valor absoluto, superiores a 0,03 volt, situação em que um dos termos exponenciais da equação se torna desprezível em relação ao outro. De fato, quando $\eta_a > 0,03$ volt, o segundo termo torna-se desprezível com relação ao primeiro (o valor da primeira exponencial cresce com η_a enquanto o da segunda decresce), e a equação:

$$i = i_o \{ \exp [(\alpha z F \eta) / RT] - \exp [-(1-\alpha) z F \eta / RT] \} \quad (13)$$

reduz-se a:

$$i_a = i_o \exp [(\alpha z F \eta_a) / RT] \quad (14)$$

ou

$$\eta_a = b_a \log(i_a / i_o) \quad (15)$$

sendo $b_a = (2,303RT / \alpha z F)$ (16)

Do mesmo modo, quando $\eta_c < -0,03$ volts, o primeiro termo da equação torna-se desprezível com relação ao segundo e a equação:

$$i = i_o \{ \exp [(\alpha z F \eta) / RT] - \exp [-(1-\alpha) z F \eta / RT] \} \quad (17)$$

reduz-se a

$$i_c = i_o \exp [-(1-\alpha) z F \eta_c / RT] \quad (18)$$

ou

$$\eta_c = b_c \log(|i_c| / i_o) \quad (19)$$

sendo $b_c = [2,303RT / (1-\alpha) z F]$ (20)

As equações $\eta_a = b_a \log(i_a / i_o)$ e $b_a = (2,303RT/\alpha zF)$ são formalmente semelhantes e podem ser representadas de maneira única por meio da equação:

$$\eta = b \log(|i| / i_o) \quad (21)$$

que é a equação de Tafel. Os coeficientes b_a e b_c são chamados de declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente. Uma outra maneira de se escrever a equação de Tafel é a seguinte:

$$\eta = a + b \log i \quad (22)$$

com $a = -b \log i_o$. (23)

A forma da equação $\eta = a + b \log i$ é mais conveniente quando se faz a representação gráfica da polarização e, também, na avaliação da influência da densidade de corrente de troca sobre a sobretensão: quanto maior o valor de i_o , menor será o valor de η para uma dada corrente (EVANS, 1994).

A equação geral $i = i_o \{ \exp [(\alpha zF\eta)/RT] - \exp [-(1-\alpha)zF\eta)/RT] \}$ e, em conseqüência, a própria equação de Tafel seguem a suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação situada na dupla camada elétrica (EVANS, 1994).

2.1.7 Curvas de polarização

Conforme Evans (1994), uma visualização mais bem delineada da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i). As curvas que se obtêm são chamadas de curvas de polarização. A Figura 4 ilustra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos e i_c valores negativos. No potencial de equilíbrio E_e , a densidade de corrente i assume valor nulo.

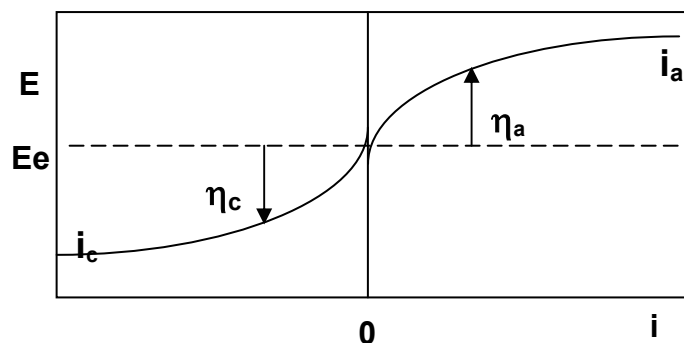


Figura 4 - Curvas de polarização anódica i_a e catódica i_c num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_e = potencial de equilíbrio

Fonte: Evans, 1994

Os declives de Tafel são as inclinações das retas, enquanto a densidade de corrente de troca i_0 é o intercepto das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e ($\eta = 0$ para $i = i_0$).

A equação de Tafel só é válida para sobretensões (em valor absoluto) superiores a aproximadamente 0,03 volt. Para sobretensões (em valor absoluto) inferiores a este valor, é válida somente a equação geral da cinética de eletrodo $i_c = i_{ox} - |i_{red}| < 0$, conforme ilustrado na Figura 5. As curvas de polarização, neste trecho de potenciais de eletrodo, tendem assintoticamente para o potencial de equilíbrio E_e , à medida que a densidade de corrente i tende para zero.

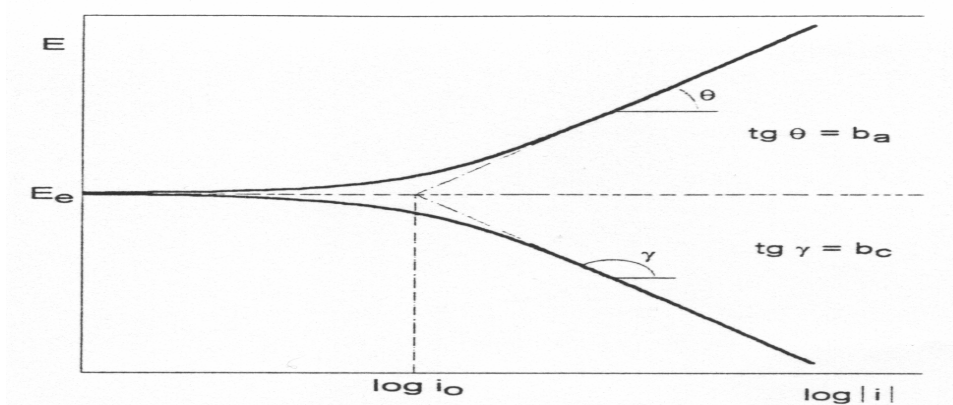


Figura 5 - Curvas de polarização anódica i_a e catódica i_c num diagrama logarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca
Fonte: Evans, 1994

O efeito da densidade de corrente de troca i_0 sobre a sobretensão η também pode ser mais bem visualizado através da representação gráfica. Este efeito está ilustrado na Figura 6, na qual estão indicadas as curvas de polarização catódicas para uma

dada reação, porém com valores de i_0 variáveis. Nota-se para uma mesma densidade de corrente i' a polarização para um i_0 grande (η_2). Quando, para uma dada reação, ocorre um aumento no valor de i_0 , com a conseqüente alteração nas curvas de polarização, conforme ilustrado na Figura 6, tem-se a chamada despolarização (EVANS, 1994).

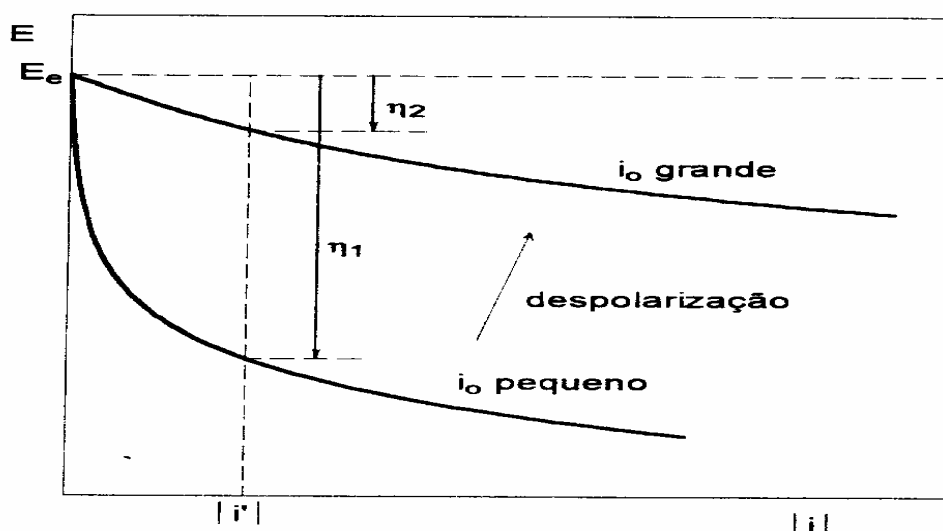


Figura 6 - Efeito da densidade de corrente de troca i_0 sobre as curvas de polarização
Fonte: Evans, 1994

2.1.8 Polarização de concentração

Segundo Evans (1994), na equação de Tafel, à medida que aumenta a sobretensão ocorre um aumento na velocidade da reação. No entanto, este aumento não pode ocorrer indefinidamente. Assim, num processo muito rápido de dissolução anódica, o número de moléculas de água ou outros ligantes dentro da dupla camada elétrica pode tornar-se insuficiente para solvatar todos os íons metálicos à medida que eles saem do metal. Em conseqüência, atinge-se uma situação em que a concentração dos ligantes dentro da dupla camada é nula e o processo passa a ser controlado exclusivamente pelo transporte desses ligantes do seio da solução para a interface metal/eletrólito.

Uma situação análoga é atingida num processo muito rápido de deposição catódica. Neste caso, a concentração dos íons metálicos dentro da dupla camada atinge um valor nulo e o processo fica controlado pelo transporte desses íons do seio da solução para a interface metal/eletrólito. Ambas as situações estão ilustradas na

Figura 7, que mostra a variação da atividade dos ligantes ou íons metálicos com a distância em relação à interface metal/eletrólito. Observa-se que, em ambos os casos, forma-se uma camada de difusão, em que a atividade dos ligantes ou íons metálicos varia de zero, no lado do metal, até o valor a_0 , correspondente à atividade própria da solução, no outro lado (da solução).

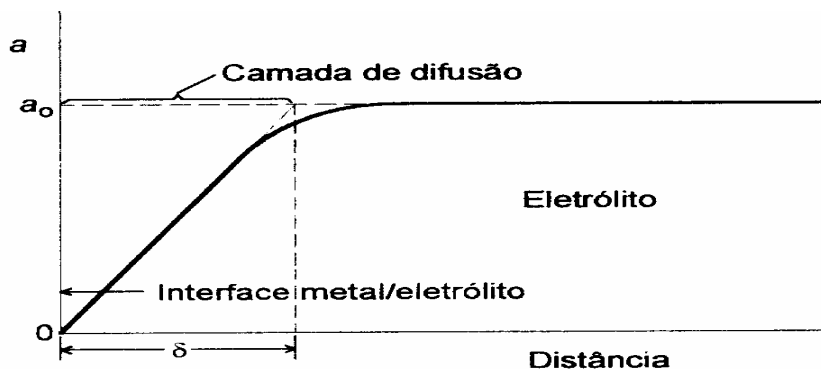


Figura 7 - Variação da atividade a dos ligantes ou íons metálicos dentro do eletrólito com a distância em relação à interface metal/eletrólito, no caso em que a atividade nessa interface é nula
Fonte: Evans, 1994

O efeito dessas situações sobre as curvas de polarização está ilustrado na Figura 8. Observa-se que, a partir de uma determinada sobretensão, a curva desvia-se da relação linear de Tafel. Este desvio constitui a sobretensão de concentração η^C , e o fenômeno em si é chamado de polarização de concentração.

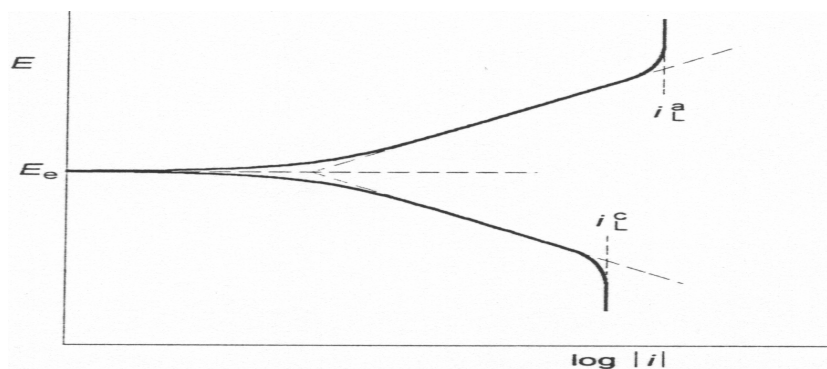


Figura 8 – Polarização de concentração num eletrodo mostrando as densidades de corrente limite anódica (i_a^L) e catódica (i_c^L)
Fonte: Evans, 1994

A Figura 9 mostra em mais detalhe o desvio em relação a essa polarização. Assim, no ponto p da curva, a sobretensão de concentração é igual a η^C , enquanto a sobretensão total é igual a $\eta^A + \eta^C$, em que η^A é a sobretensão de ativação.

Quando a atividade dos ligantes ou íons metálicos na interface metal/eletrólito atinge valor nulo, o processo passa a ser controlado integralmente pelo transporte das espécies correspondentes e torna-se independente do potencial. Nessas condições, tanto o processo de dissolução anódica como de deposição catódica passam a ter densidade de corrente limite anódica (i^a_l), respectivamente, conforme Figura 9. Não importa qual é a sobretensão aplicada, estes valores-limites não poderão ser ultrapassados.

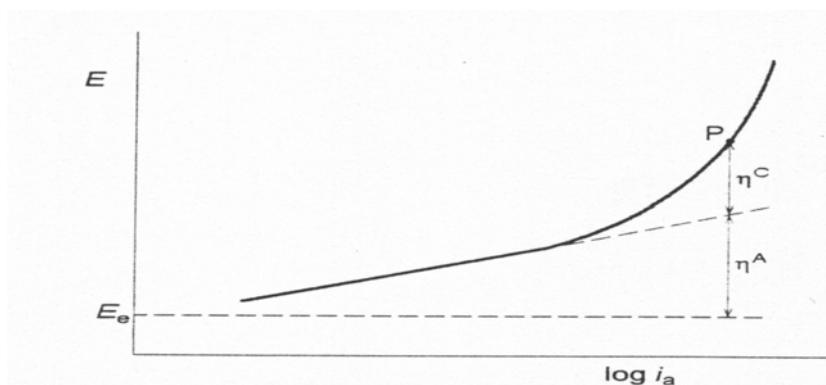


Figura 9 – Curva de polarização anódica, mostrando a extensão das sobretensões de ativação e de concentração
Fonte: Evans, 1994

Conforme propõe Evans (1994), é possível demonstrar que o valor da densidade de corrente-limite para um processo de deposição catódica é dado por:

$$i^c_L = [(z F D a_0) / (1-t)\delta] \quad (24)$$

onde D é coeficiente de difusão médio dos íons, Me^{z+} , a_0 é a atividade destes íons dentro do eletrólito afastado da interface (de acordo com Figura 10), t é o seu número de transporte (que leva em conta a velocidade de migração dos íons Me^{z+} devido à corrente elétrica), e δ é a espessura da camada de difusão. Normalmente t é pequeno e pode ser desprezado.

A expressão $i^c_L = [(z F D a_0) / (1-t)\delta]$ indica que o valor da densidade de corrente limite pode ser aumentado de três modos, a saber:

- 1) pelo aumento da temperatura, que aumenta o valor do coeficiente de difusão D ;
- 2) pelo aumento da concentração dos íons metálicos, o que irá determinar um aumento no valor de a_0 ;

- 3) pela agitação da solução (ou qualquer outro método que cause um movimento relativo do líquido em relação ao eletrodo), que irá diminuir a espessura δ da camada de difusão.

É preciso ressaltar que os três parâmetros, D , a_0 e δ , não são independentes e que um aumento excessivo de a_0 pode causar uma diminuição no valor de D e alterar o valor de δ . A dependência da sobretensão de concentração η^C com a densidade de corrente para um processo de deposição catódica é a seguinte:

$$\eta^C_c = (RT / zF) \ln [1 - (i_c / i^C_L)] \quad (25)$$

Nota-se que quando i_c tende para i^C_L , η^C_c tende para $-\infty$ (EVANS, 1994).

2.1.9 Potencial de corrosão

Conforme Evans (1994), um processo de corrosão de um metal Me numa solução desaeurada envolve basicamente a reação anódica de dissolução do metal:



e a reação catódica de redução do hidrogênio:



admitindo-se que a solução seja de elevada condutividade, de modo que possam ser desprezados os efeitos de eventual queda ôhmica.

Nessas condições, cada uma das reações acima será caracterizada pelo seu respectivo potencial de equilíbrio e pelas correspondentes curvas de polarização. Para que ocorra corrosão, é essencial que o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal, E_{Me} , seja menor que o potencial de equilíbrio da reação de redução de hidrogênio, E_H . A situação pode ser mais bem visualizada na Figura 10, em que, além dos potenciais de equilíbrio, estão apresentadas também a curva anódica do metal e a curva catódica do hidrogênio.

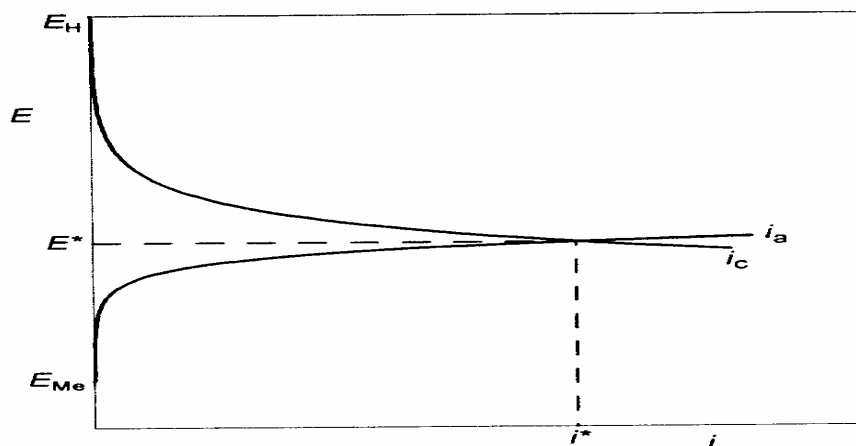


Figura 10 - Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa desaeerada. E^* = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão

Fonte: Evans, 1994

Segundo Evans (1994), para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento, é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos, pois, caso contrário, ela tenderá rapidamente ao equilíbrio. Por outro lado, para que a reação de redução de hidrogênio ocorra, é necessário que ela receba elétrons. Assim, se esta reação utilizar os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal, ambas terão prosseguimento, ou seja, ocorrerá simultaneamente corrosão do metal e evolução do hidrogênio. Para que isso se dê, é necessário que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica seja igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica.

Ora, isso somente é possível quando a densidade de corrente anódica i_a da dissolução do metal for igual à densidade de corrente i_c da redução do hidrogênio. Para tanto, o sistema terá que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio e, mais precisamente, o potencial E^* correspondente à intersecção da curva anódica do metal com a curva catódica do hidrogênio. Genericamente, um potencial desse tipo é designado em eletroquímica como potencial misto; porém, no caso particular de corrosão, ele é designado como potencial de corrosão. A densidade de corrente i^* correspondente a este potencial, com $i^* = i_a = i_c$, é a densidade de corrente de corrosão, designada também como taxa de corrosão ou velocidade de corrosão (EVANS, 1994).

Verifica-se, portanto, que quando sobre um eletrodo ocorrem simultaneamente duas reações, uma polariza a outra, de modo a assumirem ambas um potencial de eletrodo comum. Se a solução for aerada, pode-se ter a situação ilustrada na Figura 11. Neste caso, a reação catódica é a reação de redução do oxigênio (Evans, 1994):



E como o teor de oxigênio dissolvido é normalmente pequeno, a densidade de corrente limite i_L também o é. Assim, a intersecção das duas curvas normalmente se dá no trecho da curva catódica (correspondente ao i_L da reação de redução do oxigênio) e o valor de i^* será praticamente igual a i_L , ou seja, a taxa de corrosão dependerá da velocidade com que o oxigênio é transportado até a superfície do metal.

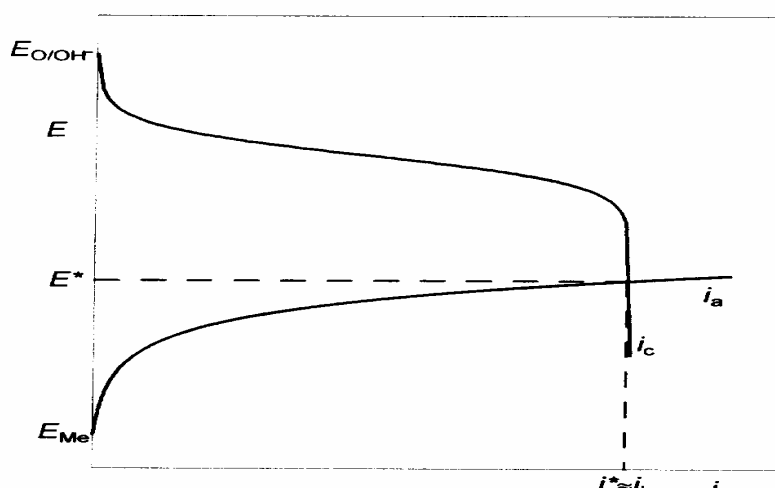


Figura 11 – Esquema de curvas de polarização de corrosão de um metal em uma solução aquosa aerada
Fonte: Evans, 1994

O Valor de i_L é dependente do teor de oxigênio dissolvido e também da agitação $i_L^c = [z F D a_0] / (1-t)\delta$. Assim, um aumento no teor de oxigênio, obtido, por exemplo, pela adição de água oxigenada à solução, ou por uma agitação da solução, provocará um aumento do valor de i_L . Por outro lado, uma desaeração parcial, causada, por exemplo, por um borbulhamento de um gás inerte na solução, determinará uma diminuição do valor de i_L . A Figura 12 mostra o efeito dessas variações de i_L sobre as curvas de polarização

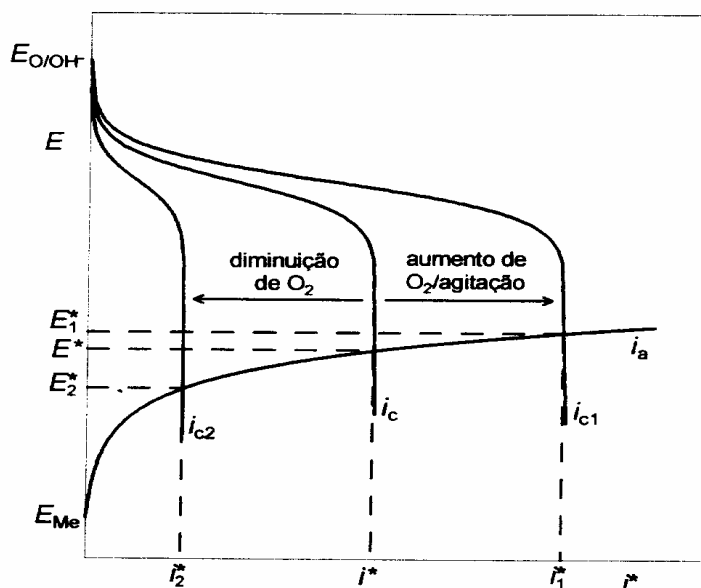


Figura 12 - Efeito da variação do teor de oxigênio na solução e da agitação da solução sobre o potencial de corrosão e da taxa de corrosão do metal Me
Fonte: Evans, 1994

É possível observar, na Figura 12, que a curva catódica i_c corresponde a uma solução normalmente aerada e estagnada. Nesta situação, o seu potencial de corrosão é E^* e a taxa de corrosão é i^* . O aumento do teor de oxigênio na solução ou a agitação da solução, ou ambos, deslocam a curva i_c para i_{c1} , sem que a curva anódica i_a seja afetada. Com isso, o potencial de corrosão é aumentado para E^*_1 e a taxa de corrosão para i^*_1 . Já a diminuição do teor de oxigênio na solução desloca a curva i_c para i_{c2} , com o que o potencial de corrosão é diminuído para E^*_2 , e a taxa de corrosão para i^*_2 .

2.1.10 Tendência à corrosão

Para haver corrosão, segundo Evans (1994), é necessário que o potencial de equilíbrio da reação catódica seja maior do que o potencial de equilíbrio da reação anódica. Se o potencial de equilíbrio for designado por E_x , para a reação catódica, pode ocorrer a situação em que $E_x > E_{Me}$. O processo de corrosão eletroquímica pode ser identificado como o de uma pilha galvânica, designada por pilha de corrosão, na qual o catodo e o anodo são as regiões em que ocorrem a reação de redução (do hidrogênio ou oxigênio, por exemplo) e a reação de dissolução do

metal, respectivamente. A força eletromotriz (F_{em}) dessa pilha é igual à $E_x - E_{Me}$ e, conforme pode ser deduzido das Figuras 13 e 14, tem-se que:

$$F_{em} = E_x - E_{Me} = (E_x - E^*) + (E^* - E_{Me}) \quad (29)$$

Como, no entanto, $E_x - E^* = -\eta_c$ e $E^* = \eta_a$, resulta:

$$F_{em} = \eta_a + |\eta_c| \quad (30)$$

Como as pilhas de corrosão estão sempre em curto circuito, não existe muito sentido em falar-se de sua força eletromotriz. Assim, em lugar de F_{em} , utiliza-se o termo tendência à corrosão, designado por:

$$\varepsilon = E_x - E_{Me} \quad (31)$$

O valor da tendência à corrosão é utilizado na previsão da possibilidade termodinâmica de sua ocorrência. Assim:

- se $\varepsilon \leq 0$, não ocorre corrosão;
- se $\varepsilon > 0$, poderá ocorrer corrosão.

A segunda condição não assegura a ocorrência de corrosão, mas apenas a sua possibilidade (EVANS, 1994).

2.1.11 Velocidade de corrosão

Segundo Gentil (1996), a velocidade de corrosão pode ser classificada em velocidade média de corrosão e velocidade instantânea de corrosão. Com base na velocidade média de corrosão, pode-se estimar o tempo de vida útil de uma determinada estrutura. A velocidade média de corrosão pode ser obtida pela medida da diferença de peso apresentada pelo material metálico ou pela determinação da concentração de íons metálicos em solução durante intervalos de tempo de exposição ao meio corrosivo.

2.1.12 Principais fatores que influem na velocidade de corrosão

Vários fatores podem ser citados entre os que podem influenciar na velocidade de corrosão. O elenco que segue e sua descrição pautaram-se na abordagem proposta por Gentil (1996).

2.1.12.1 Efeito do oxigênio dissolvido

Para que a água neutra, ou praticamente neutra, em temperatura ambiente, ataque o ferro, é necessário que ela contenha oxigênio dissolvido. A velocidade de corrosão, no início, é rápida, tendendo a diminuir com a formação da camada de óxido, pois esta irá funcionar como uma barreira na difusão do oxigênio. Na Figura 13 pode-se observar que a velocidade de corrosão para o aço na temperatura ambiente, em ausência de oxigênio, é desprezível.

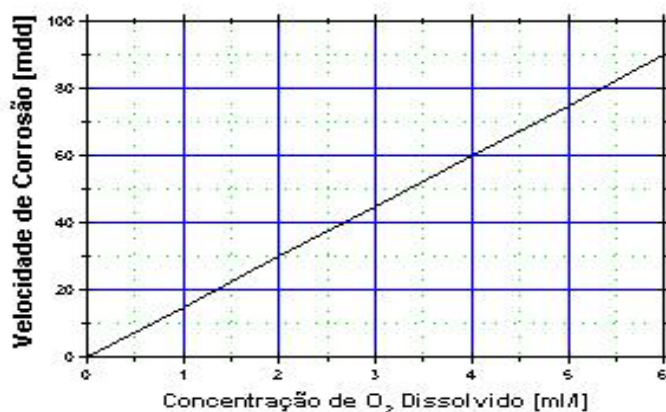


Figura 13 – Influência do oxigênio na velocidade da corrosão
Fonte: Gentil, 1996

O aumento da concentração de oxigênio de início acelera a corrosão do ferro, pois o oxigênio consome os elétrons gerados na reação anódica, de acordo com a reação:



2.1.12.2 Efeito do pH

O efeito do pH na velocidade de corrosão do ferro, em água aerada e em temperatura ambiente, pode ser verificada na Figura 14. Para valores de pH entre 4 e 10, a taxa de corrosão não depende do pH, mas da rapidez com que o oxigênio se difunde para a superfície metálica; a reação é de controle catódico. A concentração do oxigênio, a temperatura e a velocidade da água, ou eletrólito, determinam a velocidade da reação de corrosão.

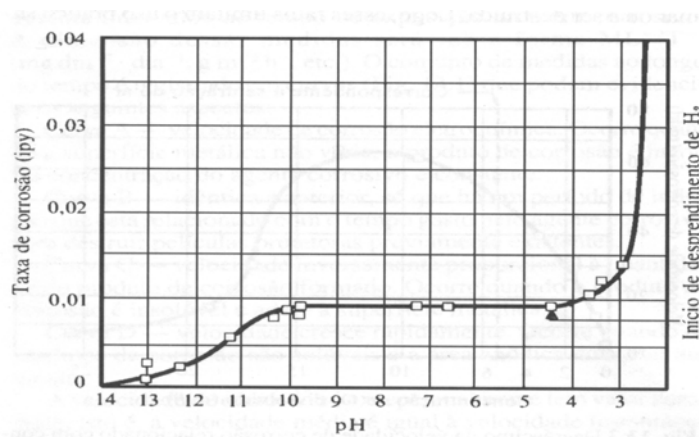


Figura 14 – Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro
 Fonte: Gentil, 1996

Em regiões ácidas, com $\text{pH} < 4$, o ferro fica em contato direto com o meio aquoso. O aumento da velocidade de corrosão deve-se à possibilidade de redução do H^+ , além do O_2 presente no meio. Em $\text{pH} < 4$, a difusão de O_2 não é fator de controle, sendo mais responsável pela velocidade da reação de corrosão. A facilidade de desprendimento vai depender do hidrogênio, que, por seu turno, vai depender da sobretensão de hidrogênio, a qual depende das várias impurezas ou fases presentes nos aços. São casos nos quais se tem variação da velocidade de corrosão em função da sobretensão:

- um aço de baixo teor de carbono tem, em ácidos, velocidade de corrosão menor que um aço de teor elevado de carbono, em virtude da cementita (Fe_3C) ser uma fase de baixa sobretensão de hidrogênio;
- o tratamento térmico acarreta a presença e o crescimento de partículas de cementita e tem um efeito considerável na velocidade de corrosão – aços trabalhados a frio são corroídos, porque o trabalho a frio produz áreas de baixa sobretensão finamente divididas, em função do nitrogênio ou carbono intersticiais.

Em $\text{pH} > 10$, a taxa de corrosão diminui, pois o ferro se torna passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido. O potencial do ferro em água de $\text{pH} < 10$ passa de um valor ativo de $-0,4$ a $-0,5$ V para um valor nobre de $+0,1$ V em solução de $0,1$ N de NaOH, diminuindo a taxa de corrosão. Se a alcalinidade aumentar muito, a passividade pode ser destruída.

2.1.12.3 Efeito de sais dissolvidos

Conforme propõe Gentil (1996), os sais podem agir acelerando (ação despolarizante, aumento da condutividade) ou retardando (precipitação de produtos de corrosão coloidais, diminuição da solubilidade de oxigênio, ação inibidora ou passivadora) a velocidade de corrosão.

2.1.12.4 Efeito da temperatura

O aumento de temperatura acelera a corrosão, pois se tem diminuição da polarização e da sobretensão, e aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Entretanto, pode retardar a corrosão, porque diminui a solubilidade do oxigênio na água.

2.1.13 Diagrama de Pourbaix

O sistema proposto por Pourbaix relaciona potencial e pH, apresentando uma possibilidade de previsão das condições sob as quais se poderá ter corrosão, imunidade ou passivação. Trata-se de diagramas de fases isotérmicos que apresentam, num determinado meio, as condições de equilíbrio entre o metal e os seus íons e óxidos.

As representações gráficas das reações possíveis, a 25°C e sob pressão de 1 atm, entre os metais e a água, para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial de eletrodo, são conhecidas como diagramas de Pourbaix, nos quais os parâmetros de potencial de eletrodo, em relação ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio (E_H) e ao pH, são representadas para os vários equilíbrios, em coordenadas cartesianas, tendo E_H como ordenada e pH como abscissa.

As reações que só dependem do pH são representadas por um conjunto de paralelas ao eixo das ordenadas. As reações que só dependem do potencial (E_H) são representadas por um conjunto de paralelas ao eixo das abscissas. As reações que dependem do pH e do potencial são representadas por um conjunto de retas paralelas e inclinadas em relação aos eixos coordenados.

A Figura 15 apresenta um diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O. O diagrama está subdividido em várias áreas, sendo cada uma o domínio de estabilidade termodinâmica do componente indicado, em concentrações de 10⁻⁶ M. Assim, por exemplo, a área que contém a indicação de Fe²⁺ é o domínio de estabilidade de íon ferroso, enquanto a área com a indicação de Fe é o domínio de estabilidade do ferro. A reta que separa estes dois domínios – reta horizontal no potencial de eletrodo igual a -0,617V – corresponde ao potencial de equilíbrio entre Fe e Fe²⁺.

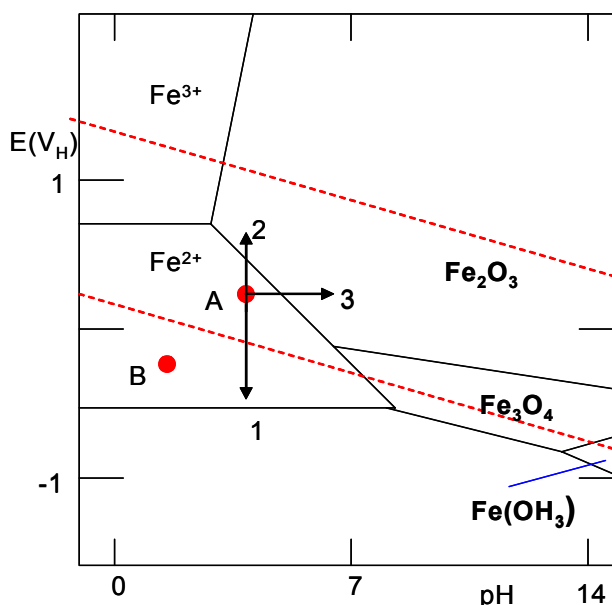


Figura 15 – Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H₂O a 25°C

O diagrama de Pourbaix permite verificar com facilidade que tipo de reação o metal irá sofrer numa determinada situação de potencial de eletrodo e de pH da solução. Assim, por exemplo, nos pontos A e B, situados dentro do domínio de estabilidade do íon ferroso, o ferro sofrerá corrosão. Já em qualquer ponto situado dentro do domínio de estabilidade do óxido Fe₂O₃, o ferro sofre passivação. Nos pontos situados dentro do domínio de estabilidade do íon hidrolizado Fe(OH)₃, tem-se a dissolução do ferro segundo este íon. Nos pontos situados no domínio de estabilidade do Fe, pode-se proceder a eletrodeposição do ferro.

O exame da Figura 15 mostra que o ferro está sujeito a sofrer corrosão nos domínios de estabilidade dos íons Fe²⁺, Fe³⁺ e Fe(OH)₃, enquanto nos demais domínios não

sofre corrosão, ou por razões de imunidade termodinâmica (domínio de estabilidade do Fe), ou por sofrer passivação (domínio de estabilidade do Fe_2O_3 e Fe_3O_4).

O diagrama de Pourbaix é útil também na seleção do método de proteção anticorrosiva. Assim, por exemplo, para o ferro sofrendo corrosão no ponto A, podem ser consideradas três possibilidades de proteção contra corrosão. A primeira seria a proteção catódica, que consiste em levar o potencial de corrosão do metal para o domínio de estabilidade do ferro, isto é, do ponto A para o ponto 1. A segunda seria a proteção anódica, que consiste em levar o potencial do metal para o domínio de estabilidade de Fe_2O_3 , isto é, do ponto A para o ponto 2. Finalmente, a terceira consistiria em aumentar o pH do meio de modo a deslocar o ponto A para o ponto 3, que se encontra dentro do domínio de estabilidade de Fe_2O_3 .

Os diagramas de Pourbaix costumam apresentar, além dos domínios de estabilidade dos componentes relacionados com o metal, as retas referentes ao equilíbrio das reações de redução do oxigênio. Na Figura 15, estas retas aparecem como linhas tracejadas e delimitam o que se designa como zona de estabilidade de água. Fora dessa zona, ocorre evolução de gases: de hidrogênio na parte inferior e de oxigênio na parte superior. No processo de corrosão que ocorre no ponto A, a reação de redução do hidrogênio não tem participação; já no ponto B ela participa e pode eventualmente criar problemas de fragilização por hidrogênio em metais susceptíveis a este tipo de dano, como nos aços de alta resistência.

Os diagramas de Pourbaix constituem-se em convenientes dispositivos para visualizar as possíveis reações eletroquímicas e orientar no desenvolvimento de processos e produtos. A sua limitação está no fato de não levarem em conta os aspectos cinéticos dessas reações. Deve-se ressaltar que o eixo dos potenciais de eletrodo das curvas de polarização de um metal, imerso numa solução de um dado pH, é exatamente a intersecção do diagrama de Pourbaix com um plano normal ao eixo do pH e passando pelo referido pH.

2.1.14 Formas de corrosão

Conforme propõe Gentil (1996) os tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou a forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo:

- a) a morfologia – generalizada, por placas, alveolar, por pite, intergranular (ou intercrystalina), intragranular (ou transgranular), filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio (com exceção da generalizada, as demais são localizadas);
- b) causas ou mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas, em torno do cordão de solda, seletiva, por empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- c) fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- d) o meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos etc.
- e) a localização do ataque – por pite, uniforme, intergranular, transgranular etc.

A caracterização da forma de corrosão, conforme Gentil (1996), auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção; são apresentadas a seguir as características fundamentais das diferentes formas de corrosão para o caso estudado:

- uniforme;
- por pite.

A corrosão uniforme constitui-se num ataque uniforme do material, em que a superfície corrói em toda a sua extensão, sem áreas preferenciais de ataque. Pode ser expressa em termos de perda de massa por unidade de área exposta do metal. Na corrosão localizada, o ataque se estabelece em áreas preferenciais ou pontos discretos. As formas localizadas de ataque são as mais prejudiciais aos equipamentos, pois, embora se tenha menor perda de massa, elas podem levar a perfurações profundas ou mesmo à fratura do metal, comprometendo o desempenho do equipamento, bem como a segurança de funcionamento (GENTIL, 1996).

2.2 FORMAÇÃO DO MEIO CORROSIVO

Segundo Holmes (1985), o gás de Coqueria (COG), oriundo do processo de coqueificação, do carvão é tratado nos processos vistos anteriormente e conduzido aos consumidores e ao gasômetro a uma temperatura de 58°C, através de tubulações de aço ASTM-283 Gr C de diâmetros diversos (sem tratamento interno).

O gás contém um nível de umidade relativa na faixa de 90%. Durante o trajeto, há troca térmica da parede da tubulação com o meio externo, provocando uma queda de temperatura, até aproximadamente 30°C (temperatura média). Com isso, os vapores do gás atingem o ponto de orvalho.

A temperatura do ponto de orvalho de uma espécie de vapor é aquela cuja taxa de evaporação do condensado numa superfície plana limpa é igual à taxa de condensação do vapor. Concentrações secundárias de trióxido de enxofre e cloreto de hidrogênio provocam acidez no eletrólito. Este estado do condensado é função de três variáveis: a concentração de umidade no gás da mistura, a concentração de trióxido de enxofre e a temperatura.

Pode-se observar, na Figura 16, a variação na concentração de ácido sulfúrico com a temperatura para um gás de que contém 8% vapor de água. Esta relação mostra que a temperatura do ácido sulfúrico abaixo do ponto de orvalho de equilíbrio terá uma concentração da ordem de 70% (HOLMES, 1985).

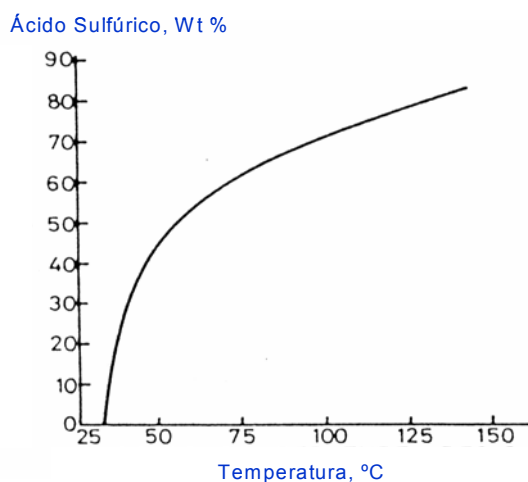


Figura 16 - Variação na concentração de ácido sulfúrico condensado pela temperatura - conteúdo de vapor de água no gás aproximadamente de 8%
Fonte: Holmes, 1985

Conforme propõe Holmes (1985), em soluções contendo ácido sulfúrico e clorídrico com $\text{pH} \leq 4$, a taxa de dissolução do metal fica limitada pelas reações cinéticas de evolução do hidrogênio no metal. Para o ferro diluir-se em ácido sulfúrico ou clorídrico ($\text{pH} > 4$), a reação global forma óxidos de ferro e depósitos sólidos na superfície que podem impedir um ataque adicional (uma forma de passividade). Com pH aproximadamente igual a 4, o óxido de ferro é dissolvido, sendo que o sulfato ou o cloreto formados são solúveis. A taxa de corrosão posterior depende das impurezas presentes nas fases. Por exemplo, a cementita (Fe_3C) ajuda na evolução do hidrogênio e, assim, o aço de carbono será corroído mais lentamente que um alto carbono. Em soluções concentradas de ácido sulfúrico ($> 70\%$), o sulfato de ferro formado é insolúvel e forma depósitos que afetam os resultados de taxas de corrosão (Figura 17), a menos que haja agitação ou alteração na velocidade de fluido para remover a camada.

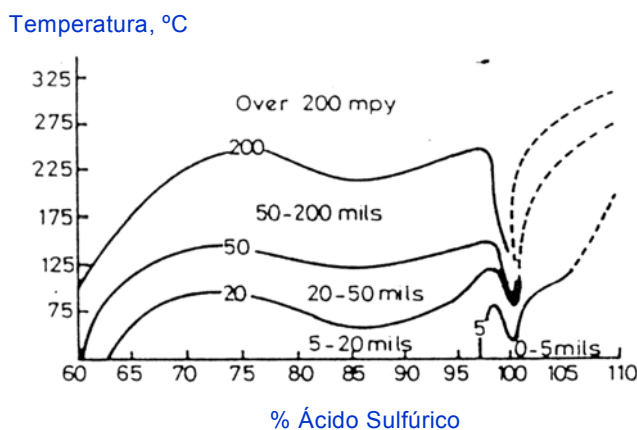


Figura 17 - Corrosão no aço em solução de ácido sulfúrico
Fonte: Holmes, 1985

A Figura 17 representa o caso mais simples de uma superfície preparada de um aço exposto a um fluxo de gás com partículas. Pode-se verificar que, abaixo da temperatura do ponto de orvalho de corrosão, esta tem um aumento em sua taxa, alcançando um máximo aproximadamente a 30°C . Acima da temperatura de ponto de orvalho, verifica-se uma queda na taxa de corrosão entre 50°C a 80°C . Normalmente são mostradas tais curvas sem escala nas ordenadas; isso é baseado em dados de perda de peso em curto prazo para períodos de exposição não superiores a oito horas.

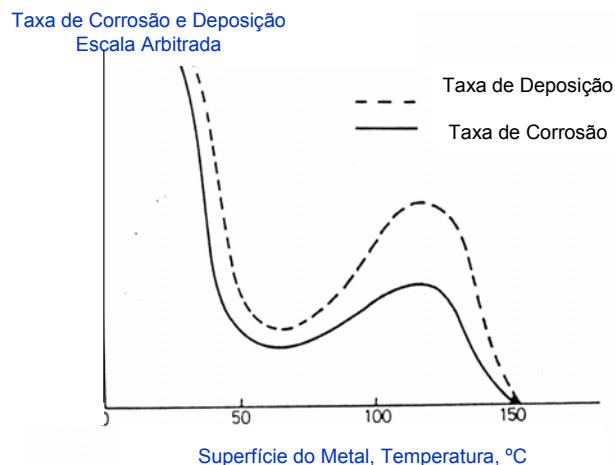


Figura 18 – Deposição em meio ácido e variação da taxa de corrosão com a temperatura
 Fonte: Holmes, 1985

A taxa de deposição em meio ácido é mostrada na Figura 18. Pode-se notar que existe uma semelhança entre as curvas: entre os máximos correspondentes de taxa de corrosão e o máximo de deposição ácida. Assim, a taxa de corrosão é proporcional à taxa de deposição ácida. A redução na taxa de deposição (e na taxa de corrosão) em temperaturas superiores a 40°C e abaixo da temperatura de ponto de orvalho geralmente é considerada possível, pois o ácido deixa de ser um vapor supersaturado e está presente como um gás que possui uma baixa taxa de difusão para a camada-limite (HOLMES, 1985).

2.2.1 Mecanismos de ponto de orvalho

A semelhança entre as curvas de taxa de corrosão e deposição, na Figura 18, ilustra a importância do processo de deposição, determinando o comportamento da corrosão no ponto de orvalho. Existe uma força direcional para a deposição que é dependente da diferença entre a pressão de vapor do ácido no gás e aquela do condensado, posteriormente determinada pela pressão de vapor saturada à temperatura de superfície. Quando a superfície está na temperatura de ponto de orvalho do ácido no gás, a força direcional e taxa de deposição serão zero e, como a temperatura de superfície é diminuída, ambos aumentarão. Também há uma transferência de calor por causa da diferença de temperatura, mas o máximo ocorre em aproximadamente 30°C, abaixo da temperatura de ponto de orvalho (HOLMES, 1985).

2.2.2 Fatores secundários

Segundo Holmes (1985), os fatores secundários que influenciam o mecanismo de corrosão em função da condensação são: tempo de exposição; composição do material; presença de produtos de corrosão; cloreto de hidrogênio.

2.2.2.1. Tempo de exposição

Para uma amostra de aço carbono comum em condições de laboratório, submetido a um meio contendo SO_3 (26 ppm) e O_2 (8%), durante uma exposição de trezentas horas, pode-se observar o comportamento da perda de massa de acordo com o gráfico da Figura 19. Verifica-se que, para um aço carbono, a taxa de corrosão durante os primeiros intervalos (8 a 12 horas) possuirá uma perda de massa muito mais acentuada.

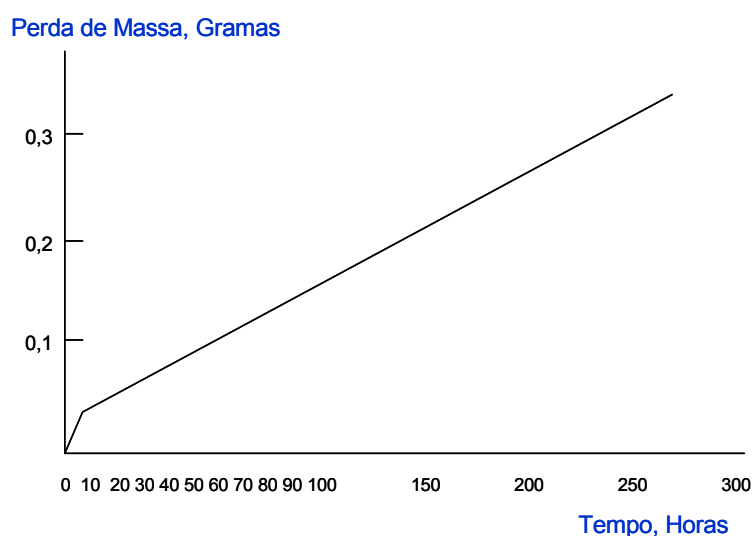


Figura 19 - Perda de massa em cupom de prova de aço carbono comum em condições de laboratório exposto em um meio contendo SO_3 (26 ppm), O_2 (8%). O tempo de exposição deste material foi de até 300 horas

Fonte: Holmes, 1985

2.2.2.2 Composição do material

Analogamente, foram considerados outros materiais, visando examinar a perda de massa em laboratório. A Figura 20 ilustra o resultado do experimento.

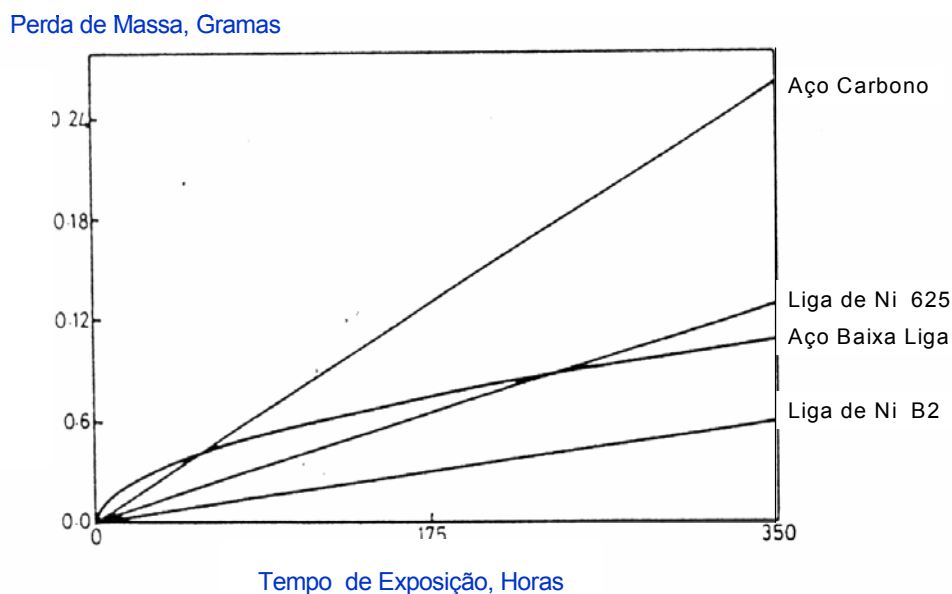


Figura 20 – Medida da perda de massa para vários aços ligados expostos em laboratório a um meio contendo 1.000 ppm de SO_3 e 1,3% de O_2 Fonte: Holmes, 1985

2.2.2.3 Presença de produtos de corrosão

Assim que o condensado ácido gerado reage com o substrato, formam-se produtos de corrosão na superfície do metal. Esses produtos podem ser dissolvidos ou dispersados na solução. Em muitos casos, eles afetam a taxa de corrosão. Também diferem notadamente de acordo com o material. Experiências de laboratório com aço carbono comum, exposto a um meio corrosivo, mostraram que, após um tempo, existe a formação de uma camada fina e densa, não protetora (corrosão de acordo com a Figura 21), mas sua presença, depois de algumas horas de exposição, pareceu reduzir a taxa de corrosão significativamente (HOLMES, 1995).

2.2.2.4 Cloreto de Hidrogênio

O cloro presente no carvão durante o processo de coqueificação é convertido para HCl na forma gasosa. Cupons de prova de aço carbono comum foram expostos numa atmosfera de gás contendo 15 ppm de SO_3 , 1000 ppm de SO_2 e aproximadamente 1,3% de oxigênio, com e sem 800 ppm HCl. Os resultados são mostrados na Figura 21. Pode-se verificar que os efeitos do HCl na taxa de corrosão

em cupons de aço carbono comum manifestam-se em temperatura de ponto de orvalho abaixo de 60°C (HOLMES, 1985).

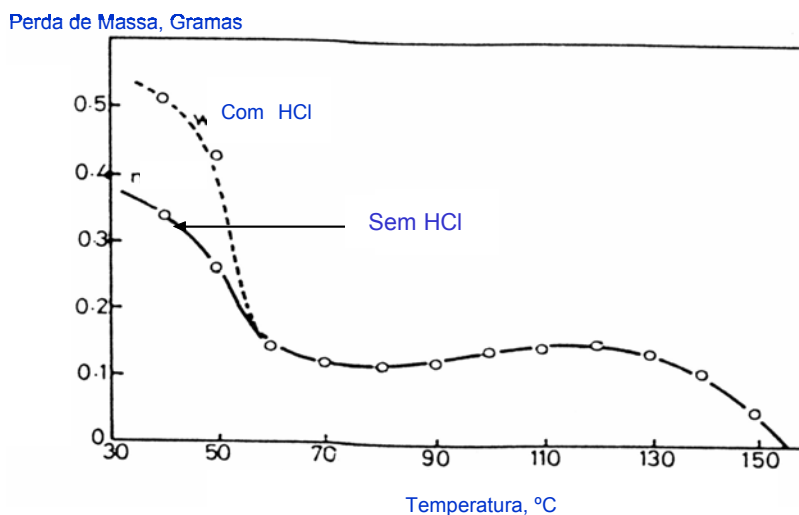


Figura 21 – Perda de massa obtida em experiência de laboratório de um aço carbono, exposto durante 7 dias a um meio contendo 1.000 ppm de SO₂, 15 ppm de SO₃, 1,3% de O₂ e 800 ppm de HCl
Fonte: Holmes, 1985

2.3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE GERAÇÃO DO GÁS COG

2.3.1 Processo de coqueificação

Segundo Araujo (1997), a umidade contida desprende-se entre 100° e 150°C. Entre 200° e 350°C, os carvões mudam de peso. A decomposição pelo calor produz-se entre 400° e 500°C, decrescendo depois de 750°C, o peso permanecendo constante até 1.000°C. Na pirólise seca do carvão acorrem, quase simultaneamente, dois tipos de reações, antagônicas quanto aos seus efeitos, porém co-existentes, para haver o balanço do hidrogênio:

1. as reações de craqueamento, que consistem na ruptura das ligações entre os átomos de carbono;
2. as reações de aromatização e condensação, que correspondem à formação de grupamentos aromáticos mais extensos, pela desidrogenação de ciclos saturados, liberando hidrogênio e levando à formação de um resíduo sólido de carbono.

Em torno de 350°C, a vitrinita e a axinita tornam-se ligeiramente plásticas. Entre 360° e 400°C, a pirólise seca acelera-se e formam-se substâncias do tipo do alcatrão. As mais voláteis passam à fase gasosa e formarão os alcatrões e os piches. As menos voláteis criarão o “*metaplasto*”. As moléculas do metaplasto não são estáveis e darão lugar a reações de craqueamento (com formação de gás e alcatrões) e condensação de moléculas de elevado peso molecular.

O amolecimento do carvão é explicado pelas reações de craqueamento, que produzem moléculas de massa de 300 a 600, as quais, a 400°C, comportam-se como um solvente das outras moléculas de massa bem superior. Após a re-solidificação, isto é, acima de 500°C, obtém-se um resíduo sólido, apelidado de semi-coque que, ao continuar a pirólise, irá transformar-se em coque. As bolhas de gás com um diâmetro superior a 10 micra que encontrarem-se aprisionadas no semi-coque representarão quase a metade do volume do coque final.

2.3.2 Critérios de qualidade do coque

2.3.2.1 Propriedades químicas

De acordo com Araújo (1997), as propriedades químicas são do coque são :

- UMIDADE: admite-se 2 a 3 % como indicativo de um coque cuja operação de apagamento via úmida foi bem conduzida.
- CINZAS: para máxima eficiência no Alto Forno, coloca-se um limite de 8,5% no teor de cinzas.

Quando o carvão é convertido em coque, 87% da M.V. é retirada de mistura. Portanto, o rendimento em coque é dado pela relação:

$$\text{Rendimento em coque} = (100 - 0,87 \text{ MV}) / 100$$

A cinza no coque é definida como a percentagem na mistura de carvões dividida pelo rendimento em coque:

$$\text{Cinza no coque} = \frac{\text{Teor médio de cinzas no carvão}}{(100 - 0,87 \text{ MV}) / 100}$$

- MATÉRIA VOLÁTIL: é desejável um teor máximo de 2%; percentagens mais altas são indicativas de coqueificação deficiente.
- ENXOFRE: um máximo de 0,8% seria o ideal. Maiores teores de enxofre irão causar aumento do consumo de calcário no alto forno ou uma operação adicional de dessulfuração do gusa produzido. O enxofre do coque está correlacionado ao teor desse elemento no carvão pela fórmula:

$$S_c = 0,711 S_m + 0,129$$

onde:

S_c = enxofre do coque em %;

S_m = enxofre na mistura em %.

Outros autores usam a seguinte relação:

$$S_c = 0,759 S_m + 0,084$$

2.3.2.2 Reatividade

O coque, entrando em contato com um óxido metálico ou com o CO_2 , reage mais ou menos rapidamente. Os coques mais reativos são, em geral, aqueles produzidos com um percentual importante de carvões de alto teor de matéria volátil. A reatividade diminui quando a temperatura de cozimento cresce e, em menor escala, quando o tempo de permanência à temperatura máxima atingida aumenta (ARAUJO, 1985).

2.3.2.3 Propriedades mecânicas

A resistência à abrasão é medida pelo ensaio MICUM, que consiste em colocar, num tambor de 1 m de diâmetro e 1 m de comprimento (cujo interior apresenta 4 cantoneiras de 100 mm, igualmente espaçadas, soldadas ao longo da diretriz do cilindro), efetuando 100 rotações em 4 minutos, 50 Kg de coque em pedaços maiores que 63 mm e, depois, peneirá-los nas peneiras de 10 e 40 mm, obtendo-se dois índices:

- O Micum 10 ou M10 (índice de coesão): porcentagem que passa pela peneira de 10 mm, que caracteriza a resistência à abrasão do coque. Deve ser inferior a 10, ou mesmo a 8%.
- O Micum 40 ou M40 (Índice de fissuração: porcentagem retida na peneira de 40 mm, que mede a maior ou menor facilidade com que os pedaços grandes degradam-se durante o manuseio. Deve ser superior a 70 ou 80%

2.3.3 Recuperação de sub-produtos

Durante a pirólise seca do carvão, as moléculas complexas das substâncias do carvão sofrem decomposição em produtos mais simples e voláteis, com formação de um resíduo sólido, de elevado teor de carbono, que é o coque. As matérias voláteis consistem, principalmente, em misturas de vários hidrocarbonetos e compostos, indicados na Figura 22:

- Gasosos à temperatura ambiente, tais como: hidrogênio (H₂), metano (CH₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀), etileno (C₂H₄), propileno (C₃H₆), acetileno (C₂H₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃), oxigênio (O₂) e nitrogênio (N₂);
- Líquidos à temperatura ordinária, tais como: benzeno (C₆H₆), tolueno (C₆H₅CH₃), xileno (C₆H₄(CH₃)₂), disulfeto de carbono (CS₂);
- Sólidos à temperatura, tais como: naftaleno (C₁₀H₈), fenol (CH₅OH), antraceno (C₁₄H₁₀), e compostos pesados, como os alcatrões de pavimentação e os piches.

Nas condições operacionais brasileiras, 1.000Kg de mistura de carvão proporcionam:

- 750Kg de coque, (sendo 690 Kg de coque de alto forno e 60Kg de moinha);
- 36Kg de alcatrão, (o que inclui: 2,5 Kg de naftaleno, 15 Kg de óleos leves e 18,5 Kg de piche):
- 7,28 Kg de benzol total, (compreendendo: 5,35 Kg de benzeno, 1,25 Kg de tolueno e 0,68 Kg de xileno);
- 12 Kg de sulfato de amônio.

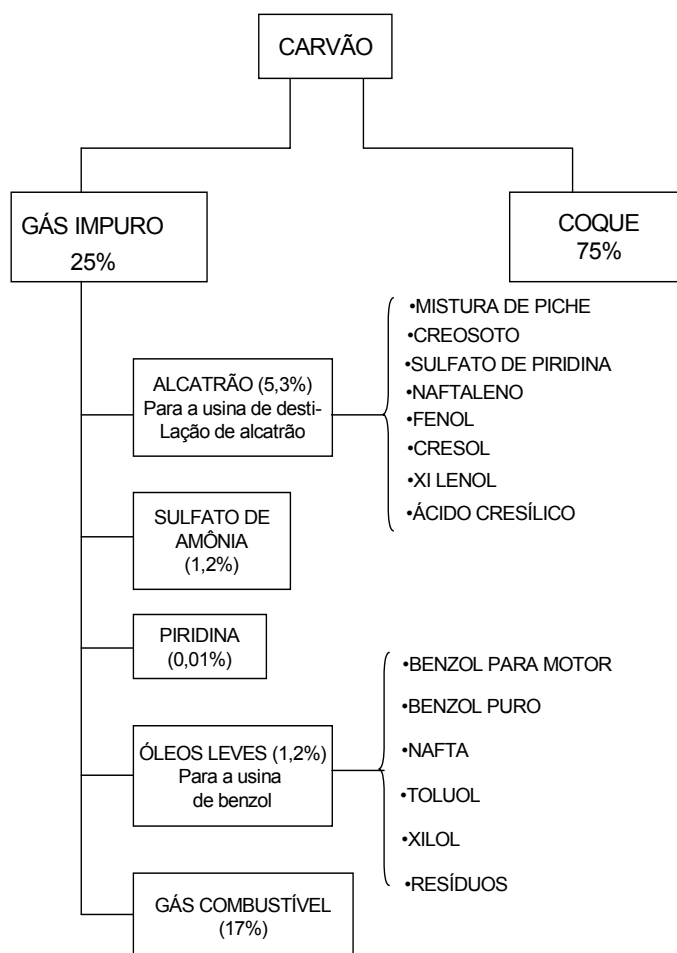


Figura 22 – Esquema dos principais produtos obtidos pela destilação do carvão e sua distribuição percentual

Fonte: Araujo, 1997

O gás que sai das câmaras de coqueificação é aspirado pelos exaustores através dos coletores e resfriadores primários (onde o gás é resfriado a uma temperatura inferior a 35°C). Os exaustores elevam a pressão de 30mm de coluna de água na entrada, para uma pressão de descarga, da ordem de 1.750 mm de coluna de água (0,175 Kg/cm²).

O condensado nos coletores e nos resfriadores primários é constituído de alcatrão e de água que absorveu a amônia do gás. Este condensado é bombeado para os tanques de sedimentação, onde os dois líquidos se separam por gravidade. O

alcatrão bruto é encaminhado para a usina respectiva e o licor amoniacal para o destilador de amônia.

O gás passa, na seqüência, pelos precipitadores eletrostáticos (que removem os últimos resquícios de alcatrão), através do saturador, onde o gás é feito borbulhar em uma solução diluída de ácido sulfúrico, formando sulfato de amônia, o qual é retirado, seco e preparado para embarque (a granel ou em sacos).

Do saturador, o gás é levado aos resfriadores finais nos quais é resfriado à temperatura mais baixa possível com a água de resfriamento à disposição, a fim de condensar o naftaleno através de chuveiros de destilado de petróleo onde são removidos os compostos derivados de benzol, conhecidos como óleos leves de Coqueria. O COG é então levado ao gasômetro para distribuição. O processo descrito acima está representado na Figura 23:

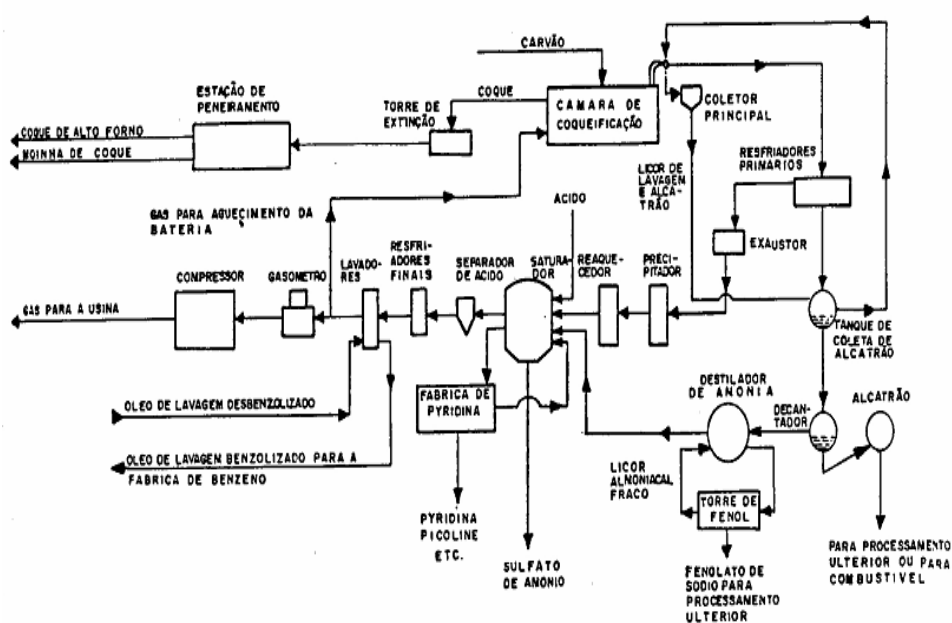


Fig. VI/38 - Fluxograma do tratamento dos gases da coqueria

Figura 23 – Fluxograma do tratamento dos gases de Coqueria

2.3.4 Sistema de distribuição de gás COG

Conforme dados do manual *Fuel distribution system: Handbook kawasaki steel corporation* (1982), o sistema de distribuição de gás COG da área de Utilidades é

composto basicamente dos seguintes equipamentos e/ou acessórios:

- um gasômetro com capacidade de 40.000m³, cuja finalidade é manter a pressão do gás COG constante em 500mmCA, desde a unidade produtora (Coqueria) até os consumidores de COG de baixa pressão;
- uma torre de queima de gás com capacidade de 40.000 Nm³/h, cujo objetivo é a combustão do gás COG excedente entre a geração da Coqueria e consumidores; esta também pode ser utilizada para controle do nível do gasômetro, da temperatura do fluido no interior do gasômetro e da pressão na rede principal de gás COG de baixa pressão;
- vinte e um selos d'água, cuja função é interromper/isolar trechos da rede de gás;
- setenta e um potes de selagem, destinados a coletar o condensado do COG do interior da rede;
- quarenta e duas juntas de expansão, que absorvem as variações de dilatação e contração das tubulações de gás;
- dois sopradores de gás com capacidade de 50.000 Nm³/h, cuja função é elevar a pressão do gás COG de 500 mmCA para 1.300 mmCA, a fim de atender aos consumidores de COG de alta pressão (Alto-Forno, Sinterização, Calcinação, Aciaria, Carro Torpedo e Máquina de Moldar Gusa).As tubulações de gás possuem uma extensão de 3.400 m, variando o diâmetro, conforme dados constantes da Tabela 1.

TABELA 1
VARIAÇÃO DO DIÂMETRO DA TUBULAÇÃO DE COG

Intervalo entre Áreas	Diâmetro
Coqueria x Selo U da Estação Misturadora	2.000 mm
Tubulação Principal x Selo U das Caldeiras	1.600 mm
Tubulação Principal x Sucção dos Booster's	1.600 mm
Descarga dos Booster's x Esquina Utilidades	1.400 mm
Esquina Utilidades x Alto Forno 1	1.200 mm
Alto Forno 1 x Alto Forno 2	500 mm
Frente Utilidade x Sinterização	400 mm
Frente S.E. Combustível x Calcinação	800 mm
Frente Calcinação x Aciaria	500 mm
Esquina Aciaria x Carro Torpedo	300 mm

2.4 CARACTERÍSTICAS DO GÁS COG

A Coqueria produz o gás COG com as seguintes características (*Coke plant*, 1982):

- vazão de gás = 90.000 Nm³/h;
- pressão de gás do sistema de baixa pressão = 500 mmCA;
- pressão de gás do sistema de alta pressão = 1.300 mmCA;
- faixa de temperatura do gás = 58 a 19 °C;
- umidade relativa do gás COG = 90%;
- poder calorífico inferior = 4.600 kcal/Nm³;
- densidade = 0.34 kg/Nm³.

Altamente tóxico, explosivo, asfíxiante e de fácil identificação devido ao odor dos hidrocarbonetos, o gás é composto basicamente de monóxido de carbono, nitrogênio, hidrogênio, dióxido de carbono e hidrocarbonetos, conforme Tabela 2.

TABELA 2

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GÁS DE COQUERIA (LIMPO) %

H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	H ₂ S	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	O ₂	N ₂	CO ₂	C ₁₀ H ₈	NH ₃	CO
62,17	23,82	1,79	0,08	0,09	0,15	0,05	0,05	0,89	0,15	0,02	0,06	2,17	1,44	0,172	0,008	6,33

FONTE: *Coke plant*, 1982

Os principais consumidores deste gás são (*Fuel distribution system*, 1982):

- Altos Fornos 1 e 2: utilizado para aquecimento dos regeneradores (gás misto), sendo que também pode ser aplicado como combustível alternativo para aquecimento do canal de corrida do Alto Forno 1 na ausência de gás natural;
- Coqueria: empregado para aquecimento dos fornos das baterias para produção de coque;
- Centrais Termoelétricas: empregado nas caldeiras para geração de vapor/energia elétrica;
- Sinterização: aproveitado no forno de aquecimento da máquina de sinter;
- Calcinação: utilizado para aquecimento dos dois fornos rotativos no processo de produção de cal;

- Aciaria: no aquecimento de panelas e como piloto da torre de queima do gás de Aciaria (LDG);
- Carro Torpedo: empregado para aquecimento de carro torpedo após manutenção;
- Máquina de Moldar Gusa: aplicado para aquecimento da máquina de moldar gusa durante o processo de sua moldagem;
- Distribuição de Utilidades: nos pilotos das torres de COG e BFG;
- RH (desgaseificador à vácuo): empregado como combustível alternativo na falta de gás natural.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo aborda os procedimentos experimentais de escolha fundamentada: preparação, exposição, coleta e avaliação dos corpos de prova que constituem o presente estudo, bem como as técnicas e a metodologia adotada.

3.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

Para esta pesquisa da corrosividade provocada pelo condensado do gás COG no aço carbono ASTM 283 C, discriminou-se a composição química elementar do aço escolhido para exposição, conforme Tabela 3.

TABELA 3
COMPOSIÇÃO QUÍMICA GERAL DO MATERIAL SELECIONADO

COMPOSIÇÃO QUÍMICA - % MASSA					
AÇO	C	Mn	P	S	Sí
ASTM 283 C	0,24	0,90	0,035	0,040	0,40

As propriedades mecânicas do material usado como objeto de estudo são mostradas na Tabela 4.

TABELA 4
PROPRIEDADES MECÂNICAS

AÇO	Limite de Escoamento Mínimo (MPa) (Tt)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento Mínimo % (1)
ASTM 283 Gr C	205	380 / 515	23 / 20

Foi selecionado o mesmo aço da tubulação de gás COG; outros poderão ser utilizados futuramente, visando desenvolver materiais resistentes aos compostos corrosivos presentes no condensado deste gás.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cupons usados no experimento possuíam dimensões padronizadas, conforme recomenda o *American standart for testing materials* (1994). Essas dimensões foram: 75 [mm] x 12,95 [mm] x 1,5 [mm] e um orifício de 6,15 [mm], com área total de exposição de 21,5 [cm²] e massa específica de 7,87 g/cm³, conforme Figura 24(b). Os cupons estavam acondicionados em embalagens próprias contendo sílica-gel, conforme Figura 24(a).

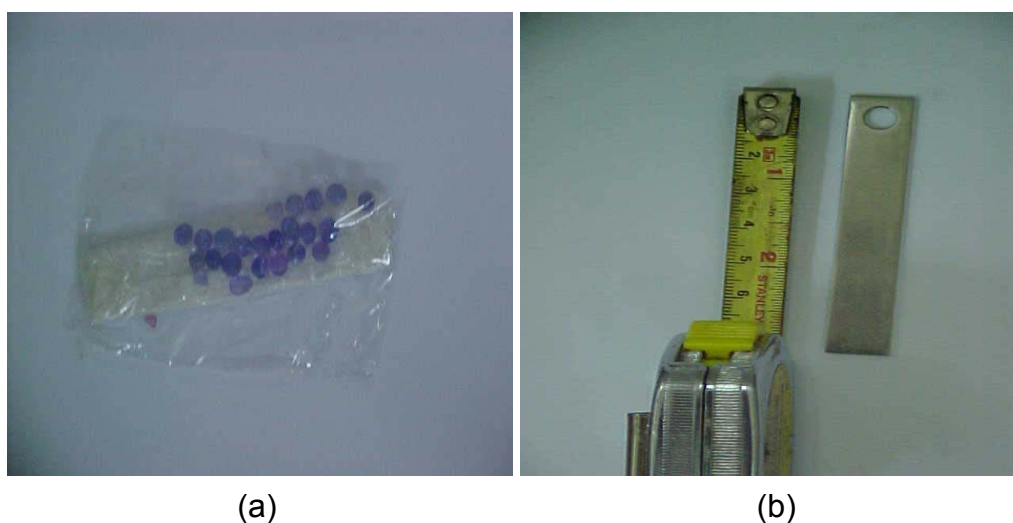


Figura 24 – (a) Cupom de prova acondicionado. (b) Cupom de prova usado para medição de taxa de corrosão

3.3 SELEÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

Uma etapa importante no estudo de corrosão, sobre a influência do ponto de orvalho, é a escolha dos locais de amostragem. Os locais de amostragem selecionados apresentaram diferenças significativas nas concentrações dos agentes corrosivos.

O sistema de distribuição de gases siderúrgicos da CST é dividido em seis sub-regiões (A, B, C, D, E e F). Realizou-se uma análise físico-química inicial do condensado de cada sub-região. A temperatura média anual do ambiente local é de 24° C, sendo que a temperatura média do gás varia em cada sub-região. Foram escolhidos 25 pontos para monitoração da taxa de corrosão. Este número representa 70% dos potes de selagem da rede de COG da CST, que apresentam condensados com alta frequência. Isso encontra-se ilustrado na Figura 25. Também

foram realizadas medidas de temperatura por meio de termografia da tubulação, para obtenção do comportamento térmico no interior do gasoduto.

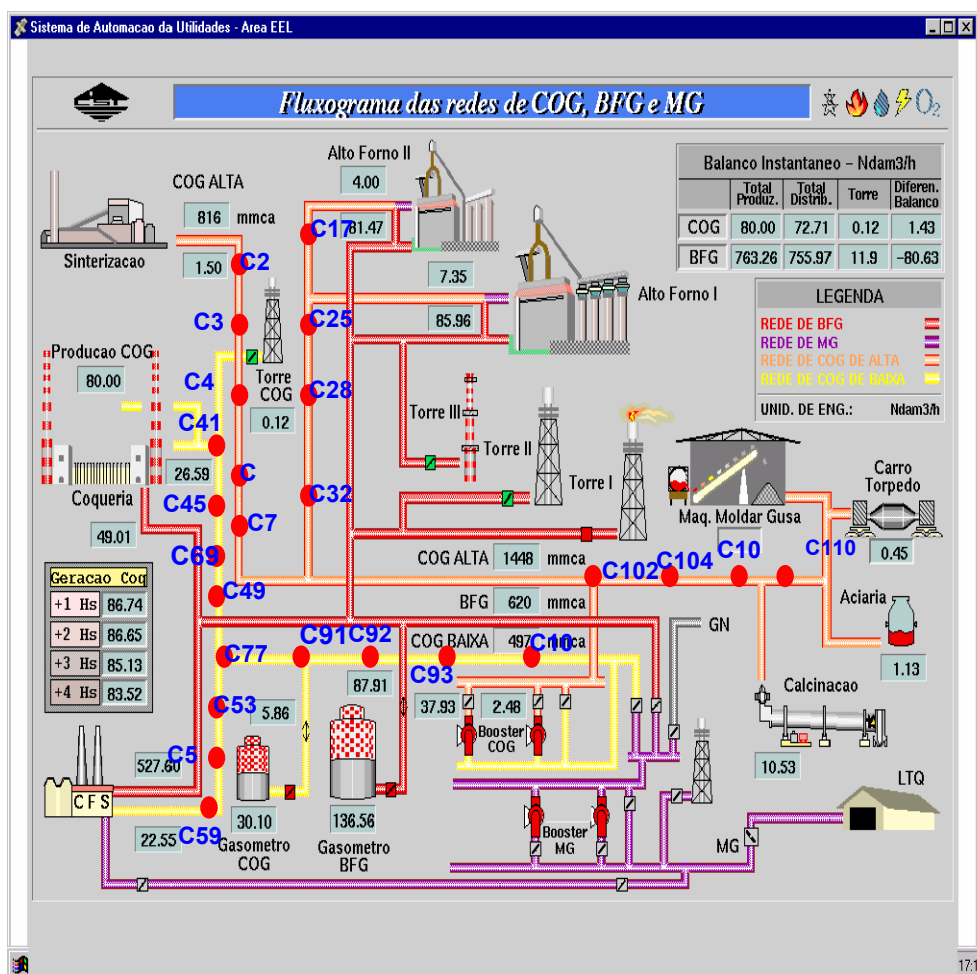


Figura 25 - Esquema do mapa da rede de COG da CST. Os pontos em vermelho representam os locais escolhidos para estudo da corrosão
Fonte: CST, 2004

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO GÁS

A termografia é o ensaio não destrutivo realizado através da visualização da radiação infravermelha, emitida por corpos sob inspeção. Através de registros de imagens térmicas, é possível identificar e localizar regiões quentes e associá-las a uma causa. Foram realizados ensaios termográficos na tubulação em vinte pontos, para obtenção do comportamento térmico do gasoduto nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. A Figura 26 ilustra o sistema de distribuição de gases siderúrgicos – os pontos em azul foram as regiões onde se realizou a termovisão. Para a realização do ensaio, foi necessária a utilização de

uma plataforma elevatória, a fim de que o termovisor pudesse ficar paralelo à tubulação de gás. Isso é mostrado na Figura 27.

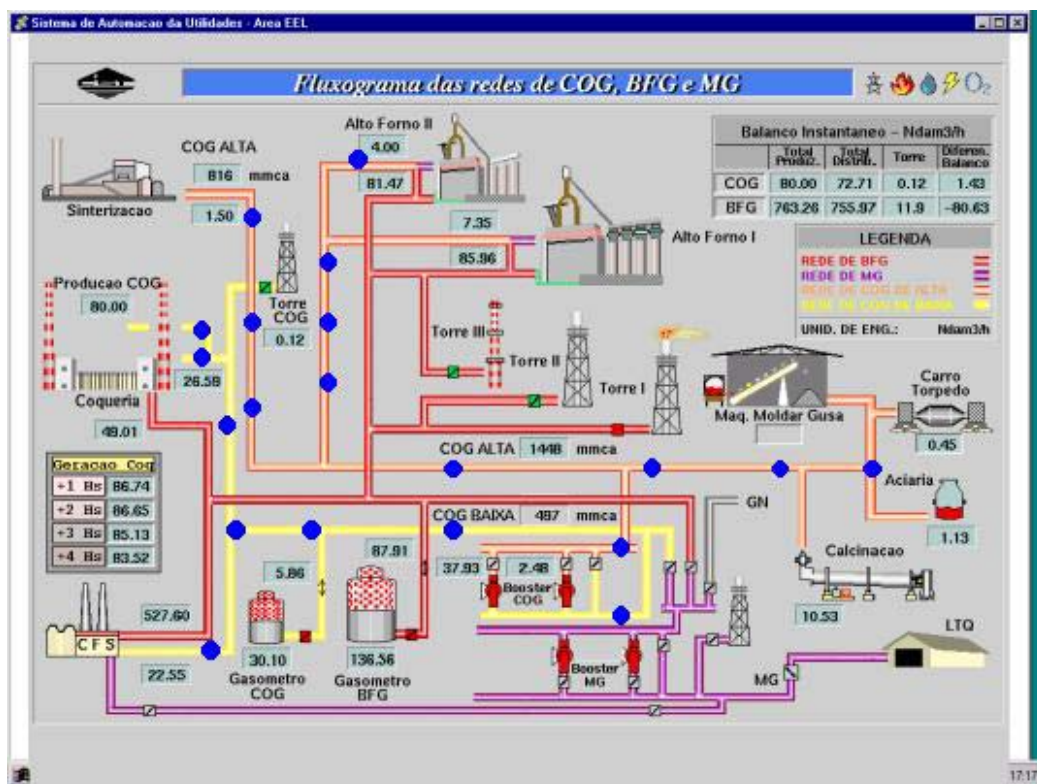


Figura 26 - Esquema do mapa da rede de COG da CST. Os pontos em azul representam os locais escolhidos para análise de temperatura
Fonte: CST, 2004



Figura 27 - Fotografia mostrando a realização da termovisão

3.5 EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a exposição das amostras, foram fabricadas tampas em Plástico Reforçado em Fibra de Vidro (PRFV) com um gancho para pendurar os cupons de prova por um fio de nylon, visando manter os cupons pendurados na vertical imersos no eletrólito. A Figura 28 mostra duas fotografias do modelo de tampa fabricado para fixação do fio de nylon



Figura 28 - Fotografias da tampa de fixação do fio de nylon para aprisionamento dos cupons

As tampas de PRFV foram montadas nos potes de selagem; cada coletor de condensado apresentou 3 cupons de prova. Tomou-se o cuidado de identificar os potes de selagem, mediante a pintura da palavra “MARCA”. Um dos conjuntos montados pode ser visto nas Figuras 29 e 30.

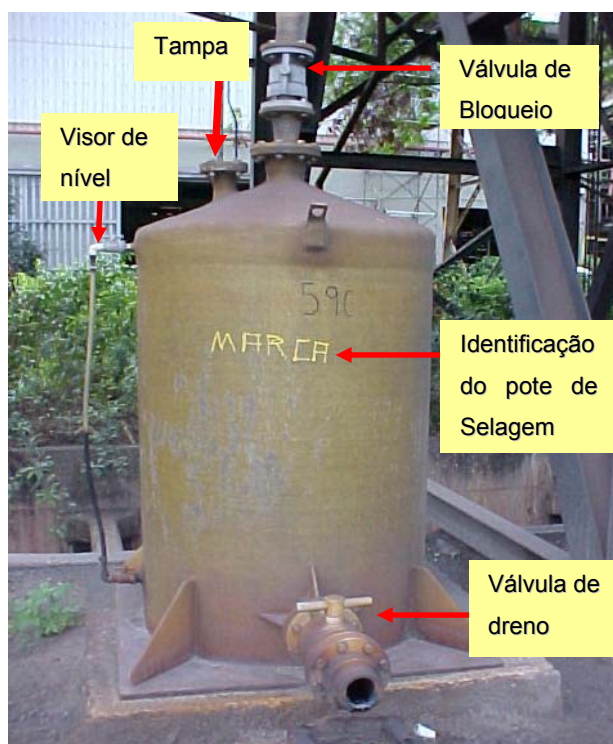


Figura 29 – Fotografia do pote de selagem 59C (Utilidades) utilizado para exposição de cupons para medição de taxa de corrosão

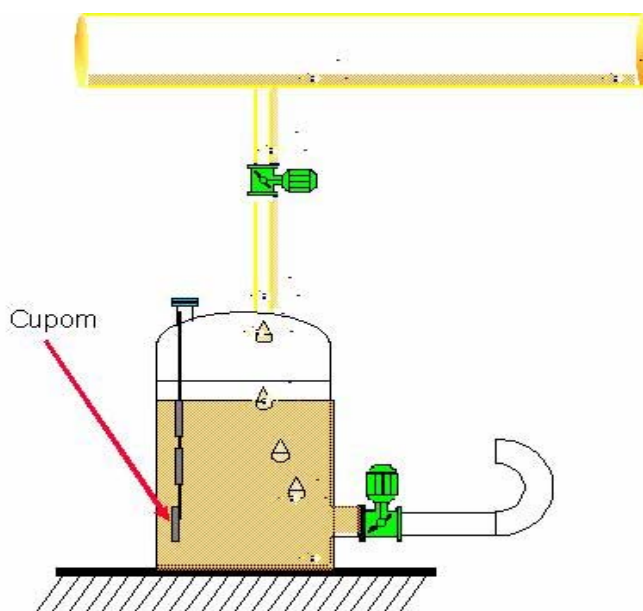


Figura 30 – Esquema de montagem dos cupons no interior dos potes de selagem

3.6 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO CONDENSADO DO COG

Após a remoção dos cupons de prova dos potes de selagem para determinar a taxa de corrosão, recolheram-se amostras do condensado (1litro) de cada ponto para a análise físico-química no Laboratório de Meio Ambiente da Cia. Siderúrgica de Tubarão, visando estabelecer uma correlação dos principais agentes responsáveis pela formação de corrosão do caso em estudo. A Figura 31 exemplifica esse procedimento.

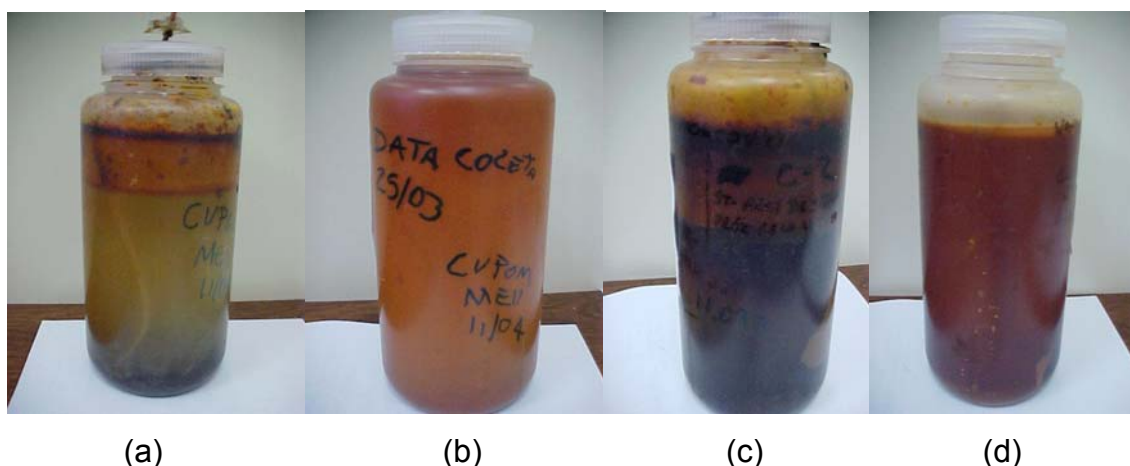


Figura 31 - Fotografias das amostras de condensado de COG. (a) Ponto de coleta do Alto Forno. (b) Ponto de coleta da Utilidades. (c) Ponto de coleta da Sinterização. (d) Ponto de coleta da Aciaria

Foram realizadas as seguintes análises:

- cloreto;
- sulfeto;
- enxofre total;
- amônia;
- cianeto;
- ferro total;
- pH;
- fenol.

3.6.1 Análise de cloreto

Conforme o *Padrão de operação CST* para a determinação do cloreto (2001), o cloreto na forma de íon Cl^- é um ânion inorgânico presente no condensado do gás COG. Concentrações elevadas de cloreto provocam elevações das taxas de corrosão em metais. O cloreto foi determinado através de titulação potenciométrica com solução de nitrato de prata com um sistema de eletrodo de cloreto de prata – prata e vidro. Um voltímetro eletrônico foi usado durante a titulação, para detectar a mudança de potencial entre os dois eletrodos. O ponto final da titulação fica sendo o valor da leitura do instrumento que mostrou a maior variação de tensão, para um pequeno e constante incremento de nitrato de prata adicionado.

3.6.2 Análise de sulfeto

Segundo o *Padrão de operação CST* para a determinação do sulfeto (2002), o sulfeto é encontrado no eletrólito formado pela condensação do COG no interior da tubulação. O líquido contendo sulfeto forma gás sulfídrico (H_2S), que é tóxico e corrosivo. Os sulfetos são agentes fortemente redutores, sendo responsáveis por uma forte demanda imediata de oxigênio. Eles atacam os metais direta e indiretamente. Do ponto de vista analítico, existem três categorias de sulfetos distintos:

- sulfetos totais: incluem H_2S e HS^- dissolvidos, assim como sulfetos metálicos solúveis em ácidos presentes na matéria em suspensão;
- sulfetos dissolvidos: são os que permanecem após a remoção dos sólidos suspensos pela floculação e decantação;
- sulfeto de hidrogênio não-ionizado: podem ser calculados a partir da concentração de sulfeto dissolvido; o pH da amostra é a constante de ionização prática do H_2S .

O método baseia-se na adição de uma quantidade conhecida em excesso de uma solução padrão de iodo na amostra pré-tratada. O iodo oxida o sulfeto, em meio ácido. O sulfato e o excesso do iodo foram titulados contra uma solução tiosulfato de sódio na presença de indicador amido. O iodo reagiu com o sulfeto em solução ácida, oxidando-o a enxofre. Conforme o referido *Padrão de operação*, a titulação

baseada na redução do iodo com o sulfeto em solução ácida é usada para determinar o sulfeto em concentração acima de 1 mg/l.

3.6.3 Análise de enxofre total

As concentrações de enxofre total nas amostras foram determinadas através de espectroscopia de emissão de plasma. A espectroscopia por emissão utilizando plasma acoplado indutivamente (ICP) foi desenvolvida em meados dos anos sessenta como um meio rápido, preciso e conveniente para determinação de enxofre (GREENFIELD, JONES e BERRY, 1964). Segundo Wendt e Fassel (1965), uma fonte ICP consiste de fluxo de gás argônio ionizado por campo de frequência de rádio aplicado oscilando, geralmente, em torno de 27,1 MHz. Tal campo é acoplado indutivamente ao gás ionizado por serpentina com água resfriada em volta de uma “lanterna” de quartzo que dá suporte e confina o plasma. Um aerossol de amostragem é gerado em nebulizador apropriado e em uma câmara aspersora, sendo carregado para o plasma através do tubo injetor localizado dentro da lanterna.

Ainda conforme os referidos autores, o aerossol de amostragem é injetado diretamente no ICP, sujeitando os átomos constituintes a temperaturas na faixa de 6000 a 8000°K. Pelo fato disso resultar em uma quase dissociação de moléculas, obtém-se redução significativa de interferências químicas. A alta temperatura do plasma excita eficientemente a emissão atômica, e a ionização de grande percentual de átomos produz espectro de emissão iônica. O ICP fornece uma fonte opticamente “fina” que não fica sujeita à auto-absorção, exceto a altas concentrações. Assim, faixas dinâmicas lineares de quatro a seis ordens de grandeza são observadas em muitos elementos.

Segundo dados do boletim *U. S. Environmental Protection Agency* (1994), a excitação eficiente fornecida pelo ICP resulta em baixos limites de detecção para muitos elementos. Tal fato, associado à ampla faixa dinâmica, permite efetiva determinação multielementar de metais. A luz emitida pelo ICP é focada na fenda da entrada tanto de um monocromador quanto de um policromador, que efetua a dispersão. Uma fenda de saída precisamente alinhada é utilizada para isolar uma porção do espectro de emissão para a medição de intensidade, utilizando tubo fotomultiplicador. O monocromador utiliza um fotomultiplicador de saída única, podendo

usar mecanismo de leitura controlado por computador para examinar seqüencialmente os comprimentos de onda emitidos. O policromador utiliza múltiplas fendas de saídas fixas e tubos fotomultiplicadores correspondentes; monitora simultaneamente todos os comprimentos de onda configurados, usando sistema de leitura controlado por computador. A abordagem seqüencial confere maior seleção de comprimentos de onda, enquanto a abordagem simultânea possibilita maior número de resultados.

3.6.4 Análise de amônia

Conforme propõe o *Padrão de operação CST* para a determinação de nitrogênio (2002), em águas, efluentes e também no condensado de COG, as formas de nitrogênio de maior interesse, em ordem decrescente de estado de oxidação, são:

- nitrato;
- nitrito;
- amônia;
- nitrogênio orgânico.

Todas essas formas, assim como o gás nitrogênio (N_2), são bioquimicamente interconvertíveis e são componentes do ciclo nitrogênio. O nitrogênio orgânico é definido como um agrupado no estado de oxidação tri-negativo. O nitrogênio orgânico inclui substâncias tais como proteínas, peptídeos, ácidos nucleicos e uréia, assim como numerosos materiais orgânicos sintéticos.

Analiticamente, o nitrogênio e a amônia podem ser determinados juntos, o que tem sido referido como "nitrogênio Kjeldahl", que é um termo que reflete a técnica utilizada para as suas determinações. O método Kjeldahl determina o nitrogênio no estado tri-negativo. Isso reduz na contagem para nitrogênio na forma de azida, azina, azo, hidrazona, nitrato, nitrito, nitrila, nitro, nitroso, oxima e semi-carbozona. O nitrogênio Kjeldahl e o nitrogênio amoniacoal devem ser determinados individualmente, e o "nitrogênio orgânico" pode ser obtido pela diferença. Este método é aplicável para determinação de $N-NH_3$ ou NH_3 em amostras de águas previamente destiladas, que contenham concentrações superiores a 5,0 mg $N-NH_3$ ou NH_3/l .

3.6.5 Análise de cianeto

Conforme o *Padrão de operação CST* para a determinação de cianeto total (2001), os cianetos são compostos que apresentam o grupo CN^- e que podem ser determinados como íon cianeto. São classificados em cianetos simples e complexos. Os cianetos simples são representados pela fórmula $\text{A}(\text{CN})_x$, onde A é um álcali (sódio, potássio, amônia) ou um metal, e x representa o número do grupo CN^- presente, conforme a valência de A. Em solução aquosa de cianetos alcalinos, o grupo cianeto está presente como CN^- e HCN molecular, em função do pH da solução.

Os cianetos complexos abrangem vários compostos, mas os cianetos alcalino-metálicos normalmente podem ser representados pela fórmula $\text{A}_y\text{M}(\text{CN})_x$, onde A é um álcali, y representa o número de átomos do álcali presente, M é um metal pesado (ferro ferroso ou férrico, cádmio, cobre, níquel, prata, zinco e outros) e x representa o número do grupo CN^- presente, conforme a valência de A_yM . A alta toxicidade para vida aquática do HCN molecular é bem conhecida. Ele é formado em soluções de cianeto pela reação hidrolítica do CN^- com água. A toxicidade do CN^- é menor que a do HCN.

A determinação de cianeto é feita através da concentração do elemento na solução. Para valores acima de 1,0 mg/l, o método recomendado é o indicador de p. dimetilamino benzalrhodamina. Para a faixa de 0,01 a 1,0 mg/l é utilizado o método do ácido barbitúrico-piridina.

3.6.6 Análise de ferro total

Segundo informa o *Padrão de operação CST* para a determinação de metais (2000), os metais podem ser determinados satisfatoriamente por espectrometria de absorção atômica ou métodos colorimétricos. A espectrometria de absorção atômica é semelhante à fotometria de emissão de chama, na etapa em que a amostra é aspirada numa chama e atomizada.

Para alguns metais, há dificuldade em determinar por emissão de chama, sendo que a absorção atômica exibe sensibilidade superior; isso ocorre em função de cada metal ter seu próprio comprimento de onda de absorção característico. A quantidade

de energia do comprimento de onda característica absorvida na chama é proporcional à concentração do elemento na amostra sobre o limite da faixa de concentração.

3.6.7 Análise de pH

Conforme o *Padrão de operação CST* para a determinação de pH (2000), o pH, dada a sua influência na coagulação química, é uma característica na desinfecção e no controle de corrosão. A alcalinidade e a acidez são as capacidades de neutralização de base e ácido de uma substância e normalmente são expressos em mg de CaCO_3/l .

Nos processos biológicos do tratamento de esgotos, o pH é crítico para o desenvolvimento de microrganismos. Muitos processos químicos utilizados para coagular esgotos e despejos, adensar lodos ou oxidar substâncias requerem controle de pH. A capacidade do tampão é a quantidade de ácido ou base forte, normalmente expressa em moles/litro, necessária para mudar o valor de pH de 1 litro de amostra por 1 (uma) unidade. O pH, de acordo com SORENSON, é $-\log [\text{H}^+]$. Isto é o fator de intensidade da acidez.

Em virtude das interações iônicas em todas as soluções, exceto as excessivamente diluídas, é necessário usar a "atividade" de um íon e não a sua concentração molar. O uso do termo pH implica que a atividade do íon hidrogênio, H^+ , está sendo considerada. Na equivalência próxima à molaridade, o $[\text{H}^+]$ pode ser presumido somente em soluções muito diluídas (concentração iônica $< 0,1$).

A 25°C , o pH é neutro e as atividades dos íons hidrogênio e hidroxila são iguais, e cada um corresponde a uma atividade aproximada de 10^{-7} moles/l. O ponto neutro depende da temperatura, sendo pH 7,5 a 0°C e pH 6,5 a 60°C . O pH é medido através do eletrodo de vidro e sua força eletromotiva produzida varia linearmente com o pH. Essa relação linear é descrita plotando a força eletromotiva medida contra o pH de diferentes tampões. O pH da amostra é determinado pela extrapolação.

3.6.8 Análise de fenol

Conforme o *Padrão de operação CST* para a determinação do fenol (2000), os fenóis, como derivados hidroxilados do benzeno e seus núcleos condensados, podem ocorrer em sistemas industriais. A cloração de tais resíduos pode produzir clorofenóis, compostos de sabor e odor desagradáveis. A eliminação dos clorofenóis é feita através de supercloração, ozonização e adsorção por carbono ativado. Os dois métodos colorimétricos apresentados usam a 4-aminoantipirina, que determina fenol, fenóis orto e meta substituídos.

Presume-se que o método da 4-aminoantipirina não determina os fenóis para-substituídos nos quais o substituinte é um grupo alquí, aryl, benzoil, nitro, nitroso ou aldeído. Um exemplo típico desses últimos grupos é o paracresol, que pode estar presente em alguns despejos industriais.

As principais fontes de fenol nas indústrias siderúrgicas provêm dos sistemas de lavagem de gás de Coqueria. Este método é aplicável para determinação de compostos fenólicos em amostras de condensado de gás que contenham concentrações acima de 1,00 mg C₂H₅OH/L, usando cubeta de 2 cm.

3.7 ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO

A espectrofotometria no infravermelho é um poderoso método físico para análises quantitativas de traços de elementos. Esta técnica tem sido utilizada há aproximadamente quarenta anos, época em que foram comercializados os primeiros espectrofotômetros dispersivos no infravermelho (GORDON, 1995).

Segundo Reed et al. (1998), a espectrofotometria baseia-se na absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho. Durante o período de estudo, foi recolhida uma amostra de líquido do interior do pote de selagem e amostras de depósitos da tubulação das áreas. As amostras foram enviadas ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) para caracterizar os compostos em orgânicos ou inorgânicos. Para essa análise, utilizou-se um aparelho Espectrofotômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier, marca Nicolet - Modelo Protege 460.

3.8 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Segundo Hubbel (1999), a fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica instrumental não-destrutiva que permite a determinação da concentração de um dado elemento em uma amostra (ou matriz) utilizando as intensidades de raios-X característicos. As principais vantagens desta técnica são: a) há possibilidade de detecção simultânea de muitos elementos em diferentes concentrações; b) não é necessário tratamento químico da matriz; c) apresenta fácil operação e baixo custo.

Foram removidas amostras de condensado e do depósito visando identificar os elementos químicos presentes, as quais foram enviadas ao IPT. Utilizou-se um aparelho espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca Philips - Modelo PW2404.

3.9 ENSAIO ELETROQUÍMICO

Foram recolhidas duas amostras de condensado de COG para levantamento das curvas de polarização anódica e catódica, dos coeficientes de Tafel, da corrente de corrosão e do potencial de corrosão. As áreas de onde foram retiradas amostras dos potes de selagem foram Alto Forno e Coqueria. Destes, removeu-se um litro de líquido para o ensaio em questão no IPT. O equipamento utilizado para o levantamento das curvas de polarização foi o potenciostato modelo 273 A da PAR, um eletrodo de calomelano saturado e um contra-eletrodo de platina.

Foram utilizados corpos-de-prova com 1 cm² de área exposta, desengraxados com acetona. Após a limpeza, o corpo-de-prova foi colocado em uma célula eletroquímica juntamente com a solução de ensaio e mantido em repouso até a estabilização do sistema. Foram levantadas duas curvas anódicas e duas curvas catódicas, a partir do potencial de corrosão de circuito aberto, em condições estagnadas e com uma velocidade de varredura de 0,8 mV/s.

3.10 INSPEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Nesta seção, são apresentadas as principais observações nas inspeções de campo dos corpos de prova. Durante as inspeções em campo foram registradas fotografias

dos corpos de prova. A Figura 32 apresenta o aspecto de um corpo de prova, exposto por seis meses em condensado de gás. Cada corpo de prova foi inspecionado apenas uma vez, sendo registradas suas principais características em relação aos aspectos visuais. A Tabela 5 ilustra os parâmetros das inspeções realizadas nos cupons de prova.



Figura 32 – Fotografia de um cupom de prova exposto ao condensado de COG por um período de seis meses

TABELA 5
CARACTERÍSTICAS OBSERVADAS NAS INSPEÇÕES DOS CORPOS DE PROVA

Período de Exposição		Aparência do Corpo de Prova		
Identificação do Corpo de Prova	Localização, Campanha e Número.	Cor	Laranja, Amarelo, Verde, Azul, Violeta, Marrom, combinação de cores.	Contaminação por excesso de alcatrão.
Data de Inspeção	Em dias de exposição	Textura Irregularidades na Superfície	Especular, quase especular, granular, fino, rugosa. Escamas, bolhas, pites.	Acidentes e danos Perda de cupons de prova

3.11 ENSAIO GRAVIMÉTRICO

Conforme o *Padrão de operação CST* para a determinação da corrosão (2001), o método mais aplicado e simples para estimar a corrosão é o gravimétrico. Em cada coleta, três corpos de prova de mesmo material foram retirados para ensaio de perda de massa. Os corpos de prova, após terem sido submetidos à exposição do meio em campanhas de 45, 60, 180 e 365 dias, foram colocados numa estufa por trinta minutos e, em seguida, no dessecador, no mesmo espaço de tempo, sendo posteriormente medida sua massa com depósitos.

O passo imediato consistiu na limpeza dos cupons (até o brilho metálico) com uma escova de nylon (macia) com mistura em partes iguais de carbonato de sódio e tripolifosfato de sódio em pó.

Dependendo da dificuldade de remoção dos depósitos os cupons foram imersos em solução de ácido clorídrico inibido por trinta segundos para decapá-los. Depois deste processo, os cupons foram lavados por dois minutos em água destilada, sendo posteriormente secos com lenço de papel e, novamente, imersos em acetona por dois minutos, sendo transferidos para uma estufa onde foram mantidos numa temperatura na faixa de 103°C a 105°C por trinta minutos. Na etapa seguinte, os cupons foram encaminhados ao dessecador, onde permaneceram por trinta minutos, realizando-se então a medida da massa final dos cupons.

A massa perdida foi então convertida em taxa total de corrosão (R), medida em mm/ano. Esta foi calculada conforme propõe o *American standart for testing materials G1-90* (1999) e é mostrada a seguir:

$$R = \frac{(W_i - W_f) \times 8,76 \times 10^4}{d \times A \times t} \quad (33)$$

onde:

R: taxa de corrosão [mm/ano];

W_i : peso inicial do cupom, em [g];

W_f : peso final do cupom, em [g];

d: densidade do aço usado [g.cm^{-3}];

A: área exposta do cupom em [cm^2];

t: tempo de exposição dos cupons, em [horas].

Os resultados obtidos para as campanhas correspondentes foram produtos da média aritmética obtida conforme recomendação da Norma Técnica do *American standart for testing materials* G16-93 (1994).

3.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os cupons de prova (expostos por seis meses) coletados do interior dos potes de selagem, bem como as amostras removidas da tubulação de gás COG, foram analisados por microscópica eletrônica de varredura (MEV) com um equipamento marca LEICA-OXFORD, modelo S440i, acoplado à micro-análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do Laboratório de Metalurgia Física da companhia siderúrgica de tubarão. Empregou-se a técnica MEV com a finalidade de fazer a análise da morfologia; a metodologia adotada está disposta abaixo:

- corte no corpo da tubulação para remoção de amostras do fundo;
- ampliação de 80, 200 e 300 vezes para observação de detalhes gerais da superfície da tubulação de gás COG e dos cupons de prova;
- ampliação em 500 e 1000 vezes para observação de particularidades da superfície da amostra da tubulação de gás COG e dos cupons de prova;
- utilização de detector de elétrons retroespalhados (BSE);
- fotografia mostrando as ampliações em questão.

O detector utilizado na obtenção das imagens (micrografia) foi o retroespalhado BSD (*backscattered electrons detector*). Nesta técnica, os elementos com maior número atômico na superfície da amostra se apresentam mais brilhantes, e os de menor número atômico, mais escuros, devido a interações feixe/amostra, dependentes, principalmente, da energia do feixe e da densidade da amostra. Para os aços em geral, espera-se obter informações de, no máximo, 5 mm de profundidade.

3.13 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X é uma técnica útil na identificação de compostos que possuem alguma cristalinidade. Neste ensaio, foi empregado um espectrômetro RIGAKU, modelo RINT-2000, radiação K-alfa do cobre, intensidade de corrente de 20mA, intervalo de 2θ e tensão de 40kV. O ensaio em questão foi realizado no IPT.

Retiraram-se amostras de condensado da região do Alto Forno e de Coqueria, depósitos da Sinterização, produto de corrosão da Utilidades e da Sinterização. Algumas delas são mostradas na Figura 33.

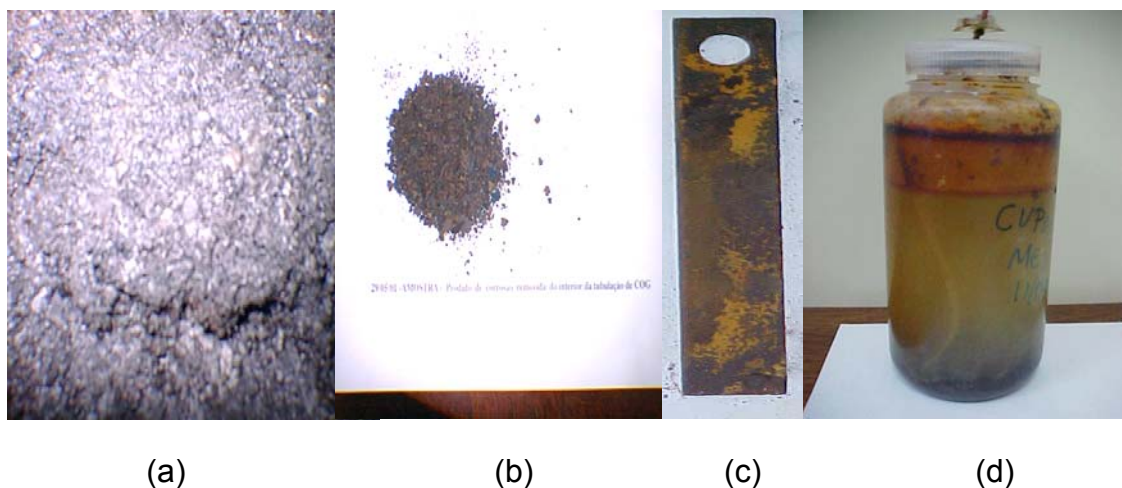


Figura 33 - Fotografia mostrando amostras que foram encaminhadas ao IPT. (a) Depósito removido do interior da tubulação de COG (área da Sinterização). (b) Produto de corrosão retirado da tubulação de COG (área da Utilidades). (c) Condensado de COG (área do Alto Forno). (d) Cupom de prova removido (área da Sinterização)

Tomou-se o cuidado de remover os produtos de corrosão formados na superfície da tubulação e dos cupons com escova de polietileno limpa.

3.14 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER ^{57}Fe

Conforme Souza Jr. et al. (2000), a espectroscopia Mössbauer é uma técnica que permite a análise qualitativa e quantitativa de compostos ferrosos. Foi utilizado o espectrômetro Mössbauer portátil (MIMOS II), desenvolvido para aplicações extraterrestres. O sensor inclui o transdutor Mössbauer, a fonte e os detectores de radiação.

Duas fontes Mössbauer são acopladas ao instrumento: uma mais intensa na sua parte frontal (próxima à amostra), e outra menos intensa na parte posterior (para calibração com uma amostra padrão). Assim, a funcionalidade do transdutor e dos analisadores monocanal e multicanal é verificada e corrigida, se necessário, durante a medida.

A intensidade da fonte Mössbauer utilizada (de $^{57}\text{Co/Rh}$) pode ser determinada a partir da aplicação em questão. O tempo disponível para cada medida e o espaço disponível para proteção do ambiente à radiação devem ser considerados. Para este estudo, foram utilizados quatro detectores, mas este número pode ser alterado de acordo com a necessidade (menor tempo disponível para medida, menor intensidade da fonte, material particulado com baixo teor de ferro).

O detector é um chip do tipo Si-PIN-fotodiodo que possui uma área de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ e uma espessura de 0,5mm. A geometria escolhida para as medidas Mössbauer é a de retroespalhamento (SOUZA JR. et al., 2000). Uma adaptação foi realizada utilizando-se o sistema interno de calibração para realização de uma medida também em geometria de transmissão padrão. Na montagem experimental de retroespalhamento (Figura 34), a radiação emitida pela fonte (^{57}Co) é absorvida pelos átomos de ferro ^{57}Fe do cupom em um processo de ressonância nuclear, sendo re-emitida e “vista” pelos detectores.



Figura 34 - (a) - Receptáculo de amostras com fonte de ^{57}Co em matriz de Rh com atividade de 8 mCi. (b) Fonte e analisador Mössbauer do laboratório de espectroscopia Mössbauer da CST

O computador aplicado é apenas necessário para que se inicie e termine uma medida, para a leitura e a análise dos dados do experimento. Após obtenção de um espectro Mössbauer, dois procedimentos devem ser utilizados para a análise completa dos dados experimentais:

- ajuste das curvas do espectro obtido para obtenção dos parâmetros Mössbauer;
- identificação das fases ferrosas presentes nas amostras a partir dos parâmetros Mössbauer.

Utilizou-se uma rotina de ajuste para análise *on line* de espectros Mössbauer desenvolvida em C++ Builder. Este programa é uma rotina de ajuste do método de mínimos quadrados usando algoritmos genéticos. Os parâmetros Mössbauer são “impressões digitais” dos compostos estudados. Com raras exceções, não há duas substâncias com o mesmo conjunto de parâmetros Mössbauer. Para identificação das substâncias ferrosas aplicou-se um programa usando redes neurais artificiais. A rede neural foi treinada com parâmetros publicados na literatura em mais de 600 compostos ferrosos (SOUZA JR. et al., 2000).

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO

4.1 TENDÊNCIA TÉRMICA DO GÁS

A termografia realizada na tubulação de COG revelou uma tendência de queda de temperatura do gás da fonte produtora (Coqueria) até os demais consumidores. Com o perfil térmico dos vinte pontos da tubulação, foi traçado um gráfico de temperatura em função da região avaliada, como apresentado na Figura 35.

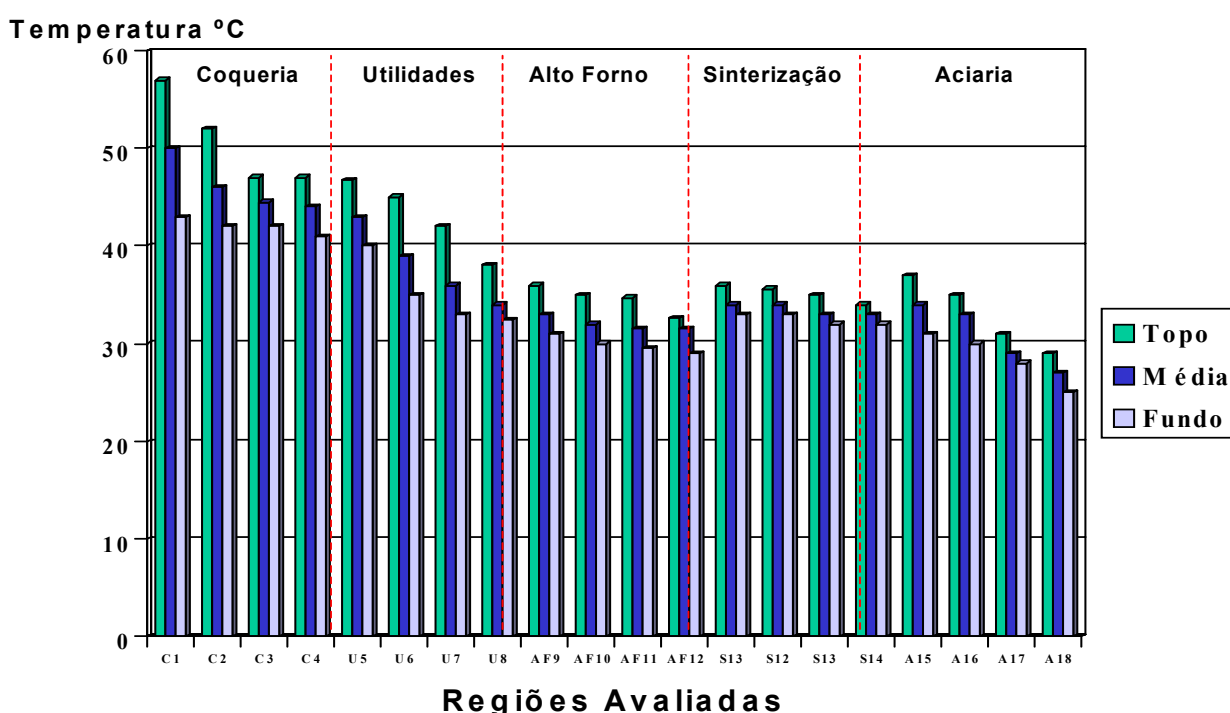


Figura 35 – Gráfico de distribuição de temperaturas das regiões avaliadas, da fonte geradora (Coqueria) até os demais consumidores (Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria)

Pode-se perceber o esfriamento progressivo da tubulação, cada vez mais significativo quanto mais afastado da fonte. Tal efeito é mais acentuado no período noturno e, principalmente, no inverno, quando a troca térmica é, obviamente, favorecida. É importante ressaltar que as mudanças de seções no gasoduto (expansões) através de válvulas e as variações na direção de propagação do fluxo de gás, como curvas – que ocasionam escoamentos turbulentos –, também provocam uma contribuição de troca térmica. Pelo fato de a tubulação de COG estar situada a 7 m de altura, haverá um favorecimento de queda na temperatura do gás

em função da ventilação natural. Durante o processo de distribuição do COG, ocorrem sucessivas reduções de diâmetro da tubulação, conforme Tabela 1. Porém, tal condição parece não exercer influência térmica no gás; em contrapartida, a magnitude linear da tubulação é um dos principais fatores de redução na temperatura do gás, o que pode ser verificado na Figura 35.

Para um gás que possui uma umidade relativa de 90%, essa queda de temperatura provoca condensação de compostos corrosivos da massa gasosa ao atingir a temperatura de ponto de orvalho. Todos os termogramas apresentaram uma diferença de temperatura entre a região superior e a inferior do tubo. Isso ocorre em função da presença de uma massa de condensado e/ou depósito no fundo da tubulação, que possuem temperatura mais baixa que o gás concentrado na região superior do gasoduto, o que pode ser observado na Figura 36.

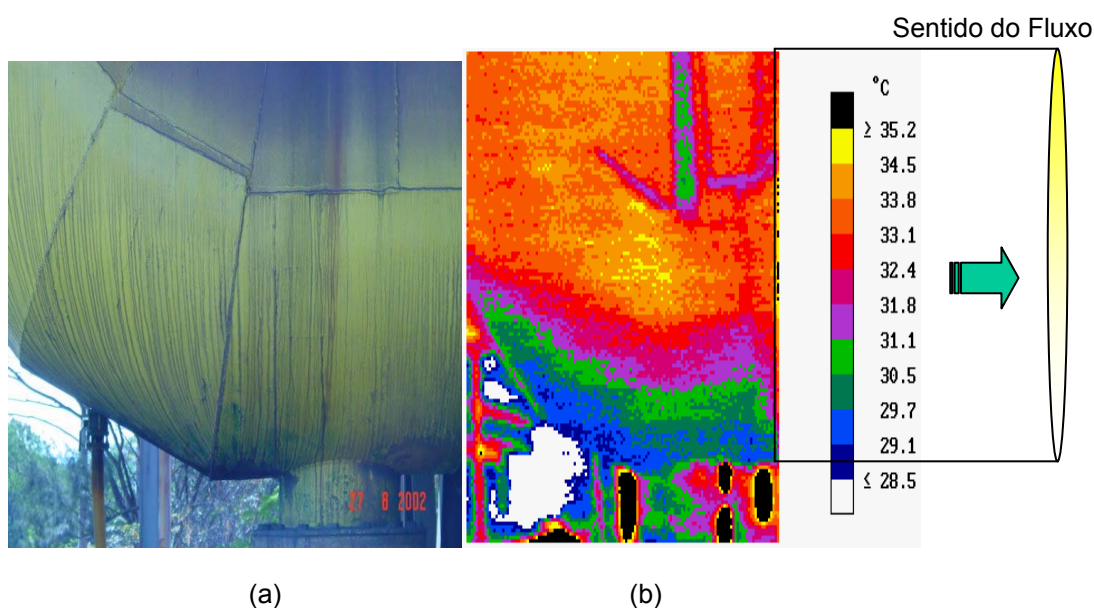


Figura 36 – (a) Fotografia da tubulação de COG de diâmetro 1.200 mm (curva), trecho do Alto Forno. (b) Termograma da curva mostrada à esquerda. Ao lado, a legenda indicando as respectivas temperaturas do gasoduto

A termografia revelou-se um excelente método preditivo para determinar a taxa de deposição do resíduo sólido do gás. A Figura 37 mostra um termograma de um carretel novo logo após sua instalação. A coloração avermelhada na totalidade da tubulação mostra a ausência de depósito, função do pouco tempo de operação.

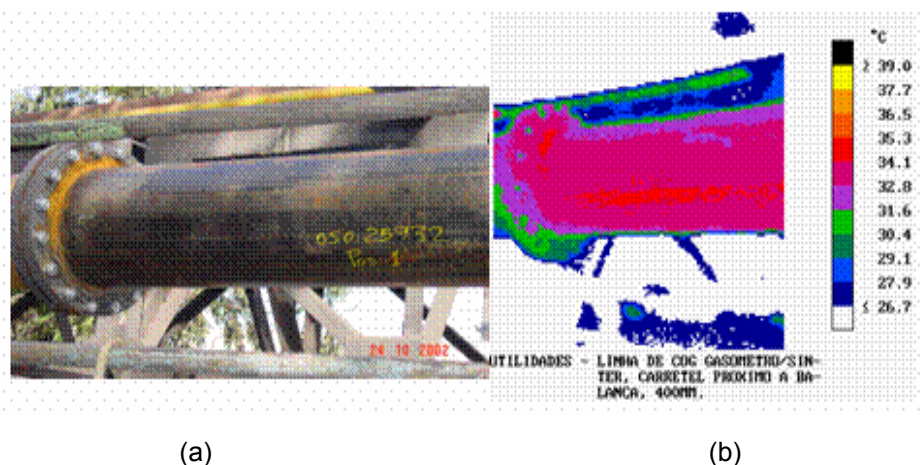


Figura 37 – (a) Carretel de 400mm de diâmetro instalado na região da Sinterização. (b) Termograma do carretel em questão feito logo após a passagem do COG

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CONDENSADO DO COG

4.2.1 Compostos agressivos

As amostras submetidas às análises físico-químicas indicaram um comportamento com grande variabilidade de concentrações. Provavelmente, isso seja função da temperatura e do tipo de carvão usado no processo de coqueificação. Os dados dispostos nos gráficos que se seguem foram obtidos através da média aritmética dos valores analisados nas campanhas de exposição dos cupons de prova. Ao todo, foram analisados oitenta amostras de condensados de COG, para as cinco regiões estudadas.

O local geográfico e a composição química do carvão favorecem o aparecimento de cloretos no mineral. Minas de carvão de Taiheiyo (Japão), Illinois (USA), Moura (Austrália), Donbass (Ucrânia), Bobov Dol (Bulgária), Coal Montaim (Canadá), Ermelo (África do Sul) e Datong (China) possuem as maiores concentrações de cloretos (VASSILEV, ESKENAZY e VASSILEVA, 2000). Conforme referido no Capítulo 2, a CST utiliza carvões provenientes de países como China, EUA, Canadá e Austrália, sendo muito provável que haja grandes quantidades de cloretos no mineral.

Cerca de 98% do cloreto contido no carvão se converte em cloreto de hidrogênio (gás) durante o processo de coqueificação (HOLMES, 1985); ao ser conduzido pela tubulação, ocorrerá sua precipitação em função do ponto de orvalho. Pode-se

constatar em todos os gráficos que as concentrações dos compostos agressivos analisados próximos aos limites de cada área apresentam elevações; este comportamento está associado ao decréscimo de temperatura no gás. Os resultados (valores médios) das diversas análises de cloreto bem como o perfil de temperatura nas cinco regiões são mostrados na Figura 38.

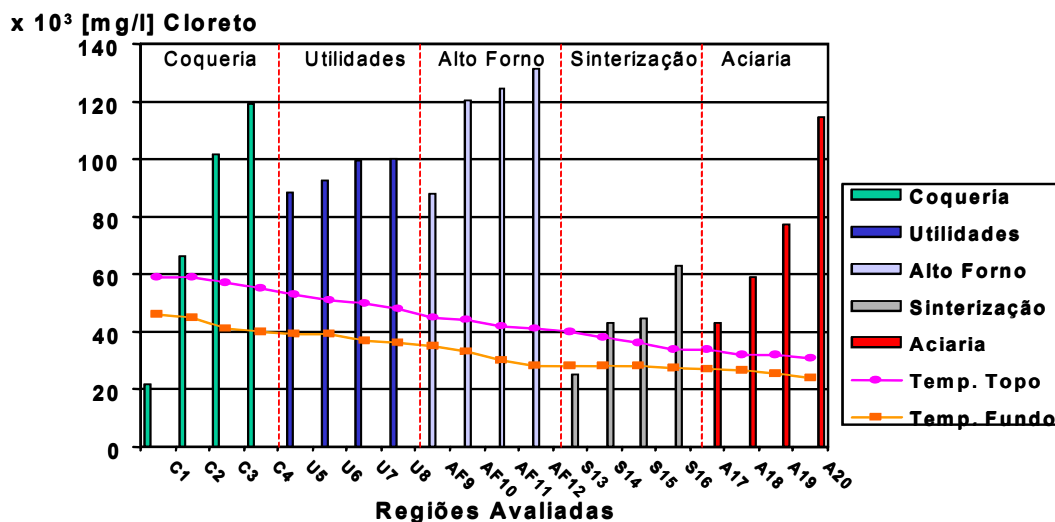


Figura 38 – Análises de cloreto nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia

Percebe-se, na Figura 38, que as temperaturas nas interfaces das áreas tiveram um pico de concentração de cloreto, o que se justifica pela queda de temperatura do gás. Porém a Utilidades apresentou um comportamento diferenciado das demais áreas, o que pode ser explicado pela alta condensação na região da Coqueria, provocando uma atenuação na área seguinte. Deve-se considerar também que parte do condensado da área de Utilidades fica retido no Gasômetro de COG, não sendo transportado para a tubulação.

No carvão utilizado para produção de coque é avaliada a quantidade de enxofre e SO_3 presente na mistura, como controle de qualidade, porém no COG tal parâmetro é atribuído ao sulfeto de hidrogênio. Pode-se estabelecer uma analogia entre um processo de destilação de petróleo e de obtenção de coque, no que tange aos compostos de enxofre.

De acordo com Mainier e Salles (1981), o enxofre é uma das impurezas presente no carvão, tanto na forma de pirritas de ferro, como enxofre orgânico. Cerca de 40% do enxofre total evolui-se durante a carbonização e, em grande parte, permanece no

COG, sendo oxidado, passando para a forma de SO_2 e, posteriormente, transformando-se em SO_3 . Havendo água, o SO_3 reagirá e formará ácido sulfúrico. A formação do ácido irá ocorrer durante o resfriamento do gás, quando então o ácido condensado será adsorvido por partículas de carbono (fuligem) oriundas da combustão incompleta, formando flocos de fuligem ácida, que se depositarão no fundo da tubulação.

Inicialmente, o ácido sulfúrico formado é bem concentrado (98% em peso), porém, à medida que o resfriamento provoca a condensação de água, a concentração do ácido cai a valores que variam de 40 a 70% em peso. Nesta faixa de concentração, a ação corrosiva do H_2SO_4 é bastante intensa. Tal efeito, associado ao H_2S , pode se tornar demasiadamente grave para tubulações de aço carbono, pois o sulfeto de hidrogênio pode causar fissuração induzida pela pressão de hidrogênio e corrosão por pite (MAINER e SALLES, 1981).

As concentrações de sulfeto e enxofre total estão dispostas nos gráficos das Figuras 39 e 40, assim como o comportamento térmico do gás nos pontos medidos. Nota-se altos picos nas regiões da Coqueria, Utilidades e Alto Forno, e comportamento idêntico nas regiões de Sinterização e Aciaria.

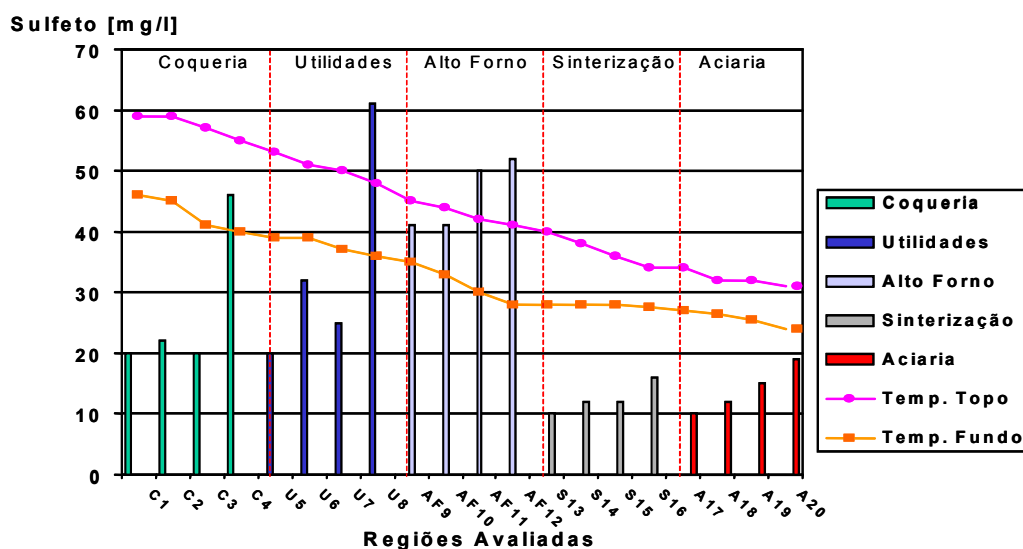


Figura 39 – Análises de sulfeto nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia

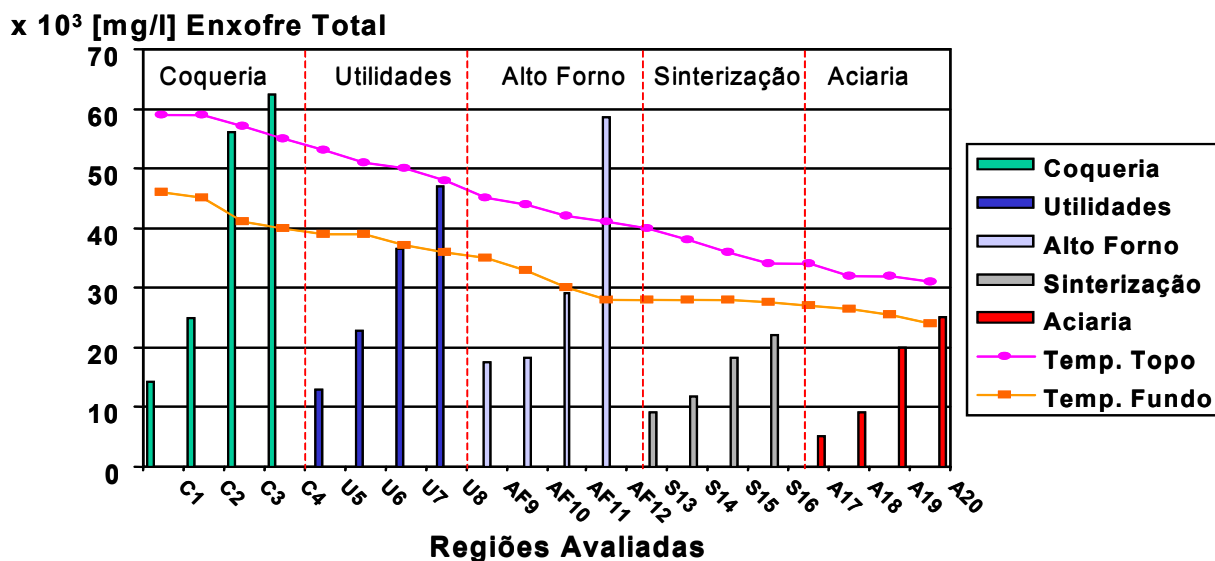


Figura 40 – Análises de enxofre total nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia

A análise de enxofre total foi realizada para detectar quaisquer formas deste elemento (excluindo-se o sulfeto que foi analisado em separado) presentes no eletrólito.

A amônia formada durante a pirólise do carvão betuminoso é transportada no gás na proporção de 75 a 80% (do conteúdo original) até se condensar. O condensado de COG contendo água e amônia solubilizada forma hidróxido de amônio (NH_4OH), que pode elevar o pH do eletrólito e até atenuar a cinética das reações de corrosão no interior da tubulação. Estudos recentes de corrosão em aço carbono de sistemas de craqueamento catalítico fluidizado num meio contendo NH_3 , H_2O , H_2S e CN^- mostraram que o bissulfeto de amônio (NH_4HS) associado ao íon cianeto pode produzir hidrogênio atômico, o que provavelmente resultará em danos por hidrogênio no metal. O hidrogênio atômico produzido pode atuar da seguinte forma (PONTE, SILVA e FÓFANO, 2002):

- combinar-se com outro para formar hidrogênio molecular na superfície interna do aço;
- penetrar no aço e atravessá-lo completamente, formando o hidrogênio molecular na parede externa da tubulação;
- percorrer a estrutura do aço até alojar-se em algum defeito da rede e resultar em fragilização, trincas ou empolamentos.

As diversas análises de amônia, bem como a variação de temperatura, estão indicadas na Figura 41. Pode-se constatar uma menor variabilidade na concentração de amônia, nas áreas estudadas, porém nas regiões-limites existe um aumento em função do esfriamento do gás.

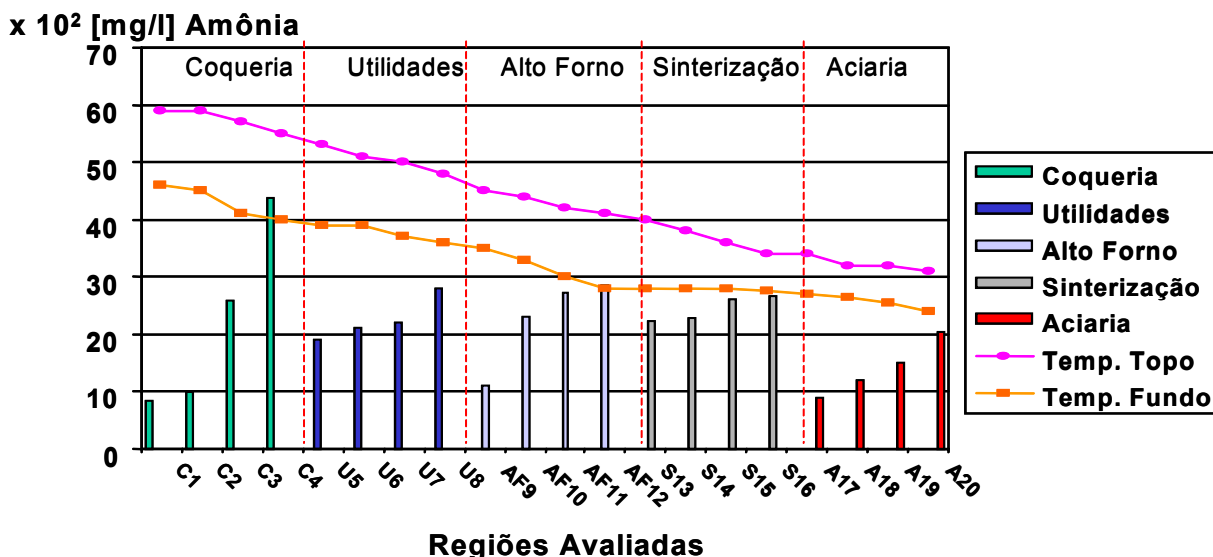


Figura 41 – Análises de amônia nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia

O pico de amônia na área da Coqueria pode ser justificado em função do excesso de água amoniacal (extremamente rica em amônia) presente no COG. Estando este saturado, precipitou-se em demasia na interface com a Utilidades.

Estudos de corrosão em soluções aquosas contendo cloretos, sulfetos e amônia mostraram que a taxa de corrosão do aço carbono não é afetada pela presença de amônia em concentrações de até 100 ppm (MATSUNAMI e KATO, 1991), embora outros autores sugiram que ocorre a formação de um complexo de amina que aumentaria a taxa de corrosão do aço carbono (DAMIN e MCCOY, 1978; OSSEO-ASARE, 1981). De acordo com Frini e El Maaqui (1997), a amônia em baixa concentração atua como inibidor; porém, a partir de um certo teor, passaria a acelerar a reação.

O cianeto gerado durante o processo de coqueificação foi encontrado no condensado na forma de CN⁻. Pesquisas realizadas com o condensado de gás contendo cianeto com temperatura de 25° C à 50°C, em plantas de craqueamento catalítico (VIEIRA et al., 2002), indicaram a ocorrência de corrosão eletroquímica

severa, em função de danos por hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking*, *Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking* e *Sulfide Stress Cracking*).

O cianeto livre e o enxofre elementar podem ser considerados os principais agentes responsáveis pelas elevadas taxas de permeação de hidrogênio atômico no aço carbono. O primeiro, em concentrações acima de 20 ppm, desestabiliza o filme protetor de sulfeto de ferro depositado sobre a superfície metálica na presença de H_2S , enquanto que a presença do enxofre inibe a reação de recombinação de hidrogênio atômico molecular, permitindo a absorção do hidrogênio na rede cristalina do metal (VIEIRA et al., 2002).

Os dados provenientes da caracterização de cianeto foram colocados na forma de gráfico bem como a temperatura nas regiões estudadas, conforme ilustrado na Figura 42.

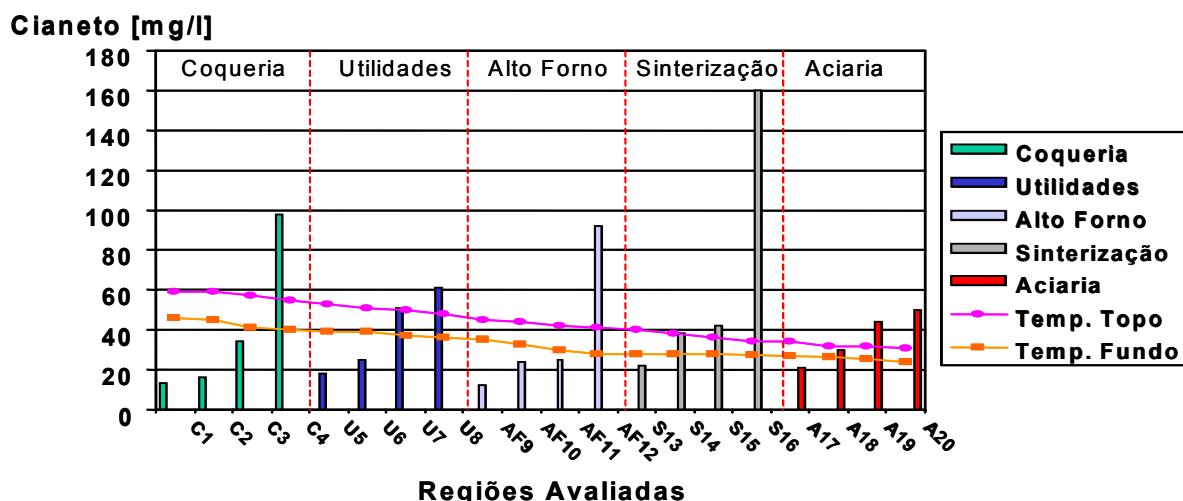


Figura 42 – Análises de cianeto nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia

Constatam-se três grandes picos de concentração de cianeto nas regiões da Coqueria, Alto Forno e Sinterização, esta última bastante evidenciada. O cianeto atua na formação do ferrocianeto férrico, que é um composto que atua na formação do depósitos, causando grandes obstruções e zonas de estagnação nas tubulações. No período de desenvolvimento deste estudo, esse efeito foi constatado através da termografia nas áreas supracitadas, e provavelmente está ligado às elevadas concentrações nas regiões.

O fenol e os clorofenóis são comumente encontrados em condensados gerados na gaseificação de carvão (DENIZLI, OZKAN e UÇAR, 2001). Compostos como clorofenol e ácido clorobenzoico são encontrados em torres de destilação e têm papel importante na corrosão de aço carbono (DAVIS et al., 1983).

Lakind e Stone (1989) estudaram a dissolução da goethita e da hematita por compostos fenólicos. Apesar de o fenol simples ser apenas um fraco redutor, outros compostos são redutores fortes e, caso presentes, poderiam estar afetando a taxa de corrosão. A taxa de dissolução depende do pH e da estrutura do composto fenólico. O valor máximo é atingido para um pH entre 3,5 e 4; acima de 5 a velocidade de corrosão é drasticamente reduzida.

Os resultados das análises de condutividade das amostras de condensados foram dispostas no gráfico, bem como os valores de temperatura, conforme Figura 43.

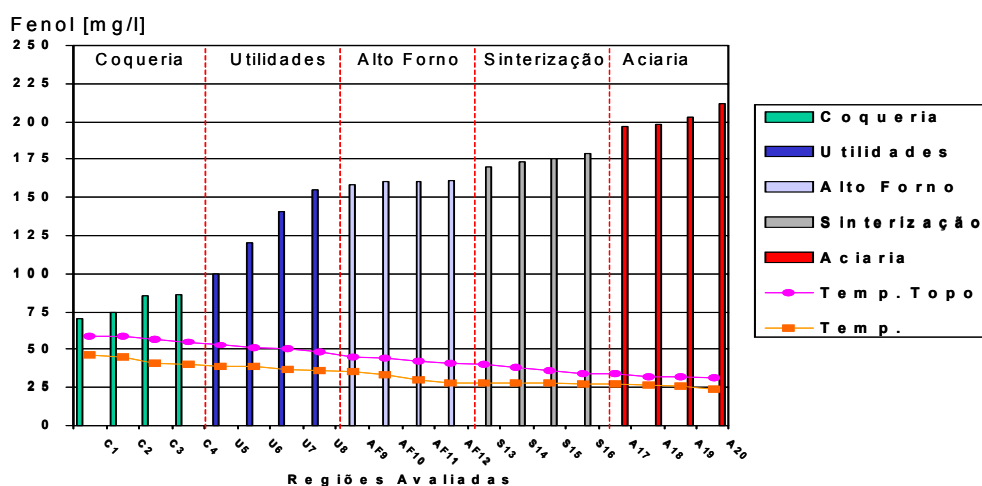


Figura 43 – Análises de fenol no condensado de COG nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia

Conforme indicado na Figura 45, sobre o pH das regiões, é muito provável que onde haja valores menores, se atinja o máximo da taxa de dissolução. A associação a outros compostos redutores poderia influenciar na taxa de corrosão.

4.2.2 Presença de ferro total nas amostras

A medida do teor de ferro em condensado de gás pode ser um meio de prever a intensidade de corrosão. A empresa PETROBRAS realizou pesquisas com

condensados removidos de tubulações de gás, com teores médios de 300 ppm de ferro, que apresentavam problemas de corrosão, e em outros, com valores de 125 ppm, que não revelaram corrosão. O resultado, com um elevado número de amostras, indicou uma forte correlação entre o teor de ferro e a severidade da corrosão (RAMOS, MAINER e PIMENTA, 1981).

Todas as formas de ferro presentes nas amostras de condensado de COG podem ser provenientes da corrosão instaurada no interior da tubulação. Foi adotado critério semelhante ao da PETROBRAS no trato deste estudo. O ferro contido no condensado oriundo das reações de corrosão está apresentado na Figura 44.

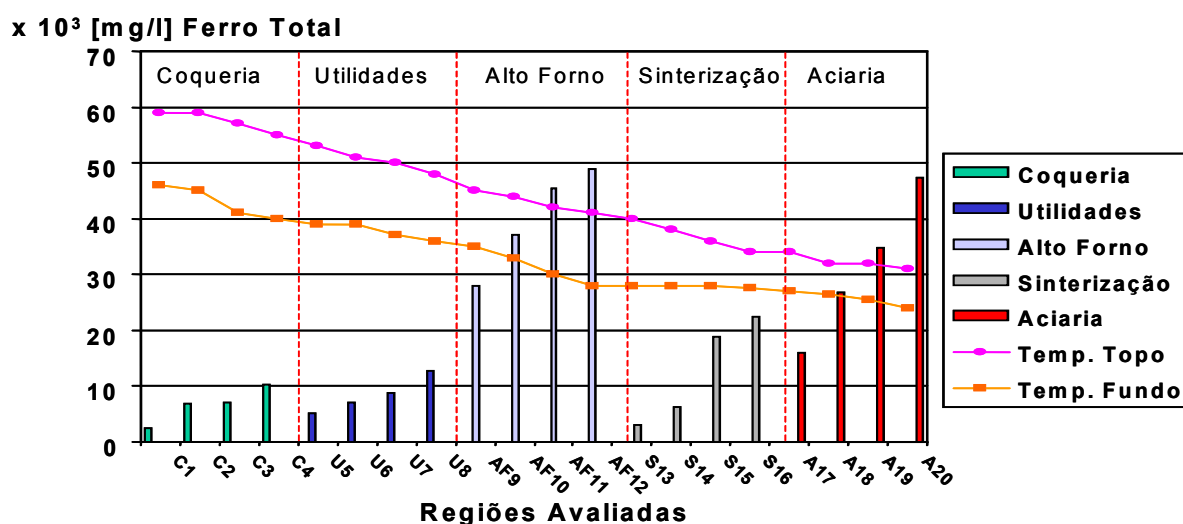


Figura 44 – Análises de ferro total nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria. Em cada ponto de coleta das amostras foram medidas as temperaturas do fundo e topo da tubulação através de termografia

Pode-se verificar que as regiões do Alto Forno, Sinterização e Aciaria apresentaram os maiores teores de ferro no eletrólito avaliado. As tubulações pertencentes a tais áreas já foram submetidas a intervenções de manutenção, para eliminação de vazamentos de gás no hemisfério inferior. Essa situação está perfeitamente condizente com o gráfico mostrado na Figura 44.

4.2.3 Análise do pH nas amostras

O pH concorre significativamente para o aumento da velocidade de corrosão. A presença de compostos no condensado como HCl, H₂SO₄, H₂S, H₂CO₃ e HCN tornam o pH baixo; em contrapartida, o NH₃ tende a elevá-lo. Em meio ácido, a velocidade de corrosão é governada pela redução do H⁺ e pela difusão do oxigênio. Esse meio possui efeitos sobre a estabilidade dos filmes e sobre o substrato em relação à taxa de corrosão e à intensidade da permeação de hidrogênio atômico. Os valores do pH avaliados nas amostras de condensado estão indicados na Figura 45.

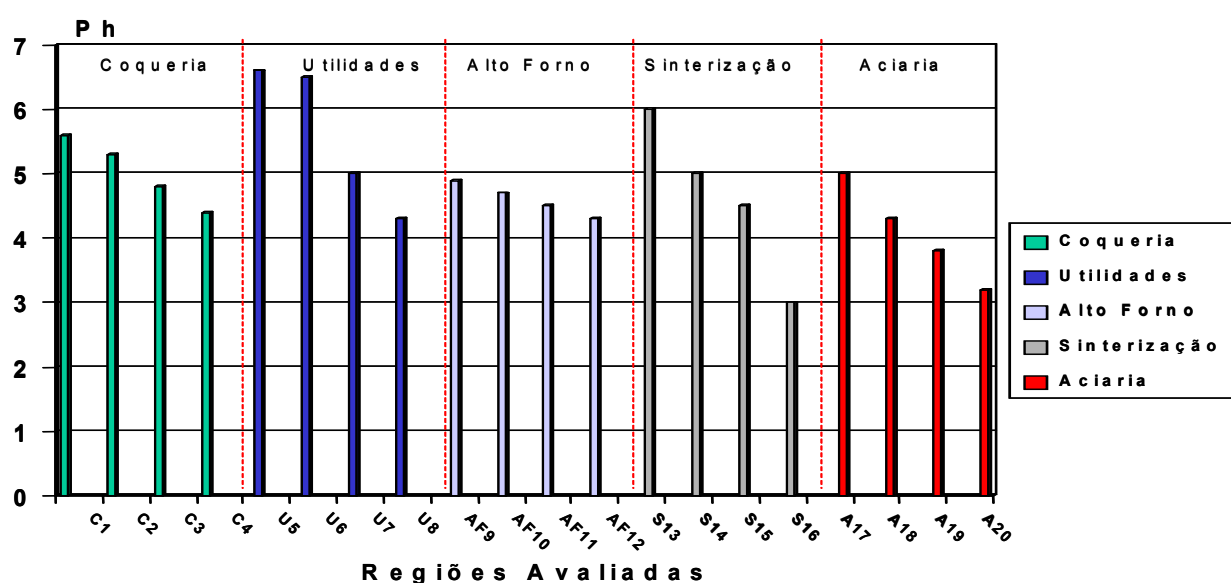


Figura 45 – Análises de pH nas regiões da Coqueria, Utilidades, Alto Forno, Sinterização e Aciaria

Observando a Figura 45, verifica-se que nos limites das áreas o pH cai consideravelmente. O menor valor de pH encontrado foi de 1,5, na região da Aciaria. Com exceção da Coqueria, todas as tubulações das demais regiões sofreram intervenções de manutenção para eliminação de vazamentos em função de corrosão, logo a Figura 50 retrata fielmente a realidade.

O laboratório que realizou as análises químicas não possuía metodologia de detecção de CO e CO₂ no condensado; porém é muito provável que parte desses gases se dissolva no condensado, reagindo e formando ácido carbônico (H₂CO₃), que é um ácido fraco. Mas tal característica não deve impedir que haja uma influência deste no abaixamento do pH do eletrólito em questão (GENTIL, 1996).

4.3 CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO CONDENSADOS E DO DEPÓSITO

A espectrofotometria no infravermelho das amostras de condensado e de depósito revelou preponderância em compostos inorgânicos, conforme dados da Tabela 6.

TABELA 6
ANÁLISES DO CONDENSADO DO GÁS E DO DEPÓSITO

ANÁLISE QUÍMICA		
Região	Espécie	Resultado
Alto Forno	Condensado de COG	Inorgânico
Coqueria	Condensado de COG	Inorgânico
Coqueria	Depósito Removido do Interior da Tubulação	Inorgânico
Sinterização	Depósito Removido do Interior da Tubulação	Inorgânico
Utilidades	Depósito Removido do Interior da Tubulação	Inorgânico
Utilidades	Depósito Removido do Interior da Tubulação	Inorgânico
Utilidades	Depósito Removido do Interior da Tubulação	Inorgânico
Aciaria	Depósito Removido do Interior da Tubulação	Inorgânico

4.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DO CONDENSADO E DO DEPÓSITO

A intensidade dos raios-X emitidos permitiu a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras, conforme dados da Tabela 7.

TABELA 7
ANÁLISES DO CONDENSADO DO GÁS E DO DEPÓSITO

ANÁLISE QUÍMICA		
REGIÃO	ESPÉCIE	RESULTADO
Alto Forno	Condensado de COG	A análise do resíduo seco a 105°C, revelou a presença de enxofre, ferro e manganês
Coqueria	Depósito	<u>Preponderantes</u> : ferro e enxofre <u>Pequenas Proporções</u> : manganês <u>Traços</u> : silício, cálcio, zinco, alumínio, cromo, fósforo, titânio, cobre, níquel, chumbo e potássio
Sinterização	Depósito	<u>Preponderantes</u> : ferro e enxofre <u>Pequenas Proporções</u> : manganês <u>Traços</u> : silício, cálcio, zinco, alumínio, cromo, fósforo, magnésio, titânio, cobre, níquel, chumbo e bromo
Utilidades	Depósito	<u>Preponderantes</u> : enxofre e ferro <u>Pequenas Proporções</u> : silício, zinco, cálcio e alumínio <u>Traços</u> : chumbo, manganês, potássio, cloro, mercúrio, fósforo e rubídio
Utilidades	Depósito	<u>Preponderantes</u> : enxofre e ferro <u>Pequenas Proporções</u> : manganês <u>Traços</u> : chumbo, magnésio, mercúrio, fósforo, cálcio, silício e alumínio
Utilidades	Depósito	<u>Preponderantes</u> : enxofre e ferro <u>Pequenas Proporções</u> : manganês, cálcio, silício e alumínio <u>Traços</u> : rubídio, zinco, fósforo, magnésio, chumbo, cromo, níquel e titânio
Aciaria	Depósito	<u>Preponderantes</u> : enxofre e ferro <u>Pequenas Proporções</u> : sódio, silício e magnésio <u>Traços</u> : cálcio, manganês, fósforo e cromo

Os elementos químicos encontrados nas amostras devem ser provenientes dos compostos da mistura de carvão utilizado no processo de coqueificação. Dessa forma, é possível estabelecer uma certa correlação entre as espécies, conforme Tabela 8.

TABELA 8
COMPARATIVO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS COM CARVÃO

Elemento Químico Presente na Amostra	Composto Presente na Mistura de Carvão
Manganês	MnO – Óxido de Manganês
Enxofre	SO ₃ – Trióxido de Enxofre S – Enxofre
Silício	SiO ₂ – Dióxido de Silício
Cálcio	CaO – Óxido de Cálcio
Alumínio	Al ₂ O ₃ – Trióxido de Alumínio
Fósforo	P ₂ O ₅ – Óxido de Fósforo V
Zinco	ZnO – Óxido de Zinco
Magnésio	MgO - Óxido de Magnésio
Titânio	TiO ₂ - Dióxido de Titânio
Sódio	Na ₂ O - Óxido de Sódio
Potássio	K ₂ O - Óxido de Potássio

É provável que elementos como cromo, cobre, níquel, chumbo, bromo (VASSILEV, ESKENAZY e VASSILEVA, 2000), mercúrio e rubídio sejam oriundos do carvão ou da própria tubulação (com seus elementos como válvulas, juntas de expansão etc.).

4.5 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DA CORROSÃO ENCONTRADA

No presente estudo, verificou-se a presença de corrosão generalizada nos cupons de prova expostos ao meio do condensado do gás COG. Esse resultado está em consonância com as amostras removidas do interior da tubulação de gás COG (região do fundo). A Figura 46 ilustra essa comparação.

A forma de corrosão encontrada nos corpos de prova expostos neste estudo foi a uniforme. Observou-se em alguns corpos de prova, sobretudo naqueles expostos em ambientes mais agressivos, uma remoção natural da camada superior corroída. Pode-se perceber que uma nova camada se forma logo a seguir.

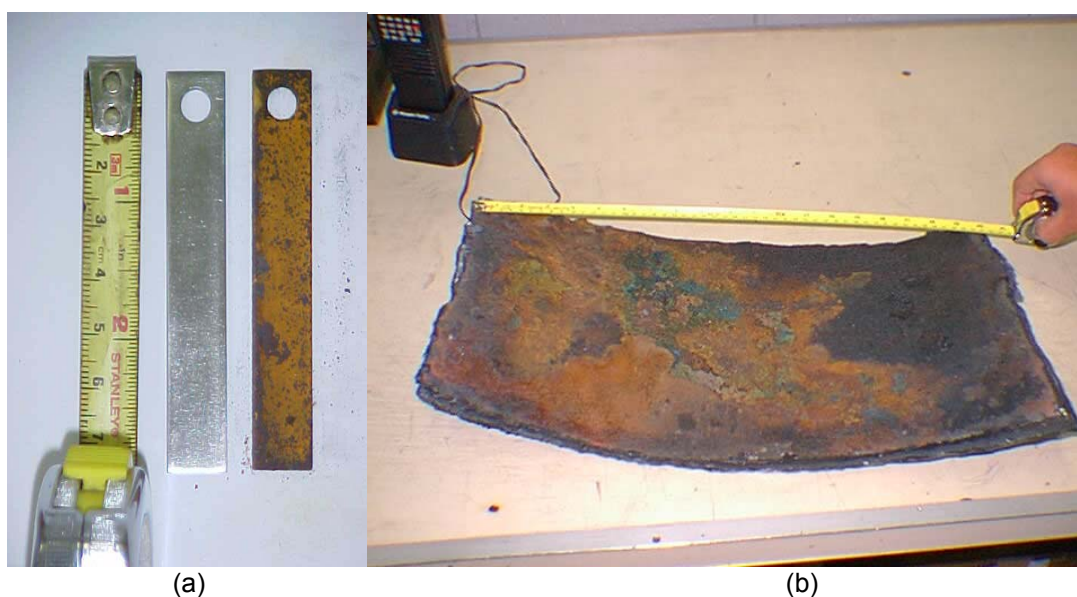


Figura 46 – (a) Cupom de prova apresentando corrosão generalizada. (b) Amostra da tubulação (hemisfério inferior) com corrosão generalizada

4.6 IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A seguir, são apresentadas algumas imagens obtidas com o MEV para as amostras de cupons de prova e partes do fundo da tubulação da área da Utilidades. A Figura 47(b) mostra um dos pedaços do hemisfério inferior da tubulação de gás COG que possuía elevada perda de espessura, para observação no MEV. As Figuras 47 e 48 apresentam os resultados do MEV para as amostras removidas da tubulação expostas ao condensado do gás COG e que se apresentaram de forma mais crítica.



Figura 47 – (a) Peça do fundo da tubulação de COG (dezoito anos de operação). (b) Amostra removida do pedaço da figura (a), para análise no MEV

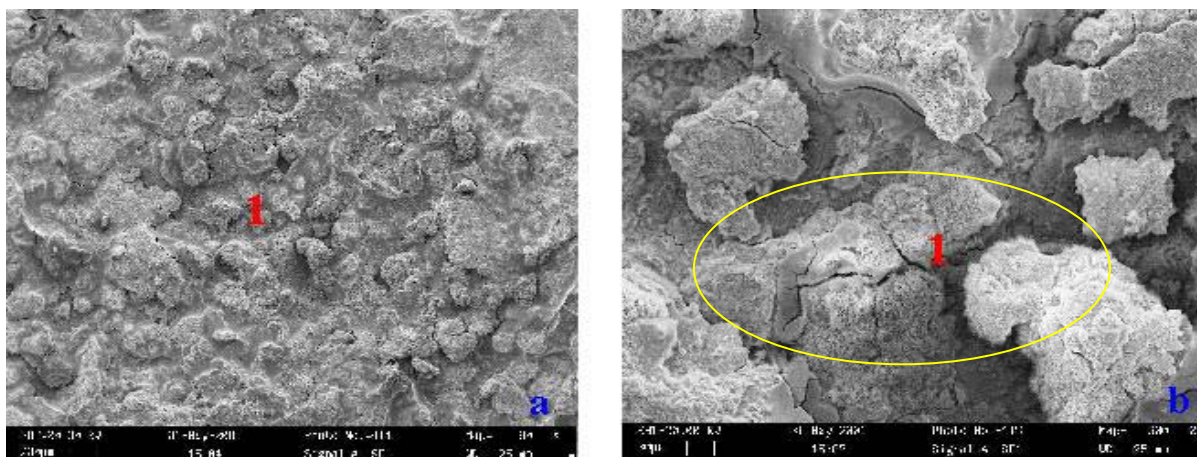


Figura 48 – (a) Imagem obtida pelo MEV da amostra 1 removida da tubulação de COG (área de Utilidades) ampliação de 80 vezes. (b) Mesma amostra ampliada 500 vezes

A Figura 48(b) revela alta severidade de descamação e protuberâncias acentuadas. Com a ampliação de 500 vezes, pode-se perceber a propagação das trincas nas protuberâncias que posteriormente serão descamadas. O círculo amarelo na Figura 48(b) delimita regiões onde a morfologia da goethita se apresenta na forma de ripas ou agulhas, conforme propõem Lakind e Stone (1989) e Frini e El Maaqui (1997).

As topografias dos cupons de prova que possuíram maior taxa de corrosão estão evidenciadas nas Figuras 49, 50, 51, 52 e 53.

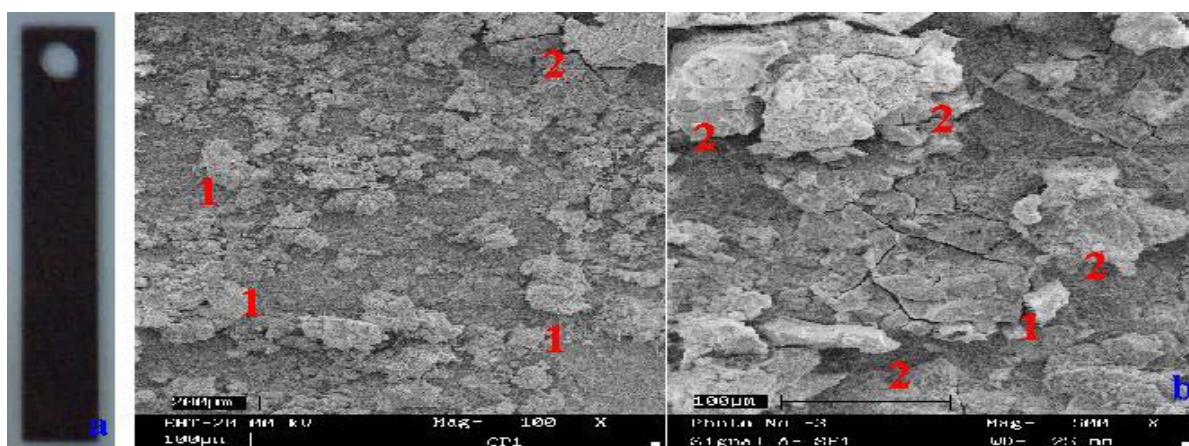


Figura 49 – (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região da Coqueria. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom

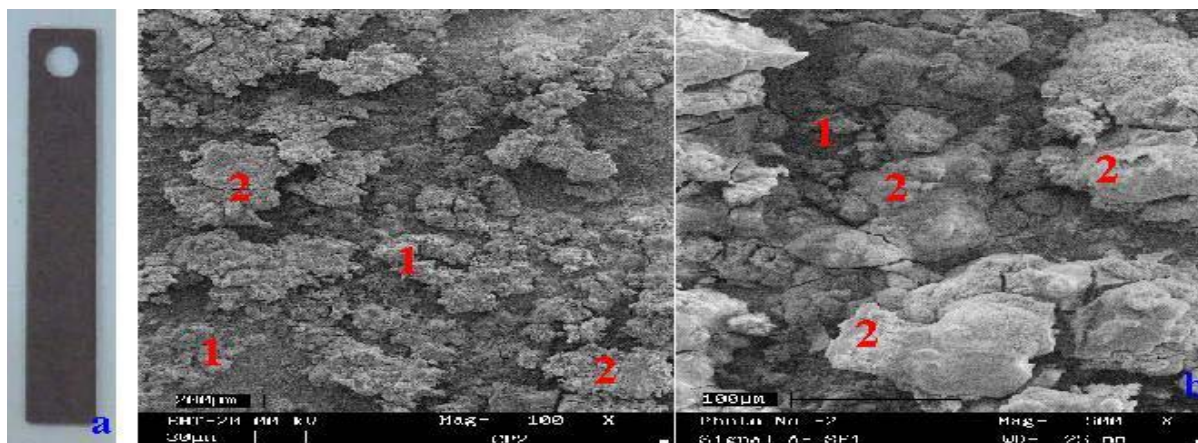


Figura 50 – (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região da Utilidades. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom

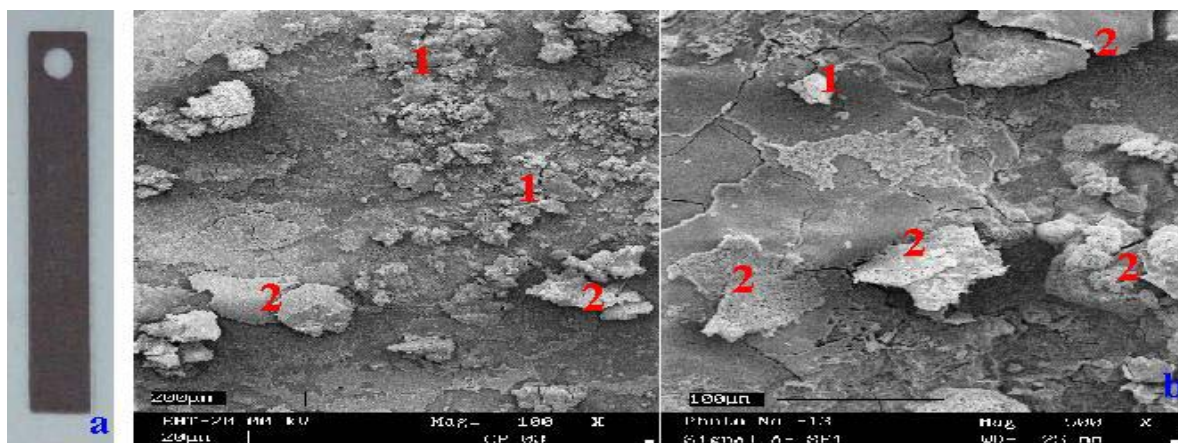


Figura 51 – (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região do Alto Forno. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom

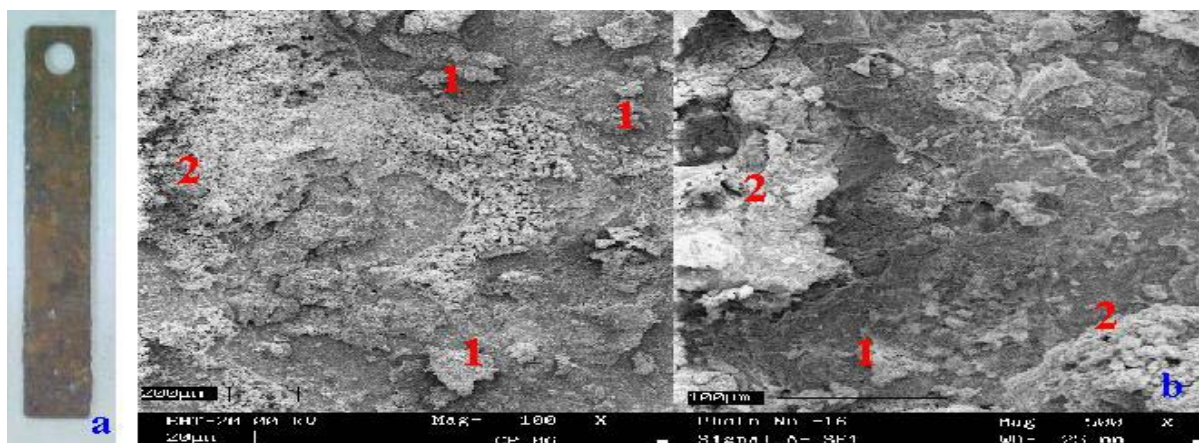


Figura 52 – (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região da Sinterização. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom

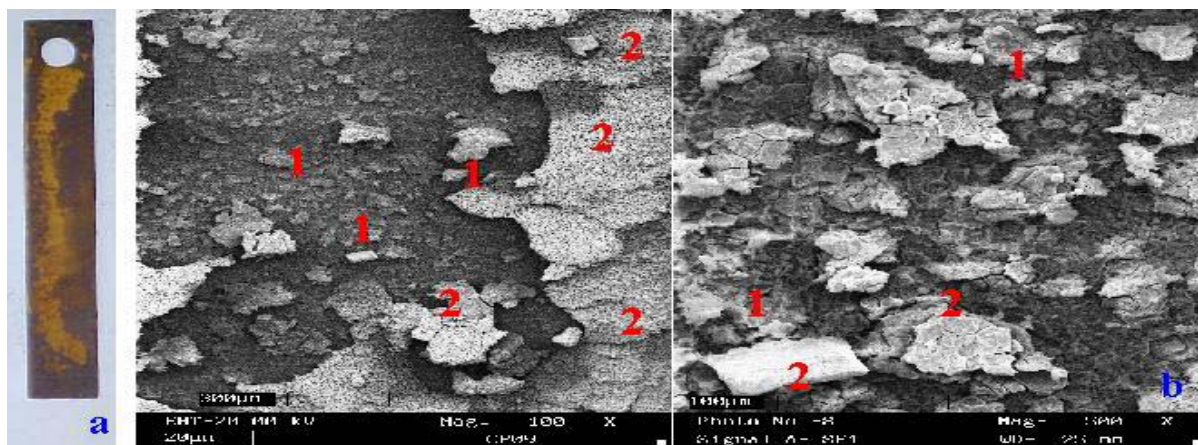


Figura 53 – (a) Fotografia do cupom de prova exposto por 6 meses na região da Aciaria. (b) Imagem dual obtida no MEV, mostrando uma ampliação de 100 e 500 vezes da superfície do cupom

Pode-se observar que o produto de corrosão formado em aço carbono apresenta duas morfologias típicas: grãos (1) e placas (2).

Foi utilizada por Cook et al. (1998) e Oh et al. (1999), nos estudos de corrosão atmosférica, a técnica de espalhamento Raman para associar a morfologia observada ao microscópio com a composição das fases ferrosas geradas pela corrosão em aço carbono. As morfologias verificadas no MEV (grãos e placas) são análogas àquelas obtidas via espalhamento Raman, onde se associaram os grãos a α -FeOOH (goethita), γ -FeOOH (lepidocrocita) e Fe_2O_3 (hematita) a placas hexagonais, e as ilhas ao composto Fe_3O_4 (magnetita) (LAKIND e STONE, 1989; FRINI e EL MAAQUI, 1997).

Todas essas fases foram identificadas pela espectroscopia Mössbauer e pela difratometria de raios-X nos corpos de prova expostos. A goethita presente nas placas (2) teria origem na passivação do aço carbono. A passivação, originalmente lepidocrocita, seria transformada em goethita e, posteriormente, em maghemita.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos com a difratometria de raios-X em amostras de depósitos e condensados, removidas do interior da tubulação. Com relação aos depósitos, os resultados não mostraram diferenças significativas entre as amostras de pontos diferentes da região da Sinterização. Tais amostras foram coletadas na mesma época e a distância entre elas era de 600m.

TABELA 9
ANÁLISES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Local	Amostra	Resultado
Sinterização S-15	Depósito	Enxofre Ferrocianeto férrico Sulfato ferroso
Sinterização S-16	Depósito	Enxofre Ferrocianeto férrico Lepidocrocita
Coqueria C-4	Condensado	Material não cristalino Ferrocianeto férrico Enxofre
Alto Forno AF-12	Condensado	Material não cristalino Akaganeita

A presença de ferrocianeto férrico mostra a influência do íon cianeto tanto no processo corrosivo quanto na formação de depósitos (SIERRA, 2002). Já o enxofre elementar resulta da reação dos óxidos de ferro com o H_2S e da re-oxidação do produto da reação. O enxofre elementar atua como o oxigênio, sendo um forte agente oxidante (JANGAMA e SRINIVASAN, 1997). Além disso, foi detectado o composto sulfato ferroso, que é oriundo da presença de SO_2 como impureza no gás de Coqueria. Fujinami e Ujihira (1984) mostraram através de espectroscopia Mössbauer que o $FeSO_4 \cdot H_2O$ se forma inicialmente em cupons de aço e depois se transforma em $FeSO_4 \cdot 4H_2O$, e que a lepidocrocita seria o produto final num sistema com alta umidade e contendo SO_2 em temperatura ambiente. Isso justifica a presença destas fases nos resultados de raios-X.

Dependendo das condições de cada região analisada, o cianeto livre poderá estar em condição de remover um filme de sulfeto; por isso não há uma presença significativa de FeS nos produtos de corrosão. Ao mesmo tempo o cianeto combina-se com amônia e/ou com Fe em solução, gerando ferrocianato férrico, o que forma depósitos. A Tabela 10 indica os resultados obtidos com a difratometria de raios-X de produtos de corrosão proveniente do interior da tubulação.

TABELA 10
RESULTADO DAS ANÁLISES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Local	Amostra	Espécie	Resultado
Utilidades U-8	Tubulação	Produto de corrosão	Goethita Maghemita FeS
Utilidades U-6	Tubulação	Produto de corrosão	Goethita Lepidocrocita Maghemita Enxofre Ferrocianeto férrico
Utilidades U-7	Tubulação	Produto de corrosão	Goethita Enxofre Maghemita Ferrocianeto férrico Lepidocrocita Hematita
Utilidades U-5	Tubulação	Produto de corrosão	Goethita Magnetita Hematita Siderita Ferrocianeto férrico
Utilidades U-4	Cupom	Produto de corrosão	Enxofre Goethita Magnetita Wustita Enxofre Hematita Lepidocrocita Pirita (FeS ₂)
Sinterização S-11	Cupom	Produto de corrosão	Plomerita (Fe ₃ (SO ₄) ₄ .14H ₂ O) Goethita Lepidocrocita Enxofre Ferrocianeto férrico

Os produtos de corrosão encontrados e apresentados na Tabela 10 foram obtidos a partir da raspagem do interior do tubo. Assim, representam uma combinação entre a parte que fica imersa ou umectada pelo condensado e a parte exposta ao gás. U5 é a região mais quente dos setores mostrados na Tabela 10, então a temperatura seria o fator que explicaria a presença de magnetita. A presença de siderita ocorreria devido ao teor de CO_2 no gás de Coqueria e que nesta região encontrou condições para se desenvolver. Segundo Graber, Jangama e Willmon (1997), em qualquer solução, a precipitação do filme de carbonato é possível somente quando a solução atinge seu produto de solubilidade.

Em poços de gás contendo CO_2 , com pouca ou nenhuma formação de condensado, o filme primário é de carbonato de ferro; desse modo a siderita identificada seria oriunda da parte superior ou uma quantidade restante do filme primário. Em U6 e U7, mais próximas e com menor temperatura que a sub-região U5, aparecem lepidocrocita e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em vez de magnetita (Fe_3O_4). De acordo com Vertes e Nagy (1989), a magnetita e maghemita ocorrem em condições úmidas.

Como se apresentam com estruturas similares, estas duas fases possuem espectros de difração de raios-X praticamente idênticos, de modo que apenas esta técnica não é suficiente para distingui-las. Na amostra do ponto U8, área mais fria, foram detectadas goethita e maghemita, além da presença de mackinawita (FeS); nesta região, existe mais cianeto e íons sulfeto, porém muito ferro em solução. Dessa forma, o cianeto estaria se deslocando para o depósito e assim o FeS poderia se formar.

O ferro tem um papel importante na produção de depósitos simples e complexos, assim como o sulfato de amônia. Óxido de ferro resulta da reação do ferro no sistema com umidade e oxigênio. Também alguns tipos de carvões contêm ferro, o qual pode produzir partículas finas de óxidos de ferro. O enxofre presente no carvão produz SO_2 , que se transforma em SO_3 , sendo que esta reação é catalisada pelo óxido de ferro.

O enxofre elementar resulta da reação entre os óxidos de ferro e H_2S e da re-oxidação do produto da reação. O sulfato de amônia é produzido a partir da amônia e do SO_3 , sendo esta reação catalisada por óxidos de ferro. O azul da Prússia (ferrocianeto férrico $\text{Fe}_4(\text{FeCN})_6)_3$) e outros ferrocianatos são resultado da dissolução

do ferro pelos sais tiocianatos ácidos (SWAIN e ODENBACH, 1983). A formação de depósitos bem como a corrosão podem ser sintetizados na expressão que se segue:

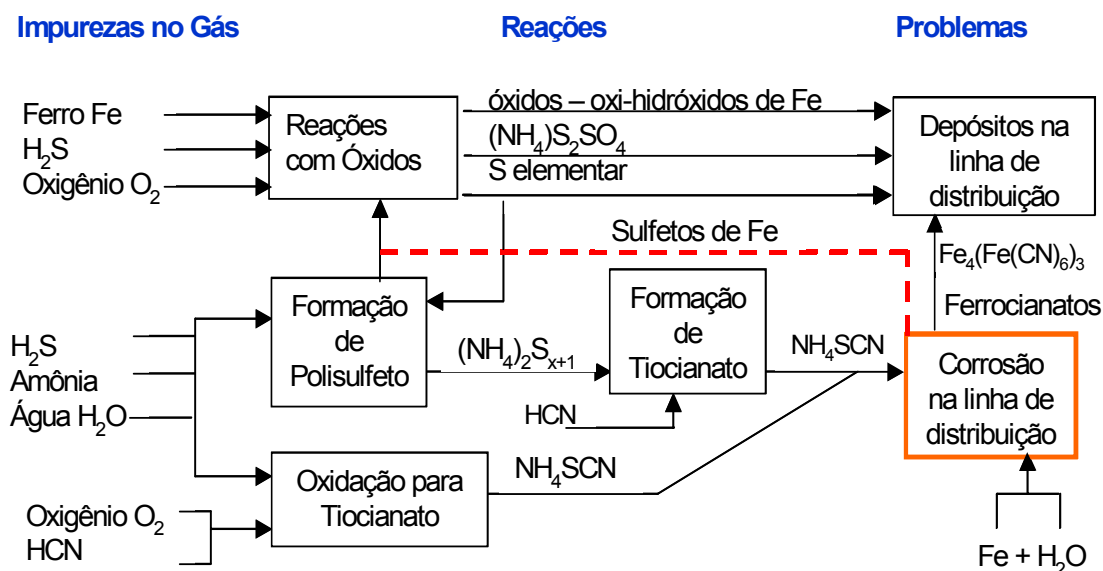


Figura 54 – Formação de depósitos óxidos de ferro na tubulação de COG
Fonte: NALFLOC, 1983

4.8 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER ^{57}Fe

A Tabela 11 apresenta os parâmetros Mössbauer obtidos para as fases ferrosas identificadas nos produtos de corrosão dos cupons de prova. A partir dos dados contidos na tabela acima, determinou-se através de cálculo estequiométrico a presença de cada fase determinada com a perda em massa do cupom. A Tabela 12 ilustra numericamente a representação de cada fase em relação à perda em massa dos cupons. Comparativamente esses resultados acima estão representados nas Figuras 55 e 56.

TABELA 11
PARÂMETROS MÖSSBAUER À TEMPERATURA AMBIENTE OBTIDOS DOS ESPECTROS AJUSTADOS

Região	Amostra	δ mm/s	Δ mm/s	B_{hf} Tesla	Área %	Fase
COQUERIA C-1	CP-3	0,35	0,70	37,8	38,8	Goethita
		0,37	-0,20	51,7	40,6	Hematita= α -Fe ₂ O ₃
		0,14	-0,07	48,7	13,2	Magnetita A
		0,99	0,14	46,5	7,4	Magnetita B
		0,00	0,00	33,1		α -Fe
COQUERIA C-4	CP-6	0,39	0,71	38,1	35,4	Goethita
		0,34	-0,21	51,5	27,7	Hematita= α -Fe ₂ O ₃
		0,30	-0,07	48,7	25,4	Magnetita A
		0,73	0,14	46,5	11,5	Magnetita B
		0,00	0,00	33,1		α -Fe
UTILIDADES U-8	CP-9	0,36	0,68	37,5		Goethita
		0,00	0,00	33,0	100	α -Fe
UTILIDADES U-5	CP-7	0,36	0,64	38,0	6,7	Goethita
		0,37	0,32	38,0	28,0	Goethita
		0,26	-0,04	48,7	38,7	Magnetita A
		0,71	0,08	46,3	26,6	Magnetita B
		0,00	0,00	33,1	-	α -Fe
ALTO FORNO AF-12	CP-4	0,36	0,72	38,0		Goethita
		0,00	0,00	33,1	100	α -Fe
ALTO FORNO AF-9	CP-8	0,37	0,67	37,0		Goethita
		0,00	0,00	33,1	100	α -Fe
SINTERIZAÇÃO S-14	CP-2	0,36	0,69	38,0		Goethita
		0,00	0,00	33,1	100	α -Fe
SINTERIZAÇÃO S-13	CP-01	0,37	0,68	38,1		Goethita
		0,00	0,00	33,1	100	α -Fe
SINTERIZAÇÃO S-16	CP-5	0,39	0,65	38,0	25,9	Goethita
		0,26	-0,16	48,7	46,8	Magnetita A
		0,75	0,10	46,8	27,3	Magnetita B
		0,00	0,00	33,1	-	α -Fe
SINTERIZAÇÃO S-15	CP-13	0,36	0,67	38,0		Goethita
		0	0,00	33,0	100	α -Fe
ACIARIA A-17	CP-12	0,36	0,68	37,8		Goethita
		0,00	0,00	33,0	100	α -Fe
ACIARIA A-20	CP-10	0,36	0,67	38,0		Goethita
		0,00	0,00	33,1	100	α -Fe

Legenda: δ – Deslocamento Isomérico em relação ao α -Fe Δ – Desdobramento Quadrupolar B_{hf} Campo Magnético Hiperfino

TABELA 12
PROPORÇÃO DE CADA FASE DE FERRO EM RELAÇÃO À PERDA EM MASSA DE CADA CUPOM EXPOSTA EM SUA RESPECTIVA ÁREA

Região	Amostra	Perda em Massa [g]	ÁREA %	Equivalente em Massa [mg]	% de Fases	
Coqueria C-1	CP-3	0,907	38,8	Goethita	392,19	43,24
			40,6	Hematita= α -Fe ₂ O ₃	347,74	38,34
			20,6	Magnetita	167,07	18,42
Coqueria C-4	CP-6	0,170	35,4	Goethita	68,00	40
			27,7	Hematita= α -Fe ₂ O ₃	45,10	26,53
			36,9	Magnetita	56,90	33,47
Utilidades U-8	CP-9	0,189	100	Goethita	189	100
Utilidades U-5	CP-7	0,341	6,7	Goethita	135,85	39,84
			28,0	Goethita		
			65,3	Magnetita	205,15	60,16
Alto Forno AF-12	CP-4	1,763	100	Goethita	1763	100
Alto Forno AF-9	CP-8	0,331	100	Goethita	331	100
Sinterização S-14	CP-2	0,605	100	Goethita	605	100
Sinterização S-13	CP-01	0,831	100	Goethita	831	100
Sinterização S-16	CP-5	1,248	25,9	Goethita	378,65	30,34
			74,1	Magnetita	869,35	69,66
Sinterização S-15	CP-13	1,325	100	Goethita	1325	100
Aciaria A-17	CP-12	2,970	100	Goethita	2970	100
Aciaria A-20	CP-10	1,478	100	Goethita	1478	100

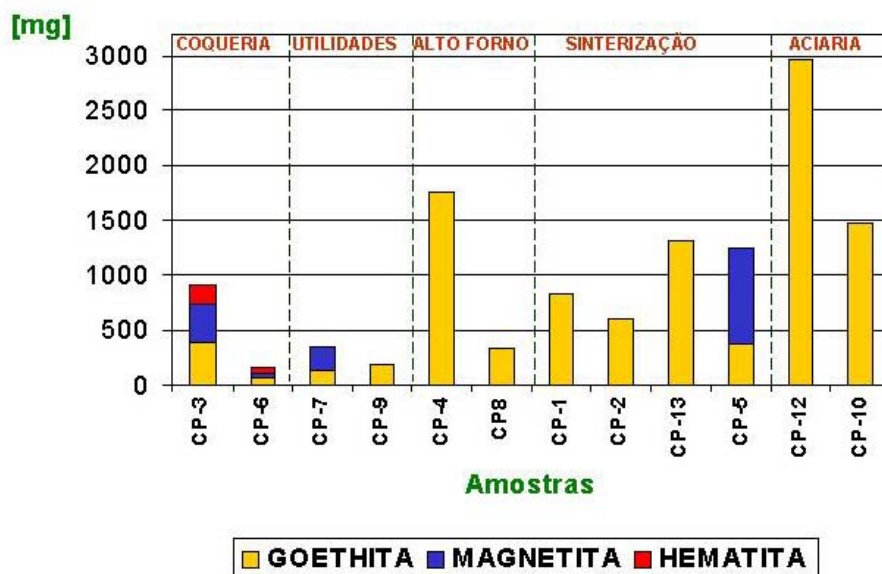


Figura 55 - Proporção de cada fase de ferro em função da perda em massa de cupom em miligramas

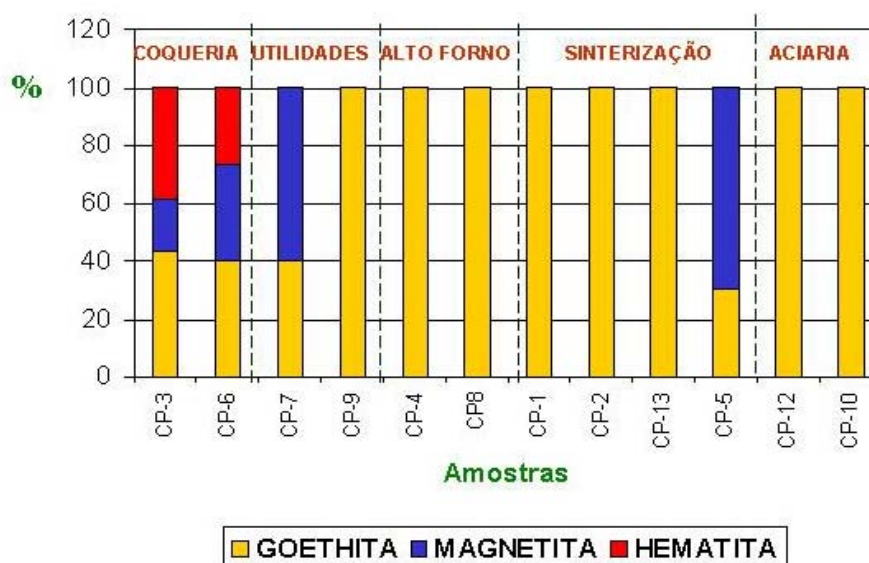


Figura 56 – Proporção de cada fase de ferro em função da perda em massa de cupom

Nas regiões do Alto Forno e da Aciaria, esta última com temperaturas de condensado mais baixas, foi encontrada apenas a fase goethita (α -FeOOH) para todas as amostras analisadas. Na Coqueria, que é a região de maior temperatura de condensado, três fases estão presentes, goethita, hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), e há variação de fração volumétrica entre as amostras retiradas de sub-

regiões diferentes. Na região de Utilidades, a goethita está presente em todas sub-regiões, porém também foi detectada a magnetita na sub-área mais quente.

O estudo de Olowe, Pauron e Génin (1991), em soluções contendo íons sulfato, demonstrou que, para uma dada razão de concentrações iniciais, o aumento de temperatura leva à formação de maior fração de magnetita. Além disso, mostrou que para a mesma temperatura, igual ou próxima às detectadas nas regiões do Alto Forno, Aciaria e Sinterização, ou seja, 28-29°C, a influência das concentrações iniciais é tal que em razões de concentrações baixas a goethita corresponde a praticamente 100% dos constituintes. À medida que o valor da razão aumenta, o teor de magnetita aumenta até um pico, e depois diminui e até desaparece nas razões mais elevadas.

Na Sinterização, onde a temperatura variou muito pouco, a magnetita aparece apenas na região ligeiramente mais fria e a goethita está presente em todas as amostras. Como nesta região a variação de temperatura é muito pequena, é possível que a presença de íons cloreto em maior quantidade esteja induzindo a formação de magnetita, como Baht (1983) observou em soluções de sulfato de amônia com e sem adição de cloretos. Este autor evidenciou que o pH em torno de 3, como encontrado na amostra 2 da Sinterização, resulta nos produtos de corrosão goethita e magnetita. A Tabela 13 estabelece uma analogia dos resultados da análise Mössbauer dos produtos de corrosão dos cupons de prova com a difratometria de raios-X dos óxidos da tubulação nos pontos comuns.

Cabe ressaltar que as diferenças são naturalmente esperadas entre os cupons (Tabela 11) que estão imersos no condensado acumulado nos potes de selagem e a tubulação (Tabela 10) que fica imersa mas sofre ação do depósito. Além disso, evidentemente, o tempo de exposição dos cupons é bem menor que a idade dos produtos de corrosão de tubulação retirados.

TABELA 13
COMPARATIVO ENTRE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E ESPECTROCOSPIA MÖSSBAUER

Local	D. Raios-X	E. Mössbauer
COQUERIA C-2	Goethita Magnetita Hematita	Goethita Magnetita Hematita
UTILIDADES U-5	Goethita Magnetita	Goethita Magnetita
ALTO FORNO AF-12	Goethita	Goethita
SINTERIZAÇÃO S-16	Goethita Magnetita	Goethita Magnetita
ACIARIA A-17	Goethita	Goethita

A Coqueria, por possuir a maior temperatura, originou as fases hematita e magnetita, também tendo sido identificada a presença de goethita. A Utilidades e a Sinterização apresentaram fases comuns (goethita e magnetita). Para as regiões de temperatura mais baixa, a goethita está presente na plenitude (100%), exceto na Sinterização, onde a magnetita se fez predominante (70%). A presença das fases diagnosticadas pode ser explicada pela temperatura do condensado nas regiões, bem como o efeito das concentrações, conforme exposto por Olowe, Pauron e Génin (1991).

Frini e El Maaqui (1997) confirmaram que, na presença de íons sulfato, a goethita é preponderante, e quando cloretos são utilizados, ocorre a formação de goethita e lepidocrocita. Complementarmente, este trabalho levantou a influência do tipo de íon na cinética de formação. A amônia em baixa concentração atua como inibidor, porém acelera a reação a partir de um certo teor. O sistema avaliado neste trabalho é mais complexo, mas a analogia com os trabalhos de Olowe, Pauron e Génin (1991) é pertinente. Além disso, a presença de outros íons como cloretos induzem a formação de magnetita, conforme estudos realizados por Baht (1983).

4.9 A CORROSIVIDADE DO GÁS COG

O gás COG, oriundo do processo de coqueificação da CST, é pouco corrosivo em relação ao seu condensado, pois, em nos vinte anos de operação desta empresa,

nunca houve perfuração por corrosão (de dentro para fora) no hemisfério superior da tubulação de gás COG. Isto é um forte indicativo de que a corrosão interna é causada pelo produto da condensação gasosa (efeito *dew point corrosion*).

Foram inspecionados quinhentos e cinquenta e seis pontos da tubulação da área de Utilidades, através de medição de espessura de parede por ultra-som. Os resultados da medição de espessura estão dispostos na Tabela 14, a fim de possibilitar uma análise estatística. A Figura 57 representa as regiões da tubulação onde foram realizadas as medições.

TABELA 14
ESTATÍSTICAS DESCRITIVA DA MEDIÇÃO DE ESPESSURA DE
PAREDE DA TUBULAÇÃO DE COG DA ÁREA DE UTILIDADES

		Medida Mínima (mm)	Medida Máxima (mm)
Ponto 1	Números de pontos	150	150
	Mínimo	3,1	5,5
	Máximo	8,3	9,5
	Média	6,0	6,4
	Desvio padrão	,8	,8
Ponto 2	Números de pontos	150	150
	Mínimo	3,1	3,9
	Máximo	7,6	8,1
	Média	5,8	6,2
	Desvio padrão	,8	,7
Ponto 3	Números de pontos	145	145
	Mínimo	3,2	3,4
	Máximo	8,9	9,4
	Média	6,0	6,3
	Desvio padrão	,7	,8
Ponto 4	Números de pontos	11	11
	Mínimo	5,4	5,6
	Máximo	7,9	9,0
	Média	6,2	6,8
	Desvio padrão	,9	1,3

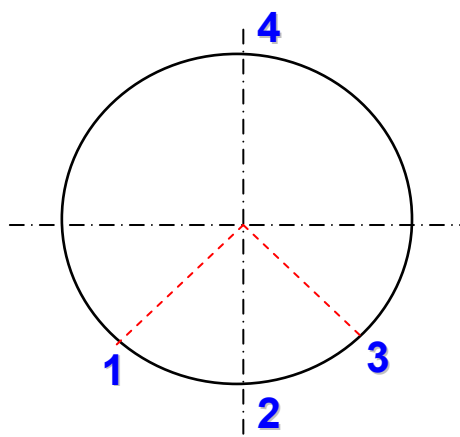


Figura 57 - Pontos de medição de espessura da tubulação de COG da área de Utilidades

Observando a Tabela 14, pode-se concluir que o ponto 4 tem a maior espessura mínima e a maior espessura máxima. Neste ponto é onde se concentra a massa gasosa.

Conforme metodologia proposta por Charnet, Freire e Bonvino (1999), foi realizado o teste de Levene, para verificar a homogeneidade das variâncias entre os grupos (ponto 1, ponto 2, ponto 3 e ponto 4). As variâncias entre os grupos da variável medida mínima são iguais ($p=0,728$), enquanto as variâncias entre os grupos da variável medida máxima são diferentes ($p=0,001$). As médias entre os grupos da variável medida mínima são iguais ($p=0,242$), enquanto que as médias entre os grupos da variável medida máxima são diferentes ($p=0,028$).

Através do teste de Duncan, seguindo a mesma metodologia (CHARNET, FREIRE e BONVINO, 1999), verificou-se que a média do ponto 4 da variável medida máxima é diferente em relação aos três grupos que têm médias iguais, enquanto as médias dos quatro grupos da variável medida mínima são iguais ($p=0,110$).

O ponto 2 (parte inferior onde se acumula o condensado e o depósito) da tubulação, possui o menor valor de espessura, 3,1mm, e média de 5,8 mm. Estes valores indicam uma taxa de corrosão de 0,356 mm/ano e 0,206 mm/ano, respectivamente. O ponto 4 (hemisfério superior) possui valor mínimo de espessura de 5,4mm e média de 6,2 mm, o que proporciona uma taxa de corrosão de 0,228 mm/ano e 0,183 mm/ano, respectivamente.

Em 1997, a CST revestiu a tubulação de COG da área de Utilidades na região do hemisfério inferior para eliminar diversos vazamentos. Esta técnica é um paliativo,

pois os efeitos corrosivos do condensado do gás continuarão atuando no aço provocando novas perfurações. A Figura 58 mostra o trecho da tubulação de COG que foi reforçada em chapa de aço carbono.



Figura 58 - Tubulação de COG da área de Utilidades, reforçada com chapa no hemisfério inferior em função da corrosão acentuada

4.10 ASPECTOS QUANTO À INTENSIDADE DA CORROSÃO DO CONDENSADO

As Figuras 59, 61, 65, 67 e 69 apresentam a taxa de corrosão (mm/ano) em função do tempo.

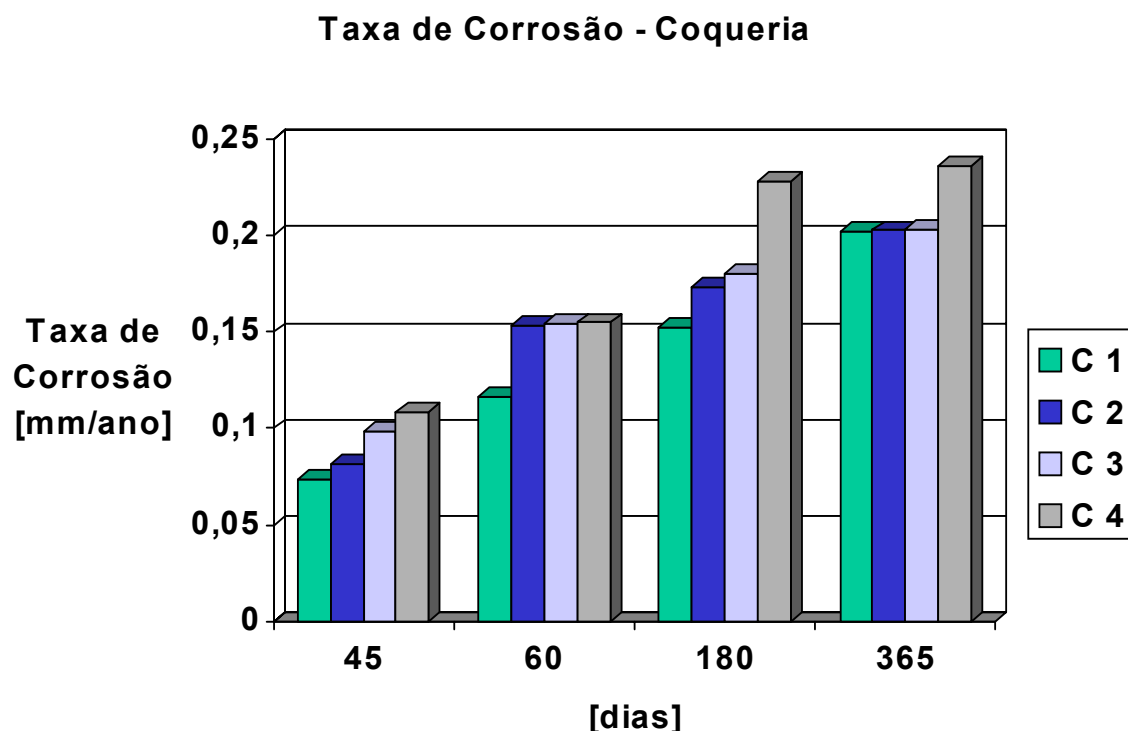


Figura 59 – Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região da Coqueria

A Coqueria apresenta as temperaturas mais elevadas, minimizando a condensação de substâncias corrosivas e, em consequência, o pH médio também é maior. Conforme a temperatura do condensado diminui, o pH também é reduzido e a taxa de corrosão aumenta. Isto é verificado nas regiões de Alto Forno, Sinterização e Aciaria, onde a temperatura do gás é mais fria (quase próxima à temperatura ambiente), o que ficou evidenciado nas taxas de corrosão dos cupons de prova, indicados na Figura 59. Percebe-se pelo gráfico que no ponto mais quente (C 1) a taxa de corrosão sempre possuiu um comportamento mais suave; no ponto mais frio (C 4), houve um incremento, porém moderado.

Na região da Coqueria, foi constatado que os compostos de enxofre (denominados nas análises como enxofre total) e o pH interferiram significativamente no processo de corrosão, se diferenciando das demais áreas. A concentração do íon hidrogênio, ou o resultante pH, traduz a influência de vários íons e dos equilíbrios iônicos correspondentes, não só dos íons medidos mas também por exemplo do CO_2 e de outros gases que tenham se dissolvido no condensado. A presença de ácidos orgânicos em condensados aquosos de gás foi estudada por Garber, Jangana e Willmon (1997), que sugerem que a não inclusão dos ácidos orgânicos no cálculo do

pH pode levar a resultados imprecisos.

Os compostos de enxofre, detectados nas análises químicas das amostras de líquido, fruto da condensação, sugerem a formação de H_2SO_4 e H_2S . De acordo com Holmes (1985), o estado de acidez do condensado é função de três variáveis: a concentração de umidade no gás da mistura, a concentração de trióxido de enxofre e a temperatura. Para uma temperatura de $55^\circ C$, o ponto de orvalho do ácido sulfúrico é de 55%.

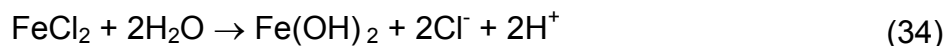
O tempo de exposição também parece colaborar com o processo corrosivo, pois à medida que este é estendido, a taxa de corrosão tende a aumentar, conforme mostrado na Figura 59. Em contrapartida, a camada de alcatrão depositada no interior da tubulação parece formar uma boa espécie de proteção para a tubulação de COG, conforme indicado na Figura 60, um filme deste fluido aderido ao metal.



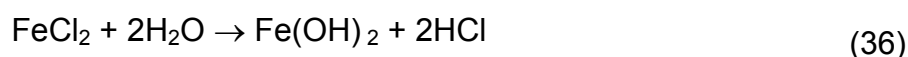
Figura 60 – Amostra de tubulação de COG removida da área de Utilidades, pode-se verificar a existência de uma grossa e aderida camada de alcatrão sobre a superfície do tubo

O perfil da corrosão nos cupons verificado na área da Utilidades se mostrou de forma mais acentuada quando comparado à região da Coqueria, porém com uma conduta mais branda para as campanhas comuns entre as sub-regiões (U5 a U8), como ilustrado na Figura 61. As análises de condensado realizadas revelaram que os íons cloretos exercem uma forte ação sobre esse mecanismo de dano.

Em presença de íons cloretos no condensado, de acordo com os estudos feitos por Mattos (2002), acerca da corrosão em tubulações de gases derivados de petróleo, é possível que esteja ocorrendo reações de forma similar, do tipo:



Nesse ponto, deve-se iniciar uma corrosão cíclica sob o depósito, como se segue:



com regeneração constante do ácido clorídrico, HCl.

A análise térmica realizada na tubulação de COG da área de Utilidades mostra que a temperatura do gás decresce significativamente em relação à área da Coqueria para níveis abaixo de 40°C. Assim, verifica-se que, nas regiões inferiores da tubulação, há maior presença de depósitos e de condensado.

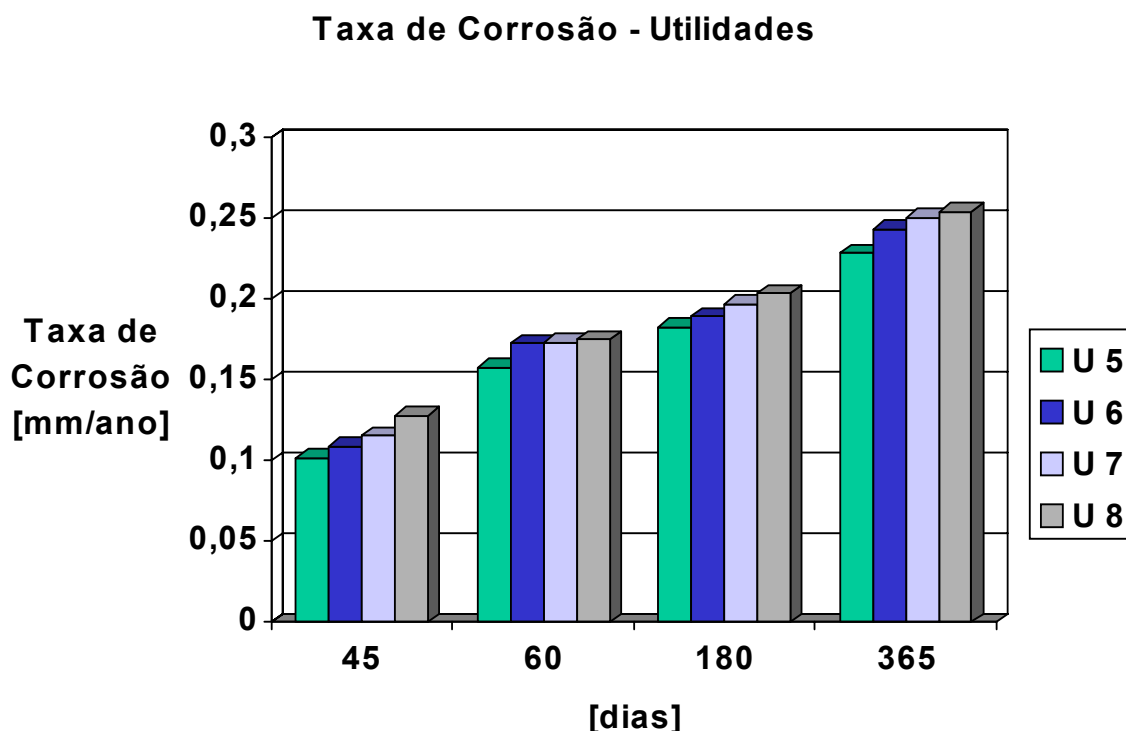


Figura 61 – Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região da Utilidades

Para pontos distintos da tubulação, existe uma tendência à formação de áreas internas preenchidas com alcatrão cristalizado, conforme constatado em vários trechos e explicitado na Figura 62.

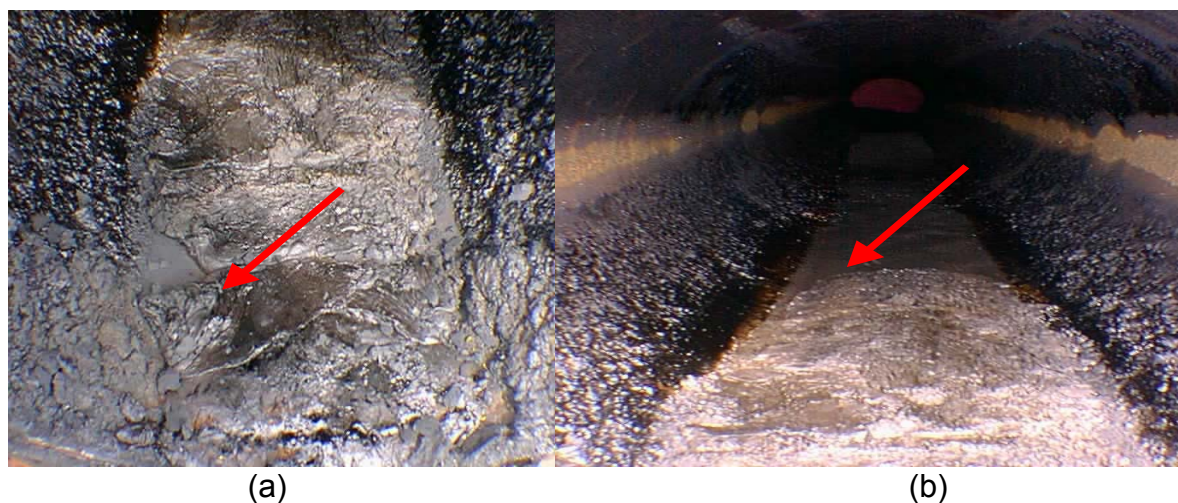


Figura 62 – (a) Alcatrão cristalizado no fundo da tubulação de COG. (b) Área da tubulação sem a camada de alcatrão

Da tubulação mostrada na figura anterior foram removidas amostras, no hemisfério inferior, e constatou-se que, na região sem recobrimento de alcatrão, havia perda de espessura da ordem de 4,5mm, como exposto nas Figuras 63 e 64.

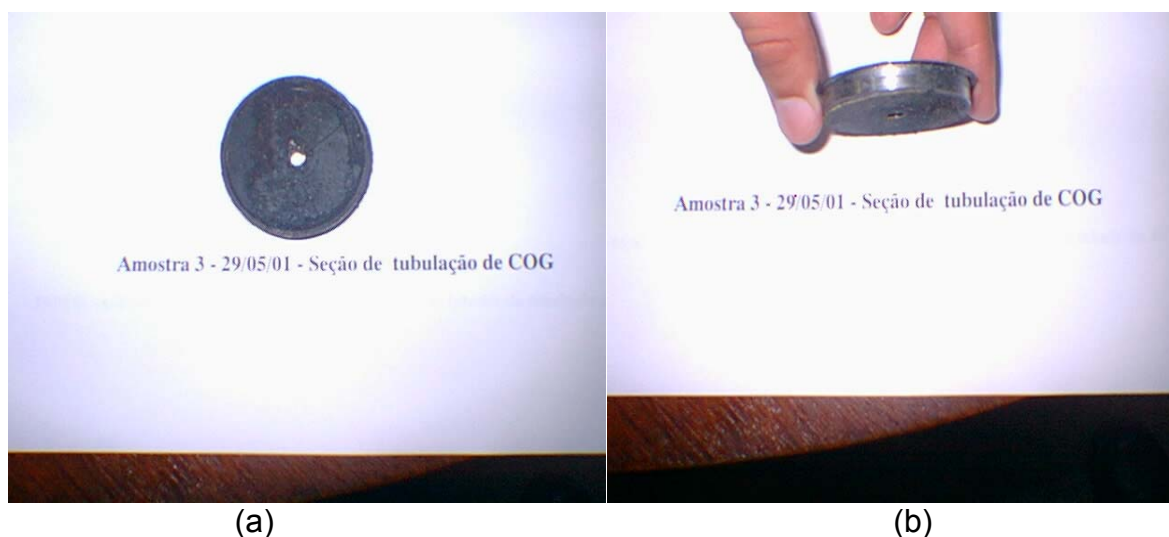


Figura 63 – (a) Vista frontal da amostra da tubulação de COG, nota-se uma camada escurecida de alcatrão. (b) Vista lateral da amostra da tubulação de COG, não foi verificado perda de espessura na amostra

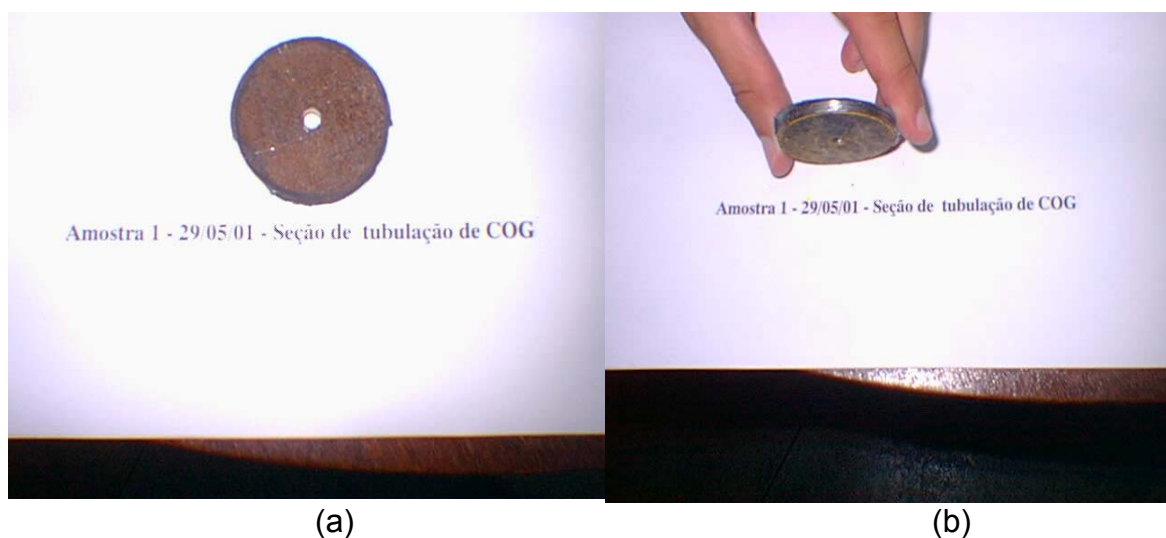


Figura 64 – (a) Vista frontal da amostra da tubulação de COG, sem recobrimento de alcatrão. (b) Vista lateral da amostra da tubulação de COG, nota-se uma acentuada perda de espessura na amostra

Os níveis de taxa de corrosão alcançados na área dos Altos Fornos foram bastante significativos, levando em consideração as duas regiões já discutidas (Coqueria e Utilidades). Isso pode ser verificado na Figura 65. Durante este estudo, verificou-se que a região do Alto Forno sofre grande influência térmica: em determinados momentos, a temperatura do gás entra em equilíbrio térmico com a temperatura ambiente. Isso foi observado no período de inverno e nos horários noturnos, promovendo uma forte formação de condensado no interior da tubulação. As análises químicas do condensado indicaram o pH e o cianeto como agentes prováveis causadores da corrosão no trecho de tubulação em questão.

De acordo com Gentil (1996), em regiões ácidas, como no caso do eletrólito nas tubulações do Alto Forno, que possui pH menor que 4, o ferro fica em contato direto com o meio. O aumento da velocidade de corrosão deve-se à possibilidade de redução do H^+ , além do oxigênio presente no meio. Em pH menor que 4, a difusão do oxigênio não é fator de controle, sendo mais responsável pela velocidade da reação de corrosão a facilidade de desprendimento de hidrogênio. Esse desprendimento vai depender da sobretensão de hidrogênio, que por sua vez depende das várias impurezas ou fases presentes nos aços.

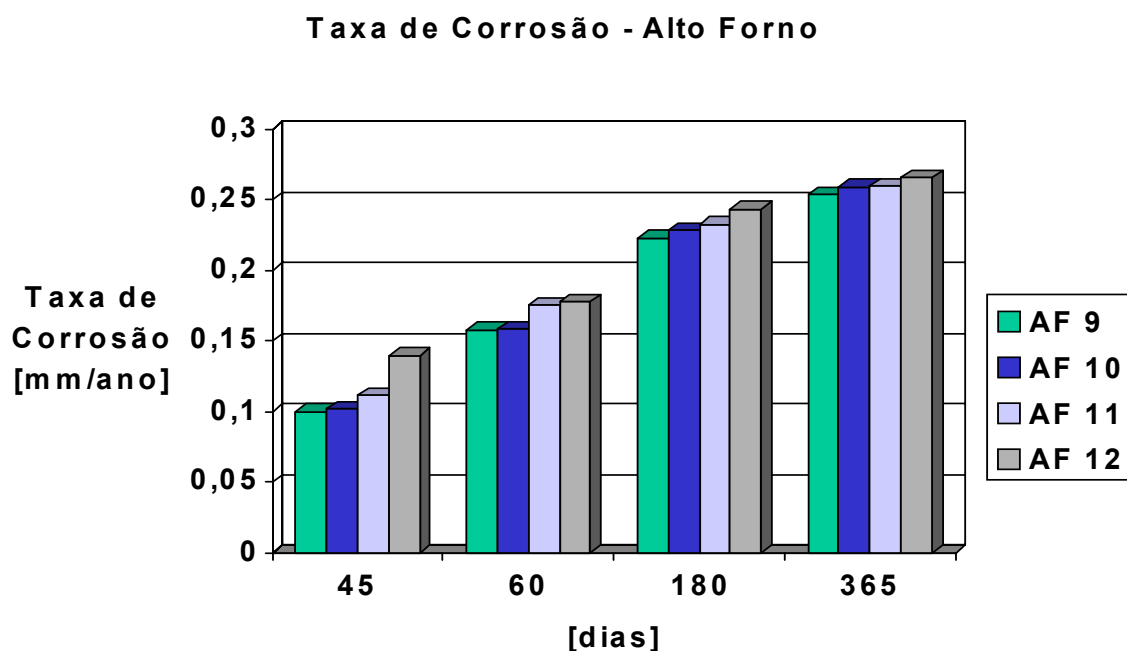
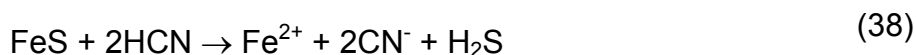


Figura 65 – Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região do Alto Forno

O gás sulfídrico (H_2S) presente no condensado de COG – tal como descrito por Ponte, Silva e Fofano (2002) nos casos de corrosão em tubulações por condensados de gases derivados de petróleo – reage com o ferro, formando películas de sulfeto de ferro (FeS) e hidrogênio atômico. A presença de sulfeto e de cianeto retarda a passagem de hidrogênio atômico para molecular, tendo-se, portanto, a possibilidade de penetração do hidrogênio no metal:



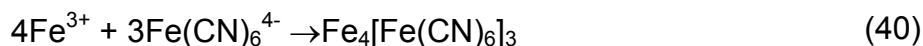
Se houver presença de cianeto e ácido cianídrico, este reage com a película de sulfeto de ferro, protetora, regenerando H_2S .



Com a retirada da película protetora de FeS , o H_2S torna a reagir com o ferro, formando novamente hidrogênio atômico. A reação de formação de ferrocianeto, $Fe(CN)_6^{4-}$ está descrita abaixo:



O grupo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ reage com o Fe^{3+} , formando um precipitado de forte cor azul:



Foi observado que existe uma tendência predominante desta coloração no condensado deste gás na região, conforme a Figura 66.



Figura 66 - Condensado de COG – a presença de ferrocianeto é indicada pela forte cor azul

A conduta da taxa de corrosão na Sinterização foi semelhante às demais regiões anteriores, porém com muito mais intensidade. Foram identificados os agentes cianeto, pH e cloreto como prováveis causadores do processo de corrosão, sendo o mecanismo o mesmo como já descrito.

À medida que se afasta do trecho inicial, percebe-se uma elevação no parâmetro em questão; analogamente, quando se estende o período de exposição dos cupons de prova avaliados, o efeito da perda de massa se acentua, conforme pode ser observado na Figura 67.

Taxa de Corrosão - Sinterização

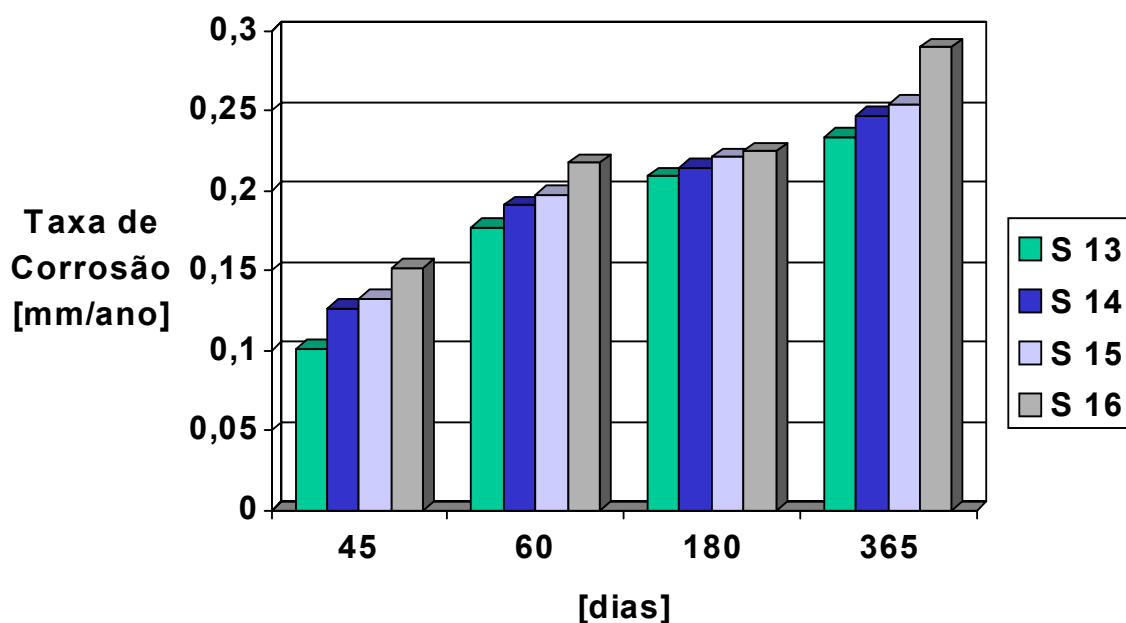


Figura 67 - Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região da Sinterização

A região da Sinterização é também bastante influenciada pela temperatura ambiente, que, em determinados momentos, se equilibra, intensificando o processo de condensação nesta área. Isso foi verificado nos termogramas das tubulações. A Sinterização possui uma grande tendência à formação de depósito e este pode gerar obstrução da tubulação, em níveis elevados (da ordem de 85%), conforme pode ser observado na Figura 68.



Figura 68 – Tubulação de COG de 400mm de diâmetro com alto nível de obstrução por depósito

A temperatura do COG na tubulação da Aciaria varia em função da temperatura ambiente, em decorrência da distância da Coqueria. Logo, os efeitos da corrosão pelo ponto de orvalho são extremamente acentuados. Os resultados das análises do condensado indicaram forte presença de sulfeto e enxofre nesta área da tubulação; tais compostos podem estar associados à formação de SO_2 , SO_3 , H_2S , O_4 e H_2S . A taxa de corrosão verificada na localidade da Aciaria é extremamente elevada, quando comparada com as outras regiões estudadas, principalmente para as campanhas de 365 dias, conforme pode ser verificado na Figura 69.

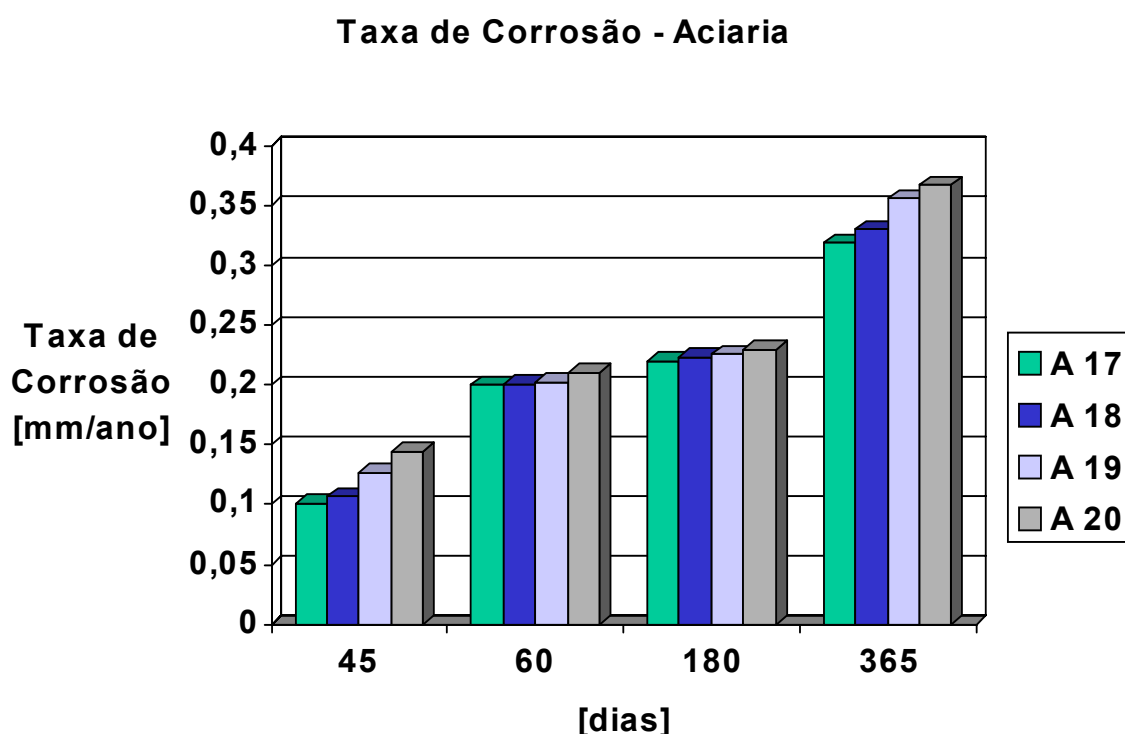


Figura 69 - Taxa de corrosão para as campanhas de exposição dos cupons de prova da região da Aciaria

A média dos valores dos gráficos anteriores foi disposta na Tabela 15, bem como o correspondente da taxa de corrosão em mpy.

TABELA 15
TAXA DE CORROSÃO PARA OS CORPOS DE PROVA DE AÇO CARBONO

Local de Exposição	Comparativo das Regiões							
	Campanha em Dias de Exposição							
	45	45	60	60	180	180	365	365
	[mpy]	[mm/ano]	[mpy]	[mm/ano]	[mpy]	[mm/ano]	[mpy]	[mm/ano]
COQUERIA	3,570	0,091	5,700	0,145	6,978	0,177	8,305	0,211
UTILIDADES	4,465	0,113	6,678	0,169	7,605	0,193	9,613	0,244
ALTO FORNO	4,460	0,113	6,589	0,167	9,128	0,232	10,228	0,259
SINTERIZAÇÃO	5,038	0,128	7,715	0,196	8,555	0,217	10,085	0,256
ACIARIA	4,730	0,120	8,013	0,204	8,850	0,225	13,505	0,343

Pode-se verificar que a Coqueria possui as menores taxas de corrosão: isso é função da temperatura do gás, que, nesta, região é mais elevada (aproximadamente 50°C), minimizando a condensação de substâncias corrosivas. Em contrapartida, as regiões onde a temperatura do gás é mais fria (quase próxima à temperatura ambiente), os cupons tiveram as maiores taxas de corrosão, conforme constatado nas áreas da Aciaria, Alto Forno e Sinterização. Isso confirma a grande influência da temperatura de ponto de orvalho dos compostos presentes no gás sobre a corrosão que a tubulação de gás COG sofre.

4.11 LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO DO CONDENSADO

Na curva de polarização anódica gerada, não foi observado trecho linear significativo para a amostra do Alto Forno, conforme pode ser observado na Figura 70. Porém, na amostra da Coqueria, verificou-se a presença de um trecho linear de aproximadamente duas décadas, o que permitiu a determinação do coeficiente anódico (b_a), que foi igual a 43,4 mV/década, de acordo com a Figura 71.

Para a determinação da reta de Tafel, é necessário que a polarização seja por ativação e que haja um trecho linear de, pelo menos, uma década (EVANS, 1994), a partir de um $\Delta E \geq 60\text{mV}$. Este valor é referente à amostra do Alto Forno. Como isso não ocorreu, significa que outros processos, além da ativação, estão em curso, o que impossibilita determinar a reta de Tafel e, conseqüentemente, o coeficiente anódico (b_a).

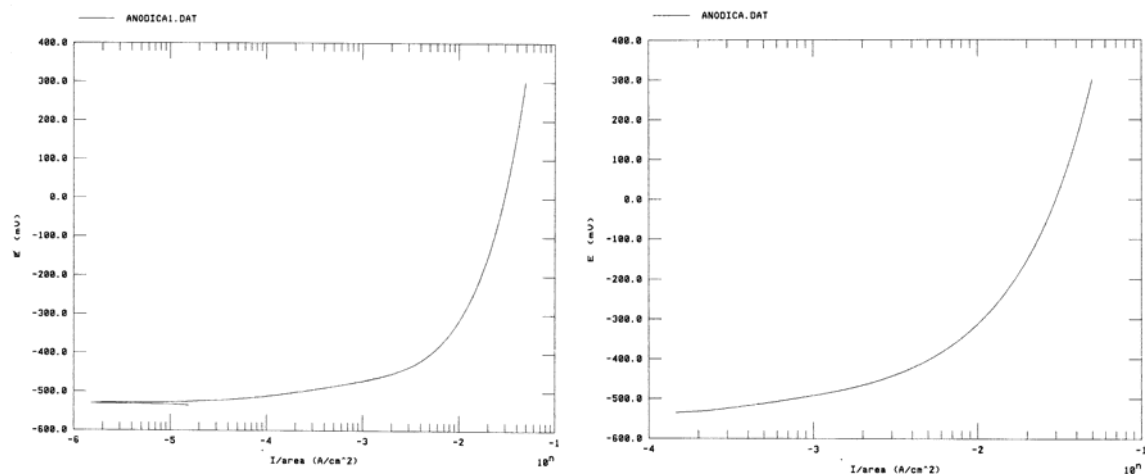


Figura 70 – Curvas de polarização anódica da amostra do Alto Forno

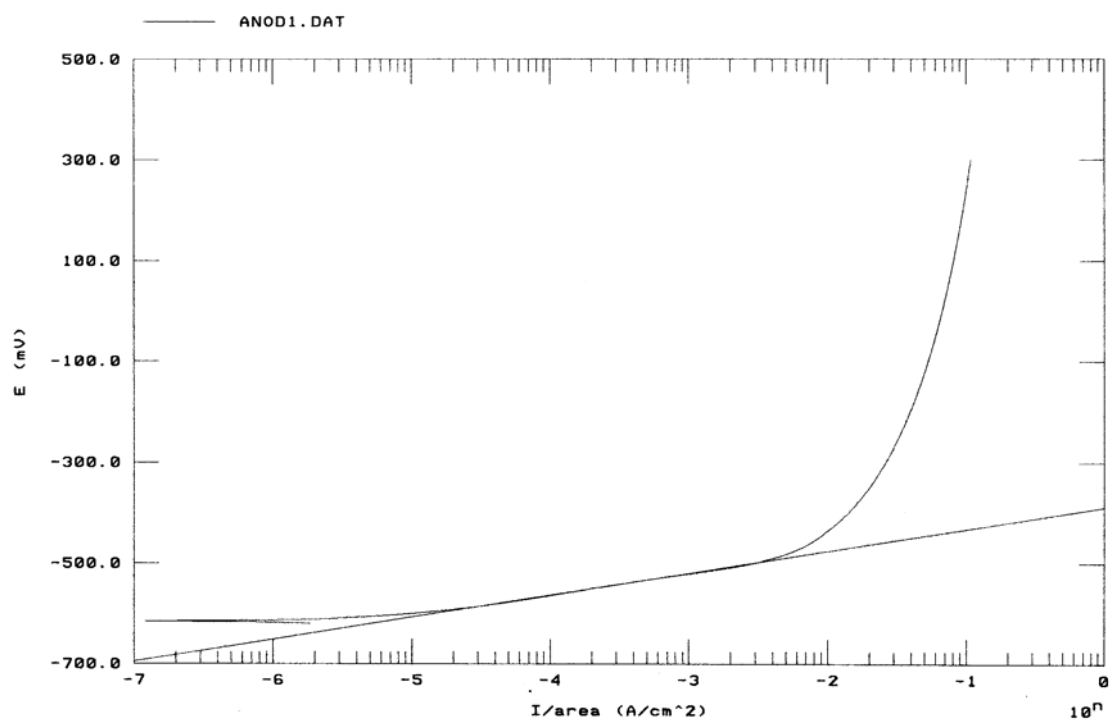


Figura 71 – Curvas de polarização anódica da amostra da Coqueria

O aspecto da curva catódica indica que, nas vizinhanças do potencial de corrosão, o processo catódico determinante é o de redução de oxigênio. Ou seja, a taxa de corrosão é governada pela densidade de corrente limite (i_L) do oxigênio, conforme pode ser observado nas Figuras 72 e 73.

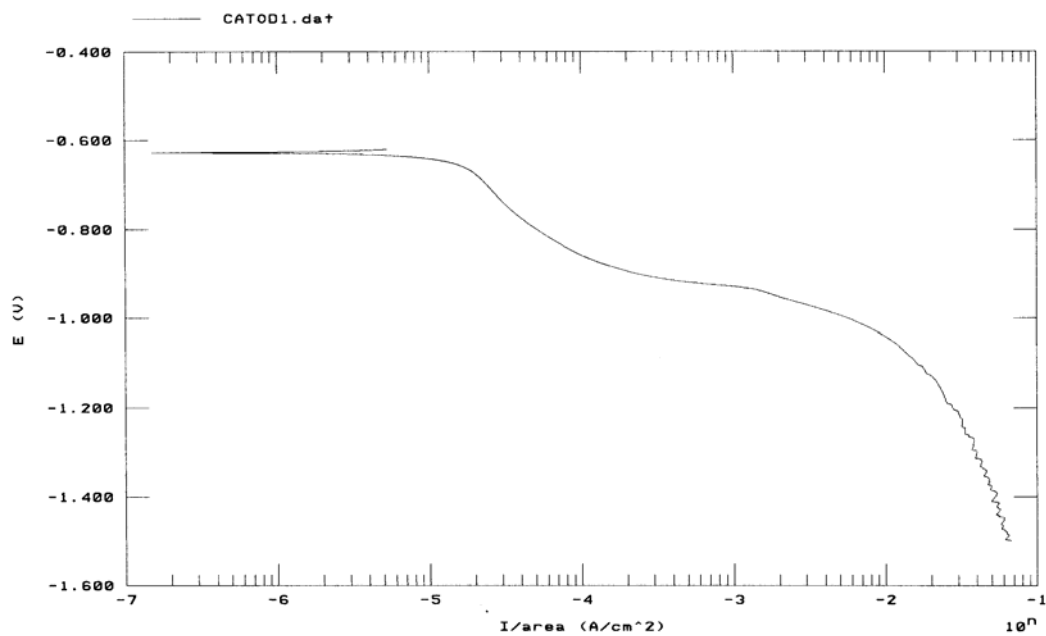


Figura 72 - Curvas de polarização catódica da amostra do Alto Forno

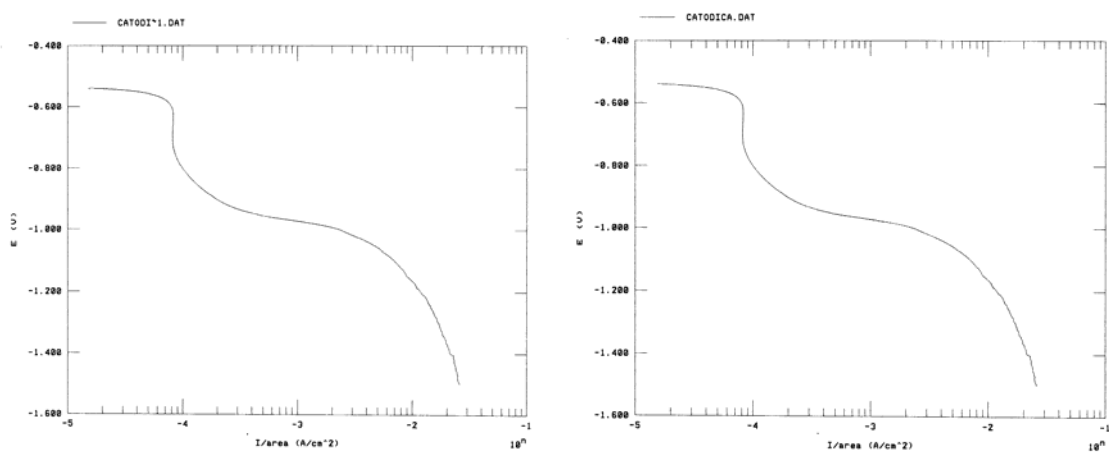


Figura 73 – Curvas de polarização catódica da amostra da Coqueria

Neste caso, o coeficiente catódico (b_C) de Tafel, extraído da própria curva, é infinito, conforme Figuras 74 e 75.

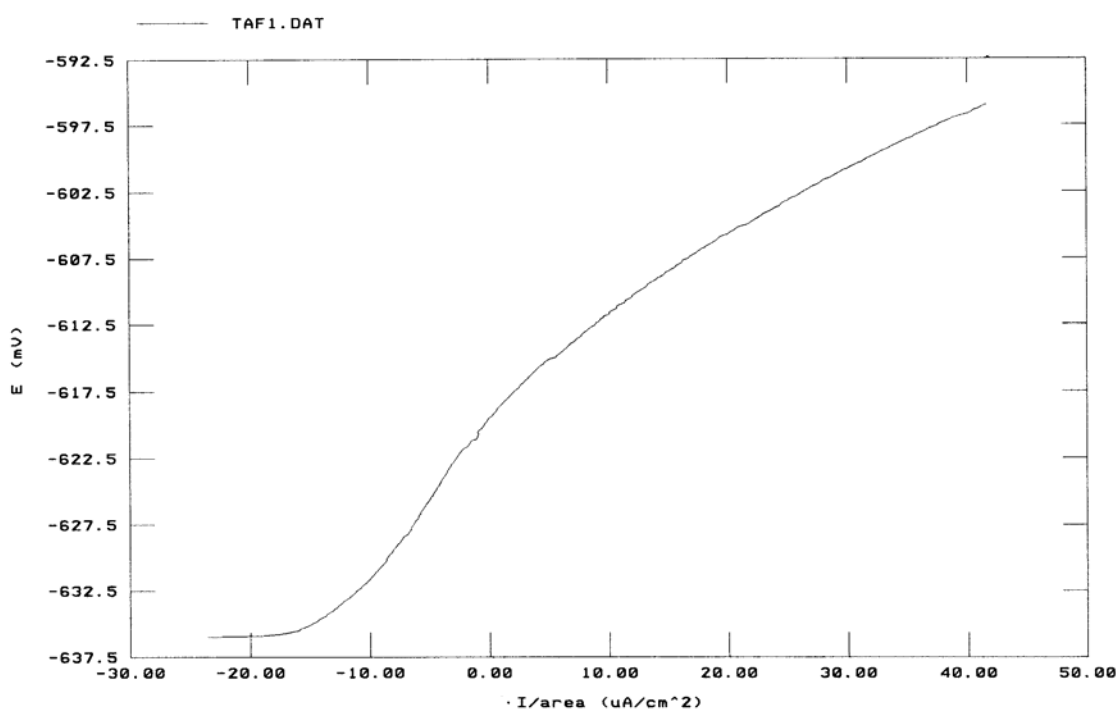


Figura 74 – Curvas de Tafel da amostra do Alto Forno

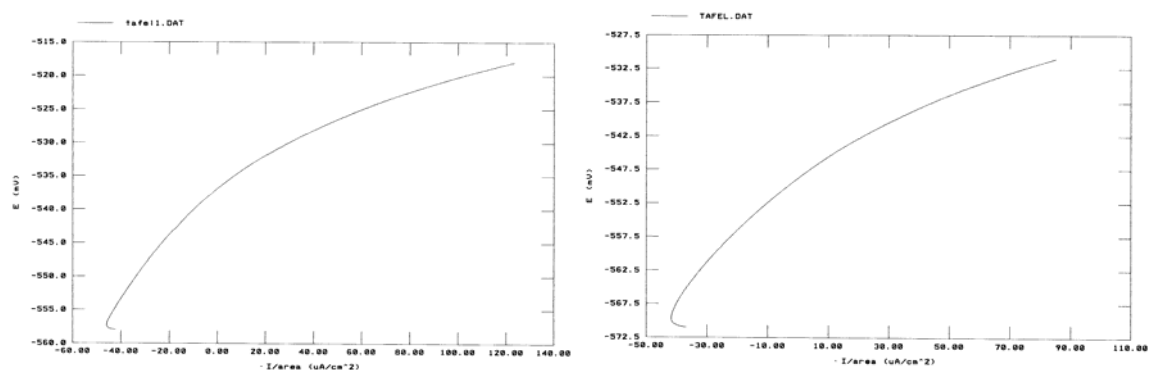


Figura 75 – Curvas de Tafel da amostra da Coqueria

O potencial de corrosão (potencial de circuito aberto) foi determinado com o próprio potenciostato e está registrado com as curvas de polarização, como IP (*Inicial Potential*). O valor obtido foi de -540mV (E_{corr}) para a amostra do Alto Forno e -620mV para a amostra da Coqueria.

Pode-se concluir que a corrente de corrosão pode ser mais bem determinada a partir da curva de polarização catódica, já que não foi possível determinar o coeficiente anódico de Tafel. A análise desta curva mostra que, em condições estagnadas e

sem aeração forçada, a corrente de corrosão é da ordem de 10^{-4} A/cm² (i_{corr}) para a amostra do Alto Forno e de 10^{-4} a 10^{-5} A/cm² para amostra da Coqueria. Embora não tenha sido possível determinar o coeficiente anódico, o valor da corrente de corrosão, calculado a partir dos dados das curvas de polarização, também apresentou esta ordem de grandeza. O ensaio em questão foi realizado em meio aerado, porém em atmosfera diferente do COG. É provável que tal metodologia possa ter algum desvio na acurácia dos resultados eletroquímicos.

Para efeito comparativo da perda de massa medida no método gravimétrico com a corrente de corrosão, foi aplicada a lei de Faraday :

$$m = \frac{K i t}{F} \quad (41)$$

onde:

m : perda de massa

K : equivalente eletroquímico do metal, 28[g]

i : corrente de corrosão, assumindo um valor de $i_{\text{corr}} = 10^{-4}$ A/cm²

t : tempo, conforme as campanhas 45, 60, 180 e 365 dias

F : Constante de Faraday, constante 96.500 C

O comparativo entre os métodos está mostrado na Tabela 16. Nota-se que a perda de massa calculada com base na corrente de corrosão está muito próxima do valor medido, para as campanhas consideradas.

TABELA 16
COMPARATIVO DE PERDA DE MASSA ENTRE ENSAIOS

Área	Perda de Massa Método Gravimétrico (valor médio) [g]				Perda de Massa Método Eletroquímico [g]			
	Campanha [dias]				Campanha [dias] (calculado)			
	45	60	180	365	45	60	180	365
Coqueria	0,2263	0,3849	1,4441	2,0057	0,2422	0,3234	0,9700	1,9673
Alto Forno	0,2388	0,4068	1,7216	2,5264				

4.12 ANÁLISE DE VIDA ÚTIL DA TUBULAÇÃO

Neste tópico foram desprezadas todas as influências que não foram oriundas do processo corrosivo aqui estudado. Para a condição mais crítica que é, no caso, de tensão circunferencial e junta longitudinal de acordo com as normas ANSI/ASME, têm-se:

$$e = (p.d) / (2.\sigma.\varepsilon) \quad (42)$$

onde:

p: Pressão de operação com um acréscimo de 10 % em [psi];

d: Diâmetro em [inch];

σ : Tensão admissível do material em [psi];

ε : Eficiência de junta;

e : Espessura de parede da tubulação em [inch] (TELLES e BARROS, 1997).

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos da fórmula acima.

TABELA 17
CÁLCULO DAS ESPESSURAS MÍNIMAS

ESPESSURAS MÍNIMAS DE OPERAÇÃO	
Área	Espessuras mínimas [mm]
COQUERIA	0,652
UTILIDADES	0,521
ALTO FORNO	0,391
SINTERIZAÇÃO	0,339
ACIARIA	0,260

A pressão de operação acrescida de 10% é considerada para refletir possíveis variações para mais na tubulação. O fator de segurança para o cálculo de tensão admissível é de 4. Logo, a espessura de parede da tubulação calculada apresenta uma considerável margem de segurança para uma operação segura. As taxas de corrosão para o aço carbono podem ser classificadas de acordo com Rabald, como são descritas na Tabela 18.

TABELA 18
CLASSIFICAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO

Tipo de corrosão	Corrosão uniforme		Previsão de vida [anos]
	Taxa		
INTENSIDADE	[mpy]	[mm/ano]	
BAIXA	< 1,0	< 0,025	> 70
MODERADA	1,0 – 4,9	0,025 – 0,125	28 a 70
SEVERA	5,0 – 10,9	0,126 – 0,260	17 a 28
MUITO SEVERA	> 10,0	> 0,254	14 a 17

Diante dos dados acima, a expectativa de vida útil da tubulação de gás COG, com os valores de taxa de corrosão calculados para o experimento em questão, são mostrados na Tabela 19.

TABELA 19
CLASSIFICAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO PARA O EXPERIMENTO

Área	Taxa de Corrosão Calculada		Intensidade	Previsão de vida [ANOS]
	[mpy]	[mm/ano]		
COQUERIA	8,305	0,211	SEVERA	17 a 28
UTILIDADES	9,613	0,244	SEVERA	17 a 28
ALTO FORNO	10,228	0,259	SEVERA	17 a 28
SINTERIZAÇÃO	10,085	0,256	SEVERA	17 a 28
ACIARIA	13,505	0,343	MUITO SEVERA	14 a 17

Para os dados tabelados foram considerados os maiores valores de média de taxa de corrosão encontrados no experimento. Isso se deu num tempo de exposição de 365 dias.

Em 1996, o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da USIMINAS desenvolveu estudos visando avaliar a corrosividade do condensado de COG sobre suas tubulações. O trabalho, intitulado *Aços e revestimentos alternativos para proteção contra corrosão de tubulações de gases na indústria siderúrgica*, avaliou a taxa de corrosão média nas tubulações de COG para um tempo de exposição de 330 dias. Foram encontrados valores da ordem de 0,058mm/ano. Este valor indica a boa

eficiência do processo de tratamento do gás de Coqueria quando comparado com os números da CST. O comparativo de taxa de corrosão, montado para as regiões analisadas, como é mostrado na Figura 76.

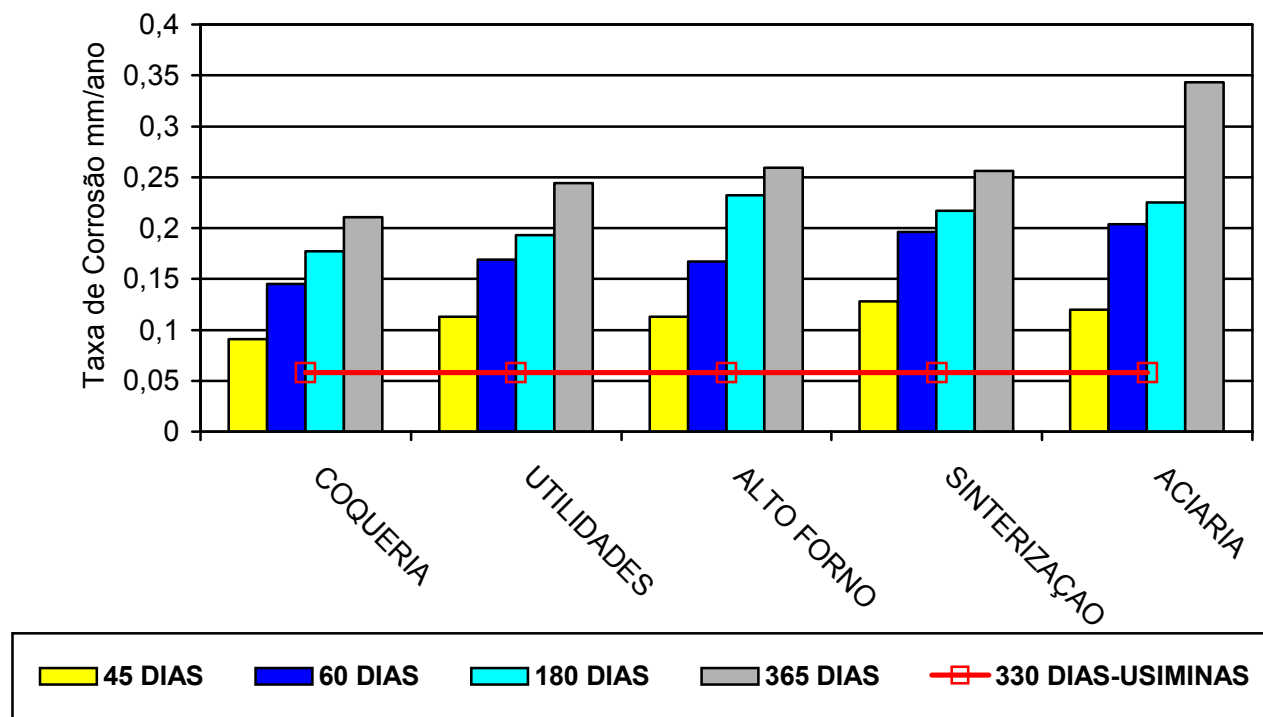


Figura 76 – Comparativo da taxa de corrosão entre as regiões nas diversas campanhas de exposição dos cupons e da USIMINAS

4.13 LIMITAÇÕES DOS PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

A Figura 77 registra a remoção natural de camadas de produtos de corrosão por um período de 180 dias de exposição. Pode-se perceber que uma nova camada se forma logo a seguir (amarelo e marrom vivos). Dessa forma, perde-se o produto de corrosão antes que haja uma maior transformação das fases inicialmente formadas para aquelas em níveis inferiores no diagrama de Gibbs.



Figura 77 – Remoção natural da camada corroída na superfície do corpo de prova de aço carbono (ASTM 283-GR C)

5 CONCLUSÕES

As técnicas de análises químicas, espectrometria de fluorescência de raios-X, espectroscopia Mössbauer e difratometria de raios-X revelaram-se adequadas na caracterização dos agentes corrosivos e das fases que compõem o produto de corrosão. A microscopia eletrônica de varredura foi útil em revelar detalhes e a morfologia da corrosão uniforme que se formou no aço carbono.

Foram propostas interações entre o aço carbono e os agentes corrosivos contidos no condensado do gás COG, para todos os ambientes de exposição dos corpos de prova, que podem gerar os produtos de corrosão detectados. Durante este estudo, foi descoberta uma excelente aplicação preditiva da termografia para revelação do nível de sujidade no interior da tubulação de gás. Desta nova utilização pode-se estabelecer um acompanhamento do nível de deposição para posterior elaboração de um plano de limpeza.

A tubulação de aço carbono sem proteção interna mostrou-se inadequada para a condução do gás COG, em função da reação severa de corrosão causada pelo condensado.

Ficou claro que a temperatura do gás provoca uma excessiva condensação no interior da tubulação de COG, gerando uma precipitação de compostos corrosivos no hemisfério inferior da tubulação. As maiores taxas de corrosão neste estudo foram às regiões da Aciaria e Sinterização, que apresentaram valores de temperatura do gás próximos à temperatura ambiente, o que comprova o efeito do “dew point corrosion”. O depósito é constituído basicamente de ferrocianeto férrico, enxofre e produtos de corrosão. Este agente é o responsável pela obstrução de tubulações, principalmente em ramais terminais.

As medidas Mössbauer e da difratometria de raios-X realizadas nos corpos de prova expostos no ambiente do condensado e da tubulação mostraram que os cloretos presentes desempenharam um importante papel na formação de goethita superparamagnética e lepidocrocita. Estas duas fases, por sua vez, também possuem a sua formação favorecida pelo dióxido de enxofre.

A presença de hematita nas regiões mais quentes está relacionada ao efeito térmico para sua formação. A magnetita foi encontrada em regiões onde o pH exerce grande efeito no processo corrosivo.

Os mecanismos de corrosão podem ser evidenciados com estudos em um menor tempo de exposição dos corpos de prova em aço carbono. Reações como a formação de compostos intermediários aos óxi (hidróxidos) de ferro, possivelmente, seriam detectadas com um período menor de exposição, revelando maiores detalhes do processo de corrosão.

É importante que a CST utilize este estudo para especificar materiais e testar novos materiais principalmente o polietileno alta densidade (PEAD) a serem usados no sistema de distribuição de gás, a fim de se evitar vazamentos.

É aconselhável que a empresa adote uma forma de monitoração da taxa de corrosão em suas tubulações de gás para o estabelecimento de um melhor controle.

A passagem de PIG tipo limpeza e PIG instrumentado nas tubulações de COG pode aumentar a vida da tubulação, bem como estabelecer melhor controle dos seus pontos críticos. Este método de limpeza de tubulações e dutos tem sido aplicado com grande sucesso em empresas do ramo de petróleo. Existem produtos químicos com ação de inibição de corrosão e dispersante que podem resolver duplamente o problema que foi estudado. Diferentes tipos de proteções, como revestimentos e pinturas anticorrosivas, podem ser testadas e investigadas sistematicamente. Há um grande conjunto de normas e procedimentos técnicos disponíveis, bem como uma vasta literatura, que possibilitam estudos consistentes sobre proteções resistentes à corrosão.

A indústria siderúrgica de Mizushima tem aplicado um revestimento contra corrosão em suas tubulações de COG, chamado de GLASSFLEX, este é produzido pela empresa Japan Kôbunshi Kagaku, é significativo pesquisar a viabilidade de aplicação deste produto.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN standard for testing materials: ASTM G 4. Standard guide for conducting corrosion tests in field applications. Philadelphia, 1994.

AMERICAN standard for testing materials: ASTM G16-93. Standard guide for applying statistics to analysis of corrosion data. Philadelphia, 1994.

AMERICAN standard for testing materials: ASTM G1-90. Standard practice for preparing cleaning, and evaluating corrosion test specimens. Philadelphia, 1999.

BAHT, P. *Corrosion science*, vol. 23, n. 7, p. 733-752, 1983.

CARNEIRO, Rogério Augusto; PINTO, José Airton de Queiroz; ALVARENGA, Evandro de Azevedo. USIMINAS. Centro de pesquisa e desenvolvimento de aços e revestimentos alternativos para proteção contra corrosão de tubulações de gases na indústria siderúrgica. 1996.

CHARNET, Reinaldo; REGINATO, Eugênia M., FREIRE; LUNA, Clarice Azevedo de; BONVINO, Heloísa. *Análise de modelos de regressão com aplicações*. São Paulo: Editora da Unicamp, p. 50-68, 1999.

COKE plant. Handbook kawasaki steel corporation, n. 2, p. 175 - 230, 1982.

COOK, D. C., VAN ORDER, A. C. CARPIO, J. J. et al. Atmospheric corrosion in the Gulf of México, *Hyperfine Interactions*, Vol.113, pp. 319-329, 1998.

DAMIN, D. G., MCCOY, J. M. *Corrosion* 78, 1978 (paper 131).

DAVIS, B. H.; THOMAS; G. A.; SAGUES A. A.; JEWITT, C. H.; BAUMERT, K. L. Fuel processing technology, n. 8, p. 77-93, 1983.

DENIZLI, A.; OZKAN G.; UÇAR, M. Separation and purification technology, n. 24, p. 255-262, 2001.

EVANS, U.R. Metal Ind. *Boletim ABM*, London, n. 29, p. 481, 1994.

FUEL distribution system. Handbook kawasaki steel corporation, n. 2, 1982.

FRINI, A.; EL MAAOUI, M. *Journal of colloid and interface*, n. 190, p. 269-277, 1997.

FUJINAMI, M.; UJIHIRA, Y. Applications of surface science, n. 17, p. 265-275, 1984.

GARBER, J.; JANGAMA, V. R.; WILLMON, J. Anais do Congresso Corrosion, 1997 (NACE, paper 606).

GENTIL, V. *Corrosão*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 78 - 156, 1996.

GORDON, D.B. 1995. Spectroscopic techniques. In: WILSON, K.; WALKER, J. (Eds.). *Principles and techniques in practical biochemistry*. K. Wilson & J. Walker Eds., Cambridge University Press, Cambridge, p. 324-344.

GREENFIELD, S.; JONES, I. L.; BERRY, C.T. High-pressure plasma spectroscopy emission sources. *Analyst*, n. 89, p. 713, 1964.

GRUNDIG, W. *Boletim ABM*, London, vol. 14, n. 53, p. 473-515, 1994.

HOLMES, D.R. *Dew point corrosion*. Institution of Corrosion Science and Technology/Ellis Horwood Limited, 17:33, 1985.

HUBBELL, J. H. *X-Ray spectrum*, n. 28, p. 215, 1999.

JANGAMA, V. R.; SRINIVASAN, S. Anais do Congresso Corrosion, 1997 (NACE, paper 318).

LAKIND, J. S.; STONE, A. T. *Geochimica et cosmochimica acta*, vol. 53, p. 961-971, 1989.

MAINIER, Fernando Benedicto; SALLES, Marcelo. Corrosão Por Ácido Sulfúrico e Procedimento Para Sua Prevenção. PETROBRAS, Rio de Janeiro, vol. 24, n. 4, p. 285-288, 1981.

MATSUNAMI, Kensaku; KATO, Toru. Corrosion of carbon steel and its estimation in aqueous solution used in petroleum refineries. *Int. J. Pres. Ves. & Piping* 45179-197, 1991.

MATTOS, R. Oscar. Técnicas eletroquímicas e respectivos parâmetros que viabilizem a monitoração da integridade de tubulações que conduzem gases derivados de petróleo. 22º CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão Salvador Bahia, 2002, p. 5-6.

NALFLOC - The treatment of coke oven gas systems to control fouling and corrosion, 1983.

OH, S. J., COOK, D. C., TOWNSEND, H. E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments, *Corrosion Science*, Vol. 41, pp. 1687-1702, 1999.

OWLE, A.; PAURON, B.; GÉNIN, J. M. *Corrosion science*, vol. 32 n. 9, p. 985-1001, 1991.

OSSEO-ASARE, K., *Trans. Inst. Min. Metall. Sect.*, n. 90, p. 159-163, 1981.

PADRÃO de operação CST – PO-UTL-LBAG-00-0011 – Determinação de Fenol, 2000.

PADRÃO de operação CST – PO-UTL-LBAG-00-0017 – Determinação de pH, 2000.

PADRÃO de operação CST – PO-UTL-LBAG-00-0028 – Determinação de Metais, 2000.

PADRÃO de operação CST – PO-UTL-LBAG-00-0004 – Determinação de Cianeto Total, 2001.

PADRÃO de operação CST – PO-UTL-LBAG-00-0005 – Determinação de Cloreto, 2001.

Padrão de Operação CST – PO-UTL-LBAG-00-0023 – Determinação de Corrosão, 2001.

PADRÃO de operação CST – PO-UTL-LBAG-00-0014 – Determinação de Nitrogênio, 2002.

PADRÃO de operação CST – PO-UTL-LBAG-00-0021 – Determinação de Sulfeto, 2002.

PONTE, Haroldo de Araújo; SILVA, Patrícia Raquel; FÓFANO, Sócrates. Estudo de aplicação de técnica eletroquímica para monitoramento da corrosão em unidades de FCC In: 6º COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos; 22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, 2002.

RAMOS, Márcio de Almeida; MAINER, Fernando Benedicto; PIMENTA, Gutemberg de Souza. Avaliação da corrosão por H_2S e CO_2 no sistema de produção antecipada do campo de Pampo. *Boletim técnico PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, vol. 24, n. 4, p. 243-250, 1981.

REED, R.; HOLMES; D., WEYERS, J.; JONES, A. J. *Practical skills in biomolecular sciences*. Ed. Prentice Hall, 1998.

SIERRA, Cabrera. *Electrochimica acta*, n. 47, p.2149-2158, 2002.

SOUZA JR., P. A. de; MORIMOTO, T.; GUIMARÃES, A. F.; GARG, V. K. J. *Radional. Nucl.Chem.* n. 246, p. 85, 2000.

SWAIN, Y. T., ODENBACH, D. *Iron and steel engineer*, 1983.

TELLES, Pedro C. Silva; BARROS, Darcy G. Paula. *Projetos de tubulações*. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 1997.

UHLIG, Hebert H. *Corrosion and corrosion control*. New York, John Wiley & Sons, 1992.

U.S. ENVIRONMENTAL protection agency. 1994. Method 200.7. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric method for trace element analysis of water and wastes. Method for the determination of metals in environmental samples-supplement I. EPA 600/R-94-111, May 1994.

VASSILEV, S.V.; ESKENAZY, G.M.; VASSILEVA, C.G. Contentes, mode of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal. ELSEVIER, FUEL, n. 79, p. 904-921, 2000,

VERTES, A; NAGY, Czako I. *Electrochimica acta*, vol. 34, n. 6, p. 721-758, 1989.

VIEIRA, Magda Martins; GOMES, José Antônio C. Ponciano; BAPTISTA, Walmar; JOIA, Carlos José B. de Mello. Efeito do pH na corrosão e permeação de hidrogênio em aço carbono em presença de água ácida desaerada. In: 6º COTEQ - Conferência Sobre Tecnologia de Equipamentos; 22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, 2002.

WENDT, R.H.; FASSEL, V. Induction-coupled plasma spectrometric excitation source. *Anal. Chem.* n. 37, p. 920, 1965.

WEST, J. M. *Basic corrosion an oxidation*. England: Ellis, Horwood Ltd., 1980.