

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas –
Mestrado Profissional

Fabio Passos de Tassis

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM A106 GR. B
SUBMETIDO A UM MEIO RICO EM FINOS DE PROCESSO DE PRODUÇÃO
DE LIGA FERRO-NÍQUEL

Novembro
2024

Fabio Passos de Tassis

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM A106 GR. B
SUBMETIDO A UM MEIO RICO EM FINOS DE PROCESSO DE PRODUÇÃO
DE LIGA FERRO-NÍQUEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Corrosão

Orientador: Dr. Fernando Cotting

Belo Horizonte

2024

T213a Tassis, Fabio Passos de.
Avaliação da Corrosão do Aço Carbono ASTM A106 gr. B Submetido a um Meio Rico em Finos de Processo de Produção de Liga Ferro-Níquel [recurso eletrônico] / Fabio Passos de Tassis - 2024.
1 recurso eletrônico (96 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Fernando Cotting.
Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f.90-96.

Bibliografia: f.86-89.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Aço-carbono - Teses.
3. Aço - Corrosão - Teses. 4. Ferroligas - Teses. 5. Ligas de ferro níquel - Teses. I. Cotting, Fernando. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da UFMG - Mestrado Profissional


UFMG

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO ASTM A106 GR. B
SUBMETIDO A UM MEIO RICO EM FINOS DE PROCESSO DE PRODUÇÃO
DE LIGA FERRO-NÍQUEL**


FABIO PASSOS DE TASSIS

Dissertação de mestrado submetida à comissão examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG – Mestrado Profissional da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

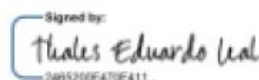
Aprovada em 21 de novembro de 2024, por:

 Documento assinado digitalmente
FERNANDO COTTING
Data: 03/01/2025 11:31:29-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Fernando Cotting (UFMG)
Orientador

 Documento assinado digitalmente
JORGIMARA DE OLIVEIRA BRAGA
Data: 03/01/2025 11:09:07-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof.ª Dr.ª Jorgimara de Oliveira Braga (UFMG)

Signed by:

2495200E470E411...

Dr. Thales Eduardo Leal (SMS group)

Dedico este trabalho a todos os amigos e familiares que me prestaram suporte e me incentivaram a concluí-lo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela oportunidade, força e dedicação conferidas a mim para iniciar e concluir essa jornada, por me guiar e me tornar resiliente em todos os momentos que pensei em desistir.

À minha família, em especial, meu pai e minha mãe, agradeço o suporte, incentivo e ensinamentos de sempre correr atrás dos meus sonhos e sempre buscar me desenvolver e fazer o melhor. Ao meu irmão agradeço a amizade, companheirismo e aconselhamentos de sempre. À minha namorada, Danielle, agradeço a parceria, incentivo e as tantas tardes estudando juntos, cada um a fim de cumprir seus objetivos. Sem vocês esse trabalho não seria concluído.

À SMS group agradeço a oportunidade em me permitir utilizar parte do meu tempo de trabalho para esse desenvolvimento e por ter compartilhado tantas informações para que fosse possível sua conclusão. Aos colegas de trabalho, agradeço o suporte na minha ausência e por enxergarem valor no desenvolvimento desse trabalho. Em especial, agradeço aos colegas Henrique Resende e Thales Leal pelo incentivo e todo suporte dado durante a elaboração desse projeto.

Ao orientador Professor Dr. Fernando Cotting, agradeço por aceitar me orientar e por tantos conhecimentos compartilhados para que fosse possível a conclusão desse trabalho. Aos colegas do Laboratório de Corrosão da UFMG agradeço todo o suporte e ensinamentos acerca da utilização do laboratório. Em especial agradeço ao Matheus Orlandi por toda a ajuda durante a execução dos ensaios.

Enfim, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma e à sua maneira, ajudou a tornar possível a conclusão do presente trabalho.

A todos vocês deixo meu sincero **MUITO OBRIGADO!**

"Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância."

(John F. Kennedy)

RESUMO

A liga ferro-níquel, normalmente referida como FeNi, apresenta 19% a 38% de níquel em sua composição e tem importância significativa na cadeia produtiva de aços inoxidáveis, além de ser utilizada como matéria prima para ligas com maiores teores de níquel. Sua produção por vias piro metalúrgicas ocorre a elevadas temperaturas em fornos elétricos a arco submerso, em um processo de redução carbotérmica, que gera gases de processo com grandes quantidades de particulados finos e que precisam ser coletados nos sistemas de limpeza de gases. Observa-se em algumas plantas, em maior ou menor grau, um processo de corrosão nos dutos refrigerados desse sistema, após alguns anos de operação e, portanto, o objetivo geral deste trabalho é de avaliar a corrosividade dos particulados no aço carbono ASTM A106 Gr. B, principal material construtivo destes equipamentos. Para isso, foram realizadas análises de composição química dos particulados, por fluorescência de raios-x e espectroscopia por energia dispersiva, além de ensaios de corrosão do aço carbono na presença desse material por meio de técnicas polarização eletroquímicas e complementadas por ensaios de microscopia eletrônica de varredura, visando avaliar o comportamento do aço carbono quanto à corrosão na presença desse particulado. Os resultados encontrados mostram que a corrosividade do pó não é significativa para esse aço, não sendo possível traçar uma correlação direta entre o grau de corrosão e a concentração de pó no meio, porém sua presença e deposição tem relação direta com o processo corrosivo devido à formação de pilhas. Esses resultados foram comparados com dados de inspeções em campo e mostraram ter correlação com características e parâmetros de operação dos equipamentos.

Palavras-chave: corrosão; ferroliga; forno a arco submerso; aço carbono; despoeiramento.

ABSTRACT

The ferro-nickel alloy, commonly referred to as FeNi, has 19% to 38% nickel in its composition and is of significant importance in the stainless-steel production, in addition to being used as a raw material for alloys with higher nickel contents. Its production by pyrometallurgical means occurs at elevated temperatures in submerged electric arc furnaces, in a carbothermic reduction process, which generates process gases with massive quantities of fine particles that need to be collected in gas cleaning system. In some plants, a corrosion process has been observed, to a greater or lesser extent, in the water-cooled ducts of this system, after a few years of operation. Therefore, the general objective of this work is to evaluate the corrosivity of the particles in ASTM A106 Gr. B carbon steel, the main construction material of this equipment. For this purpose, analyses of the chemical composition of the particulates were performed by X-ray fluorescence and energy dispersion spectroscopy, in addition to corrosion tests of carbon steel in the presence of this material by means of electrochemical polarization techniques and complemented by scanning electron microscopy tests, to evaluate the behavior of carbon steel regarding corrosion in the presence of this particulate. The results found show that the corrosivity of the dust is not significant for this steel, and it is not possible to draw a direct correlation between the degree of corrosion and the concentration of dust in the medium, however its presence and deposition are directly related to the corrosive process due to the formation of piles. These results were compared with data from field inspections and showed a correlation with characteristics and operating parameters of the equipment.

Keywords: corrosion; ferroalloy; submerged arc furnace; carbon steel; gas cleaning

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Configuração típica de um forno para produção de FeNi (<i>Fonte: Imagem cedida pela empresa SMS group</i>).....	22
Figura 2. 2 – Fluxograma de processo do Sistema de Despoeiramento Primário do Forno de FeNi (<i>Fonte: Imagem cedida pela empresa SMS group</i>).....	25
Figura 2. 3 – Vista superior dos dutos refrigerados (<i>Fonte: Imagem cedida pela empresa SMS group</i>).....	26
Figura 2. 4 – Fotos da região interna dos dutos refrigerados tiradas durante inspeção de campo realizada em 2017 (<i>Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group</i>).....	27
Figura 2. 6 – Principais formas de ataques corrosivos (<i>Fonte: Tradução de Corrosion Engineering Principles and Practices</i>).....	36
Figura 2. 7 – Diferentes tipos de pites de corrosão (<i>Fonte: Tradução de Corrosion Engineering Principles and Practices</i>).....	38
Figura 2. 8 – Representação das curvas de polarização potenciodinâmica (<i>Fonte: Traduzido de Introduction to Corrosion Science</i>).....	43
Figura 2. 9 – Representação esquemática de curva de polarização com efeitos de polarização por concentração e por ativação (<i>Fonte: Traduzido de Introduction to Corrosion Science</i>).....	44
Figura 2. 10 – Exemplo de curva de polarização linear (<i>Fonte: Traduzido de Introduction to Corrosion Science</i>).....	45
Figura 3. 1 – Foto de uma das amostras após a realização do ensaio de polarização, apresentando o embutimento e fio para contato elétrico.	48
Figura 3. 2 – Célula de ensaio de polarização eletroquímica (<i>Fonte: Resende, Diniz, Martelli, & Bueno, n.d.</i>).....	53
Figura 3. 3 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização.....	54
Figura 3. 4 – Montagem dos ensaios de imersão.	56
Figura 4. 1 – Gráfico EDS realizado na amostra de pó de processo.	60
Figura 4. 2 – Microscopia da amostra de pó de processo com aumento de 400x.....	61
Figura 4. 3 – Fotos das amostras após realização dos ensaios de polarização para cálculo da área de superfície. Amostra do ensaio PVA superior à esquerda, PHB superior à direita, PVB no centro à esquerda, PVC no centro à direita e PControle inferior.....	63

Figura 4. 4 – Curvas OCP combinadas para os cinco ensaios realizados.	64
Figura 4. 5 – Curvas de resistência de polarização linear (RPL) combinadas para os cinco ensaios realizados.	66
Figura 4. 6 – Curvas PPT combinadas para os cinco ensaios realizados.	68
Figura 4. 7 – Análise gráfica com as extrapolações de Tafel realizadas nas curvas de polarização potenciodinâmica.	70
Figura 4. 8 – Microscopia da área corroída da amostra PVC.	71
Figura 4. 9 – Microscopia da área corroída da amostra PControle.	72
Figura 4. 10 – Gráfico EDS apresentando os principais elementos encontrados nos produtos de corrosão da amostra PHA.	73
Figura 4. 11 – Micrografia da amostra ImVertical com aumento de 100x	75
Figura 4. 12 – Micrografia da amostra ImHorizontal com aumento de 100x.	75
Figura 4. 13 – Micrografia da amostra ImControle com aumento de 100x.	76
Figura 4. 14 – Gráfico EDS para a amostra ImVertical.	77
Figura 4. 15 – Gráfico EDS para a amostra ImHorizontal.	77
Figura 4. 16 – Gráfico EDS para a amostra ImControle.	78
Figura 4. 17 – Foto da superfície interna do duto inspecionado, apresentando as áreas corroídas (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).	79
Figura 4. 18 – Foto da superfície interna do duto inspecionado, apresentando em maior detalhe a corrosão localizada (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).	80
Figura 4. 19 – Foto da superfície interna do duto inspecionado, apresentando a região dos caps com corrosão severa (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).	81
Figura 4. 20 – Foto da superfície interna do duto durante a medição de espessura, mostrando valores encontrados de espessura em cada ponto (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).	82
Figura A. 1 – Microscopia da amostra PVA com aumento de 100x.	90
Figura A. 2 – Microscopia da amostra PVA com aumento de 500x.	90
Figura A. 3 – Gráfico EDS da amostra PVA.	91
Figura A. 4 – Microscopia da amostra PHA com aumento de 100x.	91
Figura A. 5 – Microscopia da amostra PHA com aumento de 500x.	92

Figura A. 6 – Gráfico EDS da amostra PHA.....	92
Figura A. 7 – Microscopia da amostra PVB com aumento de 500x.....	93
Figura A. 8 – Gráfico EDS da amostra PVB.	93
Figura A. 9 – Microscopia da amostra PVC com aumento de 100x.....	94
Figura A. 10 – Microscopia da amostra PVC com aumento de 500x.....	94
Figura A. 11 – Microscopia da amostra PControle com aumento de 100x.....	95
Figura A. 12 – Microscopia da amostra PControle com aumento de 500x.....	95
Figura A. 13 – Gráfico EDS da amostra PControle.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela II. 1 - Requisitos de composição química do aço (<i>Fonte: Norma ASTM A106/A106M</i>).....	28
Tabela II. 2 - Requisitos mecânicos de tensão para o aço (<i>Fonte: Norma ASTM A106/A106M</i>).....	28
Tabela III. 1 – Composição química do aço ASTM A106 Gr. B (% em massa).....	47
Tabela III. 2 – Dados de projeto e de medições em campo para a composição dos gases de processo (<i>Fonte: SMS group</i>).....	50
Tabela III. 3 – Identificação e características dos ensaios de polarização eletroquímica.	52
Tabela III. 4 – Valores de área superficial das amostras analisadas em cada ensaio.....	55
Tabela III. 5 – Identificação e características dos ensaios de imersão.	57
Tabela IV. 1 – Composição química do pó de processo para cada composto encontrado no ensaio EDFRX.....	58
Tabela IV. 2 – Composição química do pó de processo para cada elemento encontrado no ensaio EDFRX.	59
Tabela IV. 3 – Avaliação da composição química da área analisada na amostra de pó de processo pelo método EDS.....	60
Tabela IV. 4 – Resultados da caracterização dos eletrólitos quanto ao pH e condutividade elétrica.	62
Tabela IV. 5 – Valores de coeficiente de determinação R^2 para cada curva.	66
Tabela IV. 6 - Tabela de resultados para E_{corr} e R_p	67

LISTA DE SIGLAS

<i>a</i>	Constante na Lei de Tafel
<i>b</i>	Constante na Lei de Tafel
<i>CE</i>	Carbono equivalente
<i>E</i>	Potencial de eletrodo
<i>E₀</i>	Potencial de eletrodo em circuito aberto
<i>E_{corr}</i>	Potencial de corrosão
<i>EDS</i>	Espectroscopia por energia dispersiva
<i>EDFRX</i>	Fluorescência de raios-x com dispersão de energia
<i>FeNi</i>	Liga ferro-níquel
<i>i_{corr}</i>	Corrente de corrosão
<i>log i </i>	Densidade de corrente
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>OCP</i>	Potencial de circuito aberto
<i>RPL</i>	Ensaio de resistência de polarização linear
<i>PPT</i>	Ensaio de polarização potenciodinâmica
<i>R²</i>	Coefficiente de determinação
<i>R_p</i>	Resistência de polarização
<i>SAF</i>	Forno elétrico a arco submerso
<i>SCH</i>	Schedule de tubo (faz referência à espessura do tubo)

Letras Gregas

α	Coefficiente de transferência
ΔE	Varição do potencial (V)
Δi	Varição da corrente (A)
η	Sobretensão (V)

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A – Imagens complementares das análises por MEV e EDS das amostras após ensaio de polarização

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	17
1.1 Relevância do tema	18
1.2 Objetivos	18
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 O Processo de Produção de Ferroligas	20
2.2 Sistema de Despoeiramento Primário	23
2.3 O Aço ASTM A106 Gr. B	27
2.4 Corrosão nos Dutos Refrigerados	30
2.5 Pilhas Eletroquímicas	32
2.6 Mecanismos de Corrosão	35
2.7 Polarização Eletroquímica	40
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 Preparação de Amostras	47
3.2 Caracterização do Pó de Processo de FeNi	48
3.3 Preparação dos Eletrólitos	49
3.4 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica	53
3.5 Ensaio de Imersão	56
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Análise do Pó de Processo	58
4.2 Caracterização dos Eletrólitos	61
4.3 Ensaio de Polarização Eletroquímica	63
4.4 Ensaio de Imersão	73
4.5 Discussões baseadas nos estudos em campo	78
5 – CONCLUSÕES	84
5.1 Sugestão para trabalhos futuros	84
REFERÊNCIAS	86
APÊNDICES	90

1 – INTRODUÇÃO

A produção de níquel em suas diversas formas tem se mostrado não somente rentável como essencial para aplicações industriais e no desenvolvimento de produtos. O níquel é um metal de alto valor de mercado e que possui aplicações diversas, dotado de qualidades importantes para utilização na área industrial, sendo sua principal aplicação como matéria-prima para a indústria siderúrgica na fabricação de aços inoxidáveis, mas também sendo aplicado na fabricação de ligas não ferrosas e nos processos de galvanoplastia (DA SILVA, 2001).

Em casos práticos vivenciados em plantas industriais localizadas no Brasil, onde se produz a liga ferro-níquel a partir do minério laterítico, foi evidenciada a ocorrência de corrosão em uma região específica do sistema de despoeiramento, conforme será apresentado adiante. Esse equipamento, conhecido como duto refrigerado à água, é um tipo de trocador de calor, que recebe os gases quentes gerados em um forno elétrico de redução a arco submerso, promove seu resfriamento por meio da troca térmica por convecção com água e conduz os gases para o restante do processo de limpeza e posterior descarte na atmosfera. Uma vez que esses gases advindos do forno contêm também particulados sólidos finos do processo, e daí venha a necessidade de limpeza em sistema de despoeiramento, notou-se durante a operação uma deposição considerável desse pó no interior dos dutos e suspeita-se que a corrosão encontrada tenha relação com a presença desse pó.

Os dutos refrigerados são fabricados com tubos de aço carbono e, ao longo dos anos de operação de plantas com essa configuração, tem-se observado a corrosão das paredes internas dos dutos, que entram em contato com os gases sujos e quentes, levando à redução de espessura desse material, furos e trincas, que conseqüentemente reduzem a vida útil e confiabilidade do equipamento, conforme será apresentado no capítulo 4.

A degradação desse material representa risco operacional devido à necessidade de intervenções nos equipamentos para reparos de vazamentos de água, bem como afeta diretamente o processo de limpeza dos gases.

O entendimento de como essa deterioração do material construtivo dos dutos ocorre na prática e quais fatores aceleram ou não os processos de degradação são de suma importância para a completa compreensão do problema e, por consequência, para buscar uma solução adequada. Compreender as relações do aço carbono com essa atmosfera particular, se a presença do pó de processo nos gases contribui para os processos corrosivos e como as características de resistência corrosão e/ou desgaste abrasivo, por exemplo, afetam a durabilidade do material se faz necessário para a correta seleção de materiais construtivos para equipamentos semelhantes, bem como para a definição de procedimentos de reparo corretos, previsão de vida útil do equipamento e alternativas que aumentem essa vida, garantindo a segurança operacional, confiabilidade dos equipamentos e a sustentabilidade da produção.

1.1 Relevância do tema

O correto entendimento da relação entre o material construtivo dos dutos refrigerados e os particulados de processo quanto a corrosão irá esclarecer se medidas precisam ser tomadas nas considerações de projeto, parâmetros de operação e/ou manutenção de equipamentos para produção da liga ferro-níquel ou se outros métodos de proteção precisam ser considerados. Compreender o comportamento desse material e a relação com o ambiente em que ele opera trará segurança nas tomadas de decisão sobre processos de manutenção, bem como na seleção de materiais e/ou alternativas de engenharia em projeto para aumento de vida útil e segurança operacional das plantas.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o nível de corrosividade do particulado de processo para o aço carbono ASTM A106 Gr. B, por meio do uso de técnicas eletroquímicas de polarização.

Os objetivos específicos são:

- Realizar a caracterização do pó de processo quanto à composição química;

- Comparar as características eletroquímicas dos eletrólitos preparados com e sem o pó de processo;
- Correlacionar os resultados dos ensaios de polarização eletroquímica com a quantidade de pó de processo nos eletrólitos;
- Avaliar as características das áreas polarizadas e buscar correlação com a presença do pó de processo;
- Avaliar se a posição da amostra nos ensaios de polarização e imersão possuem relação direta com a corrosão que poderá ser encontrada.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Processo de Produção de Ferroligas

O termo ferroliga se refere a várias ligas que apresentem em sua composição ferro combinado com um ou mais outros elementos, como: cromo, manganês, silício, molibdênio, níquel, titânio, vanádio e tungstênio (SEETHARAMAN *et al.*, 2014).

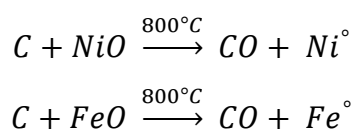
Em função da sua composição, este tipo de produto é direcionado para aplicações onde a presença do ferro seja permissível. Decorre daí o fato de o setor siderúrgico ser o quase exclusivo mercado das ferroligas. Algumas exceções encontradas, principalmente no caso do silício, não invalidam a regra (VON KRUGER, 2009).

A produção de ferroligas é essencialmente uma operação de fundição por redução carbotérmica a alta temperatura. Cerca de 80% da produção mundial de ferroligas ocorre nos chamados fornos elétricos a arco submerso (*Submerged Arc Furnace – SAF*) e a modelagem de um processo/equipamento como esse é bastante complexa, visto que seu sistema como um todo envolve reações multifásicas, conversões de energia, fenômenos de fluxo, distribuição e conversão de energia elétrica, ou seja, uma combinação de fatores elétricos e metalúrgicos (WANG *et al.*, 2020).

O princípio de um forno de arco submerso é o aquecimento por resistência, onde a energia elétrica é convertida em calor e energia de redução usando a resistência da carga ou da escória fundida e, às vezes, como no caso da produção de ferro níquel, reforçado pela resistência elétrica de um arco entre a escória e o eletrodo (DEGEL *et al.*, 2007).

Conforme publicado por (SEETHARAMAN *et al.*, 2014) para o caso das ligas de níquel, quase todo o ferro níquel (FeNi) produzido é consumido pela indústria siderúrgica na fabricação de aços inoxidáveis e resistentes ao calor. Os minérios oxidados de níquel constituem, de longe, as maiores reservas mundiais deste metal. Esses minérios incluem os lateríticos, tipicamente formado pela limonita [(Fe,Ni)O(OH)], garnierita (um silicato de níquel hidratado), e algumas vezes por um silicato de magnésio (DE SOUZA, 2020).

Muitos métodos e técnicas são usados para produzir FeNi a partir de minérios oxidados, incluindo a redução carbotérmica seletiva. Normalmente, o FeNi primário é obtido primeiro por meio da calcinação do minério laterítico contendo ferro e níquel em um forno calcinador e depois fundindo o minério calcinado em um forno elétrico de redução (SAF). O teor de níquel da ferroliga comercializável normalmente varia de 19% a 38%. As equações a seguir descrevem o princípio básico do processo de redução dos óxidos de Ni e de Fe pelo carbono, presentes no calcinado, enquanto outros óxidos, como Al_2O_3 e MgO , não são reduzidos:



onde Ni° e Fe° representam os componentes metálicos de Ni e Fe e que formam a liga FeNi.

No processo de redução carbotérmica, o minério – um óxido de uma determinada liga e ferro – é reduzido por coque ou carvão para formar a ferro liga. O calor para o processo é fornecido normalmente a partir do arco elétrico formado entre as pontas dos eletrodos na parte inferior e a soleira do forno a arco submerso. Como o nome indica, os três eletrodos de carbono do forno são submersos em um leito de mistura principalmente sólida e alguma mistura líquida composta de carbono sólido (coque e/ou carvão), matérias-primas de óxido sólido (minério e fundentes), bem como a liga de Fe líquido e as gotículas de escória fundida que são formadas (WANG *et al.*, 2020). Estudos desenvolvidos por empresas desenvolvedoras desse tipo de equipamentos, mostram que onde é necessária uma carga nominal de forno superior a 60-70 MW, um forno retangular é a melhor solução do ponto de vista técnico, econômico e operacional (DEGEL *et al.*, 2007).

A Figura 2. 1 apresenta uma configuração de forno para produção de FeNi cedida pela empresa SMS group, fabricante desse tipo de equipamento, onde estão enumerados seus principais subsistemas, descritos abaixo baseado nas informações do manual de operação do forno (SMS GROUP, 2009).

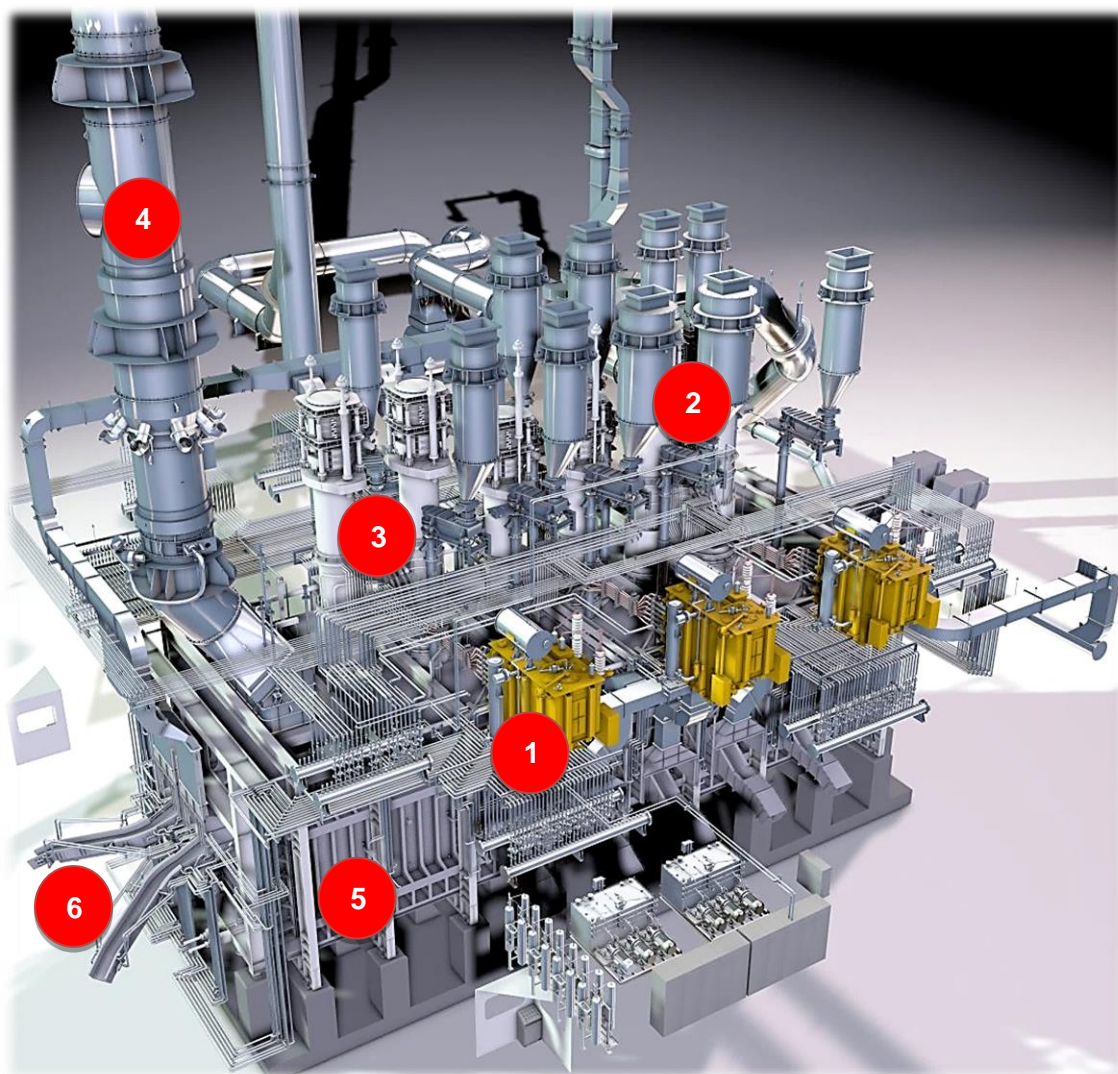


Figura 2. 1 – Configuração típica de um forno para produção de FeNi (*Fonte: Imagem cedida pela empresa SMS group*).

1. Transformadores Elétricos: responsáveis pela transformação da energia elétrica da rede, aumentando a tensão até o nível demandado para operação do forno;
2. Silos de Carregamento: responsável pelo armazenamento da matéria prima a ser carregada no forno;
3. Colunas de Eletrodo: responsável pela transferência da energia elétrica vinda dos transformadores para a carga do forno;
4. Chaminés de Emergência: responsáveis pela coleta dos gases de processo do interior do forno e fazem a ligação com o sistema de despoiramento;
5. Carcaça: estrutura responsável por conter todo o perfil refratário e carga de processo do forno;

6. Bicas de vazamento: canais por onde ocorre o vazamento da escória e/ou metal, escoando o material de processo do interior do forno;

Além dos componentes próprios do forno que foram descritos, para que uma planta opere em concordância com as legislações ambientais, faz-se necessário a instalação de um sistema de tratamento de gases, também chamado de sistema de despoeiramento.

2.2 Sistema de Despoeiramento Primário

A maioria dos resíduos formados na produção de ferroligas está na forma de escória, poeira e lodo de sistemas de limpeza de gases, além dos gases oriundos do processo de produção de ferroligas (ZHDANOV *et al.*, 2015). A emissão de fumos do forno de arco submerso varia amplamente em composição e concentração, dependendo da ferroliga específica que está sendo produzida e da quantidade de carbono presente na liga, mas são responsáveis por cerca de 94% do total de emissões de partículas na indústria de ferroligas (BANDYOPADHYAY, 2011). Para a produção de FeNi, os gases de processo da redução em forno SAF são compostos de O₂, N₂ e CO, que é posteriormente queimado em uma câmara de pós combustão para formação de CO₂ (SEETHARAMAN *et al.*, 2014) (SWINBOURNE *et al.*, 2014).

Os sistemas de tratamento de gases são uma parte complexa do SAF, envolvendo etapas de resfriamento e limpeza. Caso seja mal projetado, o sistema pode levar a problemas graves, como redução de produtividade, não conformidade com emissões, más condições de trabalho, alta manutenção ou, no pior dos casos, falha catastrófica (GUNNEWIEK *et al.*, 2011).

Para o caso da produção de ferro níquel, a redução do calcinado resulta na produção de um grande volume de gases residuais, composto principalmente de monóxido de carbono. Como exemplo, o forno da empresa SNNC, na Nova Caledônia, produz até 85.000 m³/h desse gás (SWINBOURNE *et al.*, 2014).

Conforme consta nos manuais de operação do forno que serviu de objeto de análise para o presente trabalho, o gás de processo formado diretamente como produto das reações do agente redutor com os óxidos metálicos no calcinado e na escória tem o monóxido de carbono (CO) como constituinte principal e outros componentes como H₂O oriunda da cristalização, CO₂ dos carbonatos dissociados, partes voláteis dos agentes redutores (H₂, CH₄, CO, etc.) e H₂ do vapor reduzido. Além das fases gasosas, o gás também contém quantidade significativa de pó de processo, que não apenas contém quantidade valiosa de níquel, como também polui o meio ambiente se for liberado na atmosfera. O sistema de gases de escape é projetado para coletar esse pó e reciclá-lo, sendo coletado e retornando ao processo produtivo nos calcinadores, após ser aglomerado (SMS GROUP, 2009).

Diversas configurações de um sistema de despoeiramento são possíveis. Para o caso presente, o gás de processo produzido é completamente queimado dentro do forno e, ao mesmo tempo pela adição de ar de diluição, é resfriado até aproximadamente 1000°C. Isso evita qualquer formação de uma mistura explosiva de monóxido de carbono e ar dentro do forno e o acúmulo de acreções no duto de gás residual devido à pós-combustão. Para minimizar a capacidade da planta de despoeiramento, o gás residual é encaminhado através de um duto refrigerado a água. Após deixar esta parte do duto, o resfriamento adicional do gás residual é efetuado por resfriadores de tipo grampo. Antes de entrar na casa do filtro de mangas, a temperatura do gás residual é reduzida para a temperatura de entrada permitida por meio da diluição com os fumos secundários coletados através das coifas acima das bicas de vazamento de metal e escória (DEGEL *et al.*, 2007). A Figura 2. 2 apresenta o desenho esquemático do fluxograma de processo para essa configuração de sistema de despoeiramento.

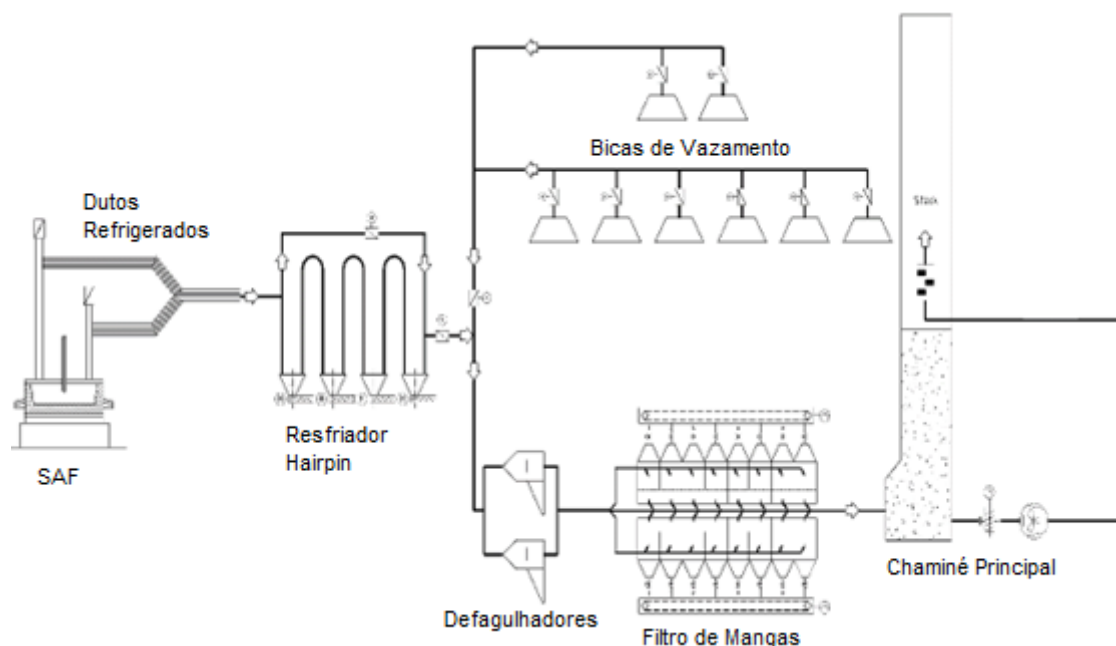


Figura 2. 2 – Fluxograma de processo do Sistema de Despoeiramento Primário do Forno de FeNi (Fonte: Imagem cedida pela empresa SMS group).

2.2.1 Dutos Refrigerados

Conforme os documentos de engenharia para projeto, construção e operação da planta cedidos pela empresa SMS group, os dutos refrigerados são a primeira etapa do sistema de limpeza de gases, por onde os gases circulam logo após saírem do forno. Devido às altas temperaturas dos gases oriundas do próprio processo, de aproximadamente 1000°C , adotou-se para a primeira etapa do sistema a utilização de dutos refrigerados a água, funcionando como um trocador de calor. Esta alternativa viabiliza o resfriamento rápido de grandes volumes de gases em um espaço físico relativamente curto se comparado a outros tipos de resfriadores, pois se trata de um resfriamento forçado agindo por convecção e condução simultaneamente. Considerando a instalação em questão, a variação de temperatura esperada é de 520°C , valor a ser alcançado em uma distância linear total de aproximadamente 73 metros. A Figura 2. 3, a seguir, apresenta a vista superior desses dutos, formados por um total de 12 sessões.

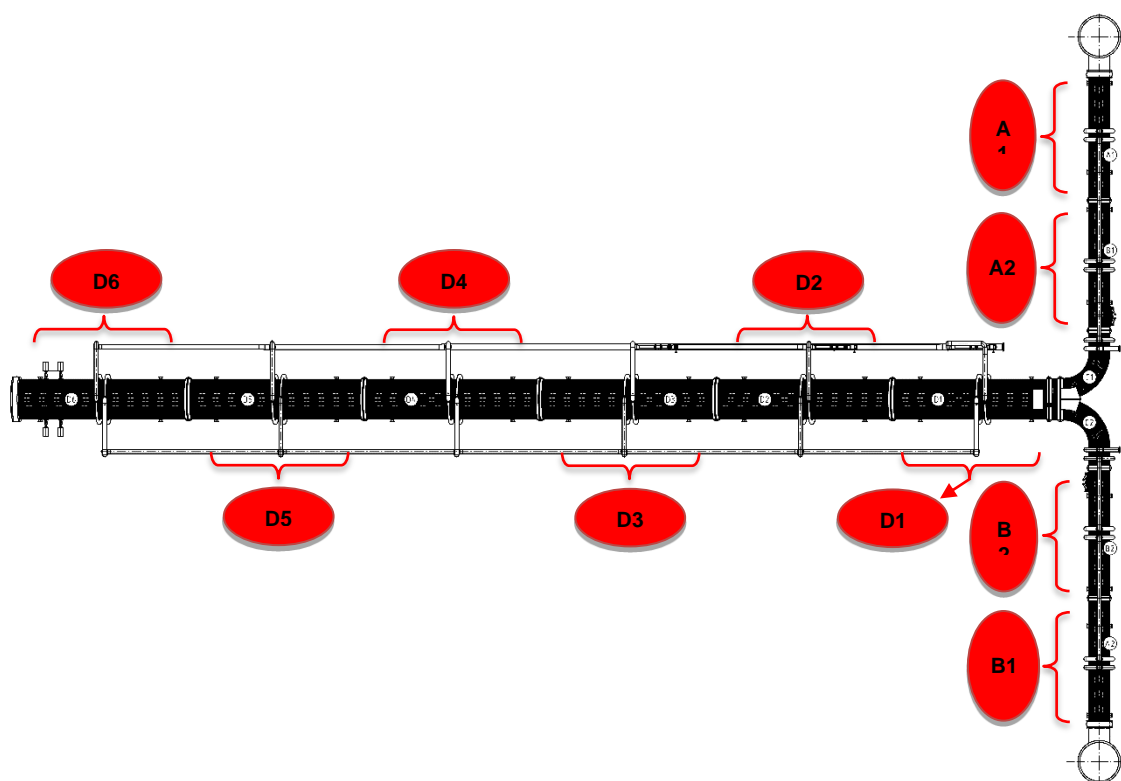


Figura 2. 3 – Vista superior dos dutos refrigerados (*Fonte: Imagem cedida pela empresa SMS group*).

Os dutos são fabricados de tubos sem costura em aço carbono ASTM A106 Gr. B com parede SCH 80. Nas extremidades de cada seção o circuito conta com *caps* de retorno para a água, sendo esses estampados a quente. A água entra mais fria por um distribuidor em cada sessão de duto, circula pelos circuitos de água específicos trocando calor com os gases do processo e retorna mais quente por um coletor de saída, sendo redirecionada para o sistema de utilidades da planta (SMS GROUP, 2009).

Os dutos refrigerados são os equipamentos no qual a análise de corrosão do presente trabalho será focada, visto que relatos de campo evidenciados pelo relatório de inspeção *in loco* (SMS GROUP, 2017), conforme **Error! Reference source not found.**, mostram o grau de corrosão e quais os principais mecanismos encontrados. Para essa análise, portanto, é importante conhecer as características do material de construção desses dutos.

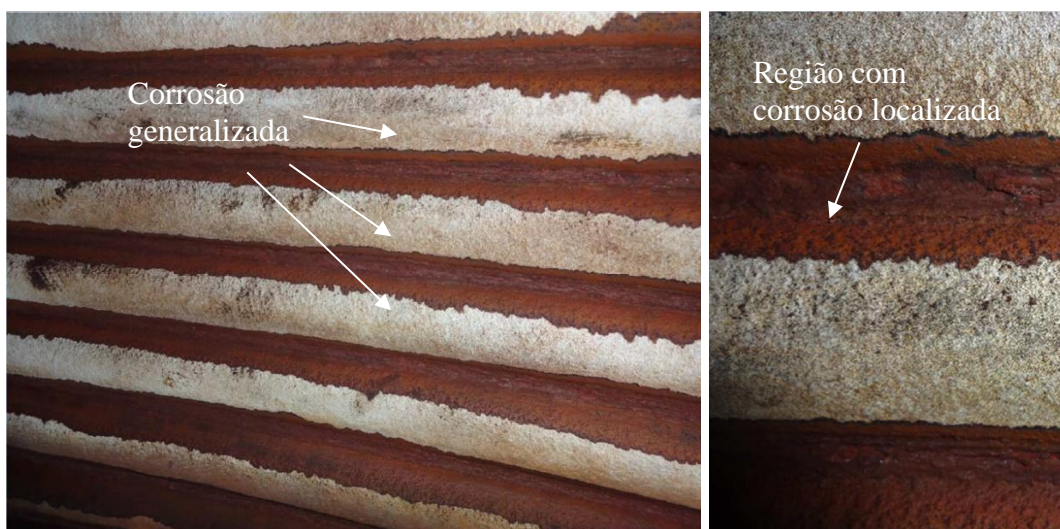


Figura 2. 4 – Fotos da região interna dos dutos refrigerados tiradas durante inspeção de campo realizada em 2017 (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).

2.3 O Aço ASTM A106 Gr. B

A norma (ASTM A106/A106M, 2019) estabelece as especificações para a fabricação de tubos de aço carbono sem costura para utilização em alta temperatura com diâmetro nominal de 6 a 1200mm. Segundo (TAVARES *et al.*, 2013), esses tubos são amplamente utilizados em muitas indústrias, operando com segurança em temperaturas inferiores a 400°C. Temperaturas de serviço mais altas não são recomendadas para essa classe de aço devido ao risco de fluência e oxidação excessiva (incrustação), porém são permissíveis as operações em temperaturas maiores de acordo com a refrigeração projetada para o equipamento.

As tabelas II.1 e II.2 apresentam os requisitos químicos e mecânicos de tensão para esse aço, conforme norma.

Tabela II. 1 - Requisitos de composição química do aço (*Fonte: Norma ASTM A106/A106M*)

	Composição %		
	Grau A	Grau B	Grau C
Carbono (máx.)	0,25 ^A	0,30 ^B	0,35 ^B
Manganês	0,27-0,93	0,29-1,06	0,29-1,06
Fósforo (máx.)	0,035	0,035	0,035
Enxofre (máx.)	0,035	0,035	0,035
Silício (mín.)	0,10	0,10	0,10
Cromo (máx.) ^C	0,40	0,40	0,40
Cobre (máx.) ^C	0,40	0,40	0,40
Molibdênio (máx.) ^C	0,15	0,15	0,15
Níquel (máx.) ^C	0,40	0,40	0,40
Vanádio (máx.) ^C	0,08	0,08	0,08

^A: Para cada redução de 0,01% abaixo do máximo de carbono especificado, será permitido um aumento de 0,06% de manganês acima do máximo especificado, até um máximo de 1,35%.

^B: A menos que especificado de outra forma pelo comprador, para cada redução de 0,01% abaixo do máximo de carbono especificado, será permitido um aumento de 0,06% de manganês acima do máximo especificado até um máximo de 1,65%.

^C: Estes cinco elementos combinados não devem exceder 1%.

Tabela II. 2 - Requisitos mecânicos de tensão para o aço (*Fonte: Norma ASTM A106/A106M*)

	Grau A	Grau B	Grau C
Resistência à Tração (mín) [MPa]	330	415	485
Tensão de Escoamento (mín) [MPa]	205	240	275

O carbono equivalente fornece um valor numérico da contribuição da composição química para a susceptibilidade da formação de trincas induzidas por hidrogênio e para prever a zona termicamente afetada e temperabilidade de um aço (WANG, 2015). Conforme a norma (ASTM A106/A106M, 2019), portanto, o aço deve apresentar carbono equivalente (CE) de 0,5 como especificação máxima, podendo ser calculado conforme a equação 2.1:

$$CE = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Cr+\%Mo+\%V}{5} + \frac{\%Ni+\%Cu}{15} \quad (2.1)$$

Deve-se destacar que, por mais que a norma ASTM A106 seja um padrão internacional, diferentes localidades e mercados utilizam normas e padrões técnicos distintos para seleção de materiais e critérios de fabricação. Apesar de não se ter encontrado registros acadêmicos em artigos que relacionam materiais que seriam equivalentes ao ASTM A106 Gr. B, existe no mercado o entendimento, por parte de fabricantes e distribuidores, que os materiais baseados nas normas ASTM A53 Gr. B, API 5L e NBR 5590 são entendidos como equivalentes em composição química e propriedades mecânicas (HUSTEEL INDUSTRY GROUP, 2024), (GRUPO FEITAL, 2024), (OCTAL, 2024).

Durante a vida útil de um tubo, podem ocorrer eventos imprevisíveis como interferências externas, movimento de solo, defeitos de construção, corrosão, etc. Levantamentos mostram que na Europa no período de 1970 a 2004, a maior causa de incidentes com tubos para transmissão de gases ocorreu devido a fatores externos, com 50% das ocorrências, seguido por defeitos de construção ou falhas do material (17%) e por corrosão (15%) (EGIG, 2005).

Isso reforça a necessidade da correta seleção de materiais para aplicações específicas, em especial para situações de operação em alta temperatura e com a presença de agentes ou atmosferas corrosivas. Estudos utilizando o aço A106 Gr.B em exposição a soluções contendo sulfato de sódio mostraram que as taxas de corrosão foram drasticamente aumentadas com o aumento da temperatura de trabalho e que a temperatura tem influência significativa na densidade e estabilidade da camada de óxidos (ABDEL-KARIM *et al.*, 2018).

Estudos realizados em dutos refrigerados para sistema de despoejamento de um forno elétrico para produção de aço, muito semelhantes em aplicação e forma construtiva e que também utilizam o ASTM A106 Gr. B como material principal, indicaram o principal mecanismo de falha como a redução localizada da parede devido ao desgaste erosivo provocado por partículas de óxido e trincas por fluência (TAVARES *et al.*, 2012).

2.4 Corrosão nos Dutos Refrigerados

Segundo (GENTIL, 2022), a corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. É um processo natural e espontâneo que altera as características dos materiais, interferindo fortemente na sua resistência, durabilidade e desempenho em operação.

Devido à sua natureza irreversível após instalada e aos danos causados ao material, o estudo da corrosão se faz muito importante para a segurança operacional de equipamentos, visto que, devido à sua ação, equipamentos podem falhar de maneira catastrófica mesmo que não seja notada a presença da corrosão. O conhecimento não somente do material de construção de um equipamento, mas também de sua forma construtiva e características de operação são mandatórios para o estudo da corrosão, visto que um mesmo material se comporta de maneira diferente a depender do ambiente e condições a que está submetido (GENTIL, 2022) (ROBERGE, 2008) (McCAFFERTY, 2010). Dessa forma, vale o estudo da corrosão especificamente para dutos refrigerados a água.

Embora seja possível encontrar na literatura estudos vinculados a dutos refrigerados utilizados em sistemas de despoejamento, esses são raros e limitados. No entanto, diversos estudos sobre análise de falha em tubos de caldeiras estão disponíveis e nos dão um horizonte possível a respeito dos modos de falha desses equipamentos, visto a semelhança entre suas formas construtivas e características de operação.

Nos estudos publicados por (KHOSHNAW e GUBNER, 2019) são descritos diversos tipos de corrosão em sistemas de caldeiras, passando pelos sistemas de alimentação de água, corrosão em caldeiras na face fria (lado água) e na face quente (lado fogo/gás), corrosão em sistemas de vapor e de condensado. Dentre esses, os casos que mais se assemelham àqueles encontrados nos dutos refrigerados são as corrosões encontradas nas faces fria – estando muito relacionados ao tratamento de água – e à face quente, que muito se relacionam à características do gás quente, como composição, que leva à corrosão por

cinzas de carvão ou óleo, ao fluxo dos gases, que podem provocar erosão e corrosão-erosão, e também às características de trocas térmicas, podendo acarretar à corrosão localizada por ataque ácido devido à formação de orvalho. Esse é um tipo de corrosão não muito usual e ocorre quando os vapores são resfriados abaixo da temperatura de saturação pertinente à concentração de gases condensáveis, como trióxido de enxofre (SO_3), cloreto de hidrogênio (HCl), dióxido de nitrogênio (NO_2) e água (H_2O). Os ácidos condensados (H_2SO_4 , HCl e HNO_3) são muito corrosivos para o aço (YANG *et al.*, 2013).

Comparações foram estabelecidas por (HOLCOMB *et al.*, 2013) quanto ao grau de corrosão encontrado em diversas ligas metálicas utilizadas em tubos de caldeiras, traçando correlações com método de análise e monitoramento da corrosão, tipo e características dos combustíveis dessas caldeiras, concentração de SO_2 nos gases e temperatura de processo.

Santosh *et al.* (2018) realizaram um estudo de revisão bibliográfica onde relacionou diversas pesquisas relativas à corrosão em caldeiras. Nesse trabalho é evidenciado que metais e ligas, quando confinados em ambiente gasoso em alta temperatura e que apresentam sal lixiviado (Na_2SO_4), apresentam oxidação em taxas mais altas e a esse efeito se dá o nome de corrosão em altas temperaturas. Esses sais são provenientes de depósitos de Na, Ca, K, vanadatos e carbonatos. A corrosão em altas temperaturas pode ser caracterizada como uma corrosão acelerada, resultante da presença de sais contaminantes (Na_2SO_4 , NaCl e V_2O_5) que se combinam para formar depósitos fundidos, que danificam a camada passiva de óxidos e promovem ataques localizados. Além disso, foram também correlacionados nesse estudo, dados como taxa de corrosão, mecanismos e características de produtos de corrosão encontrados em casos reais com dados operacionais e de construção de caldeiras.

Estudos de análise de falha de uma coifa de extração de gases de um convertedor LD para produção aço fabricada em aço carbono ASTM A106 Gr. B mostraram que a nucleação e crescimento de trincas ocorreu majoritariamente na face interna da coifa, interface tubo-gases de processo. O modo de falha identificado foi a corrosão associada à fadiga termomecânica ocasionada pela reação de elementos como oxigênio, enxofre e cálcio

presente no gás com ciclos termomecânicos e fenômenos de contração e expansão associados a eles em virtude da operação do equipamento em momentos de sopro de oxigênio para refino do aço, aumentando temperatura e vazão de gases de maneira cíclica. A solução proposta nesse caso foi o revestimento da superfície com Inconel 625 pelo processo de *arc spray* para criar uma camada superficial fina com maior resistência à corrosão e erosão (KAUSHAL *et al.*, 2019). De maneira semelhante, foi sugerido na análise dos dutos refrigerados do despoeiramento de um forno elétrico fabricado com o mesmo material a substituição por aços Cr–Mo, mais resistentes à fluência, oxidação e erosão. Alternativamente, o revestimento com ligas de Ni (Inconel 625 ou Inconel 718) depositadas por aspensão térmica pode ser usado para evitar problemas de fabricação associados a tubos de aços mais caros de Cr–Mo (TAVARES, 2012).

2.5 Pilhas Eletroquímicas

No estudo da corrosão as pilhas eletroquímicas são de grande importância, tanto como forma de entender o processo corrosivo como também para coibi-lo.

Uma pilha eletroquímica é composta por:

- Anodo: região onde há oxidação;
- Condutor iônico: meio condutor, usualmente líquido;
- Catodo: região onde ocorre a redução;
- Condutor eletrônico: promotor do fluxo de corrente.

Uma vez que todos os elementos acima são mandatórios para a obtenção de uma pilha eletroquímica, quando se retira qualquer um desses elementos, elimina-se a pilha e, por consequência, reduz-se a possibilidade de ocorrência de corrosão. Assim, em muitos casos podemos coibir o processo de corrosão retirando-se o catodo, a ligação que compõe o circuito metálico ou o próprio eletrólito. No entanto o anodo, por ser a estrutura ou componente metálico sob corrosão, não pode ser retirado e, para protegê-lo, temos de lançar mão de outros métodos de proteção, como revestimentos, proteção pelo projeto ou proteção catódica (GENTIL, 2022)

Diversos tipos de pilhas podem ser encontrados em sistemas presentes na indústria. Aqui serão brevemente discutidos alguns dos tipos mais presentes e que se suspeita que melhor possam descrever o caso sob análise.

2.5.1 Pilha Galvânica

Uma pilha galvânica é formada quando se tem dois metais diferentes em contato e imersos em um mesmo eletrólito. Nesse caso, devido à diferença na atividade entre os dois metais, o mais ativo na tabela de potencial de eletrodo funcionará como anodo na pilha, cedendo elétrons e sendo corroído. Além disso, o comportamento da corrosão galvânica é influenciado não apenas pelas propriedades eletroquímicas dos metais alvo, mas também por vários parâmetros ambientais, incluindo condutividade da solução e pH, razão de área cátodo/ânodo, distância entre os dois metais no par, temperatura, velocidade do fluxo da solução etc. (DONG *et al.*, 2011).

2.5.2 Pilha Ativa-Passiva

Alguns metais e ligas específicas tendem a tornar-se passivos devido à formação de uma fina película de óxidos ou algum outro composto insolúvel na sua superfície. Essa passivação funciona como uma área catódica na superfície do material e que faz com ele não sofra corrosão. Um clássico exemplo de pilha ativa-passiva ocorre quando se tem uma quebra localizada, seja por impacto ou danos mecânicos, de uma superfície passivada, formando uma pequena área anódica em meio a uma grande área a catódica. (ROBERGE, 2008)

2.5.3 Pilha de Concentração e de Aeração Diferencial

Alguns autores tratam esses dois tipos de pilhas separadamente, como Roberge, enquanto Gentil e McCafferty, entendem a pilha de aeração diferencial como um dos tipos de pilhas de concentração. De toda forma, quando um mesmo metal está imerso em uma solução (eletrólito) com concentrações diferentes de moléculas ou íons, tem-se uma pilha de concentração. Nesse caso, em geral, as áreas em que o eletrólito contém menores

quantidades de íons metálicos será anódica comparada à área com maior concentração de íons metálicos e a corrosão acontecerá até que haja equilíbrio na concentração entre as duas áreas (McCAFFERTY, 2010).

De forma análoga, quando um mesmo metal está exposto a regiões com diferentes concentrações de oxigênio dissolvidos, tem-se uma pilha de aeração diferencial, visto que a diferença de concentrações de oxigênio induz uma diferença de potencial. Assim, a área mais aerada (com maior concentração de oxigênio) funciona como catodo e a menos aerada como anodo (GENTIL, 2022). Por outro lado, a análise qualitativa realizada por De Gruyter, Mertens e Temmerman (2001) contextualiza o conceito e indica que o fenômeno da aeração diferencial não são diretamente responsáveis por uma aceleração da corrosão do eletrodo no eletrólito com menos oxigênio, como geralmente se acredita, ou seja, não haveria efeito primário da aeração diferencial na taxa de corrosão. No entanto, como esses efeitos já foram comprovados em diversos estudos de casos, acredita-se que esses efeitos devam ser devidos inteiramente a efeitos secundários que levam a diferentes características de corrente-potencial para diferentes partes do mesmo eletrodo (por exemplo, mudanças locais de acidez, hidrólise de íons metálicos, etc.).

Os estudos conduzidos por (ZOU *et al.*, 2016) encontraram influência significativa das concentrações de cloreto e de cinzas volante, entre outros fatores, no potencial da meia célula avaliada para a corrosão da armação metálica de concreto armado.

2.5.4 Pilha de Tensão

Pilhas de tensão ocorrem quando áreas específicas de um componente ou estrutura estão sob ação de carga/tensão mecânica, sendo essas áreas os anodos e sofrendo maior ação corrosiva que o restante. Essa carga pode vir de tensão acumulada no material devido a processos de fabricação, pode ser uma carga estática ou cíclica de parte de uma estrutura ou mesmo vinda do acúmulo de produtos de corrosão em regiões anódicas confinadas, com ocorre em concreto armado (ROBERGE, 2008). A falha do material ocorre em virtude da ação sinérgica da ação mecânica (tensão) com a ação corrosiva, sendo que, em muitas vezes, os dois fatores isoladamente talvez não levariam à falha. O tempo até a

ocorrência da falha depende, principalmente, da magnitude da tensão acumulada, da concentração do meio corrosivo, da temperatura e da estrutura e composição do material (GENTIL, 2022).

Os estudos de Yang *et al.* (2016) avaliaram a influência de cargas cíclicas no comportamento da corrosão de um aço carbono comum aplicado na construção de navios na presença de NaCl 3,5% e observaram que a presença de cargas não uniformes no material leva ao aumento da corrosão nas regiões específicas de ação dessas cargas, induzindo corrosão localizada e nucleação de trincas.

2.6 Mecanismos de Corrosão

Conforme já dito anteriormente, uma vez que para a instalação de um processo corrosivo são necessários anodo, catodo, eletrólito e uma ligação que permita o fluxo de elétrons, tanto os materiais aplicados quanto o meio em que eles são submetidos são de grande importância no estudo da corrosão. Fatores como composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, particulados, cargas e movimentos relativos, afetam fortemente a maneira como um material se comporta frente à corrosão, bem como a taxa e a forma como ela se apresenta (GENTIL, 2022) (ROBERGE, 2008) (MCCAFFERTY, 2010). Isso será visto mais claramente adiante, quando serão apresentados exemplos de estudo onde as características do meio corrosivo e do material submetido a ele foram diretamente relacionadas aos mecanismos e taxas de corrosão encontrados. Ou seja, sempre se faz necessários correlacionar esses fatores com os mecanismos encontrados e para isso é importante conhecer esses mecanismos.

Em termos práticos, a corrosão pode se apresentar de diversas maneiras e com características distintas. Boa parte delas pode ser notada a olho nu, entretanto existem mecanismos que são de extrema complexidade para serem definidos e muitas vezes somente poderão ser avaliados após a falha. A Figura 2. 5 apresenta uma visão esquemática de alguns desses mecanismos.

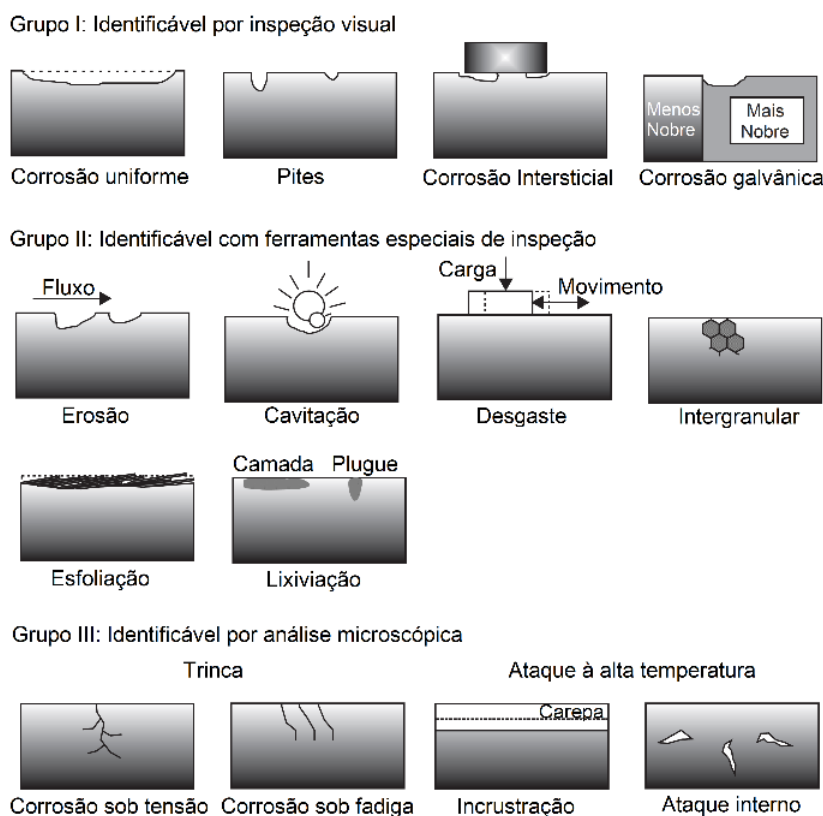


Figura 2. 5 – Principais formas de ataques corrosivos (Fonte: Tradução de Corrosion Engineering Principles and Practices)

O caso estudado no presente trabalho já apresentou indícios de alguns mecanismos particulares de corrosão, que serão tratados mais detalhadamente abaixo. Os estudos comprovarão se as características esperadas estão de fato sendo encontradas e mostrarão se algum outro mecanismo pode ser notado experimentalmente.

2.6.1 Corrosão Generalizada

A corrosão generalizada, é o mecanismo de corrosão onde se nota a maior perda de material (ROBERGE, 2008). O ataque corrosivo ocorre de maneira regular pela superfície metálica e é facilmente verificado por inspeção visual, visto que um filme de óxidos se forma na superfície sem proteção.

Apesar de ser a forma mais comum, esse mecanismo é o que apresenta menos riscos ao equipamento ou material, visto que seu avanço é facilmente avaliado a olho nu. A prevenção de seus efeitos pode ser realizada pela seleção correta do material, utilização

de proteções como tintas ou revestimentos e mesmo durante o design dos equipamentos por meio de cálculos da quantidade máxima permitida de corrosão.

Taniguchi *et al.* (2011) estudaram a propagação da corrosão generalizada e localizada de aço carbono em diferentes soluções, simulando diferentes condições aeróbicas. Os resultados dos testes de imersão mostraram que a taxa de crescimento da corrosão era fortemente dependente das condições ambientais e do tipo de aço. Fatores adversos como a presença de H₂S em determinadas quantidades em sistemas contendo CO₂ supercrítico afetaram as taxas de corrosão localizada e generalizada (WEI, PANG e GAO, 2016). As simulações numéricas dos estudos de (YANG, LEE e CHENG, 2016) mostraram os efeitos da corrosão generalizada na inspeção pelo método de ondas guiadas, utilizado em tubulações de aço carbono, trazendo informações para distinguir corrosão localizada dentro de uma área de corrosão generalizada.

2.6.2 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é um dos tipos de corrosão localizada e provavelmente o mais comum deles. O ataque se dá em pequenos volumes localizados pontualmente na superfície metálica, formando pequenas crateras. Sua inspeção e detecção é difícil e seus efeitos são ainda mais perigosos que os da corrosão uniforme, visto que mesmo pequenos pites de corrosão podem levar a falhas completas e/ou catastróficas de um equipamento (ROBERGE, 2008).

Para análise dos efeitos e dos riscos da corrosão por pites algumas características são importantes de serem avaliadas, embora nem sempre seja possível. São elas a quantidade de pites e sua concentração, o tamanho, formato e profundidade dos pites. A Figura 2. 6 apresenta em um desenho esquemático alguns tipos de pites.

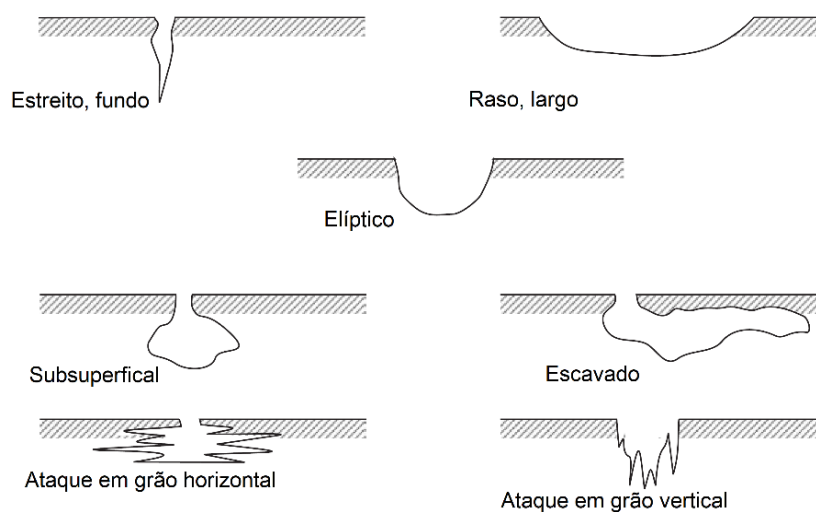


Figura 2. 6 – Diferentes tipos de pites de corrosão (Fonte: Tradução de Corrosion Engineering Principles and Practices)

De maneira geral, como apresentado por (ROBERGE, 2008) e (MCCAFFERTY, 2010), apesar das diferenças morfológicas dos pites de corrosão, todos são tratados como corrosão por pites. Já (GENTIL, 2022) em suas análises de casos, diferencia em três morfologias básicas, sendo o pite considerado como uma cavidade angulosa cuja profundidade é maior que o diâmetro, os alvéolos – possuem fundos arredondados e profundidade menor que o diâmetro – e as placas, sendo essas escavações mais rasas e extensas, mas, ainda assim, localizadas em áreas específicas da superfície.

Fatores diversos podem levar à corrosão localizada, mas de maneira geral sua iniciação depende do rompimento da camada passiva da superfície, seja por fatores mecânicos ou químicos (ROBERGE, 2008). A iniciação de pits pode ser considerada como um evento que resulta da conjunção de vários fenômenos. Esses fenômenos estão relacionados a vários fatores que são, principalmente, propriedades da solução e do metal (BOUCHERIT e TEBIB, 2005).

Nos estudos de (ZHU *et al.*, 2015) foi observado que a presença de ânions SO_4^{2-} dissolvidos na água foi extremamente prejudicial, levando ao aumento da taxa de corrosão em diversas temperaturas e concentrações. (ZHANG *et al.*, 2019) estudaram o comportamento do aço carbono na presença de Cl^- e/ou HCO_3^- e observaram que somente na presença de Cl^- houve somente corrosão generalizada, enquanto na presença de HCO_3^-

houve corrosão localizada. Ainda mais importante foram os efeitos sinérgicos da presença de ambos os componentes na solução, que contribuíram significativamente para corrosão por pites. A capacidade de um aço de resistir à corrosão por pites depende fortemente da concentração de cloro do ambiente aquoso ao qual ele é submetido, no entanto características específicas da composição do aço apresentam uma distribuição de potencial não uniforme ao nível da interface sólido/líquido, permitindo a aparência de regiões anódicas e catódicas localizadas e levando à corrosão por pite (BOUCHERIT e TEBIB, 2005). Em condições de corrosão por CO₂, os produtos de corrosão condutivos podem causar corrosão galvânica, resultando em acidificação sob a camada de corrosão e facilitando o início da corrosão por pites (CROLET, *et al.*, 1996).

Os estudos realizados por (CHEN *et al.*, 2005) para a resistência a corrosão por pites de um aço carbono com cromo em sua composição em tubos para a indústria do petróleo, mostrou que com o aumento do teor de Cr na matriz de aço, a resistência à corrosão por pites também melhorou. O aço 4Cr eliminou até mesmo a corrosão por pites em um ambiente de corrosão por CO₂. A seletividade de cátions dos produtos de corrosão em aço contendo Cr foi uma das razões para a resistência à corrosão por pites melhorada do aço.

2.6.3 Corrosão Erosão

A corrosão-erosão surge da ação combinada de um ataque químico e da abrasão ou desgaste mecânico causado pelo movimento de um fluido (CALLISTER e RETHWISCH, 2016). A velocidade do fluido em relação à superfície é um fator importante, sendo que aumentos de velocidade são diretamente relacionados ao aumento da corrosão-erosão. Além disso, fluxos turbulentos vão levar a graus de corrosão maiores do que fluxos laminares (McCAFFERTY, 2010). A corrosão-erosão foi classificada entre as cinco formas mais prevalentes de danos por corrosão na produção de petróleo e gás, causando perdas econômicas significativas (MCLINTYRE, 1999).

Os estudos de (GUO, LU e LUO, 2005) buscaram avaliar o efeito sinérgico dos fenômenos de corrosão e erosão no aço carbono e os resultados dos experimentos

mostraram uma redução da dureza superficial do aço com aumento da densidade de corrente anódica aplicada e um aumento da perda de massa, indicando que a degradação da propriedade mecânica induzida pela dissolução anódica é um importante mecanismo sinérgico na erosão-corrosão.

Em outro estudo de (LU *et al.*, 2011) buscou correlacionar o efeito de uma lama erosiva na taxa média de corrosão com a cinética de repassivação do material, chegando a importantes conclusões, entre elas, de que a ação da lama pode promover a nucleação e repassivação de pites simultaneamente e resultar na formação de numerosos pites pequenos e rasos. Já (RASHIDI *et al.*, 2013) avaliaram o comportamento de corrosão pura, erosão pura e corrosão-erosão de um aço carbono imerso em fluido contendo nanopartículas e concluíram que a presença de nanopartículas no fluido não tem efeito notável na erosão do aço quando comparado com um fluido sem as partículas sólidas em suspensão, porém o efeito de erosão com micropartículas foi mais severo. Adicionalmente, foi notada maior perda de massa devido à corrosão-erosão do aço em nano fluido quando comparado com o fluido base, mas menor do que no fluido contendo micropartículas.

2.7 Polarização Eletroquímica

Diferentemente de outros métodos de análise de taxas de corrosão, os ensaios eletroquímicos nos fornecem informações sobre os mecanismos de corrosão e nos permitem mitigar a corrosão por meio do controle do potencial de eletrodo. Aqui, optou-se por trazer uma abordagem teórica por trás dos ensaios de polarização eletroquímica, conforme disponível na literatura de (GENTIL, 2022), (ROBERGE, 2008), (MCCAFFERTY, 2010) e (WOLYNEC, 2003), visto que essas foram as técnicas eletroquímicas escolhidas para o desenvolvimento do trabalho.

A polarização eletroquímica, usualmente referenciada apenas por polarização, é o fenômeno de alteração do potencial de um eletrodo quando submetido a um fluxo de corrente elétrica (McCAFFERTY, 2009). Os ensaios são realizados utilizando-se corrente contínua e a polarização em si pode ser definida de três tipos:

- Polarização por ativação – causada pela reação lenta do eletrodo;
- Polarização por concentração – causa pela mudança na concentração de reagentes e produtos próximo à superfície do eletrodo;
- Polarização ôhmica - causada pela queda de iR na solução ou em filmes de superfície, como óxidos (ou sais), onde i é a densidade de corrente que circula na célula eletroquímica e R representa qualquer resistência existente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

O grau de polarização é chamado de sobretensão e definido por η na equação 2.2 abaixo:

$$\eta = E - E_0 \quad (2.2)$$

Onde:

E = Potencial de eletrodo

E_0 = Potencial de eletrodo na condição sem fluxo de corrente (circuito aberto)

Além disso, a polarização pode ser dita anódica – quando o deslocamento do potencial de eletrodo é positivo, atuando de forma mais anódica – ou catódica – quando o deslocamento do potencial de eletrodo é negativo, atuando então de forma mais catódica.

O processo de polarização por ativação envolve uma etapa lenta na reação do eletrodo e é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação). A relação entre corrente e sobretensão de ativação foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico, que serão aqui considerados, e uma analogia a essa relação foi verificada empiricamente por Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (2.3)$$

Onde podemos definir:

- Para polarização anódica: $\eta_a = a_a + b_a \log i_a$ (2.4)

$$\text{onde, } a_a = \left(-2,303 \frac{RT}{anF}\right) \log i_0 \quad (2.5)$$

$$b_a = 2,303 \frac{RT}{\alpha nF} \quad (2.6)$$

- Para polarização catódica: $\eta_c = a_c + b_c \log i_c$ (2.7)

onde, $a_c = \left(2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \right) \log i_0$ (2.8)

$$b_c = 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.9)$$

Nessas expressões, temos:

a e b : Constantes de Tafel que reúnem

R : constante dos gases

T : Temperatura

α : coeficiente de transferência

n : número de oxidação da espécie eletroativa

F : Constante de Faraday

i : densidade de corrente medida

i_{corr} : corrente de corrosão

η : sobretensão em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{corr}$)

As curvas de Tafel são normalmente representadas em gráficos E vs. $\log |i|$, conforme a Figura 2. 7, e são chamadas de curvas de polarização potenciodinâmica, sendo a lei cinética básica para qualquer reação eletroquímica. Sua obtenção depende da realização do ensaio de polarização, conforme será explicado na seção 2.5.2, com o uso de um potenciostato.

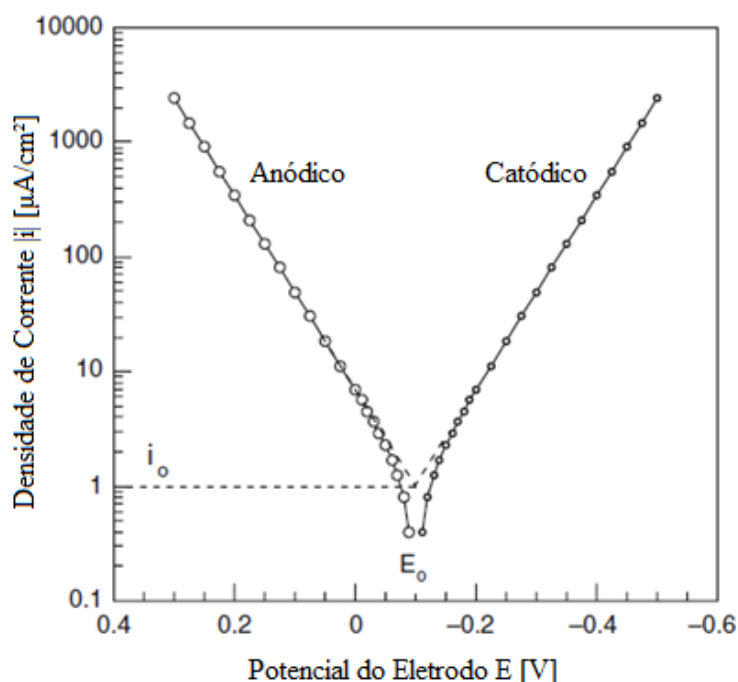


Figura 2. 7 – Representação das curvas de polarização potenciodinâmica (Fonte: Traduzido de Introduction to Corrosion Science)

A figura acima apresenta as curvas de polarização anódica e catódica e pode-se notar duas linhas tracejadas ao centro, como extensão de cada uma delas. Quando uma região de Tafel é muito bem definida nas curvas, é possível extrapolar essas curvas até a sobrevoltagem zero, de forma que a intersecção entre essas retas nos dará os valores E_{corr} e i_{corr} . Além disso, uma vantagem desse método é que ele permite determinar também, a partir das retas de Tafel, os parâmetros b_a e b_c . Assim, se a inclinação da reta anódica for θ e da catódica for γ , então $b_a = \text{tg } \theta$ e $b_c = \text{tg } \gamma$ (WOLYNEC, 2003). Esse método é chamado Extrapolação de Tafel e somente pode ser utilizado quando:

- Ambos os ramos, catódico e anódico, da curva estão sob controle da polarização por ativação;
- Uma região de Tafel é muito bem definida em ambas as curvas;
- As reações anódicas e catódicas que ocorrem no potencial de corrosão também são as únicas reações que ocorrem durante a determinação das curvas de polarização;
- A corrosão deve ser generalizada, não ocorrendo corrosão localizada.

Outro processo importante de polarização é a polarização por concentração, onde o eletrodo é polarizado por efeitos de concentração que ocorrem em sua superfície ou na região muito próxima a ela. Para a polarização catódica, o principal efeito de concentração é devido à difusão de oxigênio dissolvido para a superfície do eletrodo e sua subsequente redução. Já para a polarização anódica, a polarização por concentração ocorre devido à difusão lenta dos cátions metálicos produzidos pela dissolução anódica para longe da superfície.

Abaixo é possível observar na Figura 2. 8 a característica de uma curva de polarização que apresenta efeitos de polarização por concentração.

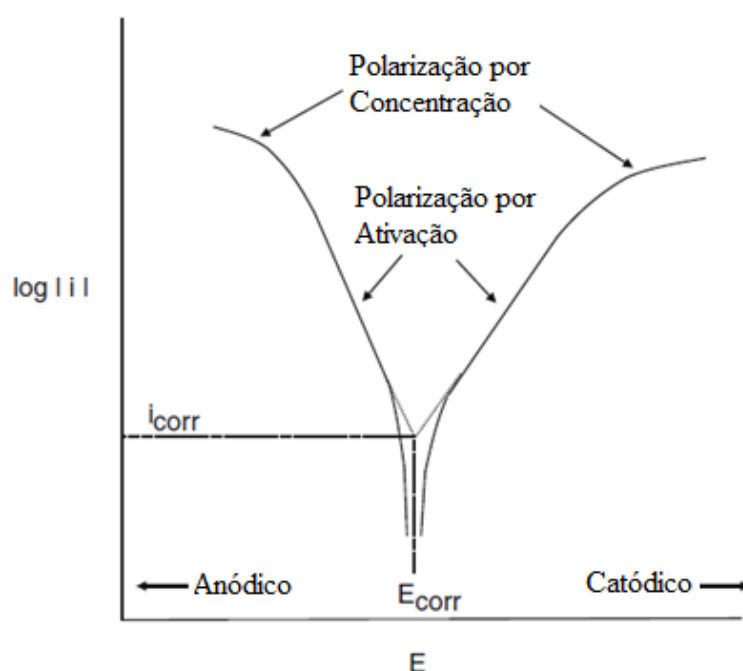


Figura 2. 8 – Representação esquemática de curva de polarização com efeitos de polarização por concentração e por ativação (Fonte: Traduzido de Introduction to Corrosion Science)

2.7.1 Método da Polarização Linear

O método da extrapolação de Tafel possui limitações de uso e por isso outros métodos se fazem necessários para avaliar os ensaios de polarização.

Algumas dessas limitações são inerentes ao próprio processo de polarização, por exemplo, relacionada a mudanças na superfície da amostra devido à polarização. Uma vez que a área anódica sofre polarização, ela corrói e apresenta aspecto rugoso e/ou atacado, tornando impossível para o método de extrapolação de Tafel a medição da taxa de corrosão após determinado tempo de imersão.

Para resolver esse problema, foi criado o método da polarização linear, por Stern e Geary. Esse método leva em consideração que, na região próxima ao potencial de corrosão, a densidade de corrente observada é uma função linear do potencial aplicado, conforme apresentado na Figura 2. 9.

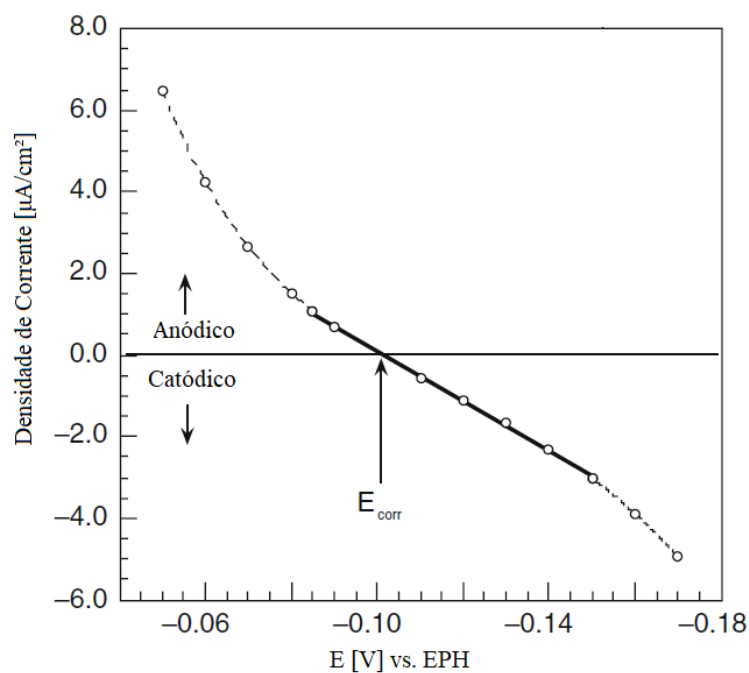


Figura 2. 9 – Exemplo de curva de polarização linear (Fonte: Traduzido de Introduction to Corrosion Science)

Em estudos realizados empiricamente por Skold e Larson ficou constatado que a inclinação da reta na região de polarização linear pode ser correlacionada com a taxa de corrosão apurada com métodos de perda de massa.

Temos, portanto a equação 2.9, válida para a região de polarização linear:

$$R_p \equiv \frac{d\eta}{di} \equiv \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (2.10)$$

Onde:

R_p = Resistência de Polarização

ΔE = Variação do Potencial

Δi = Variação da Corrente

O valor da resistência de polarização é de extrema importância na análise da corrosão pelo método da polarização linear, sendo o indicador principal para a taxa de corrosão. Quanto maior o valor de R_p , menor é a taxa de corrosão.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo abordará a seleção de materiais e métodos de análise, descrevendo a preparação das amostras, seleção e preparação dos eletrólitos, montagem e realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica e de imersão, bem como um guia de identificação dos ensaios.

Ressalta-se que, como o presente estudo se baseia em caso real ocorrido em campo, os dados de projeto e processo compõe uma importante fonte de informações. Sendo assim, várias das informações aqui contidas, bem como comparações com inspeções reais realizadas em campo, foram cedidas pela empresa SMS group, projetista original dos fornos SAF e das plantas de despoejamento em questão.

3.1 Preparação de Amostras

Para que seja possível avaliar o comportamento do aço que compõe os dutos refrigerados quanto à corrosão, as amostras para realização dos ensaios de polarização eletroquímica e imersão foram preparadas a partir de tubos de aço carbono ASTM A106 Gr. B com SCH 80, o que representa uma espessura de 5,54 mm, conforme norma NBR 5590. A Tabela III. 1 mostra a composição desse aço em detalhes.

Tabela III. 1 – Composição química do aço ASTM A106 Gr. B (% em massa).

Composição Química										
Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Al	Cu
Composição	0,177	1,100	0,009	0,003	0,290	0,080	0,050	0,032	0,029	0,110
Elemento	V	Ti	B	Ca						
Composição	0,005	0,004	0,000	0,002						

A partir desse tubo, foram cortados segmentos menores, de aproximadamente 20 a 30 mm de comprimento e realizado o embutimento em resina epóxi. O embutimento foi realizado com os segmentos cortados sendo posicionados lateralmente no molde, ou seja, a superfície de análise é a espessura do tubo real. Adicionalmente, para que o contato elétrico ocorresse de maneira correta durante a polarização, foram soldados fios de cobre

na parte traseira das amostras, conforme Figura 3. 1.



Figura 3. 1 – Foto de uma das amostras após a realização do ensaio de polarização, apresentando o embutimento e fio para contato elétrico.

A fim de evitar o aporte excessivo de calor no aço, que poderia ocasionar mudanças microestruturais, o foi realizado com serra fita e uso de fluido refrigerante e a solda do fio foi realizada por descarga capacitiva, que não sobreaquece o metal de base.

Por fim, antes da realização dos ensaios, realizou uma preparação metalográfica com lixa d'água, utilizando-se a sequência de lixas nas granulações: 180, 320, 420, 600 e 800. Entre cada etapa de lixamento foi realizado um giro de 90° na amostra para evitar um sentido preferencial de desgaste.

3.2 Caracterização do Pó de Processo de FeNi

Para a realização das análises, foi coletado junto a uma das plantas industriais que operam esse tipo de equipamento uma amostra do pó de processo, coletado ao final da etapa de despoeiramento. Esse material foi utilizado para preparação dos eletrólitos utilizados para os ensaios de polarização eletroquímica em ensaio de imersão. Para a correta compreensão do material contido no pó, amostras foram submetidas a dois tipos de ensaio.

3.2.1 Fluorescência de Raios-X

O pó foi submetido à análise no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG pelo método de fluorescência de raios-X com dispersão de energia (EDFRX), utilizando-se do espectrômetro ARL™ QUANT'X - Thermo Scientific™ e tubo de ródio (50W). Esse ensaio permite quantificar a concentração dos elementos presentes na amostra analisada de forma eficaz, sem contaminar ou descaracterizá-la.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi também realizada análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com realização de análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para avaliação da composição química e morfologia do pó. Os experimentos e análises envolvendo microscopia eletrônica foram realizados no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, em Belo Horizonte-MG, com a utilização do equipamento FEI Quanta 200MEV. A análise EDS tem o intuito de avaliar a composição química do pó, para quantificar quais os principais elementos presentes no material e serve de complementação aos resultados da EDFRX. Já a análise microscópica permite avaliar características físicas do material, como sua morfologia e microestrutura.

3.3 Preparação dos Eletrólitos

O eletrólito básico escolhido para o ensaio de polarização eletroquímica em imersão foi uma solução de NaCl 3,5% em massa. Essa solução apresenta as características de condutividade necessárias para o ensaio e é comumente utilizada para ensaios de polarização com aço carbono, por acelerar a dissolução do metal (ABDALLAH *et al.*, 2006).

A concentração de pó de processo no eletrólito é a principal variável do presente estudo. Portanto, para a preparação dos eletrólitos buscou-se calcular a concentração de pó com base naquela encontrada nos gases de processo. Esse cálculo é uma aproximação, visto que, em campo, a vazão de gases é medida em normal metro cúbico por hora (Nm^3/h),

isto é, vazão em m^3/h normalizada para a condição de 0°C e 1 atm de forma a não contabilizar os efeitos de compressibilidade e temperatura no gás, enquanto a concentração do eletrólito é calculada em porcentagem mássica de cada componente.

Para esse cálculo, levou-se em consideração a composição dos gases de exaustão do forno. Na Tabela III. 2 constam dados de projeto do sistema de despoeiramento para composição dos gases e o resultado de medições realizadas em campo, em uma planta localizada no estado do Pará, para referência:

Tabela III. 2 – Dados de projeto e de medições em campo para a composição dos gases de processo (Fonte: SMS group)

	Informações de Projeto	Medição 21/06/2011	Medição 23/06/2011	Medição 28/06/2011
Oxigênio (O₂)	16,89%	15,9%	18,5%	17,0%
Dióxido de Carbono (CO₂)	5,86%	2,5%	1,3%	2,0%
Monóxido de Carbono (CO)		618 ppm	465 ppm	83 ppm
Dióxido de Enxofre (SO₂)	Até 200 ppm (SO _x)	140 mg/Nm ³	193 mg/Nm ³	66 mg/Nm ³
Trióxido de Enxofre e Névoas de ácido Sulfúrico (SO₃/H₂SO₄)		34 mg/Nm ³	22 mg/Nm ³	12 mg/Nm ³
Óxidos de Nitrogênio (NO_x)		494 mg/Nm ³	182 mg/Nm ³	448 mg/Nm ³
Ácido Clorídrico (HCl)		Não detectado	Não detectado	Não detectado
Cloro Livre (Cl⁻)		Não detectado	Não detectado	Não detectado
Nitrogênio (N₂)	75,95%	81,6% *	80,20% *	81,00% *
Água (H₂O)	1,3%	0	0	0

*Valor residual da composição do gás.

Para efeito de cálculo de massa do gás, foram desconsiderados os valores dos componentes CO, SO₂, SO₃/ H₂SO₄ e NO_x, uma vez que sua contribuição na massa total

é muito baixa devido às baixas concentrações. Além disso, como se observa pelas medições realizadas, houve considerável variação entre elas quanto à concentração de O₂, CO₂ e, por consequência, de N₂. Isso ocorre, pois, as condições de projeto consideram concentrações de gases em condições normais e duradouras de operação, no entanto, devido a condições inerentes ao próprio processo metalúrgico, características das matérias prima do forno, momentos específicos do processo, etc., variações nessas faixas são notadas e consideradas normais.

Portanto, para calcular a massa do gás, foi realizada a média entre as quatro fontes de dados acima, obtendo-se a seguinte composição: N₂ 79,69%; O₂ 17,07%; CO₂ 2,92%; H₂O 0,33%. Com isso, pode-se calcular a massa molar do gás.

$$MM_{gás} = \frac{79,69 \cdot MM_{N_2} + 17,07 \cdot MM_{O_2} + 2,92 \cdot MM_{CO_2} + 0,33 \cdot MM_{H_2O}}{100}$$

$$MM_{gás} = \frac{79,69 \cdot 28 + 17,07 \cdot 32 + 2,92 \cdot 44 + 0,33 \cdot 18}{100}$$

$$MM_{gás} = 29,12 \text{ g/mol}$$

A partir da Lei Geral dos Gases ($pV=nRT$), pode-se calcular qual o número de mols de gás contido no volume de 1 m³ e respeitando as condições de normalização apresentadas anteriormente (pressão de 1 atm e temperatura de 0°C).

$$pV = nRT$$

$$1 \cdot 1000 = n \cdot 0,082 \cdot 273$$

$$n = 44,67 \text{ mol}$$

Assim, obtém-se o valor de 44,67 mols de gás em 1 Nm³ de gás. Consequentemente, pode-se então calcular a massa de 1 Nm³ de gás, que será de 1300,78g.

Portanto, sabendo-se que a condição de projeto também considera que nos dutos refrigerados a concentração máxima de pó permitida é de 25 g/Nm³ de gás, pode-se

calcular a concentração máxima de 1,92% em massa de pó no gás de processo.

$$\text{Concetração Máxima}_{\text{pó}} = \frac{\text{Massa Máxima Pó}}{\text{Massa Gás}} = \frac{25}{1300,78} = 1,92\%$$

Para avaliar a influência da concentração do pó de processo na corrosão do aço, foram preparados três eletrólitos com diferentes concentrações de pó e um eletrólito de controle, que não continha pó dissolvido, sendo essa a solução utilizada como comparação para os resultados dos ensaios. Como o eletrólito é a variável dos ensaios realizados, as diferentes concentrações das soluções foram assim designadas:

- Solução de Concentração A: 2,0% de pó de processo em massa dissolvido no NaCl 3,5%;
- Solução de Concentração B: 4,5% de pó de processo em massa dissolvido no NaCl 3,5%;
- Solução de Concentração C: 7,0% de pó de processo em massa dissolvido no NaCl 3,5%;
- Solução de Controle: somente NaCl 3,5%.

A Tabela III. 3 apresenta as características de cada ensaio realizado, incluindo a identificação de cada um deles que será seguida ao longo do texto.

Tabela III. 3 – Identificação e características dos ensaios de polarização eletroquímica.

Identificação	Ensaio	Posição da amostra	Eletrólito / Solução	Concentração de pó	Identificação da Solução
PVA	Polarização	Vertical	NaCl 3,5% + Pó	2,0%	Concentração A
PHA	Polarização	Horizontal	NaCl 3,5% + Pó	2,0%	Concentração A
PVB	Polarização	Vertical	NaCl 3,5% + Pó	4,5%	Concentração B
PVC	Polarização	Vertical	NaCl 3,5% + Pó	7,0%	Concentração C
PControle	Polarização	Vertical	NaCl 3,5%	0%	Concentração Controle

Após a preparação dos eletrólitos com as diferentes concentrações de pó, foram realizadas medições de condutividade elétrica, utilizando um condutivímetro de bancada Digimed DM-32, e medição de pH, utilizando um PHmetro Incoterm PHB-500. Para ambas as medições, foi observado que o tempo para estabilização dos valores medidos foi de aproximadamente 20 minutos, o que foi padronizado para o registro de todas as medições.

3.4 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização eletroquímica foram realizados seguindo a montagem das células eletroquímicas conforme o esquemático da Figura 3. 2.

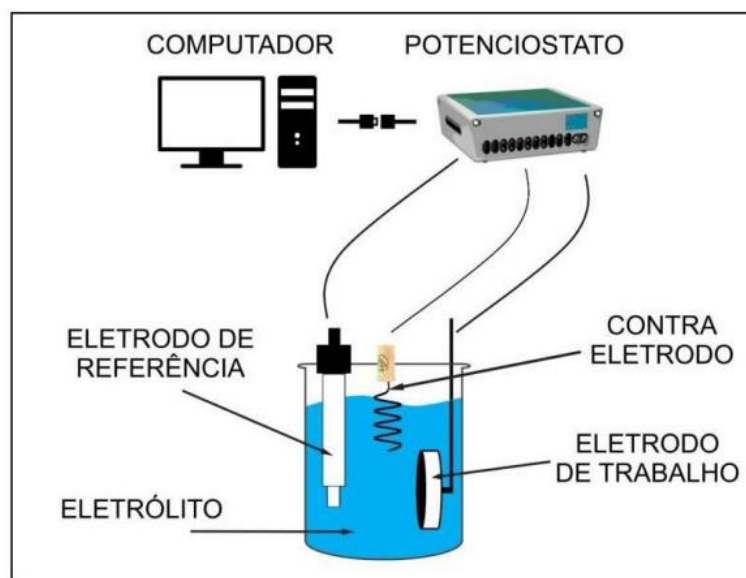


Figura 3. 2 – Célula de ensaio de polarização eletroquímica (Fonte: Resende, Diniz, Martelli, & Bueno, n.d.)

A seguir são descritos os componentes selecionados para as células eletroquímicas montadas, conforme pode ser visto na Figura 3. 3:

- Eletrodo de referência – possui um potencial constante e normalizado, permitindo obter o valor do potencial no processo de corrosão. Para o presente estudo, o eletrodo selecionado foi o Prata / Cloreto de Prata (Ag/AgCl Saturado);
- Eletrodo de trabalho – é a própria amostra em análise e que sofrerá polarização. No presente caso, as amostras foram preparadas conforme descrito no item 3.1,

sendo uma amostra para cada concentração diferente de eletrólito, conforme Tabelas III.3 e III.4;

- Contra eletrodo – normalmente atua como catodo e permanece inerte, não sendo polarizado. Temos como exemplo e sendo o mais utilizado o contra eletrodo de Platina, que é também o tipo selecionado para este trabalho;
- Eletrólito – condutor geralmente líquido contendo íons que transporta a corrente elétrica do anodo para o catodo. No presente estudo os eletrólitos são as variáveis sob análise e, portanto, foram preparados quatro diferentes eletrólitos, conforme

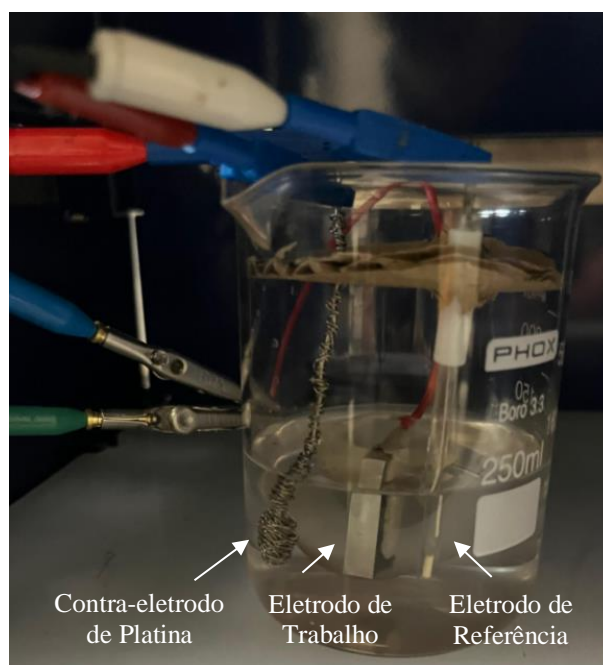


Figura 3. 3 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização

Como as curvas de polarização eletroquímica são traçadas em função da área da amostra, devido ao cálculo da densidade de corrente, faz-se necessário calcular essa área. A Tabela III. 4 apresenta os valores da área superficial de cada amostra, obtido por meio do *software* ImageJ.

Tabela III. 4 – Valores de área superficial das amostras analisadas em cada ensaio

Amostra	Área de Superfície [cm²]
PVA	1,346.10 ⁻⁰²
PHA	1,358.10 ⁻⁰²
PVB	1,352.10 ⁻⁰²
PVC	1,379.10 ⁻⁰²
PControle	1,323.10 ⁻⁰²

Os ensaios foram realizados no LabCorr, Laboratório de Corrosão da UFMG, com uso do potenciostato da marca e modelo Gamry Instruments Reference 620 e os dados dos ensaios foram coletados utilizando o software Gamry Framework. Esse equipamento permite a realização tanto do ensaio de polarização potenciodinâmica quanto o de ensaio de resistência de polarização linear, utilizando-se da mesma célula eletroquímica em sequência.

Os parâmetros de realização do ensaio de polarização potenciodinâmica foram uma variação de potencial de -0,25 V a +0,25 V com varredura de 0,167 mV/s, enquanto para o ensaio de resistência de polarização linear foi utilizada variação de potencial de -0,015 V a +0,015 V e varredura também de 0,167 mV/s. Para ambos os casos, o tempo necessário total de OCP verificado para estabilização das curvas de polarização foi de aproximadamente 3600s, baseado em observações experimentais durante os ensaios.

Após realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica e resistência de polarização linear, as amostras foram submetidas a análise no MEV com EDS para avaliação da composição química e morfologia dos produtos de corrosão e da superfície metálica. Os experimentos e análises envolvendo microscopia eletrônica foram realizados no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, em Belo Horizonte-MG, e foram utilizados os equipamentos FEI Quanta 200 ou Thermo Fisher APREO 2C, a depender da disponibilidade.

3.5 Ensaio de Imersão

Como forma de verificar a influência da presença do pó de processo e sua concentração com relação ao tempo de exposição a esse pó, foram também realizados ensaios imersão complementares.

A metodologia aplicada a esses ensaios foi de submergir três amostras preparadas também segundo descrito no item 3.1 a uma mistura de água destilada e pó. Para isso, o fio condutor, previamente soldado nas amostras foi cortado e isolado para evitar corrosão em frestas e foi utilizada a concentração de 2% de pó de processo como referência, por ser a concentração máxima de projeto em meio aos gases. O tempo de exposição foi de 30 dias e, devido à sedimentação do pó em suspensão, foi realizado agitação manual por 10 segundos em sentido horário e 10 segundos em sentido anti-horário a cada sete dias.

Uma das amostras foi posicionada verticalmente no béquer contendo a mistura acima e a segunda amostra foi posicionada horizontalmente no fundo béquer, com a face metálica virada para cima, como forma de investigar os efeitos na corrosão causados pelo acúmulo do pó no aço por período mais prolongado. A terceira amostra foi imersa na posição horizontal no fundo do béquer contendo somente água destilada, servindo como amostra de controle. Todos os béqueres foram tampados com plástico isolante para proteção. A Figura 3. 4 apresenta a montagem dos ensaios.

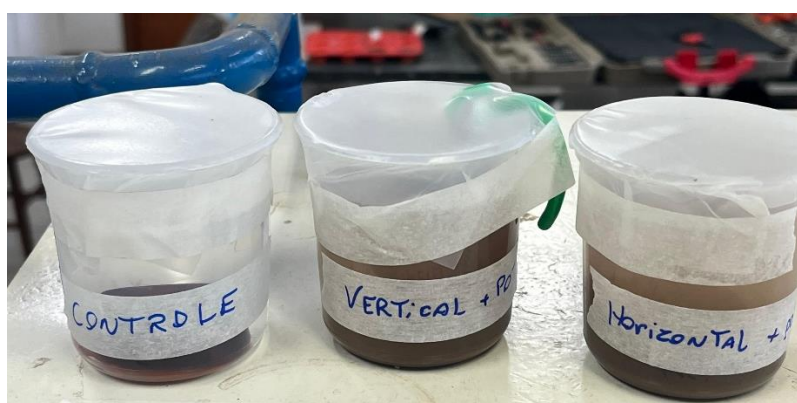


Figura 3. 4 – Montagem dos ensaios de imersão.

Após o tempo de 30 dias em imersão, as amostras também foram submetidas a análise no MEV com realização de EDS para avaliação dos produtos de corrosão e da superfície. Para facilitar a identificação, a Tabela III. 5 apresenta as características de cada ensaio e sua designação.

Tabela III. 5 – Identificação e características dos ensaios de imersão.

Identificação	Ensaio	Posição da amostra no becker	Eletrólito / Solução	Concentração de pó	Identificação da Solução
ImHorizontal	Imersão	Horizontal	Água Destilada + Pó	2%	Concentração A
ImVertical	Imersão	Vertical	Água Destilada + Pó	2%	Concentração A
ImControle	Imersão	Horizontal	Água Destilada	0%	Concentração Controle

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presente sessão será dividida em quatro principais subitens para apresentação dos resultados e discussões relativas à análise do pó de processo, ensaios de polarização eletroquímica, ensaio de imersão e discussões pautadas nos comparativos com informações de campo.

4.1 Análise do Pó de Processo

A análise do pó de processo foi realizada por duas diferentes metodologias, fluorescência de raios-x (EDFRX) e o MEV com EDS, sendo esses métodos complementares.

A Tabela IV. 1 apresenta a composição química do pó de processo em porcentagem mássica para os compostos encontrados e a Tabela IV. 2 apresenta composição química do pó por elemento, também em porcentagem mássica, como resultado da EDFRX. A análise química por elemento não apresenta o percentual de oxigênio contido, por isso o total de porcentagem mássica é de 62,2%.

Tabela IV. 1 – Composição química do pó de processo para cada composto encontrado no ensaio EDFRX.

Composto	m/m%	StdErr%
Fe ₂ O ₃	38,250	0,540
SiO ₂	28,100	0,140
MgO	15,100	0,180
ZnO	5,950	0,100
NiO	4,100	0,130
Al ₂ O ₃	3,360	0,090
CaO	1,160	0,050
SO ₃	1,000	0,050
Cr ₂ O ₃	0,837	0,055
Cl	0,726	0,036
MnO	0,461	0,035

Co ₃ O ₄	0,316	0,097
P ₂ O ₅	0,250	0,100
TiO ₂	0,114	0,011
K ₂ O	0,104	0,003
BaO	0,060	0,006
Total	99,888	-

Tabela IV. 2 – Composição química do pó de processo para cada elemento encontrado no ensaio EDFRX.

Elemento	m/m%	StdErr%
Fe	26,750	0,380
Si	13,140	0,070
Mg	9,110	0,110
Zn	4,780	0,080
Ni	3,220	0,100
Al	1,780	0,050
Ca	0,830	0,038
Sx	0,401	0,021
Cr	0,573	0,038
Cl	0,726	0,036
Mn	0,357	0,027
Co	0,232	0,071
Px	0,108	0,045
Ti	0,069	0,007
K	0,086	0,003
Ba	0,054	0,006
Total	62,215	-

Os resultados do EDFRX mostram que a principal composição desse pó são óxidos diversos, o que se confirma pelos resultados do EDS realizado, conforme apresentado no gráfico da Figura 4. 1, que mostra a dispersão dos elementos encontrados, e na Tabela IV. 4, que apresenta a porcentagem atômica encontrada na área analisada. Esses óxidos são

originários do próprio material de carregamento do forno, minério calcinado, e da escória gerada no processo.

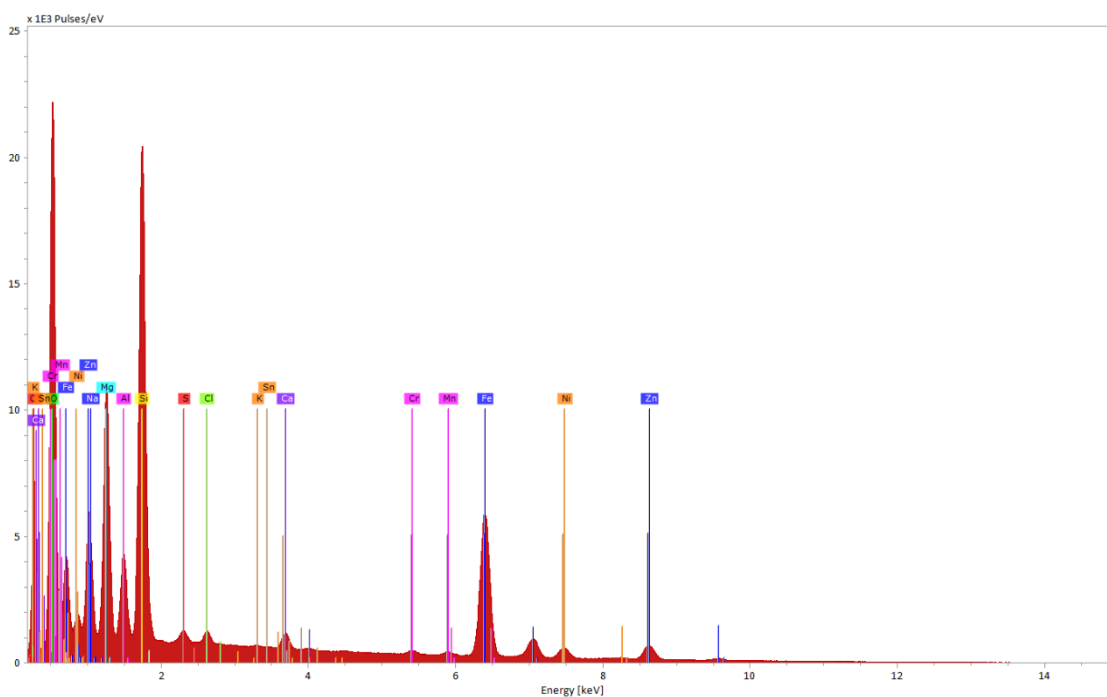


Figura 4. 1 – Gráfico EDS realizado na amostra de pó de processo.

Tabela IV. 3 – Avaliação da composição química da área analisada na amostra de pó de processo pelo método EDS

Elemento	Nº Atômico	Massa [%]	Massa Norm. [%]	% Atômica	Abs. Error [%] (1 sigma)
Carbono	6	0,00	0,00	0,00	0,00
Oxigênio	8	21,27	29,48	48,62	2,22
Sódio	11	1,63	2,26	2,59	0,13
Magnésio	12	7,48	10,37	11,26	0,42
Alumínio	13	2,36	3,28	3,21	0,13
Silício	14	13,16	18,23	17,13	0,57
Enxofre	16	0,36	0,49	0,41	0,04
Cloro	17	0,42	0,58	0,43	0,04
Potássio	19	0,11	0,15	0,10	0,03
Cálcio	20	0,80	1,10	0,73	0,05
Cromo	24	0,44	0,62	0,31	0,04
Manganês	25	0,28	0,39	0,19	0,03
Ferro	26	17,00	23,56	11,13	0,52
Níquel	28	1,38	1,91	0,86	0,07

Zinco	30	5,38	7,46	3,01	0,20
Estanho	50	0,10	0,13	0,03	0,03
Soma		72,16	100,00	100,00	

A Figura 4. 2 apresenta a microscopia do pó, mostrando sua morfologia para um aumento de 400 vezes. Pode-se observar algumas estruturas maiores e com geometria mais bem definidas em meio a uma massa fina aglomerada, características de óxidos e com difícil identificação de cada estrutura.

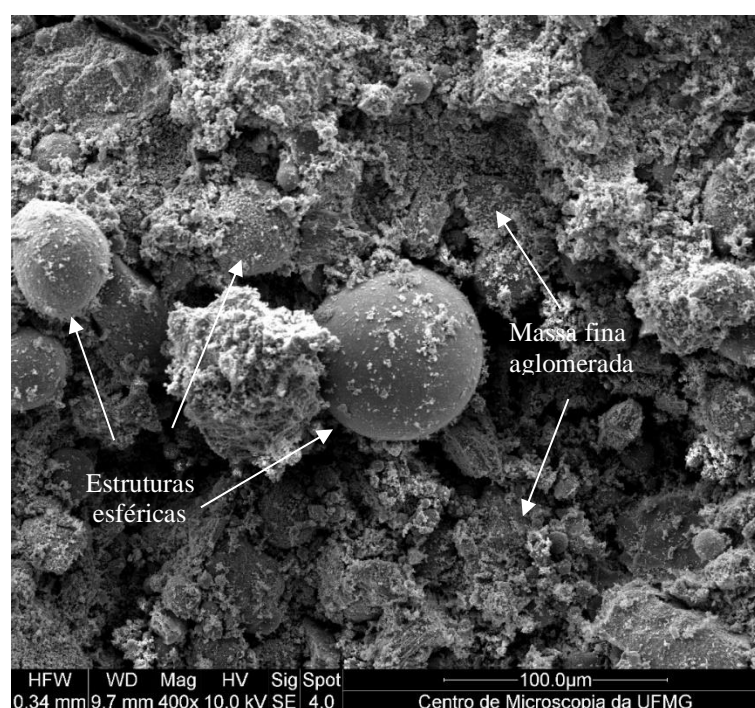


Figura 4. 2 – Microscopia da amostra de pó de processo com aumento de 400x.

4.2 Caraterização dos Eletrólitos

Antes da apresentação dos resultados dos ensaios de polarização eletroquímica, é importante entender a natureza do processo. Para isso, faz-se necessário conhecer as características dos eletrólitos, uma vez que o principal objeto de análise é o efeito da variação da concentração de pó de processo em cada eletrólito.

Sendo assim, de forma a compreender se a concentração de pó acarretou mudanças nas características físico-químicas dos eletrólitos, foram realizadas medições de pH e

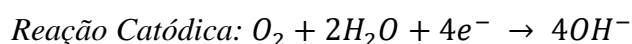
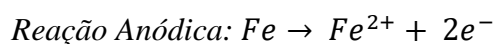
condutividade elétrica nos três tipos de eletrólito e no eletrólito de controle. A Tabela IV. 4 apresenta os resultados encontrados.

Tabela IV. 4 – Resultados da caracterização dos eletrólitos quanto ao pH e condutividade elétrica.

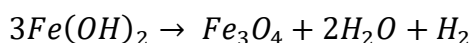
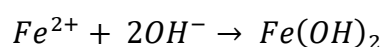
Eletrólito	Composição	pH	Condutividade Eletrolítica [$\mu\text{S}/\text{cm}/$]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Tempo [min]
Solução A	NaCl 3,5% + 2% Pó	7,11	30,75	27,3 $^{\circ}\text{C}$	20 min
Solução B	NaCl 3,5% + 4,5% Pó	7,06	30,10	27,5 $^{\circ}\text{C}$	20 min
Solução C	NaCl 3,5% + 6,75% Pó	7,06	30,06	27,7 $^{\circ}\text{C}$	20 min
Solução Controle	NaCl 3,5%	6,63	33,88	27,0 $^{\circ}\text{C}$	20 min

Observa-se que a solução NaCl 3,5% sozinha apresentou característica levemente ácida e com condutividade eletrolítica mais alta e, quando adicionado pó em suas diferentes concentrações, foi notado um ligeiro aumento desse pH e redução da condutividade elétrica. Por outro lado, a alteração de concentração do pó em seus três níveis, não ocasionou mudanças significativas tanto no pH quanto na condutividade elétrica. Aparentemente, portanto, não é possível notar uma agressividade desse meio, mesmo com a adição de pó de processo, o que leva a concluir que o pó não possua características corrosivas.

Isto posto, uma vez que para os valores de pH encontrados estão na região de neutralidade – uns levemente ácidos e outros levemente básicos – e o processo ocorre na presença de oxigênio (meio aerado), podemos descrever o processo eletroquímico pelas seguintes reações anódica e catódica:



A partir delas se desenvolvem as seguintes reações no processo de corrosão:



4.3 Ensaios de Polarização Eletroquímica

Os ensaios de polarização eletroquímica realizados serão apresentados para o gráfico de potencial de circuito aberto (OCP), para o ensaio de resistência de polarização linear (RPL) e para o ensaio e polarização potenciodinâmica (PPT). Dessa maneira, espera-se uma melhor organização dos resultados. A Figura 4. 3 apresenta uma foto das amostras após a realização dos ensaios.

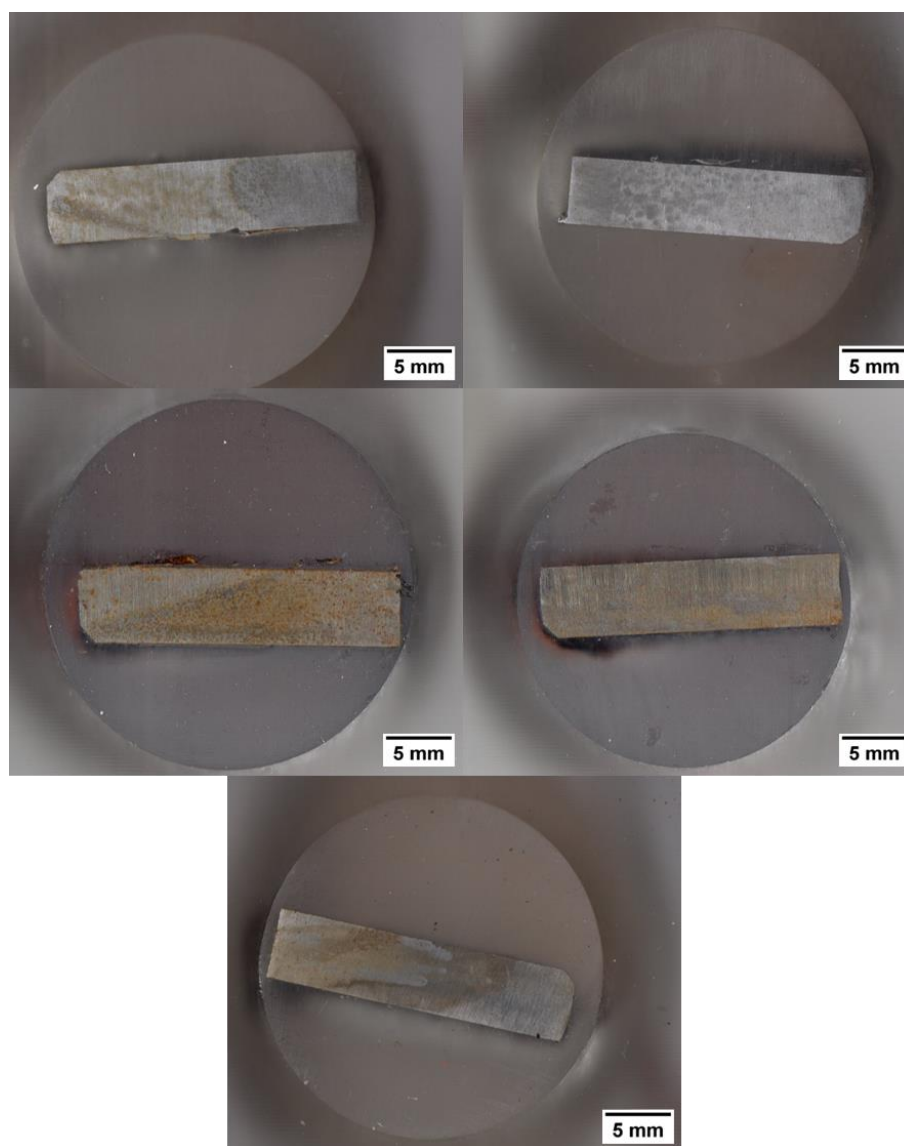


Figura 4. 3 – Fotos das amostras após realização dos ensaios de polarização para cálculo da área de superfície. Amostra do ensaio PVA superior à esquerda, PHB superior à direita, PVB no centro à esquerda, PVC no centro à direita e PControle inferior.

Conforme descrito por (McCAFFERTY, 2010) as curvas de polarização podem ser traçadas de diferentes maneiras. Por convenção, optou-se por traçá-las como E vs. $\log |i|$, com o potencial no eixo das abscissas e a densidade de corrente no eixo das ordenadas.

4.3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

As curvas *potencial x tempo* referente ao potencial de circuito aberto (OCP) foram traçadas e observa-se que após o tempo total de 3600 segundos, para todos os ensaios, houve a estabilização do potencial. Na Figura 4. 4 podem ser vistas as curvas de OCP em um gráfico combinado para todas as amostras.

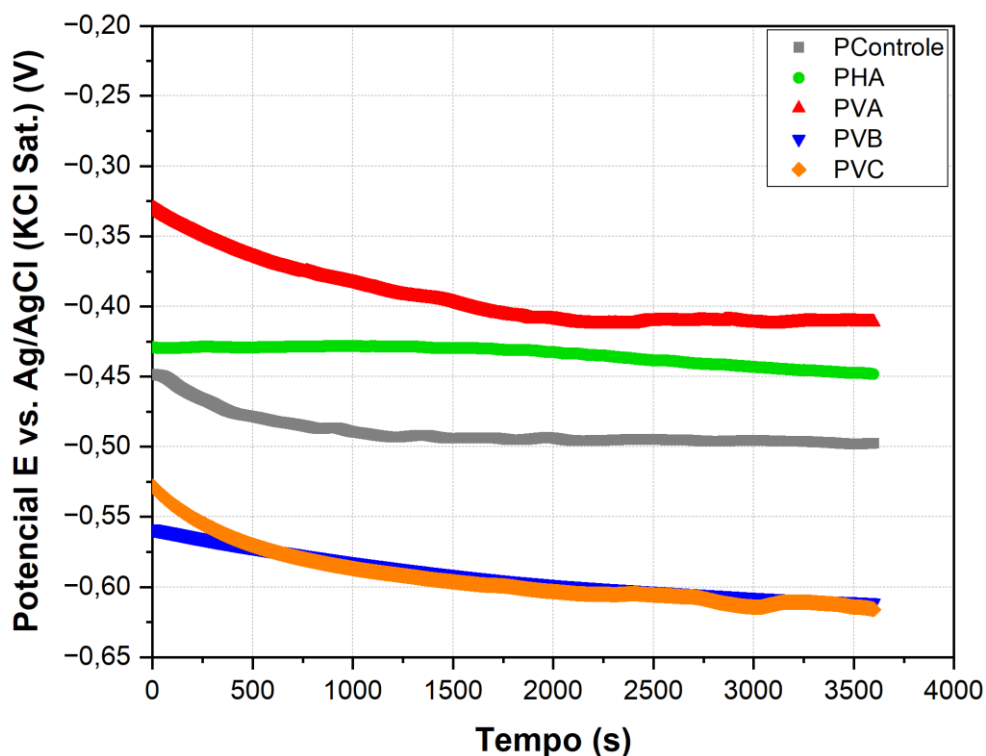


Figura 4. 4 – Curvas OCP combinadas para os cinco ensaios realizados.

A análise gráfica das curvas apresentadas mostra que houve estabilização de todos os potenciais, apesar de cada um ocorrer em valores diferentes. A curva para o ensaio PHA, apesar de apresentar comportamento diferente das demais, também pode-se dizer válida e com estabilização, visto que a variação do potencial é pequena (menor que 0,05V). Ademais, nota-se que as amostras ensaiadas nos eletrólitos de concentração B e C

apresentaram valores muito próximos de potencial e ligeiramente menores que as demais após o tempo total de ensaio, respectivamente -0,611V e -0,616V. Já as amostras ensaiadas no eletrólito de concentração A apresentaram potencial mínimo no fim do ensaio de -0,448V para a posição horizontal e -0,412V para a posição horizontal. O ensaio de controle, realizado sem a presença do pó de processo apresentou potencial mínimo intermediário entre os demais, de -0,498V.

Apesar de os eletrólitos sem a presença de pó e com a variação na concentração de pó apresentarem condutividade e pH similares entre si, nota-se que, de alguma maneira, houve perturbação da dupla camada elétrica devido à presença do pó, visto as diferenças entre potenciais de estabilização. Uma hipótese para essa perturbação é a presença do pó em suspensão e a deposição na superfície metálica, que influenciou potencial de maneira diferente, em especial, quando as amostras estão posicionadas na vertical ou na horizontal.

4.3.2 Resistência de Polarização Linear

As curvas *potencial x densidade de corrente* para resistência de polarização linear (RPL) foram traçadas, conforme apresentado no gráfico combinado da Figura 4. 5.

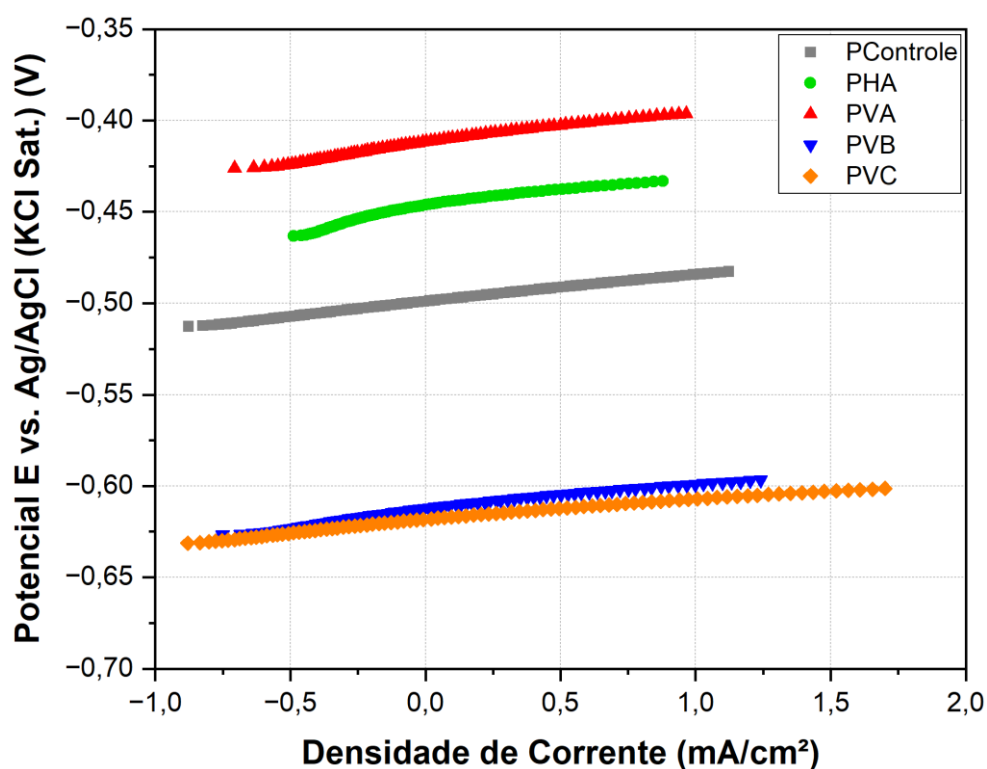


Figura 4. 5 – Curvas de resistência de polarização linear (RPL) combinadas para os cinco ensaios realizados.

Para uma melhor compreensão e comparação das curvas RPL, foram também traçadas as linhas de tendência pelo método da regressão linear e o coeficiente de determinação (R^2) para cada curva, de forma a avaliar a variância dos dados, como pode ser visto na Tabela IV. 5. Para os cinco ensaios realizados a diferentes concentrações de pó no eletrólito, não foram observadas variâncias significativamente baixas, sendo que todos eles apresentaram valores acima de 94%, sendo que apenas o ensaio PHA apresentou R^2 abaixo de 97%, mostrando que as retas de regressão linear para cada curva são uma aproximação factível para a distribuição de pontos, sem apresentar um erro significativo.

Tabela IV. 5 – Valores de coeficiente de determinação R^2 para cada curva.

Amostra	Coefficiente de Determinação R^2
PControle	0,99831
PHA	0,94032
PVA	0,98662
PVB	0,97738
PVC	0,98586

A Tabela IV. 6 apresenta um compilado dos dados que se pode tirar dos gráficos, utilizando o método da polarização linear para calcular a Resistência à Polarização (R_p). Os cálculos foram realizados aproximando a curva de polarização para uma reta na região próxima ao potencial de corrosão (E_{corr}), utilizando-se uma variação de ± 5 mV, a partir do ponto onde a densidade de corrente é igual a zero. Essa aproximação foi descrita por (WOLYNEC, 2003), que considera que, para valores suficientemente pequenos de ΔE (menor que 10 mV), a aproximação linear para valores de R_p apresenta uma referência suficiente para monitorar e comparar os comportamentos frente à corrosão. Por meio da Equação 2.8 foram calculados os valores de R_p para cada caso.

Tabela IV. 6 - Tabela de resultados para E_{corr} e R_p

Ensaio	E_{corr} [V]	ΔE [V]	Δi [mA/cm ²]	R_p [k Ω]
PVA	-0,4120	0,0100	0,00046	21,739
PHA	-0,4465	0,0100	0,00044	22,727
PVB	-0,6125	0,0100	0,00055	18,182
PVC	-0,6185	0,0100	0,00075	13,333
PControle	-0,4990	0,0100	0,00060	16,667

Conforme estabelecido por SKOLD e LARSON (1957), para correntes baixas aplicadas, a inclinação da reta aproximada – representada pela relação $\Delta E/\Delta i$, ou seja, a resistência a polarização (R_p) – é maior para amostras onde ocorreu baixa taxa de corrosão e menor para aquelas em que alta taxa de corrosão foi percebida, quando comparado a outras metodologias de análise, como a perda de massa.

Partindo desse princípio, podemos fazer uma análise comparativa dos valores encontrados de R_p . Apenas por essa análise isolada, nota-se que a maior concentração de pó no eletrólito, ensaio PVC, apresentou o menor R_p e, por consequência a maior taxa de corrosão, seguido pelo ensaio de controle, que não continha pó no eletrólito. Os ensaios realizados com menor quantidade de pó no eletrólito, PVA e PHA, apresentaram os maiores valores de R_p , indicando as menores taxas de corrosão. Esse resultado, torna difícil a correlação direta entre quantidade de pó e aumento na taxa de corrosão, visto que o ensaio de controle não continha nenhuma quantidade de pó presente.

A análise comparativa dos resultados para os ensaios PHA e PVA indica que, apesar de haver ligeira variação nos valores de R_p , da ordem de 4%, a posição da amostra no béquer para realização do ensaio não apresentou influência considerável na polarização.

4.3.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A Figura 4. 6 apresenta as curvas *potencial x densidade de corrente* para a polarização potenciodinâmica (PPT) para cada ensaio em um gráfico combinado.

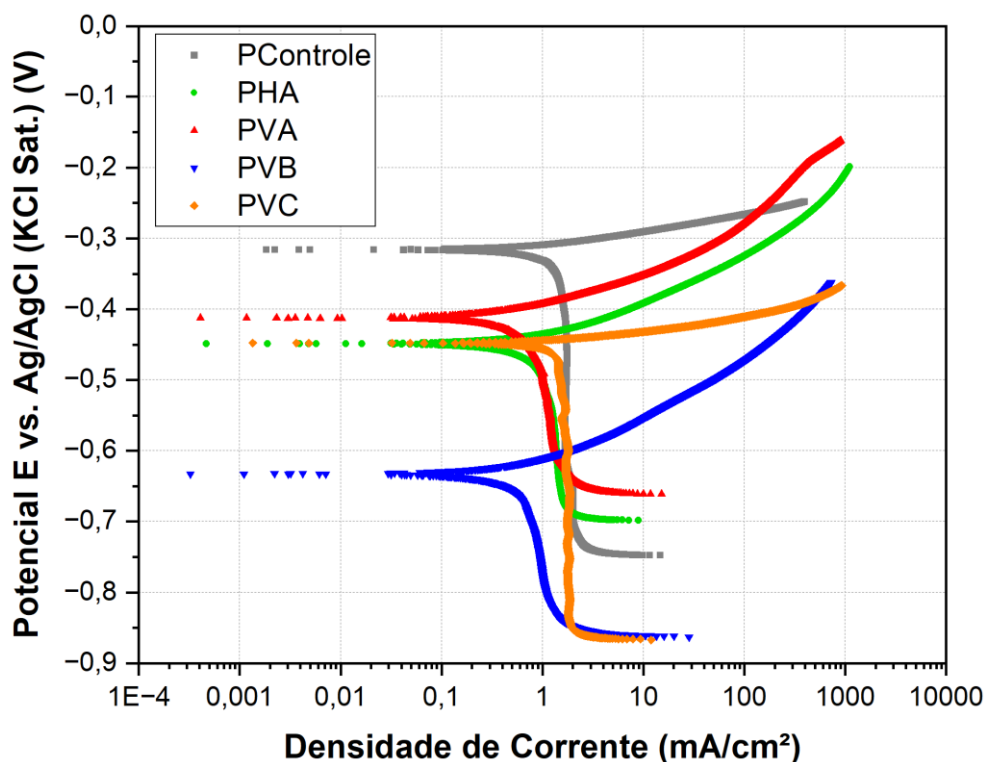


Figura 4. 6 – Curvas PPT combinadas para os cinco ensaios realizados.

Por análise comparativa das curvas é possível notar certa similaridade no perfil das cinco curvas de polarização em questão, onde todas elas apresentam comportamento semelhante em que o ramo catódico controla a polarização, visto que, no ramo catódico, a partir de determinado ponto, a variação de potencial leva a uma tendência de estabilização da densidade de corrente, ou seja, a uma densidade de corrente limite

catódica. O mecanismo que explica essa limitação da densidade de corrente catódica é a polarização por concentração, visto que a reação é limitada pelo consumo rápido do oxigênio na interface, que se esgota, criando uma espécie de pilha de aeração diferencial, e diminui a velocidade de corrosão global, pois o mecanismo de corrosão se torna localizado. O processo fica controlado pelo transporte do oxigênio por difusão do meio da solução para a interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003) (ROBERGE, 2008).

O valor a que essa corrente tende a assumir pode ser entendido como corrente de corrosão i_{corr} , e que pode ser convertido para velocidade de corrosão, visto que a velocidade da reação é limitada e independe do potencial aplicado (CACERES, VARGAS E HERRERA, 2009), o que fica muito claro, em especial nas amostras PVC e PControle, cujo valor de i_{corr} são muito próximo entre si, em torno de 1,8 mA/cm².

Já as curvas para as amostras PVA, PHA e PVB apresentaram uma inclinação um pouco mais acentuada, ou seja, apesar de se notar um trecho que tende a uma reta, não se nota uma corrente limite tão bem definida. No entanto, seguindo o método de extrapolação da reta de Tafel para essas curvas, no ramo catódico, temos a velocidade de corrosão (i_{corr}) de 0,6 mA/cm² para PVB, 0,8 mA/cm² para PVA e 0,9 mA/cm² para PHA, como pode ser visto na Figura 4. 7. Também por esse método, é possível calcular a inclinação da reta b_c , ou seja, a inclinação das retas dos ramos catódicos de cada uma dessas curvas, ainda que com pouca precisão, por meio do cálculo da tangente do ângulo de inclinação dessas retas. Por análise trigonométrica, chegou-se aos valores de -0,395 para PVB, -0,260 para PVA e -0,262 para PHA, o que confirma a análise gráfica de uma inclinação muito próxima de PVA e PHA e uma inclinação menos acentuada para PVB, isto é, apesar de um comportamento tendendo a uma corrente limite catódica, para PVB é menos expressivo esse comportamento.

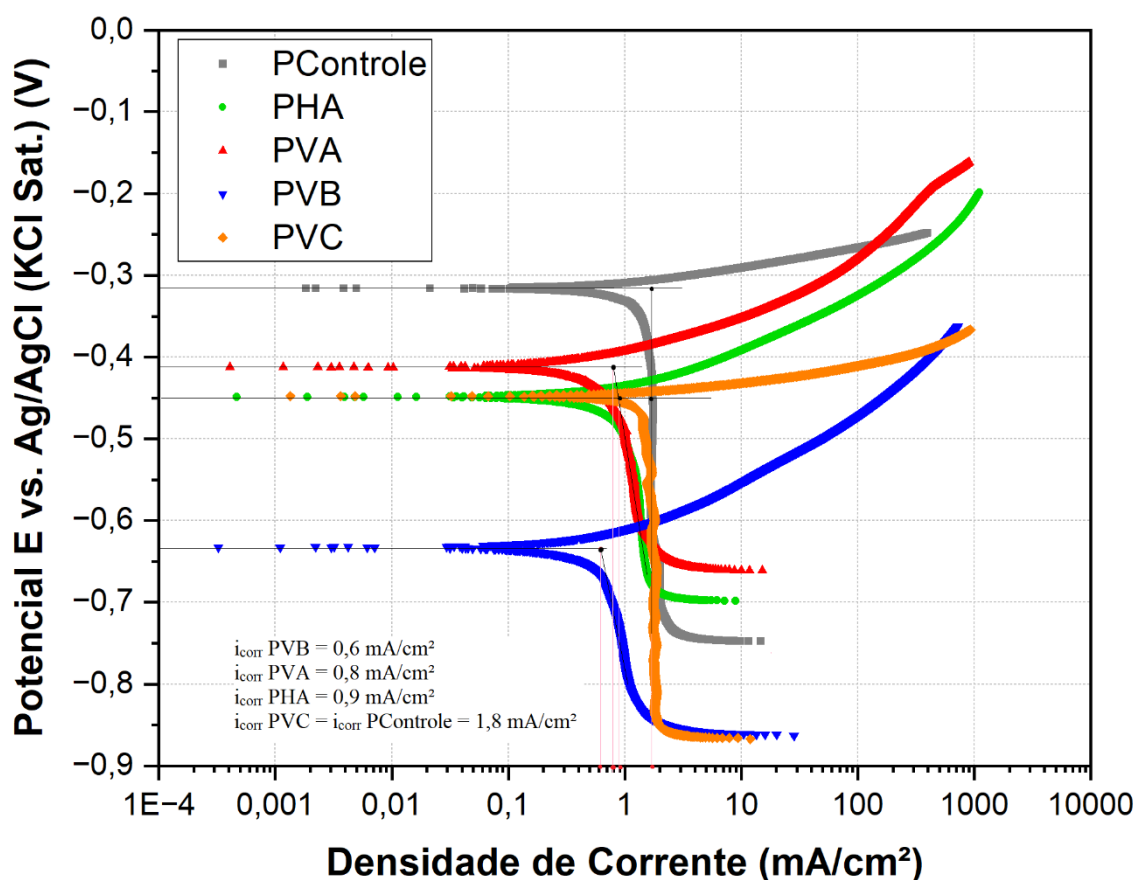


Figura 4. 7 – Análise gráfica com as extrapolações de Tafel realizadas nas curvas de polarização potenciodinâmica.

Portanto, uma vez que os maiores de valores de taxa de corrosão foram vistos para as amostras com maior quantidade de pó e com nenhuma presença do pó no eletrólito, e que para as concentrações mais baixas não foi visto um comportamento proporcional, não é possível concluir que a presença do pó, somente, leva a um aumento da taxa de corrosão. Ainda, a comparação entre as taxas de corrosão de PVA e PHA, sendo praticamente as mesmas, não leva a conclusões claras sobre a variação da posição da amostra durante o ensaio. Esses comportamentos estão, em certa medida, em linha com aquele visto no cálculo da resistência à polarização linear.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a finalização dos ensaios de polarização eletroquímica, as amostras metálicas foram levadas para análise de microscopia eletrônica de varredura, a fim de avaliar a área corroída e identificar a composição dos produtos de corrosão. Para isso, o equipamento selecionado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) para permitir também a análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Por análise visual, mesmo a olho nu, já foi possível observar que as amostras para os cinco ensaios eram semelhantes entre si e com características de corrosão uniforme, conforme evidenciado na Figura 4. 3. No entanto, ao realizar a microscopia com um aumento de 100x foi possível observar uma distribuição de vários pontos de corrosão localizada, as vezes mais concentrados e outras vezes menos. As Figuras 4. 8 e 4. 9 apresentam essa situação para duas das amostras avaliadas e as demais podem ser vistas no APÊNDICE A. Essa característica corrobora a tese de polarização por concentração com a nucleação da corrosão de forma localizada devido à areação diferencial, onde os pontos de corrosão são as áreas menos aeradas.

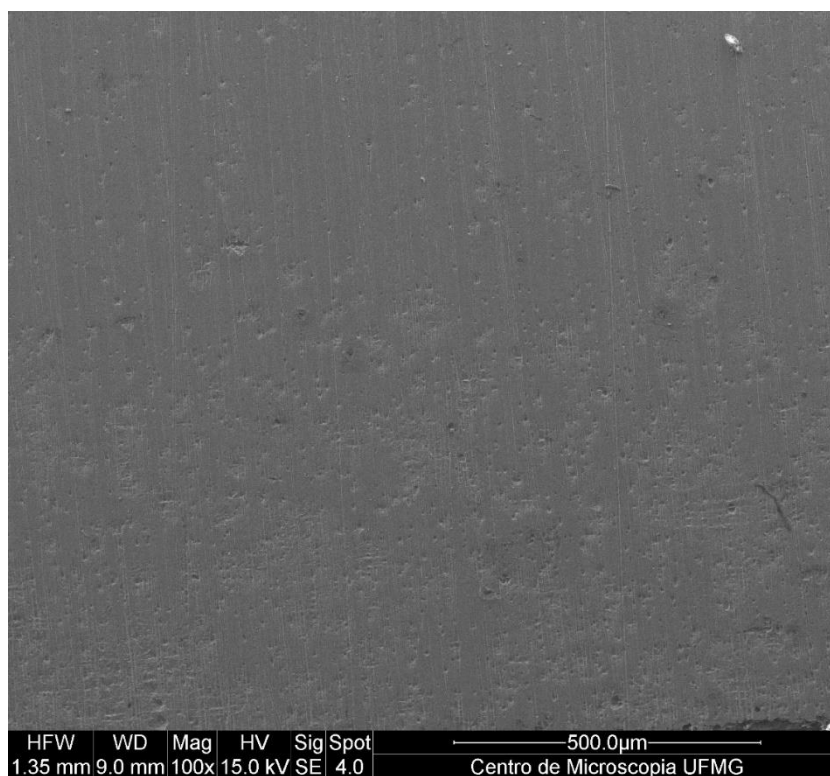


Figura 4. 8 – Microscopia da área corroída da amostra PVC.

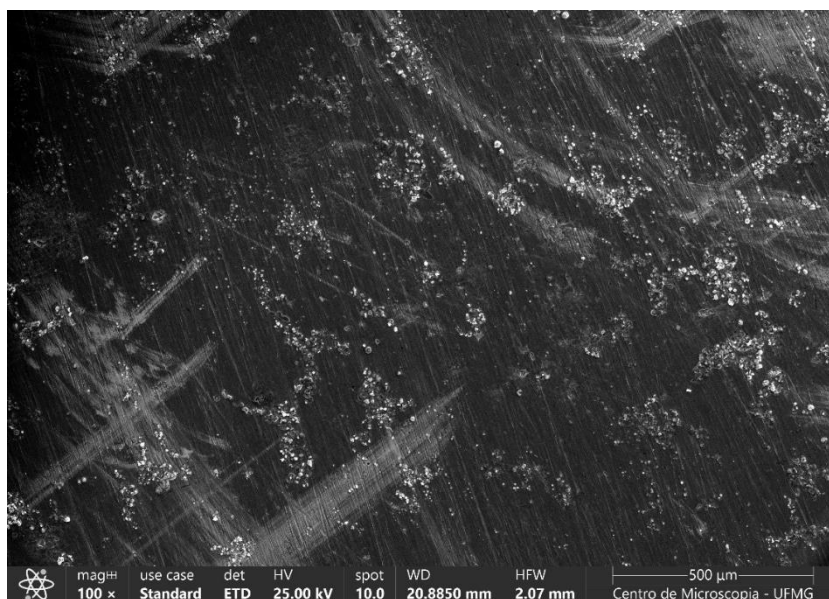


Figura 4. 9 – Microscopia da área corroída da amostra PControl.

As análises químicas dos produtos de corrosão apresentaram as mesmas características para todas as amostras, com curvas bastante semelhantes e destacando a presença dos mesmos elementos. O gráfico apresentado na Figura 4. 10 reflete os resultados da análise EDS para a amostra PHA e mostra a presença de elementos provenientes da própria matriz do aço ensaiado, como Fe, Mn e C, além de elementos em baixa concentração como Si e Cr, que são advindos do próprio aço ou mesmo do material particulado adicionado ao eletrólito. Os gráficos referentes às demais amostras podem também ser vistos no APÊNDICE A.

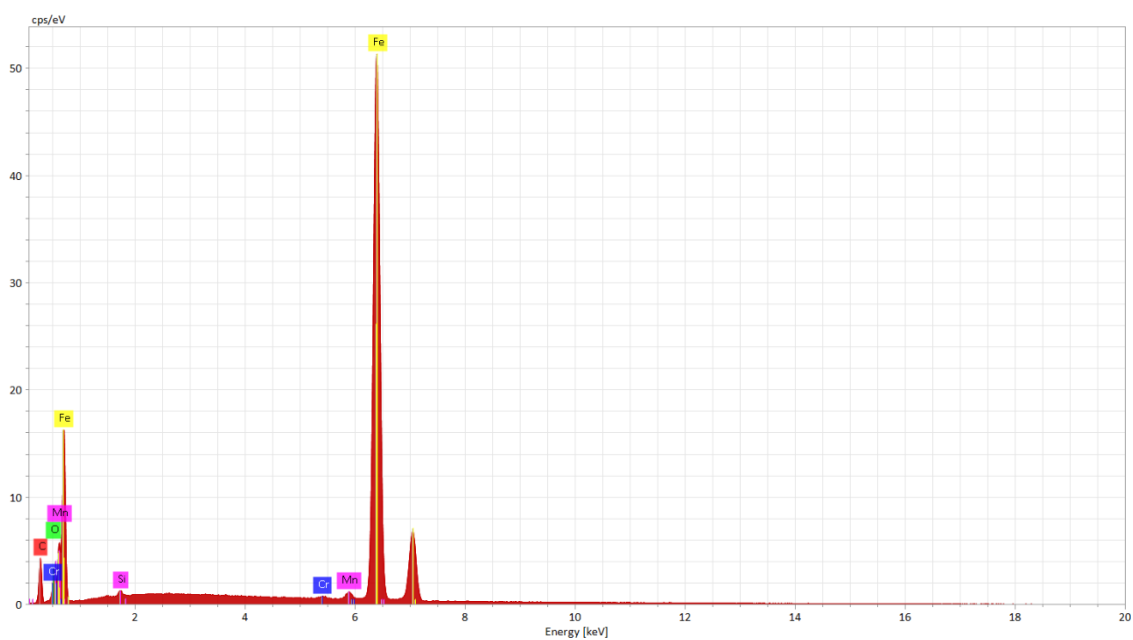


Figura 4. 10 – Gráfico EDS apresentando os principais elementos encontrados nos produtos de corrosão da amostra PHA.

4.4 Ensaio de Imersão

Durante os ensaios de polarização eletroquímica, foi identificado que todos os eletrólitos A, B e C, apresentavam soluções supersaturadas de pó de processo e, por consequência, havia sedimentação do particulado em excesso. Esse fenômeno, somado com algumas das características encontradas em campo e que serão melhor discutidas mais a frente, levantaram a dúvida se a posição da amostra no béquer influencia no processo de corrosão.

Os ensaios de imersão foram realizados como complemento da análise com o intuito de investigar se a posição da amostra teve influência na corrosão em virtude da deposição de pó na superfície. Para isso, foram submetidas à imersão duas amostras em uma mistura de água destilada com 2% de pó, sendo uma amostra posicionada na vertical e outra na horizontal com a face metálica virada para cima. Uma terceira amostra foi imersa somente

em água destilada para uma comparação de controle. O detalhamento ocorreu conforme descrito no item 3.5.

Após os 30 dias em imersão com agitações intermediárias, as amostras foram retiradas e evitou-se lavar a superfície para manter o máximo do produto de corrosão intacto. No entanto, após secar completamente, notou-se que parte do que parecia ser produto de corrosão era na realidade uma massa de pó sedimentado e que, com pouca aderência, soltou-se da superfície, corroborando o resultado eletroquímico visto na comparação entre as amostras PVA e PHA. Além disso, devido à necessidade de preparação da amostra para microscopia, parte desse material depositado foi removida, permitindo, portanto, a análise por MEV e EDS somente da área corroída e parte reduzida do pó aderido.

As Figuras 4. 11 a 4. 13 permitem uma análise comparativa entre as micrografias das três amostras, ImVertical, ImHorizontal e ImControle. Observa-se em todas elas a presença de óxidos com morfologia semelhante entre si, advindos do processo de corrosão em cada caso. Não foi possível concluir a respeito do acúmulo do pó sedimentado. A morfologia encontrada nas três amostras difere daquela vista na Figura 4. 2 para o pó de processo separadamente. Adicionalmente, a presença de produtos de corrosão semelhantes tanto nas amostras contendo pó quanto na amostra ImControle, confirma que o processo corrosão é muito mais relativo à reação com a água destilada do que com a presença de pó do processo.

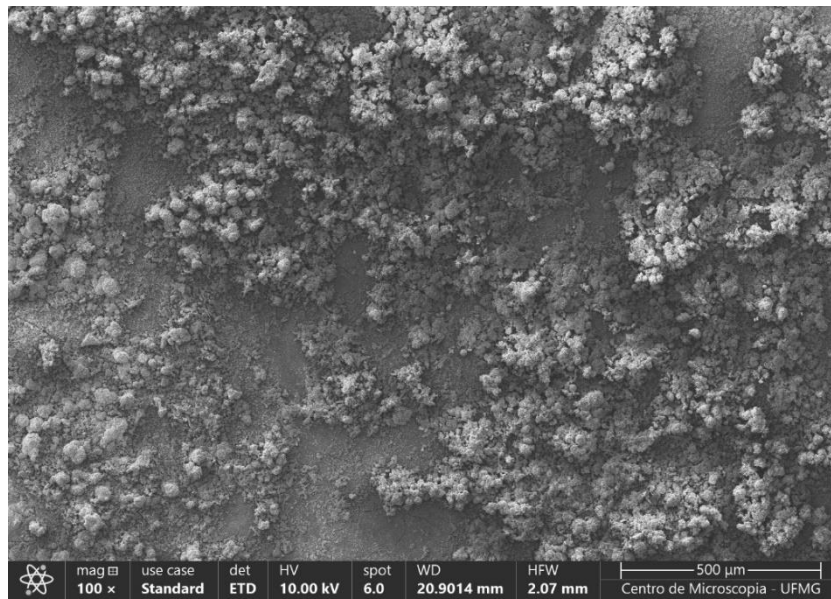


Figura 4. 11 – Micrografia da amostra ImVertical com aumento de 100x

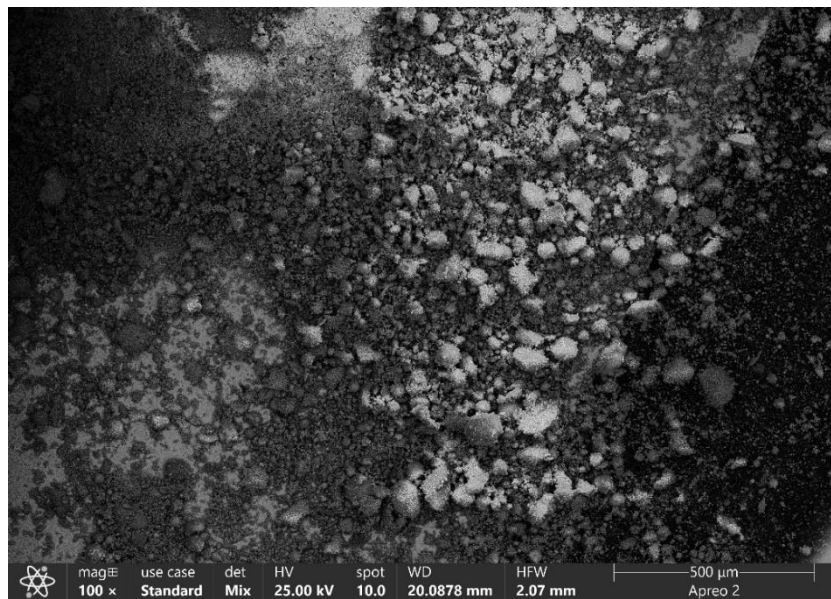


Figura 4. 12 – Micrografia da amostra ImHorizontal com aumento de 100x.

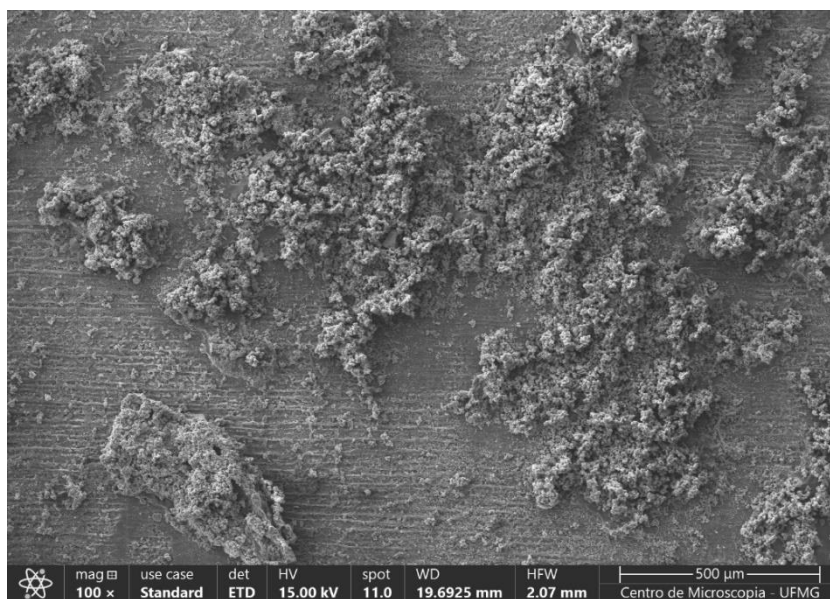


Figura 4. 13 – Micrografia da amostra ImControle com aumento de 100x.

A realização da análise por EDS mostra gráficos de comportamento semelhante entre si, constando a presença de elementos advindos da matriz do aço, como Fe, C, Mn e Cr. Comparando-se os gráficos das três amostras, observa-se ainda para as amostras ImHorizontal e ImVertical, elementos adicionais vindos do pó de processo, como Zn, Mg e Na. As três amostras apresentaram presença de Ni, que pode estar contido no pó de processo e na matriz do aço em pequenas quantidades. A observação das composições químicas por EDS não apresentou elementos de fontes desconhecidas ou que não seriam esperados. As Figuras 4.14 a 4.16 apresentam os três gráficos comparados.

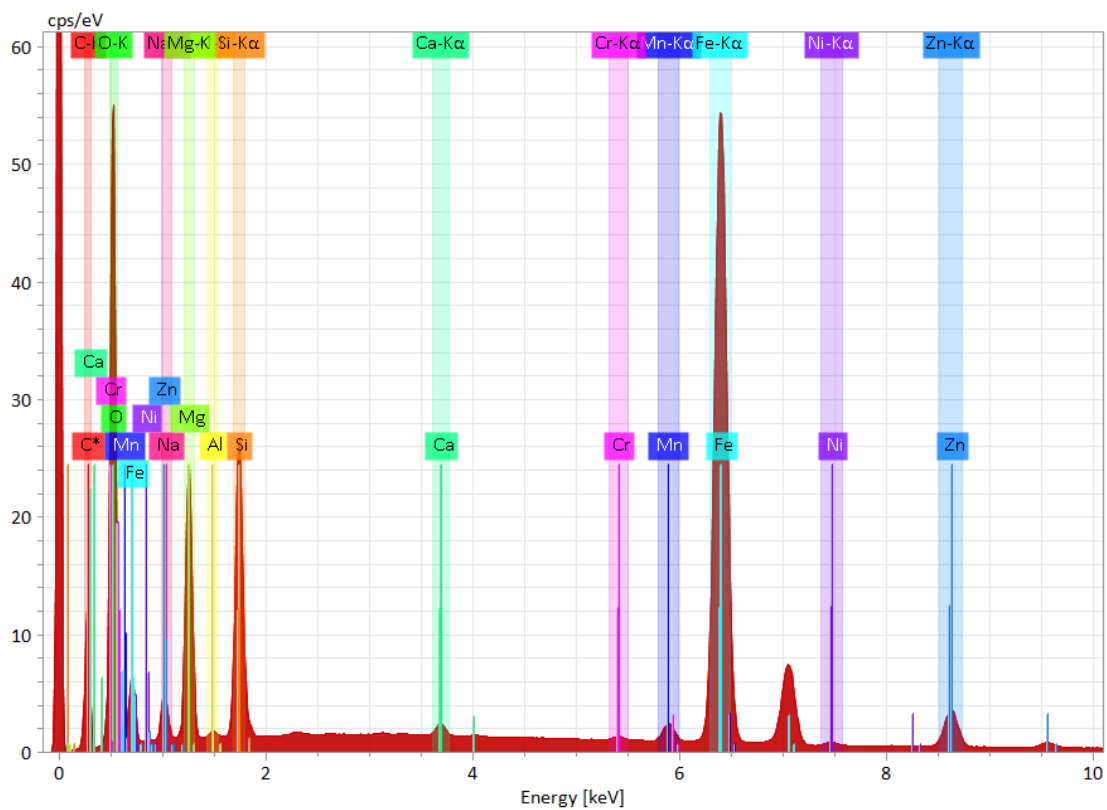


Figura 4. 14 – Gráfico EDS para a amostra ImVertical.

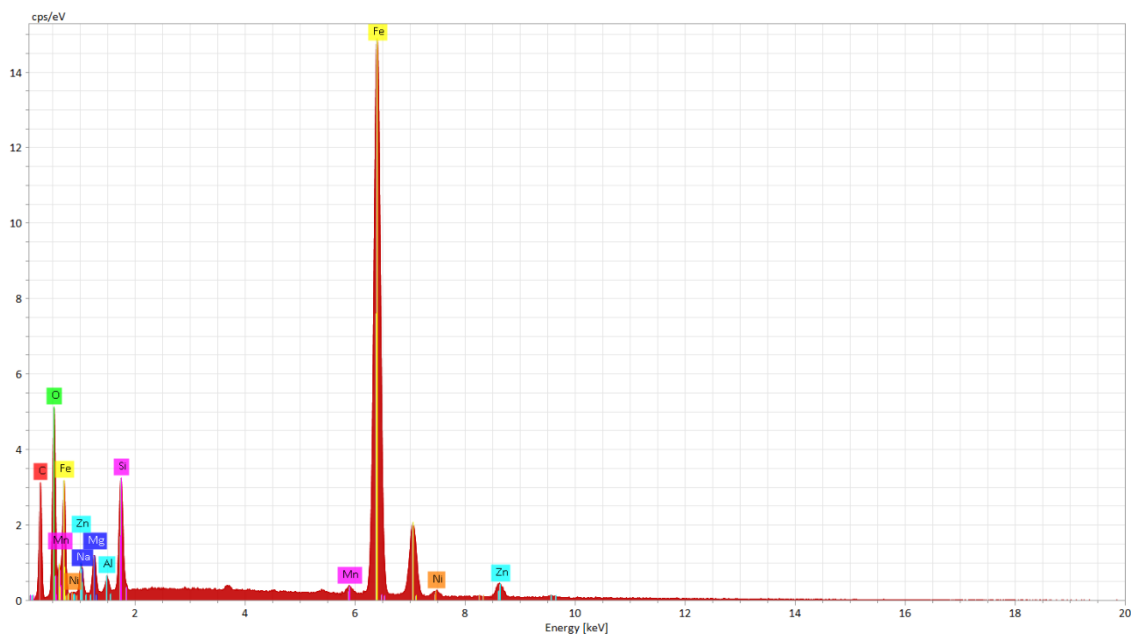


Figura 4. 15 – Gráfico EDS para a amostra ImHorizontal.

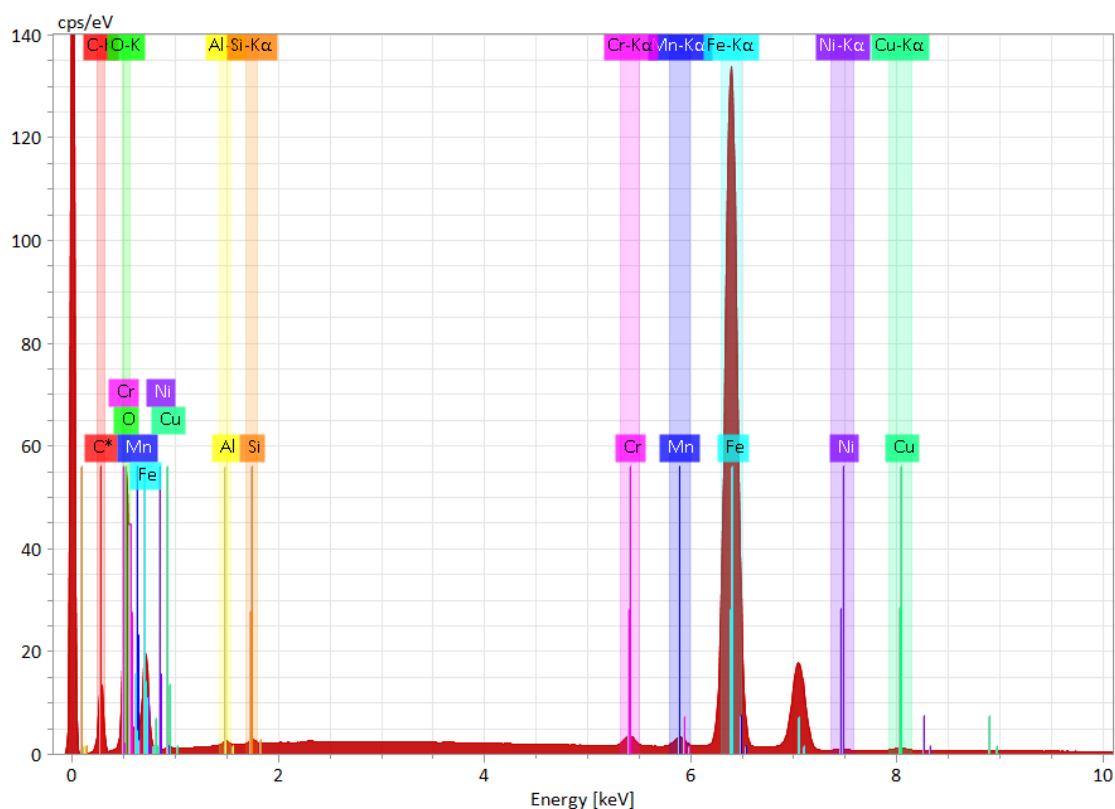


Figura 4. 16 – Gráfico EDS para a amostra ImControle.

4.5 Discussões baseadas nos estudos em campo

A presente seção é destinada a correlacionar os resultados obtidos nos experimentos com as condições avaliadas em inspeções de campo e situações reportadas em relatos das empresas que operam os equipamentos em questão.

A principal fonte de informações técnicas relativas à condição interna dos dutos refrigerados é um relatório técnico elaborado pela empresa SMS group, projetista do equipamento, de 2017 em uma planta no Pará. As figuras que serão apresentadas a seguir, mostram alguns detalhes do processo corrosivo encontrado. Não foi possível encontrar as fotos originais com melhor qualidade, portanto as fotos utilizadas foram diretamente retiradas do relatório e algumas contém os comentários realizados na época pelos engenheiros responsáveis.

Uma vez que a intenção dessa inspeção era avaliar a condição geral dos dutos refrigerados, a metodologia adotada foi a realização de exame visual, combinado com a realização de ensaio por líquido penetrante em toda a superfície interna dos dutos e medição de espessura em pontos espaçados ao longo de toda área, gerando uma varredura de toda a superfície.

O exame visual mostrou claramente a ocorrência de duas formas de corrosão, generalizada (uniforme) e localizada, identificada pela equipe de campo como corrosão alveolar devido a sua morfologia. A Figura 4. 17 apresenta uma imagem do relatório em que se pode ver a distribuição dos alvéolos na superfície e a Figura 4. 18 mostra com mais detalhes esses alvéolos. Isso se mostrou mais presente nas reentrâncias entre um tubo e outro, onde é susceptível à deposição do pó e seu acúmulo.



Figura 4. 17 – Foto da superfície interna do duto inspecionado, apresentando as áreas corroídas (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).



Figura 4. 18 – Foto da superfície interna do duto inspecionado, apresentando em maior detalhe a corrosão localizada (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).

Outra área avaliada foi a região dos caps de retorno de retorno de água, que funcionam como curvas de retorno no circuito de refrigeração. Nessa região notam-se os mesmos mecanismos de corrosão, mas em um estado ainda mais severo. Isso pode ser associado à corrosão sob tensão, uma vez que esses componentes são fabricados por estampagem a quente e podem ter tensão acumulada pelo processo. A Figura 4. 19 mostra essa condição, podendo ser visto, inclusive, regiões onde já apresentavam furos.



Figura 4. 19 – Foto da superfície interna do duto inspecionado, apresentando a região dos caps com corrosão severa (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).

A inspeção por líquido penetrante apresentou várias indicações de trincas térmicas e poros, podendo também ser associados ao processo corrosivo. A medição de espessura por ultrassom foi complexa de ser realizada devido à dificuldade de posicionamento do cabeçote nas reentrâncias entre um tudo e outro. Mesmo assim, três conclusões principais foram possíveis com os resultados dessa inspeção: a primeira é que, nas regiões em que foi possível medir, foi observada severa perda de espessura nas paredes internas dos dutos, encontrando valores entre 70% e 80% da espessura nominal do tubo, como pode ser visto na Figura 4. 20, mas em regiões mais corroídas chegou-se a observar perda de 50% da espessura do tubo. Esse comportamento ao longo de todo o duto reforça a tese de corrosão generalizada devido à grande perda de material. A segunda conclusão foi devido à perda da medição em pontos específicos, isto é, em um ponto imediatamente ao lado de uma medição realizada o cabeçote não conseguia fazer a leitura e ao observar em maiores detalhes, notavam-se vários alvéolos. Esses pequenos pontos com grande profundidade faziam com que o cabeçote não permitisse a leitura e confirmam a ocorrência de corrosão localizada. A terceira conclusão vem da comparação entre as medições de espessura na face quente (face interna do duto) e da face fria (região externa em contato com ar ambiente). Foi observado que pela face externa não houve perda de espessura e não havia corrosão. Isso confirma que o processo corrosivo não está ocorrendo devido à problema com a água que circula dentro dos tubos, mas sim somente na interface aço/gás de processo.



Figura 4. 20 – Foto da superfície interna do duto durante a medição de espessura, mostrando valores encontrados de espessura em cada ponto (Fonte: Imagens cedidas pela empresa SMS group).

Relatos de outra planta que opera equipamentos semelhantes, localizada em Goiás, indicam também grandes perdas de espessura na face interna dos dutos em regiões específicas, mas nesse caso o processo foi identificado como desgaste abrasivo ocasionado pelo fluxo de pó de processo, em especial nas regiões de curvas. Esse fenômeno de desgaste abrasivo e suas consequências tribológicas não foram investigados nas análises realizadas, portanto não se pode concluir se o pó em questão possui influência significativa no desgaste.

Isto posto, pode-se traçar algumas correlações entre as inspeções de campo e os resultados encontrados nos ensaios realizados. A primeira delas é a observância de pontos de corrosão localizada nas microscopias das amostras submetidas aos ensaios de polarização. Sabe-se que os ensaios de polarização eletroquímica não são indicados para avaliação de corrosão localizada, porém é visível que houve ataque localizado com distribuição ao longo da superfície, semelhante, em certo grau, ao ocorrido em campo. Conforme já explicado, essa corrosão localizada pode estar associada à formação de pilhas de concentração, com áreas menos aeradas devido ao rápido consumo de oxigênio próximo à interface metal/eletrólito.

Além disso, a tentativa de variação da posição da amostra no béquer para avaliar se o acúmulo do pó teria influência direta no processo de corrosão não apresentou resultado satisfatório nem nos ensaios de polarização, nem no ensaio de imersão. A suspeita principal para embasar essa hipótese é que o acúmulo do pó levaria à formação de pilhas de aeração diferencial, promovendo regiões anódicas nas áreas menos aeradas, levando a uma ação corrosiva localizada. Esse fenômeno não foi observado como influência direta do pó de processo, mas pilhas de aeração podem justificar a corrosão localizada encontrada em campo, por motivos já explicados anteriormente em relação ao consumo pontual acelerado de oxigênio em algumas áreas.

Aqui é cabível uma ressalva, visto que, embora os ensaios busquem simular em condições de operação, não são levados em consideração efeitos da temperatura do processo, fluxo dos gases e trocas térmicas para refrigeração, ou seja, outros fenômenos que podem agravar processos de degradação do que foi previsto em laboratório.

Outro fenômeno que pode também explicar essa corrosão localizada por alvéolos é a corrosão por ponto de orvalho. Esse é um fenômeno recorrente em caldeiras e pode ser extrapolado para a presente situação pela similaridade construtiva e de operação entre os equipamentos. Uma vez que foi encontrada certa quantidade de enxofre e cloro na análise química do pó, supõe-se que a deposição de pó e condensação de moléculas de gases em regiões onde se atinja temperaturas abaixo do ponto de orvalho dos gases leve à formação de gotículas, sendo pequenas regiões acidificadas e que provam a corrosão localizada, formando os alvéolos nas paredes dos dutos. Esse fenômeno foi estudado por (WANG *et al.*, 2016) para uma caldeira de biomassa e por (EBARA *et al.*, 2013) para a caldeira de calor residual de um forno para produção de cobre e, apesar das particularidades de cada equipamento e processo, existem similaridades que podem ser vistas também no presente caso dos fornos de níquel.

5 – CONCLUSÕES

Com base nas análises e ensaios realizados, além das pesquisas de referências elaborada, pode-se concluir que:

- A caracterização do pó de processo mostrou que sua composição química é basicamente formada por óxidos vindos do calcinado e da escória do forno elétrico;
- A medição de condutividade elétrica e pH dos eletrólitos preparados com o pó de processo baseados levam à conclusão de que o pó não apresenta corrosividade significativa para o aço carbono ASTM A106 Gr. B;
- Os ensaios de polarização eletroquímica não foram suficientes para determinar uma relação entre a taxa de corrosão e a concentração de pó em cada eletrólito, visto que a variação da resistência de polarização (R_p) e taxa de corrosão (i_{corr}) não teve correlação direta com a variação da concentração de pó nos eletrólitos. Da mesma forma, não foi possível concluir que a variação da posição da amostra no béquer leva a alterações na taxa de corrosão;
- Os ensaios de polarização eletroquímica permitiram traçar correlações interessantes com os fenômenos encontrados em campo, em especial devido à presença de corrosão localizada nas amostras. Esse fenômeno pode ser explicado pela formação de pilhas de aeração diferencial devido ao rápido consumo de oxigênio da região de interface metal/eletrólito, promovendo um ataque acentuado nas pequenas regiões de baixa presença de oxigênio, anódicas em relação às áreas ao redor;
- Fatores de processo não avaliados podem ter relação com a corrosão notada em campo, como ataque em alta temperatura, desgaste abrasivo causado pelo gás e pó e a condensação de SO_x nas paredes do duto devido à formação de orvalho.

5.1 Sugestão para trabalhos futuros

Uma vez que as motivações para o presente estudo foram casos reais ocorridos em campo e que a hipótese de que a corrosão ocasionada nos dutos refrigerados é ocasionada pela

corrosividade do pó de processo não se sustenta, sugere-se como trabalhos futuros as seguintes análises:

- Analisar amostras de tubos retirados dos equipamentos em campo para avaliar em detalhes os mecanismos e formas de corrosão ocorridos de fato;
- Avaliar fatores como o potencial abrasivo do pó e associação com o fluxo de gases;
- Analisar se parâmetros relativos à qualidade da água de refrigeração tem influência com a corrosão encontrada;
- Realizar avaliação fluidodinâmica de todo o sistema e parametrização dos fatores de operação que podem ter interferência direta com os processos de degradação notados em campo, de forma a mitigar ou minimizar seus efeitos.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, M., EL-ETRE, A.Y., SOLIMAN, M.G., MABROUK, E.M., Some organic and inorganic compounds as inhibitors for carbon steel corrosion in 3.5 percent NaCl solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 53/2, p.118-123, 2006;

ABDEL-KARIM, R., NABIL, M., REDA, Y., and EL-RAGHY, S. Corrosion Characteristics of ASTM A106 Grade B Carbon Steel Pipelines Exposed to Sodium Sulfate Solutions. *Materials Performance and Characterization*, Vol.7, No. 1, p.480-494, 2018;

ABNT NBR 5590. Tubos de aço-carbono com ou sem solda longitudinal, pretos ou galvanizados – Requisitos. *Norma Brasileira*, 2015.

ASTM A-106/A-106M. Standard specification for seamless carbon steel pipe for high temperature service. *USA: ASTM International*, 2019;

BANDYOPADHYAY, A. Air Pollution Control In Ferroalloy Manufacturing Industries: An Indian Regulatory Assessment. *Clean Techn Environ Policy*, Vol. 13, p.421-429, dez. 2011;

BOUCHERIT, M. N.; TEBIB, D. A study of carbon steels in basic pitting environments. *Anti-corrosion methods and materials*, v. 52, n. 6, p. 365-370, 2005.

CÁCERES, Luis; VARGAS, Tomás; HERRERA, Leandro. Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions. *Corrosion science*, v. 51, n. 5, p. 971-978, 2009.

CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. Ciência e Engenharia de Materiais. *LTC*, 9ª Ed., cap. 17, p.626-667, 2016

CHEN, C. F. et al. Effect of chromium on the pitting resistance of oil tube steel in a carbon dioxide corrosion system. *Corrosion*, v. 61, n. 06, 2005.

DA SILVA, C. Níquel. *Balanço Mineral Brasileiro*, p.1-18, 2001.

DEGEL, R., KEMPKEN, J., KUNZE, J., KÖNIG, R. Design of a Modern Large Capacity FeNi Smelting Plant. *Proceedings of INFACON XI*, Vol. I, p.606-620, fev. 2007;

DE GRUYTER, Jan; MERTENS, S. F. L.; TEMMERMAN, Eduard. Corrosion due to differential aeration reconsidered. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 506, n. 1, p. 61-63, 2001.

DE SOUZA, Rodrigo Fernandes Magalhães. Mariana Aguiar de Azevedo Tavares. 2020. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

DONG, C. F. et al. Galvanic corrosion of a carbon steel-stainless steel couple in sulfide solutions. *Journal of materials engineering and performance*, v. 20, p. 1631-1637, 2011;

EBARA, R.; TANAKA, F.; KAWASAKI, M. Sulfuric acid dew point corrosion in waste heat boiler tube for copper smelting furnace. *Engineering failure analysis*, v. 33, p. 29-36, 2013.

EGIG–EUROPEAN GAS PIPELINE INCIDENT DATA GROUP. Gas Pipeline Incidents (1970 – 2004). *6th Report of the European Gas Pipeline Incident Data Group*, Doc. number: EGIG 05.R.0002, dez. 2005.

GENTIL, Vicente. Corrosão. 7ª Ed., Grupo Gen-LTC, p.1-408, 2022.

GRUPO FEITAL. Tubos em Aço Carbono Schedule Com ou Sem Costura. Disponível em: <https://feital.com.br/produto/tubos-em-aco-carbono-schedule-com-ou-sem-costura/> Acesso em: 03 de Junho de 2024.

GUNNEWIEK, L.H., OSHINOWO, L., PLIKAS, T. Establishing Confidence in Off-Gas System Design Using Computational Fluid Dynamic Modelling. *40th Annual Conference of Metallurgy of CIM, Symposium on Computer Applications in Metal Processing*; Toronto, Canada, ago. 2001;

GUO, H. X.; LU, B. T.; LUO, J. L. Interaction of mechanical and electrochemical factors in erosion–corrosion of carbon steel. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 2, p. 315-323, 2005.

HOLCOMB, G.R. *et al.* Boiler Corrosion and Monitoring. *Material at High Temperatures*, Vol.30, Issue 4, p.272-286, 2013;

HUSTEEL INDUSTRY GROUP. Seamless Steel Pipe. Disponível em: https://www.husteel-group.com/products/seamless-steel-pipe.html?gad_source=1&gclid=EAIaIQobChMIIfGpZXAhgMVMYvCCB14AAhZE_AAYASAAEgICaPD_BwE Acesso em: 03 de Junho de 2024.

KAUSHAL, K., SUMAN, M., GOUTAM, M., MANASHI, A., SANDIP B. Movable hood tube in LD convertor: Failure analysis and coating solution. *Engineering Failure Analysis*, Vol.105, p.25-39, 2019;

KHOSHNAW, F., GUBNER, R. Corrosion Atlas Case Studies. *Elsevier*, Part III, p.69-84, 2019;

LU, B. T. et al. Erosion-enhanced corrosion of carbon steel at passive state. *Corrosion Science*, v. 53, n. 1, p. 432-440, 2011.

MCCAFFERTY, Edward. Introduction to corrosion science. Springer Science & Business Media, p.1-575 2010.

MCLINTYRE, P. Marine Corrosion Club Meeting. *Aberdeen*, April, 1999.

OCTAL. ASTM A106 Grade B Pipe Specification. Disponível em: <https://www.octalsteel.com/astm-a106-grade-b-pipe/> Acesso em: 03 de Junho de 2024.

- RASHIDI, A. M. et al. Comparison of erosion, corrosion and erosion–corrosion of carbon steel in fluid containing micro-and nanosize particles. *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*, v. 7, n. 3, p. 114-121, 2013.
- ROBERGE, Pierre R. Corrosion engineering: principles and practice. The McGraw-Hill Companies, p.1-754, 2008.
- SANTOSH, K., MANOJ, K., HANDA, A. Combating Hot Corrosion of Boiler Tubes – A Study. *Engineering Failure Analysis*, Vol.94, p.379-395, 2018;
- SEETHARAMAN, S., MCLEAN, a., GUTHRIE, R., SEETHARAMAN, S. Treatise on Process Metallurgy, Volume 3 – Industrial Processes, Part A – Chapter 1.10 – p477-532, 2014;
- SKOLD, R. V., LARSON, T. E., Measurement of the instantaneous corrosion rate by means of polarization data. *Corrosion*, Vol. 13, No. 2, p139-142, 1957;
- SMS GROUP. Descritivo Funcional do Sistema de Despoeiramento Primário para Mineração Onça Puma, 15p, fev. 2009;
- SMS GROUP. Manual de Manutenção do Sistema de Despoeiramento: Duto Refrigerado à Água, 31p, fev. 2009;
- SMS GROUP. Manual de Operação de 02 Fornos de FeNi de 120MVA Mineração Onça Puma, 406p., dez. 2009;
- SMS GROUP. Síntese Da Avaliação Do Sistema De Despoeiramento Do Forno Da Mineração Onça Puma, 36p, dez. 2017;
- SWINBOURNE, D. R. Understanding Ferronickel Smelting From Laterites Through Computational Thermodynamics Modelling. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)*, Vol. 123, No. 3, p.127-140, abr. 2014;
- TANIGUCHI, N. et al. Propagation behaviour of general and localised corrosion of carbon steel in simulated groundwater under aerobic conditions. *Corrosion engineering, science and technology*, v. 46, n. 2, p. 117-123, 2011.
- TAVARES, S.S.M., PARDAL, J.M., PINHEIRO, R.R., GONÇALVES, J.P., SCANDIAN C. Failure of ASTM A-106 Gr. B tubes by creep and erosive wear. *Engineering Failure Analysis*, Vol.26, p.337-343, 2012;
- TAVARES, S.S.M., SCANDIAN, C., MACÊDO, M.C.S., PARDAL, J.M., DA SILVA, F.J. Failure of tube used in high pressure steam generator due to incrustation deposits. *Engineering Failure Analysis*, Vol. 35, p.25-32, 2013;
- VON KRUGER, P. Relatório Técnico 60 – Perfil de Ferro Ligas. *Ministério de Minas e Energia*, p.1-112, ago. 2009;

WANG, Y. et al. Experimental study on dew point corrosion characteristics of the heating surface in a 65 t/h biomass-fired circulating fluidized bed boiler. *Applied Thermal Engineering*, v. 96, p. 76-82, 2016.

WANG, H., YANG, Z., HURMAN, E. Modelling of Ferroalloy Production Processes in the SAF and Converter. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, p.1-8, jan. 2020;

WANG, Wesley. The great minds of carbon equivalent. Part I, EWI. org, 2015.

WEI, Liang; PANG, Xiaolu; GAO, Kewei. Effect of small amount of H₂S on the corrosion behavior of carbon steel in the dynamic supercritical CO₂ environments. *Corrosion Science*, v. 103, p. 132-144, 2016.

WOLYNEC, Stephan. Técnicas eletroquímicas em corrosão Vol. 49. *Edusp*, 2003.

YANG, Hong-Qi et al. Effects of inhomogeneous elastic stress on corrosion behaviour of Q235 steel in 3.5% NaCl solution using a novel multi-channel electrode technique. *Corrosion Science*, v. 110, p. 1-14, 2016.

YANG, Shiuh-Kuang; LEE, Ping-Hung; CHENG, Jyin-Wen. Evaluation of general corrosion on pipes using the guided wave technique. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, v. 39, n. 4, p. 418-428, 2016.

YANG, Y., ZHANG, T., SHAO, Y., MENG, G., WANG, F., In situ study of dew point corrosion by electrochemical measurement. *Corrosion Science*, Vol. 71, p.62-71, 2013;

ZHANG, Shaohua et al. Synergistic contribution of chloride and bicarbonate ions to pitting corrosion behavior of carbon steel. *Corrosion*, v. 75, n. 9, p. 1034-1043, 2019.

ZHDANOV, A. V., ZHUCHKOV, V. I., DASHEVSKII, V. YA., LEONT'EV, L. I. Problems With Waste Generation And Recycling In The Ferroalloys Industry. *Metallurgist*, Vol. 58, Nos. 11–12, p.1064-1070, mar. 2015;

ZHU, Zhiping et al. Effects of SO₄²⁻ concentration on corrosion behaviour of carbon steels. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 62, n. 5, p. 322-326, 2015.

ZOU, Z. H. et al. Relationship between half-cell potential and corrosion level of rebar in concrete. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 51, n. 8, p. 588-595, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Imagens complementares das análises por MEV e EDS das amostras após ensaio de polarização

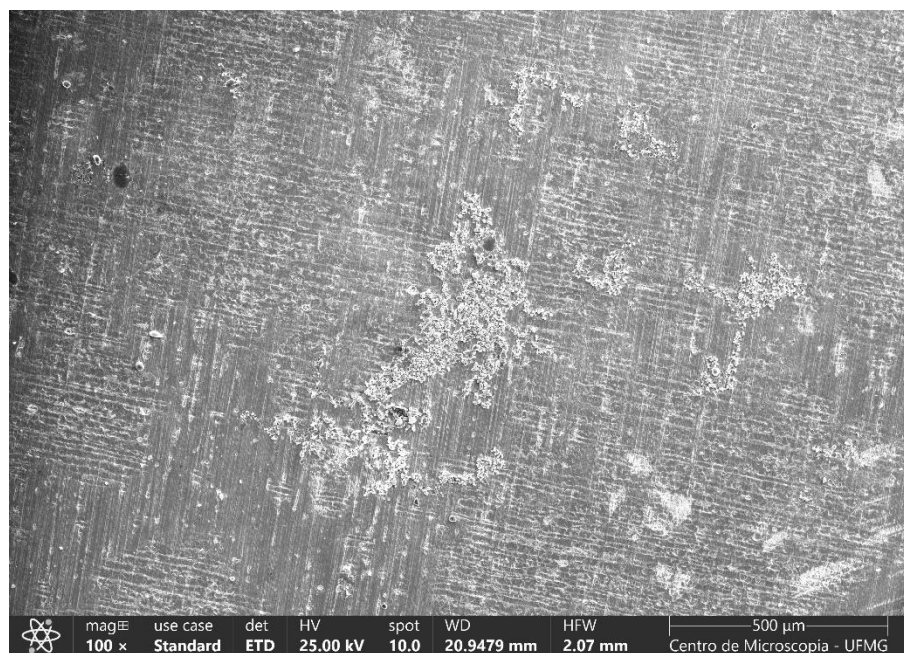


Figura A. 1 – Microscopia da amostra PVA com aumento de 100x.

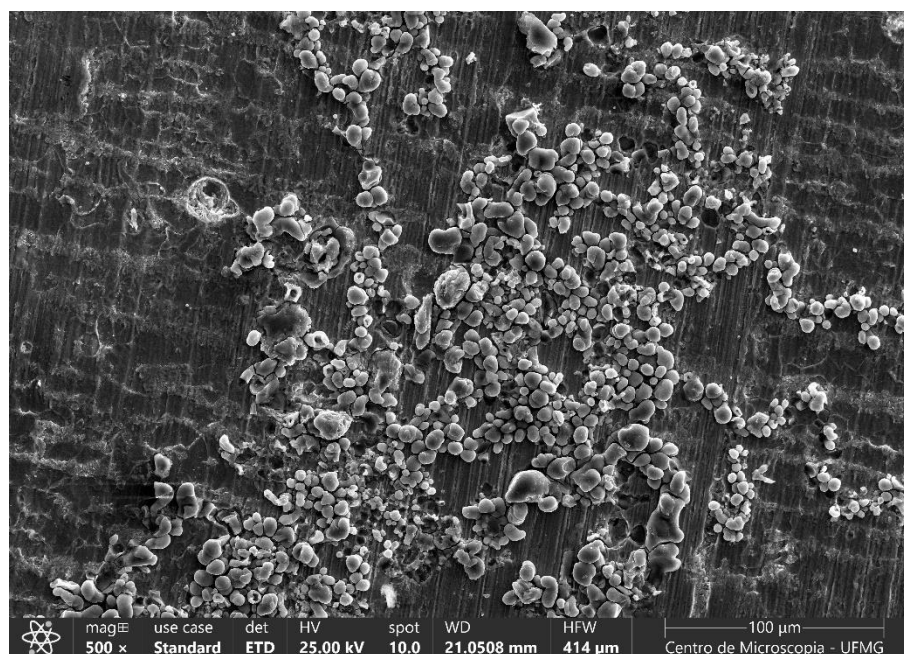


Figura A. 2 – Microscopia da amostra PVA com aumento de 500x.

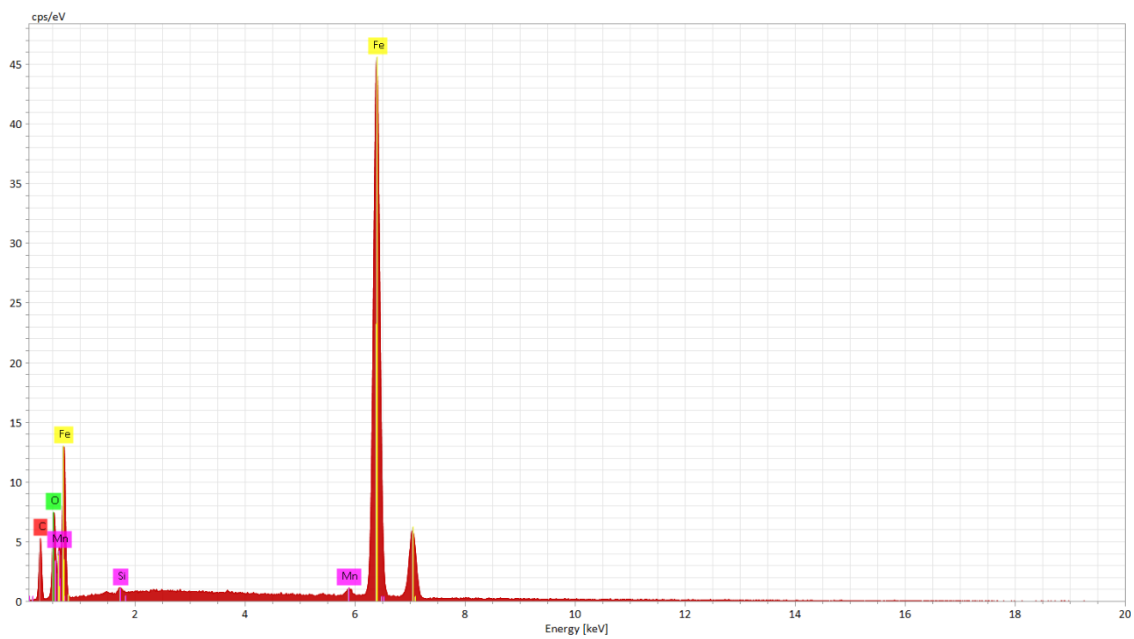


Figura A. 3 – Gráfico EDS da amostra PVA.



Figura A. 4 – Microscopia da amostra PHA com aumento de 100x.



Figura A. 5 – Microscopia da amostra PHA com aumento de 500x.

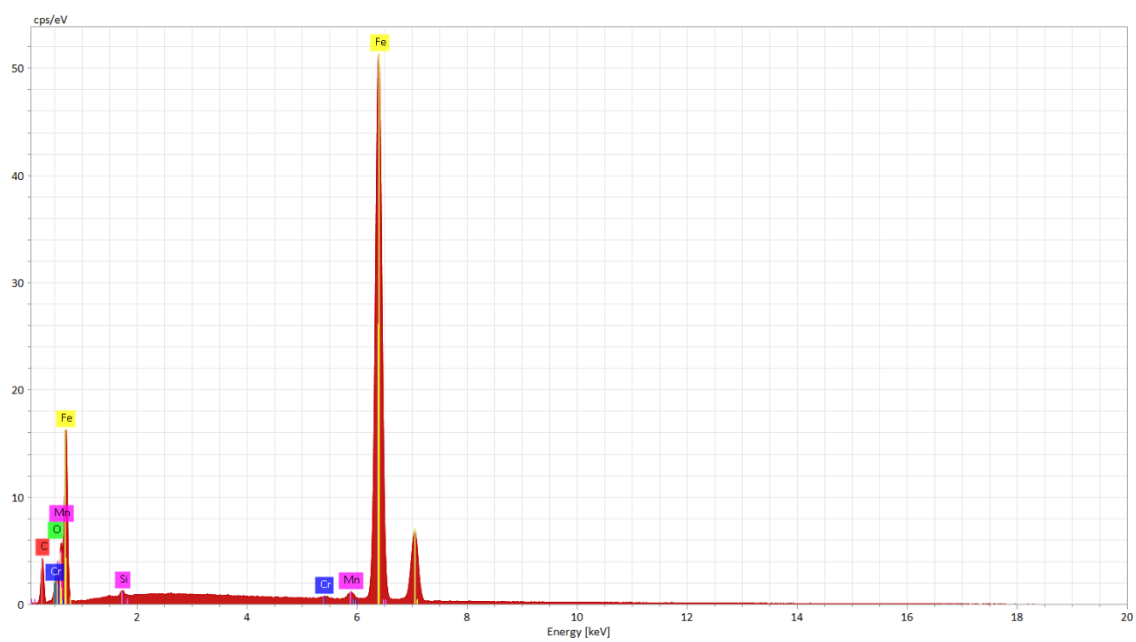


Figura A. 6 – Gráfico EDS da amostra PHA.

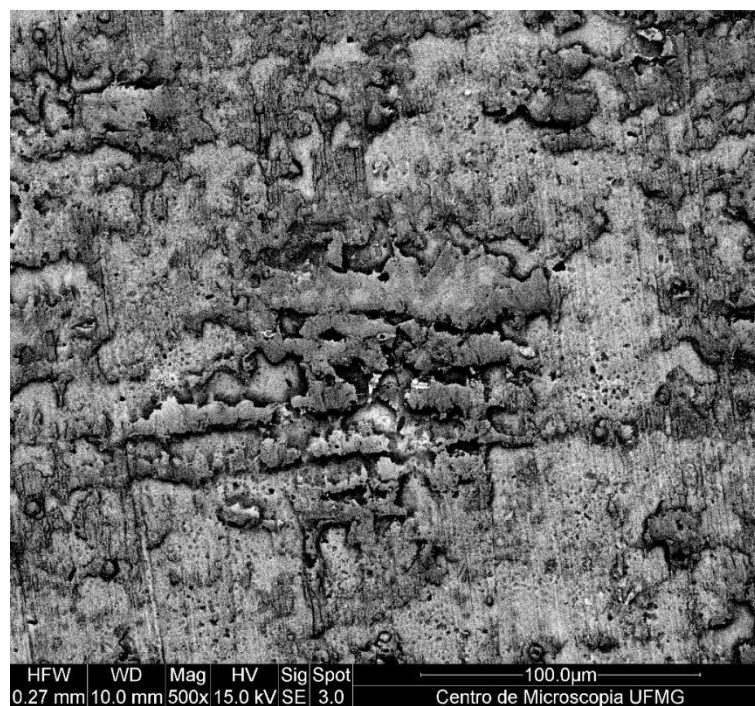


Figura A. 7 – Microscopia da amostra PVB com aumento de 500x.

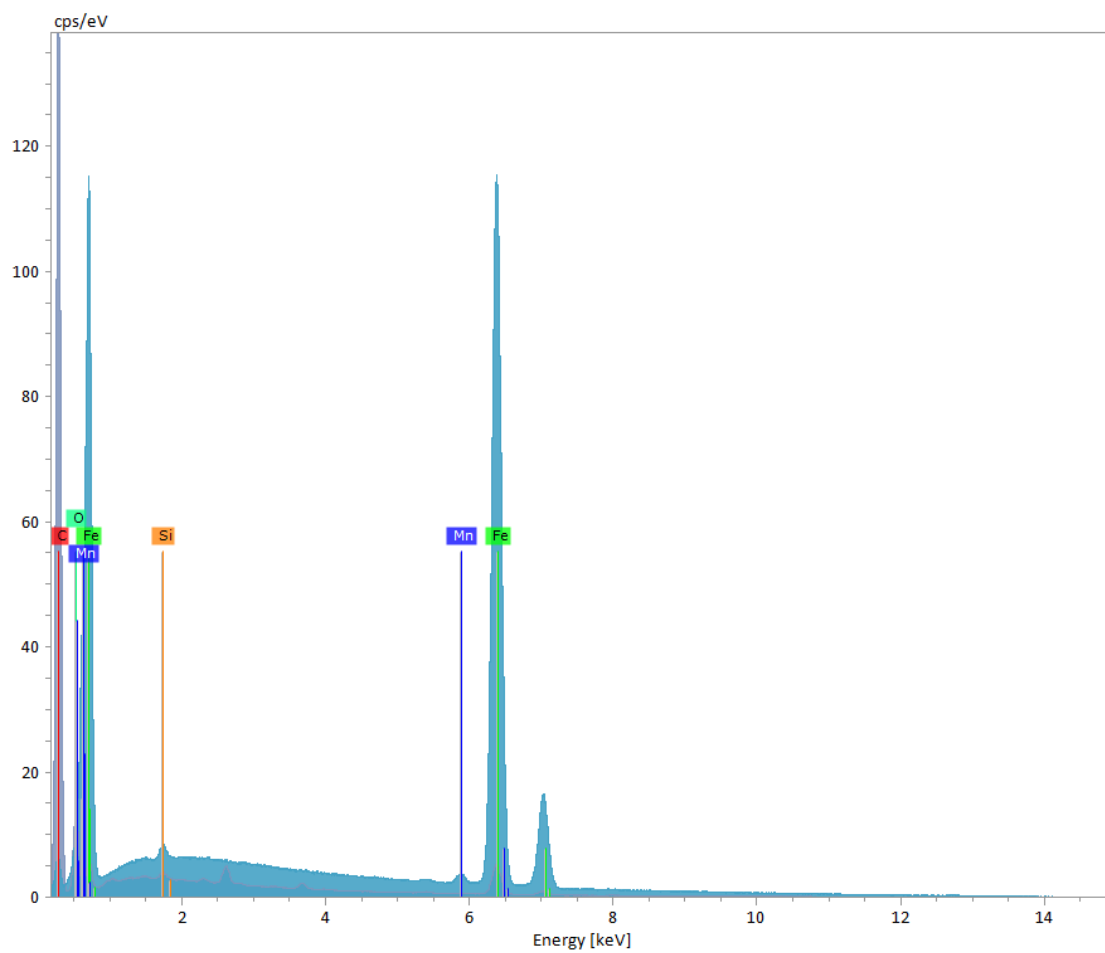


Figura A. 8 – Gráfico EDS da amostra PVB.

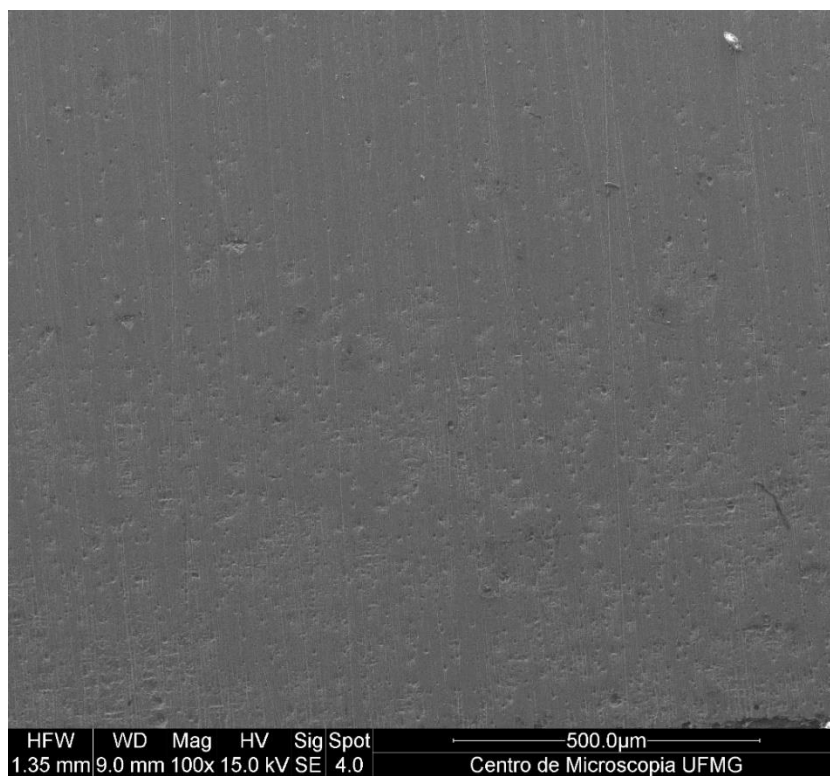


Figura A. 9 – Microscopia da amostra PVC com aumento de 100x.

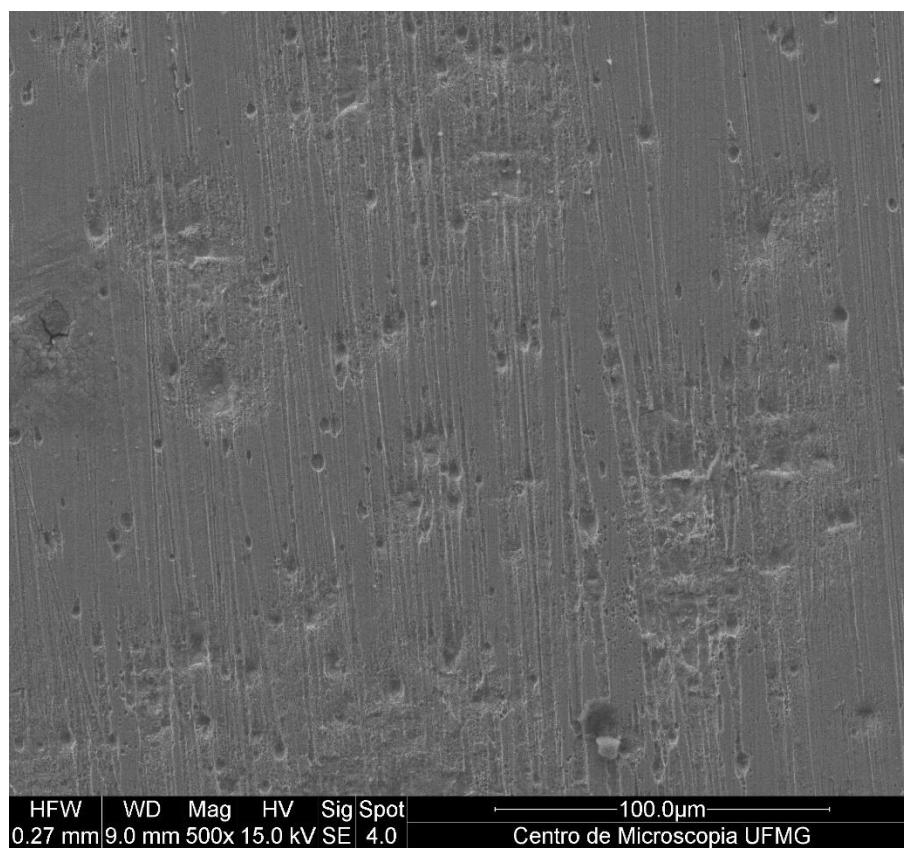


Figura A. 10 – Microscopia da amostra PVC com aumento de 500x.

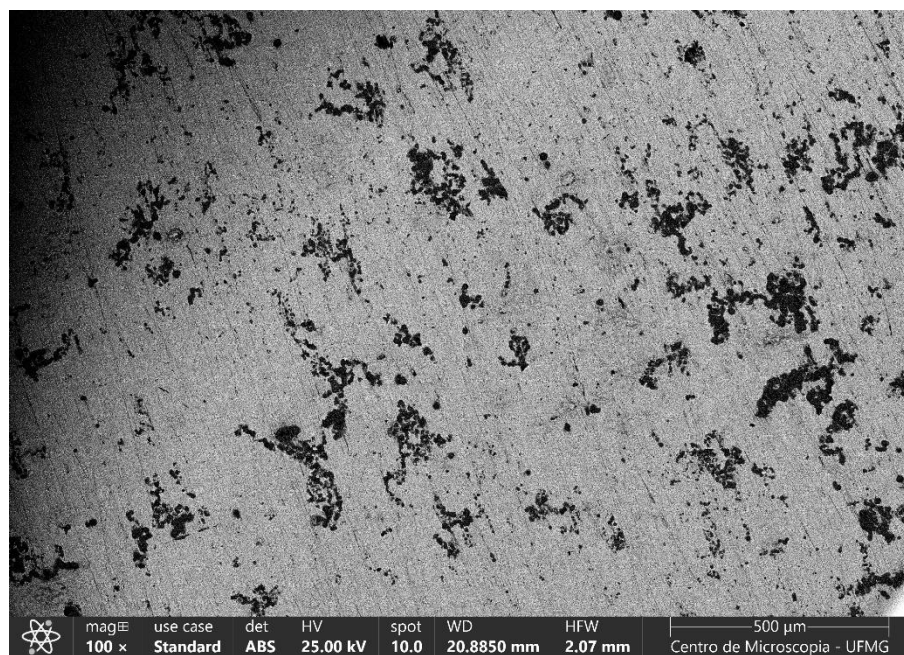


Figura A. 11 – Microscopia da amostra PControle com aumento de 100x.

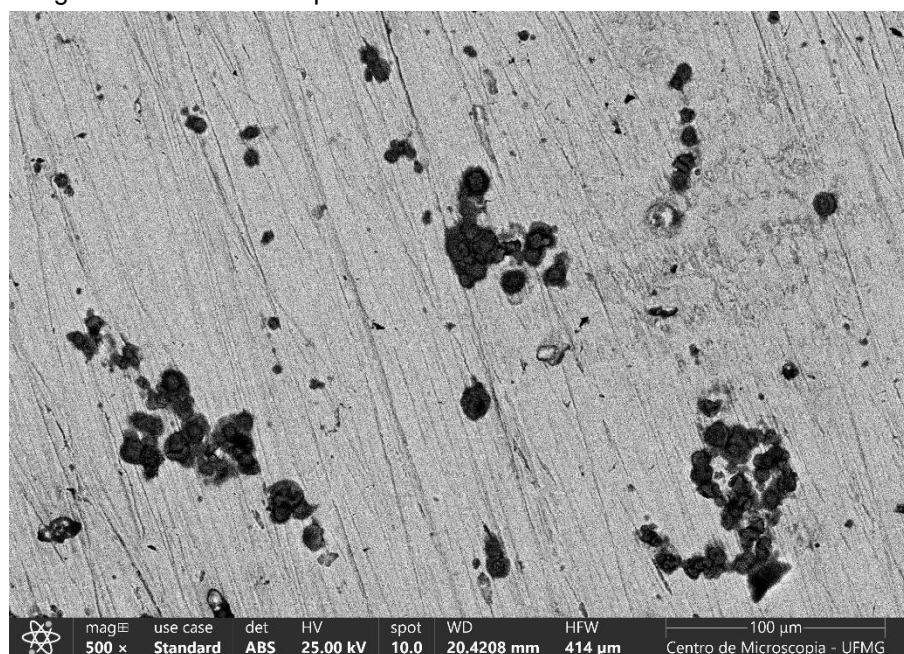


Figura A. 12 – Microscopia da amostra PControle com aumento de 500x.

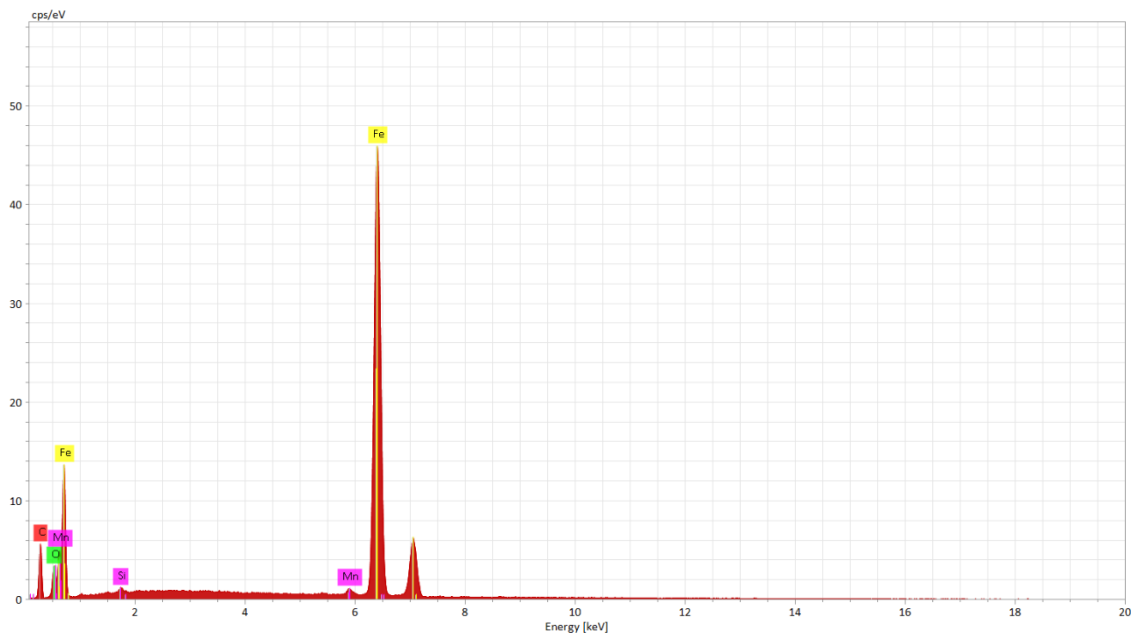


Figura A. 13 – Gráfico EDS da amostra PControl.