

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Avaliação da corrosão interna em minerodutos brasileiros para
transporte de minério de ferro

Autora: Gabriela Goes Mattioli
Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins
Coorientadora: Prof^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Junho/2016

Gabriela Goes Mattioli

Avaliação da corrosão interna em minerodutos brasileiros para transporte
de minério de ferro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da Universidade Federal de
Minas Gerais.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins
Coorientadora: Prof^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2016

DEDICATÓRIA

À Deus, pela presença constante em minha vida.

Aos meus pais, Márcia e Ricardo, que não pouparam esforços para propiciar uma boa formação para mim e minha irmã, e são meus exemplos de perseverança e honestidade.

À minha irmã, Camila, pelo amor, amizade sincera, torcida e incentivo.

Ao meu marido Ayron, pela paciência, amor, incentivo e por aumentar a minha confiança nos momentos de insegurança.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar saúde, paz e conhecimento.

Ao professor Afonso Henriques Martins e à professora Vanessa de Freitas Cunha Lins, que me orientaram com paciência e sabedoria, e sempre estiveram disponíveis e solícitos quando precisei.

Aos professores Antônio Eduardo Clark Peres e Paulo Roberto Gomes Brandão, por me apoiarem desde o início dos estudos do mestrado até a conclusão.

À Samarco Mineração S.A., pela oportunidade, suporte e confiança depositada.

Aos meus gestores na Samarco, por viabilizarem esse trabalho e me darem total apoio, e em especial à Ana Cristina, que me incentivou a iniciar o mestrado, bem como ao Eduardo Maluf, cujo suporte foi essencial na finalização desse estudo.

Aos colegas do Mineroduto - Operação, Engenharia de Processo, Manutenção e Integridade - por sempre me ajudarem quando precisei.

À UFMG e ao PPGEM pela oportunidade de fazer o mestrado.

A todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE NOTAÇÕES	XVI
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Processo de bombeamento de polpa na Samarco Mineração S.A.....	4
3.2 Corrosão	8
3.2.1 Fundamentos de corrosão	8
3.2.2 Pilhas eletroquímicas.....	9
3.2.3 Aspectos termodinâmicos da corrosão	13
3.2.3.1 Potencial de eletrodo	13
3.2.3.2 Potencial de equilíbrio	16
3.2.3.3 Diagramas de Pourbaix.....	16
3.2.4 Aspectos cinéticos da corrosão.....	20
3.2.4.1 Potencial de corrosão.....	20
3.2.4.2 Polarização eletroquímica.....	20
3.2.5 Tipos de corrosão	21
3.3 Código internacional de corrosão em dutos	31
4. METODOLOGIA	34
4.1 Coleta e análise de amostras de tubulação (carretéis)	34
4.2 Análise de corridas de <i>pig</i> instrumentado.....	37
4.3 Coleta e análise de materiais do interior da tubulação	38

4.4	Análise química de água e análise microbiológica de fluidos bombeados e de material removido pelo <i>pig</i>	41
4.5	Medições de pH e oxigênio dissolvido, ensaios eletroquímicos e diagramas de Pourbaix	44
4.6	Cupons de perda de massa e biocupons	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Análises de amostras da tubulação (carretéis)	49
5.1.1	Análise química via espectrometria de emissão ótica e ensaio de resistência à tração.....	53
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
5.1.3	Análise metalográfica quantitativa	60
5.1.4	Microanálise química via espectrometria de raios x por dispersão de energia (EDS).....	65
5.1.5	Ensaio de difração de raios X (DRX).....	71
5.1.6	Espectroscopia Raman.....	77
5.2	Análise de dados de corridas de <i>pig</i>	79
5.3	Análise de tubérculos e materiais retirados do duto	82
5.3.1	Análise de crosta de corrosão retirada na tubulação de EB1	83
5.3.2	Análise de crosta da parede do <i>loop test</i> de EB1	96
5.3.3	Análise de material removido pelo <i>pig</i> no trecho EB1-EB2	101
5.3.4	Análise de tubérculos retirados na tubulação de EB2	103
5.3.5	Análise de material removido pelo <i>pig</i> no trecho EB2-EV1	114
5.4	Análise química de água e análise microbiológica de fluidos e material removido pelo <i>pig</i>	136
5.4.1	Análise química das diferentes qualidades de água.....	136
5.4.2	Análises microbiológicas dos fluidos bombeados.....	138
5.4.3	Análise microbiológica de material removido pelo <i>pig</i>	142
5.5	Análises de pH, oxigênio dissolvido, ensaios eletroquímicos e diagramas de Pourbaix	143
5.6	Análise dos cupons de perda de massa e biocupons.....	153

6. CONCLUSÕES.....	165
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	168
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 - Rota dos três minerodutos da Samarco Mineração S.A.	7
Figura 3. 2 - Perfil com as elevações dos três minerodutos.....	7
Figura 3. 3 - Fluxograma esquemático do mineroduto 1.....	8
Figura 3. 4 - Reações eletroquímicas ocorrendo na superfície metálica, para o ferro em solução ácida desaerada (MCCAFFERTY, 2010).....	10
Figura 3. 5 - Reações eletroquímicas ocorrendo na superfície metálica, para o ferro em solução neutra ou básica (MCCAFFERTY, 2010).....	11
Figura 3. 6 - Representação da dupla camada elétrica (KIM, 1995).	14
Figura 3. 7 - Diagrama de Pourbaix para água a 25°C (adaptado de MCCAFFERTY, 2010).....	18
Figura 3. 8 - Diagrama de Pourbaix para o ferro a 25°C (adaptado de MCCAFFERTY, 2010).....	19
Figura 3. 9 - Corrosão uniforme em chapa de aço carbono (GENTIL, 2003).....	22
Figura 3. 10 - Corrosão alveolar (GENTIL, 2003).	23
Figura 3. 11 - Corrosão por pites em tubo de aço carbono (GENTIL, 2003).....	23
Figura 3. 12 - Corrosão intergranular (GENTIL, 2003).	24
Figura 3. 13 - Corrosão intragranular (GENTIL, 2003).	25
Figura 3. 14 - Corrosão em torno do cordão de solda com formação de pites e/ou alvéolos (GENTIL, 2003).....	25
Figura 3. 15 - Empolamento pelo hidrogênio em chapa de aço carbono (GENTIL, 2003).....	26
Figura 3. 16 - Tubérculos em tubulação de aço carbono (GENTIL, 2003).....	27
Figura 3. 17 - Parte de peça de aço inoxidável, fraturada por corrosão sob tensão fraturante (GENTIL, 2003).....	28
Figura 3. 18 - Parte interna de um trecho de tubulação, evidenciando a deterioração por erosão (GENTIL, 2003).....	29
Figura 3. 19 - Pites e/ou alvéolos ocasionados por cavitação (GENTIL, 2003).....	30
Figura 3. 20 - Corrosão por aeração diferencial em um dos lados do tubo (GENTIL, 2003).....	30
Figura 4. 1 - Representação dos locais de retirada das amostras da tubulação.....	34
Figura 4. 2 - Um dos locais de coleta de polpa em Germano.	45

Figura 4. 3 - Alguns dos frascos e um dos béqueres e eletrodos utilizados para realizar as análises.	46
Figura 4. 4 - Modelo de cupom de perda de massa utilizado nos testes (METAL SAMPLES CORROSION MONITORING SYSTEMS).	48
Figura 4. 5 - Modelo de biocupom utilizado nos testes (METAL SAMPLES CORROSION MONITORING SYSTEMS).	48
Figura 5. 1 - Elevações do mineroduto entre os quilômetros 258 e 265.....	49
Figura 5. 2 - Carretel da amostra 1, posição 0°.....	50
Figura 5. 3 - Carretel da amostra 2, posição 0°.....	50
Figura 5. 4 - Carretel da amostra 1, posição 90°.....	50
Figura 5. 5 - Carretel da amostra 2, posição 90° (solda).	50
Figura 5. 6 - Carretel da amostra 1, posição 180°.....	51
Figura 5. 7 - Carretel da amostra 2, posição 180°.....	51
Figura 5. 8 - Amostra 1 após limpeza da superfície interna, posição 0°.	51
Figura 5. 9 - Amostra 2 após limpeza da superfície interna, posição 0°.	51
Figura 5. 10 - Amostra 1 após limpeza da superfície interna, posição 90°.	52
Figura 5. 11 - Amostra 2 após limpeza da superfície interna, posição 90°.	52
Figura 5. 12 - Amostra 1 após limpeza da superfície interna, posição 180°.	52
Figura 5. 13 - Amostra 2 após limpeza da superfície interna, posição 180°.	52
Figura 5. 14 - Amostra 1, posição 0°.	55
Figura 5. 15 - Amostra 2, posição 0°.	55
Figura 5. 16 - Amostra 1, posição 90°.	55
Figura 5. 17 - Amostra 2, posição 90°.	55
Figura 5. 18 - Amostra 1, posição 180°.	56
Figura 5. 19 - Amostra 2, posição 180°.	56
Figura 5. 20 - Amostra 1, posição 0°, aumento 80x.	56
Figura 5. 21 - Amostra 1, posição 0°, aumento 250x.	56
Figura 5. 22 - Amostra 2, posição 0°, aumento 150x.	57
Figura 5. 23 - Amostra 2, posição 0°, aumento 800x.	57
Figura 5. 24 - Amostra 1, posição 90°, aumento 150x.	57
Figura 5. 25 - Amostra 1, posição 90°, aumento 300x.	57
Figura 5. 26 - Amostra 2, posição 90°, aumento 120x.	58

Figura 5. 27 - Amostra 2, posição 90°, aumento 250x.	58
Figura 5. 28 - Amostra 1, posição 180°, aumento 400x.	58
Figura 5. 29 - Amostra 1, posição 180°, aumento 500x.	58
Figura 5. 30 - Amostra 2, posição 180°, aumento 400x.	59
Figura 5. 31 - Amostra 2, posição 180°, aumento 1200x.	59
Figura 5. 32 - Amostra 1, posição 0°.	60
Figura 5. 33 - Amostra 2, posição 0°.	60
Figura 5. 34 - Amostra 1, posição 90°.	60
Figura 5. 35 - Amostra 2, posição 90°.	60
Figura 5. 36 - Amostra 1, posição 180°.	61
Figura 5. 37 - Amostra 2, posição 180°.	61
Figura 5. 38 - Metalografia da seção transversal da amostra 1, aumento 100x.	63
Figura 5. 39 - Metalografia da seção transversal da amostra 1, aumento 1000x.	63
Figura 5. 40 - Metalografia da seção transversal da amostra 2, aumento 100x.	64
Figura 5. 41 - Metalografia da seção transversal da amostra 2, aumento 1000x.	64
Figura 5. 42 - Amostra 1, posição 0°, aumento 80x.	67
Figura 5. 43 - <i>Linescan</i> na amostra 1, posição 0°.	67
Figura 5. 44 - Amostra 1, posição 0°, aumento 400x.	68
Figura 5. 45 - <i>Linescan</i> na amostra 1, posição 0°.	68
Figura 5. 46 - Amostra 1, posição 90°, aumento 150x.	68
Figura 5. 47 - <i>Linescan</i> na amostra 1, posição 90°.	68
Figura 5. 48 - Amostra 1, posição 90°, aumento 300x.	68
Figura 5. 49 - <i>Linescan</i> na amostra 1, posição 90°.	68
Figura 5. 50 - Amostra 1, posição 180°, aumento 500x.	69
Figura 5. 51 - <i>Linescan</i> na amostra 1, posição 180°.	69
Figura 5. 52 - Amostra 1, posição 180°, aumento 500x.	69
Figura 5. 53 - <i>Linescan</i> na amostra 1, posição 180°.	69
Figura 5. 54 - Amostra 2, posição 0°, aumento 150x.	69
Figura 5. 55 - <i>Linescan</i> na amostra 2, posição 0°.	69
Figura 5. 56 - Amostra 2, posição 0°, aumento 800x.	70
Figura 5. 57 - <i>Linescan</i> na amostra 2, posição 0°.	70
Figura 5. 58 - Amostra 2, posição 90°, aumento 120x.	70

Figura 5. 59 - <i>Linescan</i> na amostra 2, posição 90°	70
Figura 5. 60 - Amostra 2, posição 90°, aumento 300x.	70
Figura 5. 61 - <i>Linescan</i> na amostra 2, posição 90°	70
Figura 5. 62 - Amostra 2, posição 180°, aumento 800x.	71
Figura 5. 63 - <i>Linescan</i> na amostra 2, posição 180°	71
Figura 5. 64 - Amostra 2, posição 180°, aumento 1500x.	71
Figura 5. 65 - <i>Linescan</i> na amostra 2, posição 180°	71
Figura 5. 66 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 1, posição 0°	72
Figura 5. 67 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 1, posição 90°	72
Figura 5. 68 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 1, posição 180°	73
Figura 5. 69 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 2, posição 0°	73
Figura 5. 70 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 2, posição 90°	74
Figura 5. 71 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 2, posição 180°	74
Figura 5. 72 - Espectrogramas obtidos da análise via espectroscopia Raman.....	77
Figura 5. 73 - Espectrograma padrão para goethita (METALAB, 2015).	78
Figura 5. 74 - Espectrograma padrão para magnetita (METALAB, 2015).	78
Figura 5. 75 - Indicações de corrosão interna no trecho EB1-EB2.	80
Figura 5. 76 - Indicações de corrosão interna no trecho EB2-EV1.	80
Figura 5. 77 - Indicações de corrosão interna no trecho EV1-EV2.....	81
Figura 5. 78 - Indicações de corrosão interna no trecho EV2-Ubu.	81
Figura 5. 79 - Tubérculos ao serem aproximados de um ímã.....	82
Figura 5. 80 - Crosta de corrosão da tubulação de EB1 com tubérculos.....	83
Figura 5. 81 - Tubérculo incipiente.	84
Figura 5. 82 - Tubérculo parcialmente colapsado.....	85
Figura 5. 83 - Tubérculo, detalhe da figura 5.82.	86
Figura 5. 84 - Tubérculo largamente colapsado.	87

Figura 5. 85 - Detalhe da figura 5.84, mostrando a parede do tubérculo.	88
Figura 5. 86 - Outro tubérculo parcialmente colapsado.....	89
Figura 5. 87 - Detalhe da figura 5.86, enfatizando o interior do tubérculo.	89
Figura 5. 88 - Detalhe 2 do tubérculo da figura 5.86.....	91
Figura 5. 89 - Detalhe do tubérculo da figura 5.86, enfatizando a região interna superior..	92
Figura 5. 90 - Área com vários tubérculos.....	93
Figura 5. 91 - Tubérculo assinalado na figura 5.90.	94
Figura 5. 92 - Amostra retirada do <i>loop</i> de EB1 (face em contato com o fluido).	96
Figura 5. 93 - Imagem em MEV da amostra do <i>loop</i> de EB1, região 1.	97
Figura 5. 94 - Análise em EDS da amostra do <i>loop</i> de EB1, região 1.....	97
Figura 5. 95 - Imagem em MEV da amostra do <i>loop</i> de EB1, região 2.	98
Figura 5. 96 - Análise em EDS da amostra do <i>loop</i> de EB1, região 2.....	98
Figura 5. 97 - Amostra retirada do <i>loop</i> de EB1 (face em contato com a parede).	99
Figura 5. 98 - Imagem em MEV da amostra do <i>loop</i> de EB1.	100
Figura 5. 99 - Análise em EDS da amostra do <i>loop</i> de EB1.....	100
Figura 5. 100 - Amostra removida pelo <i>pig</i> de limpeza.	101
Figura 5. 101 - Imagem em MEV da amostra removida pelo <i>pig</i> de limpeza.....	102
Figura 5. 102 - Análise em EDS da amostra removida pelo <i>pig</i> de limpeza.....	102
Figura 5. 103 - Tubérculo retirado da descarga de EB2.	103
Figura 5. 104 - Imagem em MEV do tubérculo removido da descarga de EB2.....	104
Figura 5. 105 - Análise em EDS do tubérculo removido da descarga de EB2.....	104
Figura 5. 106 - Parte interna da tubulação de descarga/recalque da EB2.....	105
Figura 5. 107 - Tubérculos no interior da tubulação de descarga/recalque da EB2.	105
Figura 5. 108 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 1.....	106
Figura 5. 109 - Difratoograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 1.....	106
Figura 5. 110 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 2.....	107
Figura 5. 111 - Difratoograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 2.....	108
Figura 5. 112 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 3.....	109
Figura 5. 113 - Difratoograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra	

3.....	109
Figura 5. 114 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 4.....	110
Figura 5. 115 - Difratoograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 4.....	111
Figura 5. 116 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 5.....	112
Figura 5. 117 - Difratoograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 5.....	112
Figura 5. 118 - Tubérculo típico.	117
Figura 5. 119 - Detalhe 1 da figura 5.118, enfatizando a região superior.	118
Figura 5. 120 - Detalhe 2 da figura 5.118, enfatizando a região inferior.	119
Figura 5. 121 - Detalhe 3 da figura 5.118, enfatizando a região inferior.	120
Figura 5. 122 - Detalhe 4 da figura 5.118, enfatizando a região central.....	121
Figura 5. 123 - Outro tubérculo típico identificado na amostra.....	122
Figura 5. 124 - Detalhe da maior área assinalada da figura 5.123.....	123
Figura 5. 125 - Detalhe da menor área assinalada da figura 5.123.....	124
Figura 5. 126 - Fragmento de tubérculo típico.	125
Figura 5. 127 - Detalhe da figura 5.126, enfatizando a região superior.	126
Figura 5. 128 - Terceiro tubérculo típico encontrado na amostra.....	127
Figura 5. 129 - Detalhe da figura 5.128, apresentando parte de um tubérculo típico... 128	
Figura 5. 130 - Detalhe da formação alveolar da área assinalada como 1 na figura 5.129.....	128
Figura 5. 131 - Detalhe da área assinalada como 2 na figura 5.129.	129
Figura 5. 132 - Detalhe da menor área assinalada na figura 5.131.....	130
Figura 5. 133 - Detalhe da maior área assinalada na figura 5.131.....	131
Figura 5. 134 - Fragmento de tubérculo.	132
Figura 5. 135 - Fragmentos de tubérculos.	132
Figura 5. 136 - Partícula ilustrando a complexidade dos fragmentos removidos pelo <i>pig</i>	133
Figura 5. 137 - Diagrama E_h versus pH para amostras de Germano.	150
Figura 5. 138 - Diagrama E_h versus pH para amostras de Matipó.....	150
Figura 5. 139 - Curvas de polarização anódica para amostras de Germano.....	151
Figura 5. 140 - Curvas de polarização anódica para amostras de Matipó.	152

Figura 5. 141 - Cupom 1 antes da decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.	154
Figura 5. 142 - Cupom 1 após a decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.	154
Figura 5. 143 - Determinação da profundidade do pite mais profundo do cupom 1....	155
Figura 5. 144 - Cupom 2 antes da decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.	155
Figura 5. 145 - Cupom 2 após a decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.	156
Figura 5. 146 - Determinação da profundidade do pite mais profundo do cupom 2....	156
Figura 5. 147 - Cupom 3 antes da decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.	157
Figura 5. 148 - Cupom 3 após a decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.	157
Figura 5. 149 - Cupom 4 antes da decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.	158
Figura 5. 150 - Cupom 4 após a decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.	159
Figura 5. 151 - Instalação de cupom e biocupom.	160
Figura 5. 152 - Biocupom que foi submetido à análise de pites.	162
Figura 5. 153 - Biocupom, cinco corpos de prova e o pite mais profundo encontrado.	163

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1 - Minerodutos brasileiros mais conhecidos (Adaptado de TORRES <i>et al.</i> , 2015).....	4
Tabela III. 2 - Tabela de potenciais de eletrodos padrão (Adaptado de CALLISTER, 1997).....	15
Tabela IV. 1 - Limites de quantificação das análises químicas.	42
Tabela IV. 2 - Procedimentos específicos utilizados na análise de bactérias.	43
Tabela IV. 3 - Procedimentos específicos utilizados na análise de outras bactérias.	43
Tabela IV. 4 - Procedimentos específicos utilizados na análise de bactérias dos biocupons.....	47
Tabela V. 1 - Resultados da análise química via espectrometria de emissão ótica.	53
Tabela V. 2 - Resultados do ensaio de tração.	54
Tabela V. 3 - Resultados obtidos da contagem de alvéolos.....	59
Tabela V. 4 - Resultados obtidos da medição de profundidade dos alvéolos.....	61
Tabela V. 5 - Resultados obtidos da medição de diâmetro dos alvéolos.....	62
Tabela V. 6 - Composição química semiquantitativa do produto de corrosão.	66
Tabela V. 7 - Percentual de indicações de corrosão interna na geratriz inferior.	79
Tabela V. 8 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.81.	84
Tabela V. 9 - Análise por EDS das áreas assinaladas na figura 5.83.	86
Tabela V. 10 - Análise por EDS da menor área assinalada na figura 5.84.....	87
Tabela V. 11 - Análise por EDS das áreas assinaladas na figura 5.85.	88
Tabela V. 12 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.87.....	90
Tabela V. 13 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.88.....	91
Tabela V. 14 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.89.....	92
Tabela V. 15 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.91.....	94
Tabela V. 16 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 1.	107
Tabela V. 17 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 2.	108
Tabela V. 18 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 3.	110
Tabela V. 19 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 4.	111
Tabela V. 20 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 5.	113
Tabela V. 21 - Dados granuloquímicos.	115
Tabela V. 22 - Composição mineralógica da amostra global e das frações.	116

Tabela V. 23 - Microanálise das áreas apresentadas na figura 5.119.	119
Tabela V. 24 - Microanálise das áreas apresentadas na figura 5.120.	120
Tabela V. 25 - Microanálise de algumas áreas destacadas na figura 5.121.....	121
Tabela V. 26 - Microanálise da área Agc da figura 5.122.....	122
Tabela V. 27 - Microanálises das áreas destacadas na figura 5.124.....	123
Tabela V. 28 - Microanálises de algumas áreas destacadas na figura 5.125.....	124
Tabela V. 29 - Microanálises de algumas áreas destacadas na figura 5.127.....	126
Tabela V. 30 - Microanálises de algumas áreas da figura 5.130.....	129
Tabela V. 31 - Microanálise da área Dt1 da figura 5.132.....	130
Tabela V. 32 - Microanálise da área Dt2 da figura 5.133.....	131
Tabela V. 33 - Análise química das diferentes qualidades de água.....	137
Tabela V. 34 - Concentrações de bactérias nos fluidos.....	138
Tabela V. 35 - Análise microbiológica de amostra de polpa de EB1.....	139
Tabela V. 36 - Análise microbiológica de amostra de água de processo de EB1.....	140
Tabela V. 37 - Análise microbiológica de amostra de polpa do terminal do mineroduto.....	141
Tabela V. 38 - Análise microbiológica de material removido pelo <i>pig</i>	142
Tabela V. 39 - Dados de pH e oxigênio dissolvido em amostras de Germano.....	144
Tabela V. 40 - Dados de pH e oxigênio dissolvido em amostras de Matipó.....	144
Tabela V. 41 - Resistência de polarização, corrente de corrosão e taxa de corrosão para amostras de Germano.....	147
Tabela V. 42 - Resistência de polarização, corrente de corrosão e taxa de corrosão para amostras de Matipó.....	148
Tabela V. 43 - Valores de potencial e pH das amostras de Germano.....	149
Tabela V. 44 - Valores de potencial e pH das amostras de Matipó.....	149
Tabela V. 45 - Graus de corrosividade.....	153
Tabela V. 46 - Taxa de corrosão obtida para o primeiro cupom.....	154
Tabela V. 47 - Taxa de corrosão obtida para o segundo cupom.....	156
Tabela V. 48 - Taxa de corrosão obtida para o terceiro cupom.....	158
Tabela V. 49 - Taxa de corrosão obtida para o quarto cupom.....	159
Tabela V. 50 - Resultados de análise microbiológica para os biocupons.....	160
Tabela V. 51 - Dimensões da maior cavidade de corrosão de cada corpo de prova.....	163

LISTA DE NOTAÇÕES

Akaganeíta - β -FeOOH

Calcita - CaCO_3

Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Goethita - α -FeOOH

Hematita - α - Fe_2O_3

Lepidocrocita - γ -FeOOH

Maghemita - γ - Fe_2O_3

Magnetita - Fe_3O_4

Quartzo/sílica - SiO_2

Perda por calcinação - PPC

RESUMO

A capacidade de transporte de sistemas de bombeamento de polpa de longa distância está diretamente relacionada à rugosidade da tubulação. Nesse contexto, a corrosão desempenha um papel importante, especialmente quando se trata de dutos antigos. A corrosão também afeta a vida útil desses sistemas, pois compromete sua integridade mecânica através da perda de espessura e possível formação de trincas. Análises químicas, microbiológicas, metalográficas, mineralógicas, microestruturais, eletroquímicas, entre outras, foram conduzidas em amostras da tubulação e dos fluidos bombeados, em corpos de prova e em materiais removidos do interior do duto a fim de identificar e caracterizar os tipos de corrosão mais significativos que ocorrem no interior do mineroduto 1 da Samarco Mineração S.A. Esse mineroduto opera desde 1977, transportando polpa de minério de ferro da unidade de Germano, em Minas Gerais, até a unidade de Ubu, no Espírito Santo. Verificou-se que o duto apresenta corrosão uniforme, corrosão localizada do tipo alveolar, corrosão por aeração diferencial, corrosão com cavitação e corrosão com erosão. Não há evidências de corrosão microbiológica no interior do mineroduto. A camada de corrosão formada no interior da tubulação apresenta magnetita como fase preponderante, e hematita e goethita como fases secundárias. Acredita-se que essa camada seja, em grande parte, protetora, pois o duto apresenta baixo índice de falhas por corrosão interna. A mitigação dos ataques corrosivos sofridos pela tubulação pode ser realizada através de limpeza periódica do duto com *pigs*, elevação do valor de pH das diferentes qualidades de água bombeadas, remoção do oxigênio dissolvido na água e operação do mineroduto de forma interligada.

ABSTRACT

The transport capacity of long-distance slurry pumping systems is directly related to the roughness of the pipe. In this context, corrosion plays an important role, especially when dealing with old pipes. Corrosion also affects the useful life of these systems, because it compromises their mechanical integrity through thickness loss and possible formation of cracks. Chemical, microbiological, metallographic, mineralogical, microstructural and electrochemical analyses, among others, were performed on pipe samples, pumped fluid samples, specimens and materials removed from the inner of the pipe in order to identify and characterize the most significant types of internal corrosion that occur inside of Samarco Mining Co. pipeline 1. This pipeline has been operating since 1977, transporting iron ore slurry from the Germano unit in Minas Gerais State to the Ubu unit, in Espírito Santo State. It was found that the pipe has uniform corrosion, localized corrosion of alveolar type, differential aeration corrosion, corrosion with cavitation and corrosion with erosion. There is no evidence of microbiological corrosion inside the pipeline. The corrosion layer formed inside the pipe presents magnetite as a major mineral phase, and hematite and goethite as secondary phases. It is believed that this layer is, in large part, protective, as the pipe has a low failure rate due to internal corrosion. Mitigation of corrosive attacks suffered by the pipe can be accomplished by periodic cleaning of the duct with *pigs*, controlling the pH value of the different pumped water qualities, removing dissolved oxygen in water and operating the pipeline in an interconnected mode.

1. INTRODUÇÃO

O transporte de polpa de minério por minerodutos apresenta diversas vantagens em relação a outros meios de transporte em grande escala, como baixo índice de acidentes de trabalho durante a operação, menor consumo de energia, alta confiabilidade, economia no transporte e relativo baixo impacto ambiental (SAMPAIO e BRANDÃO, 2004).

A capacidade de transporte desse sistema de bombeamento está diretamente relacionada à rugosidade da tubulação. Nesse contexto, a corrosão desempenha um papel importante, especialmente quando se trata de dutos antigos como é o caso do mineroduto 1, da Samarco Mineração S.A. Esse mineroduto está em operação desde 1977, transportando polpa de minério de ferro da unidade de Germano, em Minas Gerais, até a unidade de Ubu, no Espírito Santo, estando sujeito a processos corrosivos que alteram a rugosidade de sua superfície, como a formação de pites, alvéolos e tubérculos nas paredes internas da tubulação. Tais processos corrosivos são intensificados por situações às quais o mineroduto está exposto frequentemente como, por exemplo, deposição de partículas durante o bombeamento e emprego de água não tratada.

Além de reduzir a capacidade de transporte dos minerodutos, devido à alteração da rugosidade da parede da tubulação, a corrosão também afeta a vida útil desses sistemas, pois compromete sua integridade mecânica através da perda de espessura e possível formação de trincas.

O processo corrosivo ocorre dentro e fora das indústrias, e, em geral, é considerado como um problema inevitável (NACE, 1984). Na verdade, esse processo pode ser controlado, a fim de se evitar custos corretivos com reparos e substituição de peças e equipamentos, e custos indiretos com contaminação de produtos, interrupção de produção, perda de eficiência, entre outros. Ao citar o colapso da ponte Silver Bridge sobre o rio Ohio (EUA), devido a corrosão sob tensão, FONTANA (1986) destacou que, além do aspecto econômico, a corrosão impacta também na segurança das pessoas,

já que o prejuízo material desse acidente foi de milhões de dólares e o prejuízo social foi a morte de 40 pessoas.

A existência de processos corrosivos no interior de minerodutos é um fato contemplado desde a fase de projeto, já que a corrosão em meios aquosos representa 90% dos casos de corrosão de metais (WOLYNEC, 2003). Entre os setores mais seriamente atingidos pela corrosão, SILVA (1981) cita a mineração, mais especificamente pelos processos corrosivos que atingem minerodutos de minério de ferro e seus equipamentos.

Para MCCAFFERTY (2010) há quatro razões principais para se estudar a corrosão, são elas: segurança e vida humana, custo da corrosão, conservação dos materiais e o fato de que a corrosão é um fenômeno de difícil entendimento, o que faz de seu estudo um exercício desafiador e interessante.

Este trabalho visa estudar alguns dos diferentes tipos de corrosão interna que podem ocorrer nos minerodutos da Samarco Mineração S.A., identificar aqueles com influência mais significativa sobre a degradação estrutural do mineroduto 1 e sugerir alternativas para a mitigação do problema.

2. OBJETIVO

O objetivo desta dissertação de mestrado é a identificação e caracterização dos tipos de corrosão mais significativos que ocorrem no interior de um mineroduto para transporte de minério de ferro da Samarco Mineração S.A., por ocasião de bombeamentos de água e de polpa, especificando o potencial de gravidade de cada tipo de corrosão para a integridade do duto. Além disso, objetiva-se propor alternativas para a mitigação do problema de corrosão no duto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE BOMBEAMENTO DE POLPA NA SAMARCO MINERAÇÃO S.A.

De acordo com ABULNAGA (2002), a mineração tem empregado o conceito de escoar polpa em tubulações desde meados do século XIX, e a construção de minerodutos de longa distância tem evoluído em todos os continentes desde meados de 1950. A polpa é essencialmente uma mistura de sólidos e líquidos e, descrevendo de maneira mais específica, ela é composta por um fluido, geralmente água, que transporta partículas sólidas mantidas em suspensão (ABULNAGA, 2002).

Na tabela III.1 são apresentados os minerodutos brasileiros mais conhecidos, bem como o mineral transportado na polpa, a extensão em quilômetros e o ano de início de operação.

Tabela III. 1 - Minerodutos brasileiros mais conhecidos (Adaptado de TORRES *et al.*, 2015).

Empresa	Mineral	Extensão [km]	Início de operação
Hydro	Bauxita	244	2006
Anglo – Minas-Rio	Ferro	522	2014
Samarco Linha #1	Ferro	398	1977
Samarco Linha #2	Ferro	400	2008
Samarco Linha #3	Ferro	400	2014
Vale - Pico - VG	Ferro	5	2009
Vale Fertilizantes (Fosfertil)	Fosfato	120	1978
Vale Fertilizantes (Goiasfertil)	Fosfato	14	1981
Imerys RCC	Caulim	159	2002
Imerys PPSA	Caulim	180	1996

Como pode ser visto na tabela III.1, a Samarco Mineração S.A. possui três minerodutos de, aproximadamente, 400 km de comprimento cada. Tais minerodutos bombeiam a polpa de minério de ferro proveniente do processo de beneficiamento, localizado no Estado de Minas Gerais, até os processos de filtragem e pelletização, localizados no Estado do Espírito Santo. A polpa transportada constitui-se de uma mistura de minério de ferro e água, com cerca de 70% de sólidos em massa. O pH médio da polpa bombeada é de 11,5, sendo que esse valor é obtido após a adição de leite de cal (cal e água nova) feita nos tanques de armazenamento de polpa.

Apesar dos minerodutos operarem em sistema de bombeamento contínuo de polpa, há situações específicas em que se faz necessário bombear água de processo nos mesmos. Alguns exemplos dessas situações são: durante o procedimento de reinício do mineroduto após uma parada operacional, quando água é injetada para repolpagem e pressurização do duto; durante o lançamento de *pig* instrumentado, uma ferramenta utilizada para limpeza e inspeção interna dos minerodutos que, após ser inserida no duto, percorre a tubulação, dirigida pelo fluxo que está sendo bombeado; durante momentos em que há baixa produção das usinas de beneficiamento, com conseqüente falta de polpa para ser bombeada. Nesses casos, água de processo é bombeada na seção 1 do mineroduto, que compreende até, aproximadamente, o quilômetro 153, localizado na cidade de Matipó, em Minas Gerais. No caso da seção 2, que compreende até o terminal, em Ponta Ubu, no Espírito Santo, a água que normalmente é bombeada é proveniente de uma barragem em Matipó, que é utilizada, também, para receber a água de processo bombeada na seção 1. A água de processo bombeada nas duas seções não passa por qualquer tipo de tratamento prévio e é composta, majoritariamente, por água reaproveitada do processo de beneficiamento.

A tubulação dos minerodutos da Samarco Mineração S.A. é de aço carbono e atende as especificações da norma API 5L X60 para o mineroduto 1 e API 5L X70 para os minerodutos 2 e 3, sem revestimento interno. O diâmetro do mineroduto 1 varia entre 457,2mm (18") e 558,8mm (22"), o do mineroduto 2 entre 355,6mm (14") e 406,4mm (16") e o do mineroduto 3 entre 508mm (20") e 558,8mm (22"). A velocidade de transporte varia de acordo com cada mineroduto e com o número de bombas em

operação, apresentando um valor médio de 1,8 m/s.

Cada mineroduto possui duas estações de bombas (chamadas de EB's), sendo que a primeira estação de bombas bombeia a polpa na seção 1 e a segunda bombeia na seção 2. Ao mineroduto 1 pertencem as EB's 1 e 2, ao mineroduto 2 pertencem as EB's 4 e 5 e ao mineroduto 3 pertencem as EB's 6 e 7. O mineroduto pode operar como um sistema único de bombeamento, no qual a segunda estação de bombas funciona como propulsora, ou como dois processos independentes. No primeiro caso diz-se que o sistema está operando interligado, porém, essa opção raramente é utilizada, pois a opção de operar com dois processos independentes torna o sistema mais flexível, aumentando sua disponibilidade. Dessa forma, na maior parte do tempo, a operação do mineroduto é realizada bombeando polpa na seção 1, recebendo e estocando a polpa no tanque de armazenamento de Matipó para, em seguida, bombeá-la na seção 2. Cada mineroduto possui também duas estações de válvulas na seção 2 (chamadas de EV's), sendo que ao mineroduto 1 pertencem as EV's 1 e 2, ao mineroduto 2 pertencem as EV's 3 e 4 e ao mineroduto 3 pertencem as EV's 5 e 6.

Nas figuras 3.1 e 3.2, são apresentados, respectivamente, a rota dos minerodutos, que foram construídos na mesma faixa de servidão, bem como o perfil com as elevações dos mesmos.



Figura 3. 1 - Rota dos três minerodutos da Samarco Mineração S.A.

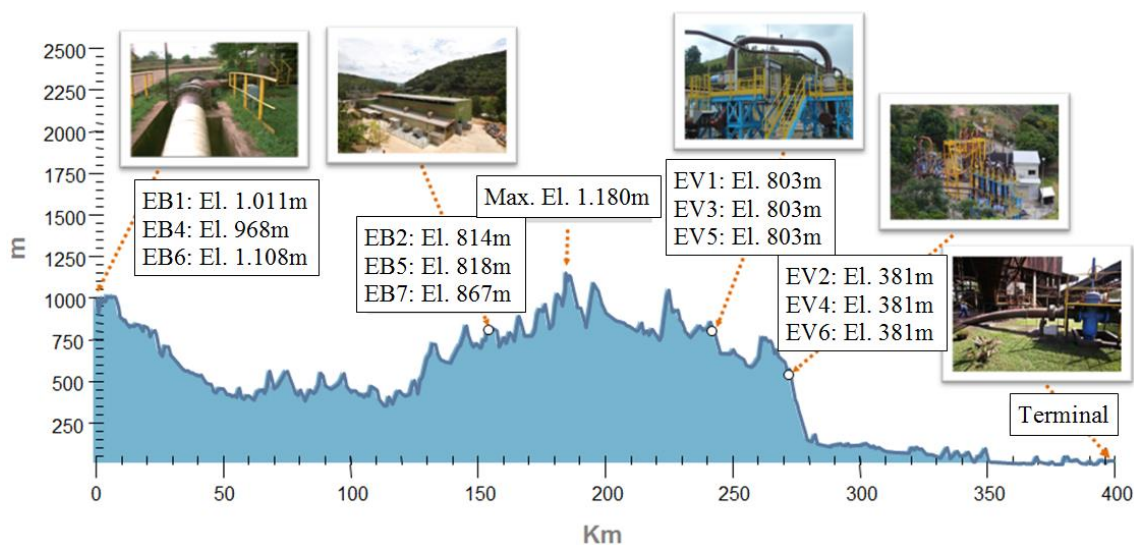


Figura 3. 2 - Perfil com as elevações dos três minerodutos.

Na figura 3.3 é apresentado o fluxograma esquemático do mineroduto 1, que é o mineroduto alvo de estudo nesta dissertação de mestrado.

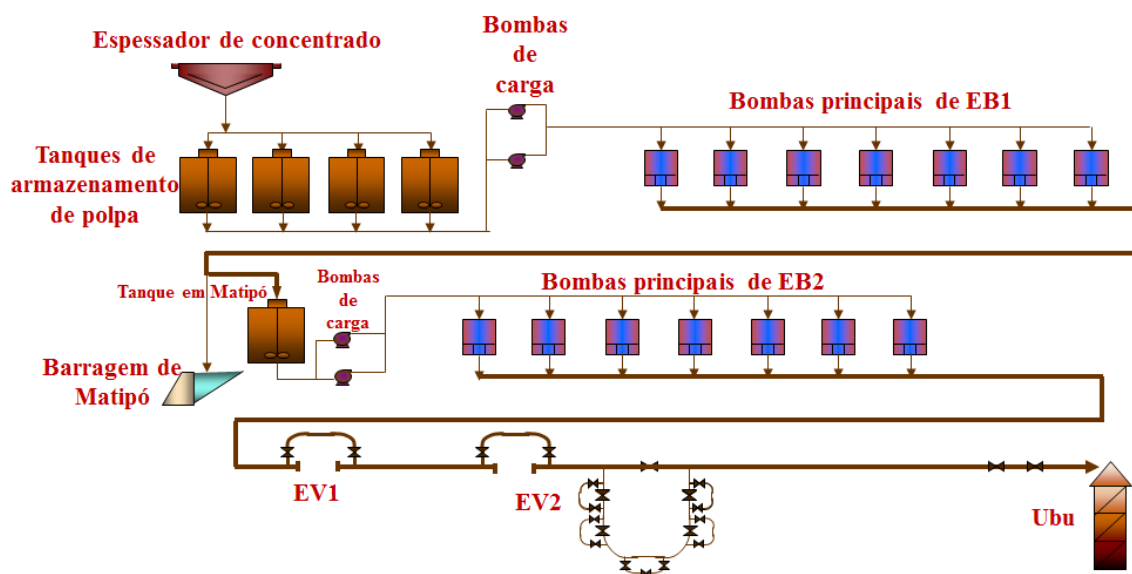


Figura 3. 3 - Fluxograma esquemático do mineroduto 1.

3.2 CORROSÃO

3.2.1 FUNDAMENTOS DE CORROSÃO

MCCAFFERTY (2010) define a corrosão como um ataque destrutivo a um metal, devido à sua reação com o ambiente. De maneira similar, para GENTIL (2003), a corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação eletroquímica ou química, provocada pelo meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos. FONTANA (1986) esclarece que há divergência entre autores quanto a restringir ou não a definição de corrosão a materiais metálicos, mas ressalta que considera os metais e os não metais passíveis de sofrerem ataques corrosivos.

Uma das maneiras de classificar os processos corrosivos é segundo o meio em que ocorrem, podendo haver corrosão seca e corrosão úmida.

A corrosão seca é também denominada corrosão química. Ocorre na ausência de uma fase líquida, sendo que, normalmente, vapores e gases são os causadores da corrosão (FONTANA, 1986). Em geral esse processo ocorre em temperaturas elevadas. Nesse tipo de corrosão ocorre o ataque de um agente químico diretamente sobre o material,

sem haver transferência de elétrons de uma área para outra (MAINIER, 2011).

Já a corrosão úmida é o tipo mais comum de corrosão, também chamada de corrosão eletroquímica. É um processo espontâneo e ocorre quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde ocorrem, simultaneamente, as reações anódicas e catódicas (MAINIER, 2011). Os processos de corrosão eletroquímica normalmente ocorrem em temperatura ambiente, com a formação de uma pilha ou célula de corrosão, envolvendo a movimentação de elétrons na superfície metálica (LIMA, 2007). Ocorre, então, a transferência simultânea de carga e massa através da interface do metal com a solução, levando à ocorrência de corrosão caso quatro condições sejam satisfeitas: presença de uma reação anódica; presença de uma reação catódica; existência de um contato metálico entre os locais catódicos e anódicos; presença de um eletrólito (MCCAFFERTY, 2010).

Esta dissertação de mestrado é focada na corrosão úmida/eletroquímica, pois é relacionada a minerodutos que bombeiam polpa, produto onde há a presença de uma fase líquida, em temperatura ambiente.

3.2.2 PILHAS ELETROQUÍMICAS

Para que a corrosão eletroquímica se processe, são necessárias quatro condições que, em conjunto, são chamadas de pilha eletroquímica. São elas: presença de uma reação anódica; presença de uma reação catódica; existência de um contato metálico entre os locais catódicos e anódicos; presença de um eletrólito (MCCAFFERTY, 2010). Na falta de qualquer um desses quatro componentes, a pilha é eliminada e a possibilidade de corrosão é reduzida (GENTIL, 2003).

A reação anódica representa a oxidação de uma espécie, com a perda de elétrons. Como exemplo pode-se citar a reação de dissolução do ferro, apresentada na equação 3.1.



A reação catódica representa a redução de uma espécie, com o ganho de elétrons. Como exemplos têm-se as reações catódicas que predominam em soluções ácidas e em soluções neutras ou básicas que são, respectivamente, a redução de dois íons de hidrogênio para formar uma molécula de hidrogênio gasoso e a redução do oxigênio dissolvido a íons hidroxila. Essas reações são apresentadas, respectivamente, nas equações 3.2 e 3.3.



As figuras 3.4 e 3.5 apresentam essas reações eletroquímicas ocorrendo na superfície do ferro em uma solução ácida desaerada e em uma solução neutra ou básica, respectivamente.

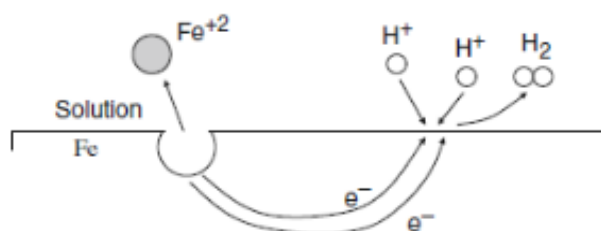
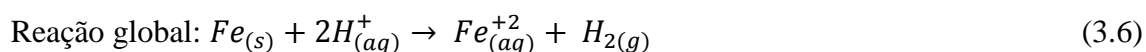


Figura 3. 4 - Reações eletroquímicas ocorrendo na superfície metálica, para o ferro em solução ácida desaerada (MCCAFFERTY, 2010).

As reações que ocorrem no processo representado na figura 3.4 são apresentadas nas equações 3.4, 3.5 e 3.6.



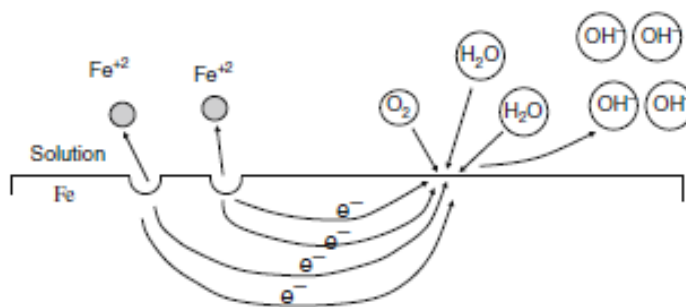
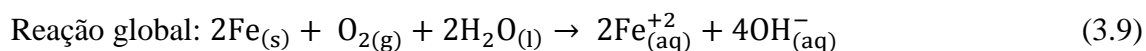
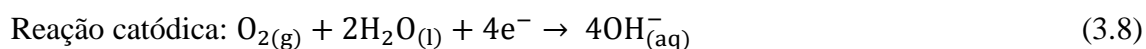


Figura 3. 5 - Reações eletroquímicas ocorrendo na superfície metálica, para o ferro em solução neutra ou básica (MCCAFFERTY, 2010).

As reações que ocorrem no processo representado na figura 3.5 são apresentadas nas equações 3.7, 3.8 e 3.9.



As reações apresentadas envolvem mudanças de valência, já que ocorre a oxidação (aumento do número de valência com a perda de elétrons) e a redução (diminuição do número de valência com o ganho de elétrons) (LIMA, 2007). De acordo com GENTIL (2003), sempre que ocorre um fenômeno de oxidação, ocorre também um fenômeno de redução, caracterizando, assim, a simultaneidade das reações de oxirredução, também conhecidas como reações redox.

Em todo processo corrosivo são estabelecidas as áreas anódicas e catódicas, sendo que a localização da área anódica será determinada por efeitos locais ou microestruturais (COLE e MARNEY, 2012). Ou seja, o motivo pelo qual duas reações eletroquímicas diferentes podem ocorrer na mesma superfície metálica reside no fato dessa superfície ser heterogênea (MCCAFFERTY, 2010). Como exemplos de tais heterogeneidades podem ser citadas trincas, rebarbas, discordâncias, diferenças de tratamento térmico

entre regiões da peça metálica, presença de contaminantes, diferença de tensões na peça, entre outros.

Entre as diferentes pilhas eletroquímicas, os principais tipos associados a esse trabalho são pilha galvânica, pilha ativa-passiva e pilha de concentração.

Também conhecida como pilha de eletrodos metálicos diferentes, a pilha galvânica ocorre quando dois metais ou ligas metálicas diferentes entram em contato, estando imersos em um mesmo eletrólito (GENTIL, 2003). O metal que tiver maior tendência a ceder elétrons, ou seja, o metal menos nobre, será corroído. Tal tendência é conhecida para cada metal e pode ser verificada na tabela de potencial de eletrodo, apresentada em 3.2.3.1. Outro tipo de pilha galvânica é a pilha de ação local, em que um metal e a presença de impurezas no mesmo criam regiões anódicas e catódicas (GENTIL, 2003).

A pilha ativa-passiva ocorre em metais e ligas que se tornam passivos através da formação de uma fina película protetora em suas superfícies, mas que sofrem corrosão após a ocorrência de riscos ou ataques de determinados íons nessa película (GENTIL, 2003). Tais locais riscados ou atacados corresponderão ao ânodo, e as demais áreas, que continuam passivadas, corresponderão ao cátodo.

As pilhas de concentração são ataques associados à falta de uniformidade que ocorre em uma superfície metálica em ambientes aquosos, ou seja, quando o ambiente próximo à superfície do metal varia de região para região, levando ao surgimento de regiões anódicas e catódicas (HERRO e PORT, 1993). Tais pilhas são divididas em pilha de concentração iônica e pilha de aeração diferencial. Na primeira há materiais metálicos de mesma natureza em contato com diferentes concentrações de um mesmo eletrólito e atuará como ânodo o metal que estiver imerso na solução mais diluída (GENTIL, 2003). Já a pilha de aeração diferencial ocorre quando materiais metálicos de mesma natureza e em contato com um mesmo eletrólito situam-se em regiões desse eletrólito que possuem diferentes teores de oxigênio dissolvido, atuando como ânodo o metal que se encontra em local menos aerado (MCCAFFERTY, 2010).

LIMA (2007) explica que o aparecimento de pilhas de corrosão é uma consequência da diferença de potencial entre seus eletrodos. Portanto, o conceito de potencial de eletrodo é apresentado neste documento.

3.2.3 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA CORROSÃO

3.2.3.1 POTENCIAL DE ELETRODO

A diferença de potencial que ocorre através de uma interface metal/solução é denominada potencial de eletrodo (MCCAFFERTY, 2010).

WOLYNEC (2003) conceitua eletrodo como um metal que forma dupla camada elétrica, pois assim que tal metal é mergulhado em solução aquosa, tem início a reação de dissolução do mesmo, conforme a equação 3.10 (em que *Me* representa o metal). Íons são formados na solução e elétrons permanecem no metal.



Os elétrons que estão no metal o carregam eletricamente, criando um campo elétrico na solução e atraindo os íons que estão carregados positivamente para a vizinhança da interface metal-solução (WOLYNEC, 2003). Tal reação é explicada pelo fato de que em contato com um meio polar, como a água, a maioria das substâncias adquire uma carga elétrica superficial. Segundo SHAW (1975), essa carga influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos à substância, que nesse caso é o metal, atraindo íons de carga oposta (contra íons) e repelindo íons de mesmo sinal (co íons). O metal carregado negativamente atrai, então, íons positivos presentes na solução que, em quantidade limitada, serão adsorvidos. Esses íons adsorvidos permanecerão fortemente ligados à superfície do metal, compondo a chamada camada compacta ou camada de Stern.

Quando íons negativos se aproximam da camada compacta, atraem consigo alguns íons positivos, formando uma camada externa (PAVANELLI, 2001). A essa camada formada externamente, dá-se o nome de camada difusa ou camada de Gouy-Chapman.

A dupla camada elétrica é composta pelas camadas compacta e difusa, conforme mostra a figura 3.6.

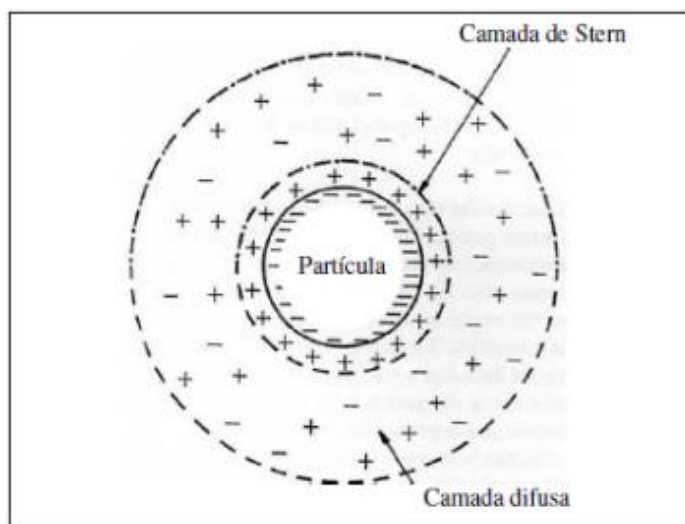


Figura 3. 6 - Representação da dupla camada elétrica (KIM, 1995).

Para determinar o potencial de um eletrodo é formada uma pilha eletroquímica, com o eletrodo em questão e um eletrodo de referência. Convencionou-se definir o eletrodo de hidrogênio como eletrodo de referência padrão e, arbitrariamente, seu potencial é fixado como zero, de maneira que a diferença de potencial, em volts, entre um metal imerso em solução 1 molar de seus íons e o eletrodo padrão de hidrogênio, representa o potencial de eletrodo padrão do metal (NACE, 1984). Em casos de maior necessidade de precisão, ao invés de considerar uma solução 1 molar dos íons do metal, deve-se trabalhar com uma solução em que os íons do metal imerso tenham atividade unitária, ou seja, a disponibilidade efetiva do íon na solução seja igual a 1 (GENTIL, 2003).

O eletrodo padrão de hidrogênio é formado por uma barra de platina platinizada imersa em uma solução 1 molar de íons hidrogênio através da qual se borbulha hidrogênio gasoso a 1 atmosfera de pressão e temperatura de 25°C (WOLYNEC, 2003). Outros eletrodos também podem ser usados como eletrodo de referência, como, por exemplo, os eletrodos de calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre (GENTIL, 2003).

CALLISTER (1997) explica que nem todos os materiais metálicos se oxidam com a mesma facilidade e, portanto, eles podem ser classificados de acordo com a sua tendência à oxidação, conforme tabela III.2, em que, quanto mais no topo da tabela, mais nobre é o metal e, portanto, menos susceptível à oxidação.

Tabela III. 2 - Tabela de potenciais de eletrodos padrão (Adaptado de CALLISTER, 1997).

	Reação do eletrodo	Potencial padrão de redução E° (V)
↑ Menos susceptíveis a sofrer oxidação	$Au^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au$	+1,420
	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	+1,229
	$Pt^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pt$	~+1,2
	$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	+0,800
	$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4(OH^{-})$	+0,401
	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	+0,340
	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	0,000 (Referência)
	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0,126
	$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Sn$	-0,136
	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	-0,250
	$Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co$	-0,277
	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd$	-0,403
	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0,440
	$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Cr$	-0,744
↓ Mais susceptíveis a sofrer oxidação	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0,763
	$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$	-1,662
	$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	-2,363
	$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-2,714
	$K^{+} + e^{-} \rightarrow K$	-2,924

O potencial de eletrodo padrão é representado por E°.

A tabela de potenciais fornece a informação sobre a possibilidade de uma reação ocorrer, mas não informa sobre a velocidade da reação, ou seja, sobre sua cinética (GENTIL, 2003).

Para os casos em que o metal não está imerso em solução na qual as concentrações iônicas das espécies são iguais a 1 molar de seus íons ou atividade unitária, os novos valores de potenciais podem ser conhecidos através da equação 3.11, chamada equação de Nernst (GENTIL, 2003).

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Oxid]}{[Red]} \quad (3.11)$$

Na equação 3.11, E representa o potencial observado, E° o potencial padrão, n o número de elétrons envolvidos, $[Oxid]$ e $[Red]$ representam, respectivamente, a atividade/concentração no estado oxidado e reduzido da espécie.

3.2.3.2 POTENCIAL DE EQUILÍBRIO

Um eletrodo que não esteja ligado eletricamente a outro eletrodo ou a uma fonte elétrica e cuja dupla camada elétrica formada seja dependente de apenas uma reação eletroquímica atingirá o equilíbrio rapidamente, ou seja, a velocidade da reação em questão será idêntica nos dois sentidos (WOLYNEC, 2003). O potencial de um eletrodo nessas condições é chamado potencial de equilíbrio ou potencial reversível.

3.2.3.3 DIAGRAMAS DE POURBAIX

Também conhecidos como diagramas de equilíbrio, já que se aplicam a condições em que o metal está em equilíbrio com o ambiente, os diagramas de Pourbaix resumem de maneira concisa, em um diagrama potencial $E_h(V)$ versus pH, informações da termodinâmica da corrosão em um dado metal (MCCAFFERTY, 2010).

Apesar de não fornecerem informação sobre a cinética das reações de corrosão, os diagramas de Pourbaix são valiosos porque podem ser usados para determinar se a

corrosão é termodinamicamente favorável sob determinadas condições do ambiente (COOK e OLIVE, 2012).

De acordo com MCCAFFERTY (2010), há três tipos de retas que podem estar presentes em um diagrama de Pourbaix: retas horizontais, referentes a reações que envolvem apenas o valor do potencial E_h , e não do pH; retas verticais, referentes a reações que envolvem apenas o valor de pH, e não do potencial E_h ; retas inclinadas, relacionadas a reações que envolvem tanto valores de potencial de eletrodo E_h quanto valores de pH.

Os diagramas de Pourbaix mostram regiões termodinâmicas de corrosão, passivação e imunidade para um metal em um determinado meio (COOK e OLIVE, 2012). MCCAFFERTY (2010) explica que uma região denominada “corrosão” é uma região em que o componente químico específico ou espécie que se encontra termodinamicamente estável é um íon dissolvido. Nas regiões denominadas “passivação”, quando o metal está protegido por um filme superficial de óxido ou hidróxido, a espécie estável é um óxido ou hidróxido sólido e nas regiões de “imunidade” a espécie estável é a própria espécie não reagida do metal (MCCAFFERTY, 2010).

Na figura 3.7 é apresentado o diagrama de Pourbaix para a água, assim nomeado na literatura por apresentar as regiões de estabilidade de $H_2O_{(l)}$, $H^+_{(aq)}$, $OH^-_{(aq)}$, $H_{2(g)}$ e $O_{2(g)}$.

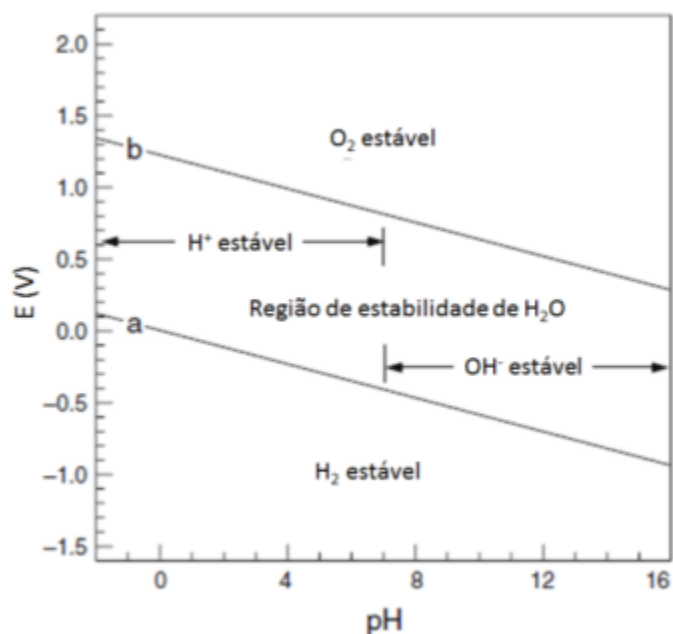


Figura 3. 7 - Diagrama de Pourbaix para água a 25°C (adaptado de MCCAFFERTY, 2010).

Verifica-se, através da figura 3.7, que a água, até 1 atm de pressão, é termodinamicamente estável apenas em uma área determinada, abaixo da qual ela pode ser reduzida com a evolução de hidrogênio e acima da qual ela pode ser oxidada com a evolução de oxigênio (POURBAIX, 1990).

MCCAFFERTY (2010) explica que abaixo da reta “a”, da figura 3.7, para soluções ácidas, a reação catódica é:



E para soluções básicas a reação catódica é:



Para ambas as equações acima, a equação de Nernst (equação 3.11) a 25°C, que é plotada como a linha “a”, é:

$$E = 0.000 - 0.0591 \text{ pH} \quad (3.14)$$

Para valores elevados de potencial de eletrodo as moléculas de água se dissociam, liberando oxigênio de acordo com a reação anódica apresentada na equação 3.15:



A equação de Nernst para essa reação a 25°C e 1 atm de pressão, que é plotada como a linha “b”, é:

$$E = 1.228 - 0.0591 \text{ pH} \quad (3.16)$$

Na figura 3.8 é apresentado o diagrama de Pourbaix para o ferro. Verifica-se que o ferro pode sofrer corrosão em soluções ácidas ou neutras em dois diferentes estados de oxidação, Fe^{2+} ou Fe^{3+} . A passivação ocorre graças a filmes de óxidos Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 . A corrosão em soluções básicas ocorre como o ânion complexo $HFeO_2^-$.

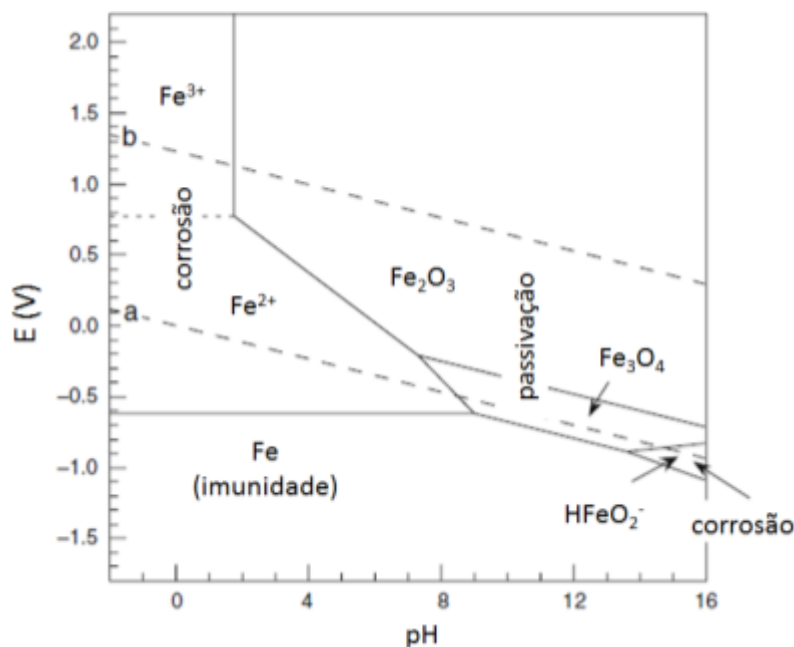


Figura 3. 8 - Diagrama de Pourbaix para o ferro a 25°C (adaptado de MCCAFFERTY, 2010).

Entre as limitações dos diagramas de Pourbaix, MCCAFFERTY (2010) cita o fato de que a condição de equilíbrio é assumida, sendo que nem sempre essa é a condição encontrada na prática, e o fato de a passivação ser atribuída a todos os óxidos ou hidróxidos, independentemente das suas reais propriedades protetoras.

3.2.4 ASPECTOS CINÉTICOS DA CORROSÃO

3.2.4.1 POTENCIAL DE CORROSÃO

MCCAFFERTY (2010) explica que qualquer material metálico, quando colocado em um meio corrosivo, apresentará o seu próprio potencial de eletrodo, chamado de potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto (OCP). Em eletroquímica esse potencial é também chamado de potencial misto, pois ele é um potencial de eletrodo intermediário entre os potenciais de equilíbrio das reações presentes no sistema (GENTIL, 2003).

WOLYNEC (2003) ressalta que, na prática, o conhecimento do potencial de corrosão de um dado material metálico é muito importante, pois, entre outros benefícios, ele permite fazer avaliações da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção anódica.

3.2.4.2 POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

De acordo com FONTANA (1986), a taxa de uma reação eletroquímica é limitada por diversos fatores físicos e químicos do ambiente em que ela ocorre e, portanto, diz-se que a reação é polarizada pelos fatores do ambiente. WOLYNEC (2003) descreve a polarização como a alteração do potencial de equilíbrio de um eletrodo, sendo que a extensão da polarização é chamada de sobretensão ou sobrepotencial.

Devido à polarização, o potencial do ânodo torna-se mais catódico e o potencial do cátodo torna-se mais anódico, de forma que a diferença de potencial entre os eletrodos irá decrescer constantemente, reduzindo a quantidade de corrente no circuito fechado e,

por consequência, limitando a velocidade do processo corrosivo (SILVA, 1981). Dessa forma, as taxas de corrosão que ocorrem na prática são inferiores às aquelas que ocorreriam se as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições (LIMA, 2007).

A polarização dos eletrodos é atribuída a três causas: polarização por concentração, polarização por ativação ou sobretensão de hidrogênio e polarização ôhmica ou por resistência das camadas na superfície do eletrodo.

Na polarização por concentração ocorre, ao longo do processo de corrosão, um aumento na concentração dos íons do metal dissolvido na região próxima ao ânodo, tornando o potencial anódico mais positivo, enquanto a concentração de íons no cátodo é reduzida, tornando-o mais negativo (SILVA, 1981). Mas tal fenômeno é comum em eletrólitos parados ou com pouco movimento, pois, para eletrólitos em movimento, ambas as situações não devem ocorrer (LIMA, 2007).

A polarização por ativação explica o fato de não haver desprendimento de hidrogênio sempre que um metal é mergulhado em solução aquosa: o hidrogênio só se desprenderá como gás ou se dissolverá na solução quando as pequenas quantidades de hidrogênio monoatômico adsorvidas na superfície metálica reagirem para formar hidrogênio molecular (SILVA, 1981). Tal sobretensão torna o metal mais nobre, retardando o processo corrosivo.

A polarização ôhmica ocorre devido à formação de um filme na superfície do metal (tal filme pode ser um produto de corrosão), separando-o do eletrólito e atuando como uma barreira (MCCAFFERTY, 2010). A polarização ôhmica poderá ocorrer também em caso de eletrólitos muito resistivos (MCCAFFERTY, 2010).

3.2.5 TIPOS DE CORROSÃO

Os tipos de corrosão podem ser classificados de diversas maneiras, de modo que há variação nas classificações apresentadas por diferentes autores. A classificação pode

ocorrer segundo a morfologia do processo corrosivo, segundo suas causas, segundo o meio em que ocorre, entre outras possibilidades.

Os principais tipos de corrosão associados a este trabalho são apresentados abaixo.

- Corrosão uniforme ou generalizada: esse tipo de corrosão ocorre de maneira homogênea em toda a extensão da superfície, resultando em uma perda de espessura igual em todos os pontos. Apesar de ser um ataque generalizado, nesse tipo de corrosão é possível estimar com certa precisão a vida útil dos equipamentos atacados (NACE, 1984). Na figura 3.9 é apresentado um exemplo de corrosão uniforme.

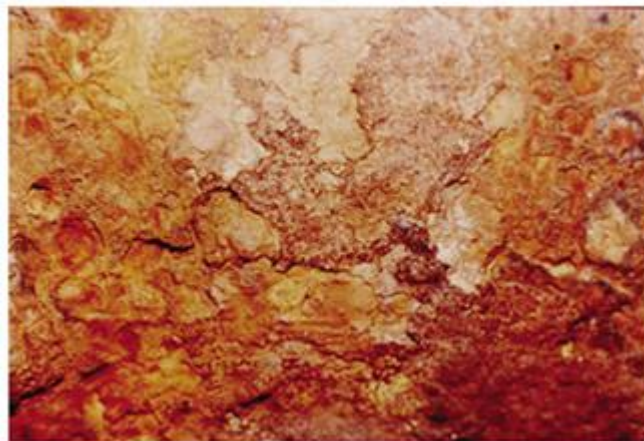


Figura 3. 9 - Corrosão uniforme em chapa de aço carbono (GENTIL, 2003).

- Corrosão localizada: corresponde a um ataque concentrado em certos locais do material. Normalmente esse tipo de corrosão ocorre em condições onde a maior parte da superfície não está atacada ou está atacada em um grau menor do que o grau de ataque dos pontos com corrosão localizada (NACE, 1984). A forma mais comum de corrosão localizada é a corrosão por pites, caracterizada pela formação de cavidades cujos diâmetros são inferiores às profundidades (LIMA, 2007). FONTANA (1986) destaca que normalmente é difícil detectar pites, pois eles são pequenos e podem ficar cobertos por produtos de corrosão. GALVELE (2005) explica que há um potencial de pite, que pode ser definido, dentre outros métodos,

através de uma curva de polarização potencioestática, abaixo do qual a superfície do metal permanece passiva e acima do qual a corrosão por pites começa a se desenvolver na superfície do metal. Outro tipo bastante comum de corrosão localizada é a corrosão alveolar, que se caracteriza pela formação de cavidades cujos diâmetros são superiores à profundidade. Nas figuras 3.10 e 3.11 são apresentados, respectivamente, exemplos de corrosão alveolar e corrosão por pites.

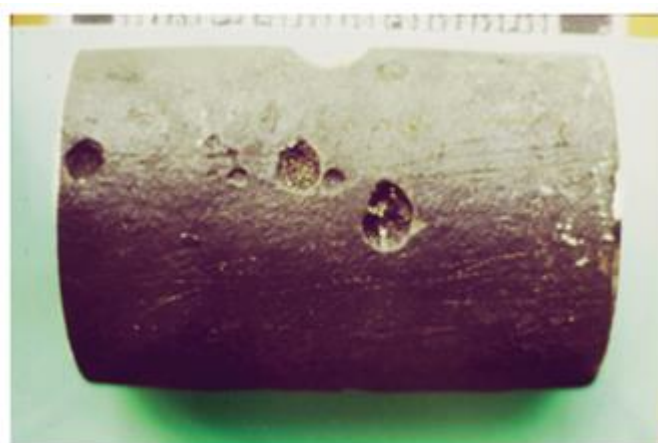


Figura 3. 10 - Corrosão alveolar (GENTIL, 2003).



Figura 3. 11 - Corrosão por pites em tubo de aço carbono (GENTIL, 2003).

- Corrosão intergranular: ataque localizado entre os contornos dos grãos da rede cristalina do metal. Pode levar à corrosão sob tensão fraturante, ou *stress corrosion*

cracking, que é a fratura do material causada pela redução da resistência mecânica da liga com o ataque corrosivo. A principal causa deste fenômeno é o fato dos contornos de grãos serem locais favoráveis à precipitação e segregação, o que torna suas características muito diferentes do restante do grão (LIMA, 2007). WOLYNEC (2003) explica que essa corrosão seletiva ocorre nos contornos de grão devido a alterações em composição química ou de microestrutura que podem ocorrer durante tratamentos térmicos. A figura 3.12 ilustra a corrosão intergranular.

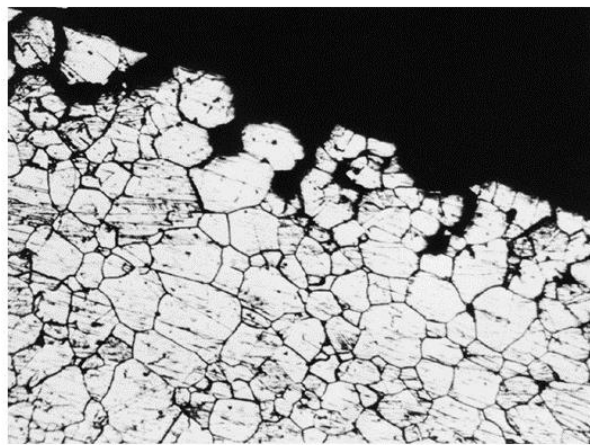


Figura 3. 12 - Corrosão intergranular (GENTIL, 2003).

- Corrosão intragranular ou transgranular: similar à corrosão intergranular, porém, na corrosão intragranular o ataque se processa nos grãos da rede cristalina do metal, que perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar à menor sollicitação mecânica (GENTIL, 2003). Na figura 3.13 é apresentado um exemplo de corrosão intragranular.

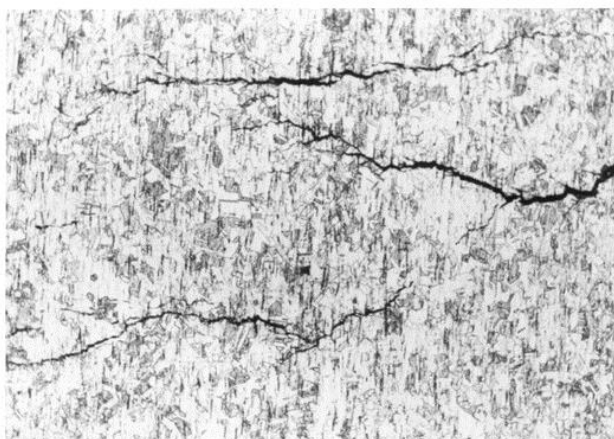


Figura 3. 13 - Corrosão intragranular (GENTIL, 2003).

- Corrosão em torno do cordão de solda: ataque localizado, observado em torno do cordão de solda e que se processa intergranularmente. A figura 3.14 ilustra esse tipo de corrosão.



Figura 3. 14 - Corrosão em torno do cordão de solda com formação de pites e/ou alvéolos (GENTIL, 2003).

- Fragilização pelo hidrogênio: refere-se à perda de ductilidade ou à formação de trinca em um metal devido à entrada de átomos de hidrogênio em sua estrutura. Como o hidrogênio apresenta pequeno volume atômico, solubilidade na maioria dos metais e capacidade de se difundir rapidamente, ele pode levar à fragilização do

metal, devido a alguns efeitos (MCCAFFERTY, 2010). Entre esses efeitos, pode-se citar: ocorrência de pressão interna no metal quando o hidrogênio se recombina, se transformando em hidrogênio molecular, H_2 ; hidretos frágeis podem ser formados na ponta de uma trinca do metal e, se fraturados, permitem o crescimento da trinca; o hidrogênio pode se difundir e adsorver na ponta de uma trinca, reduzindo a energia livre de superfície ou pode se difundir na frente da ponta da trinca e auxiliar na deformação plástica do metal no local (MCCAFFERTY, 2010). A figura 3.15 ilustra o fenômeno conhecido como “empolamento” pelo hidrogênio, que é a formação de bolhas quando o hidrogênio se recombina para formar hidrogênio molecular, exercendo pressão no metal e deformando-o.

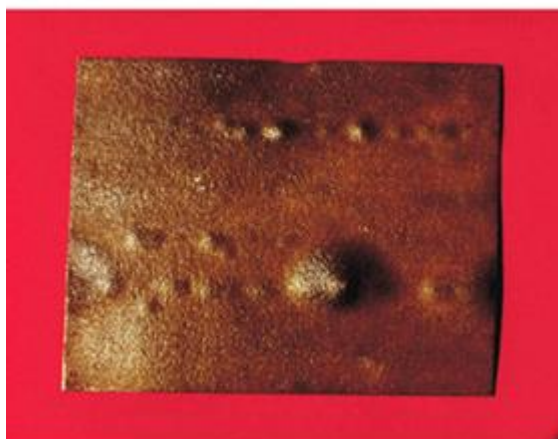


Figura 3. 15 - Empolamento pelo hidrogênio em chapa de aço carbono (GENTIL, 2003).

- Corrosão microbiológica: também chamado de biocorrosão, esse ataque se processa pela atividade vital de bactérias e, em alguns casos, pela atividade de algas e fungos. A comunidade microbiológica séssil forma um biofilme na parede da tubulação, que é, basicamente, uma acumulação de células microbianas. Apesar dos biofilmes apresentarem composição heterogênea, as bactérias presentes são as principais responsáveis pela corrosão microbiológica (MORAES *et al.*, 2010). De acordo com KERESZTES *et al.* (1998), várias tentativas têm sido feitas para modelar os fatores físicos e químicos através dos quais as bactérias podem influenciar os efeitos de deterioração de um ambiente conhecido, mas a dificuldade de tal análise é devido à

complexidade e à dependência ambiental das atividades bacterianas. A corrosão microbiológica pode se manifestar através da formação de tubérculos (LIU, 2014). Tubérculos são um acúmulo de produtos de corrosão e de depósitos que cobrem regiões localizadas de perda de metal (HERRO e PORT, 1993). Segundo RAY *et al.* (2010), o termo tubérculo significa uma pequena proeminência arredondada. É importante ressaltar que apenas a presença de tubérculos no metal não é um fator suficiente para concluir que esse metal está sendo atacado por corrosão microbiológica (RAY *et al.*, 2010). HERRO e PORT (1993) afirmam que tubérculos também são formados no aço quando sua superfície está em contato com água com oxigênio dissolvido. A figura 3.16 apresenta um exemplo de corrosão microbiológica.

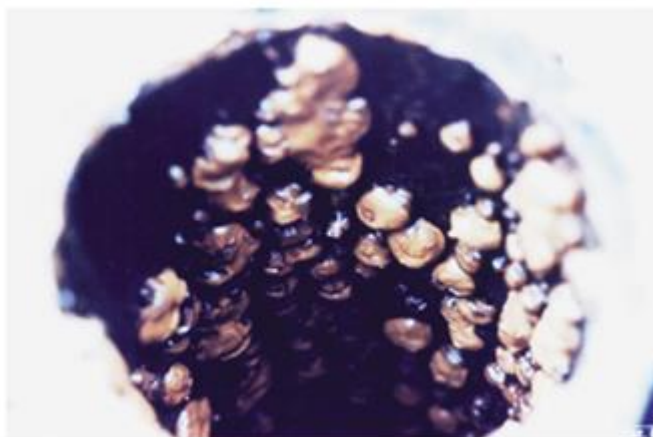


Figura 3. 16 - Tubérculos em tubulação de aço carbono (GENTIL, 2003).

A forma mais conhecida de corrosão microbiológica envolve bactérias redutoras de sulfato, que frequentemente causam intenso ataque localizado, sendo as causadoras da maioria de ataques localizados associados a bactérias em trocadores de calor (HERRO e PORT, 1993).

- Corrosão sob tensão: ocorre quando há associação entre um meio corrosivo e tensões aplicadas ou residuais no metal. Esse ataque pode ocorrer em minerodutos, onde a própria pressurização no duto é uma forma de tensão aplicada. A corrosão sob tensão pode levar à corrosão sob tensão fraturante, *stress corrosion cracking*,

causando a fratura do metal e, por isso, é considerada uma das formas mais perigosas de ataque localizado. Trincas de corrosão sob tensão podem ser iniciadas, dentre outros fatores, devido à presença de defeitos na superfície metálica, defeitos microestruturais inerentes ao material como, por exemplo, contornos de grãos, ou devido a danos mecânicos, tais como os danos causados por erosão (MCCAFFERTY, 2010). A figura 3.17 mostra uma foto de um caso de corrosão sob tensão fraturante.



Figura 3. 17 - Parte de peça de aço inoxidável, fraturada por corrosão sob tensão fraturante (GENTIL, 2003).

- Corrosão com erosão: é o ataque a um metal causado pelo movimento de um líquido corrosivo contra a sua superfície, ou seja, é um ataque que ocorre em equipamentos expostos a fluidos em movimento (MCCAFFERTY, 2010). É intensificado quando o fluxo do fluido é do tipo turbulento e quando há a presença de partículas sólidas em suspensão (MCCAFFERTY, 2010). Ocorre com maior intensidade em locais de desvio de fluxo ou de estrangulamento, como curvas e cotovelos, sendo caracterizada por sua aparência sob a forma de crateras, sulcos, furos arredondados, ondulações e um sentido direcional de ataque (GENTIL, 2003). A figura 3.18 mostra uma foto de um caso de corrosão com erosão.

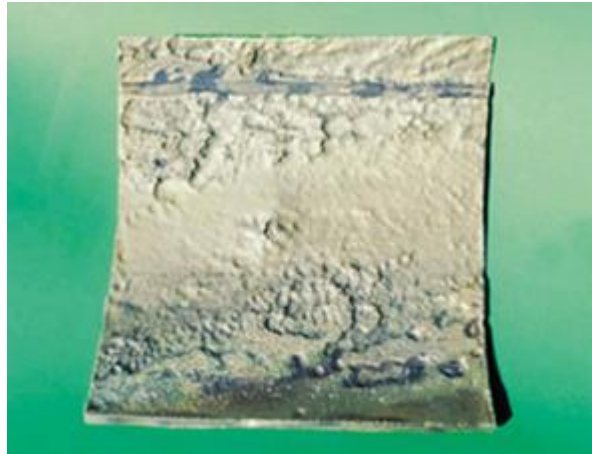


Figura 3. 18 - Parte interna de um trecho de tubulação, evidenciando a deterioração por erosão (GENTIL, 2003).

- Corrosão com cavitação: é a combinação do ataque mecânico e da corrosão e é causada pelo colapso e impingimento de bolhas de vapor num líquido perto de uma superfície metálica (MCCAFFERTY, 2010). A cavitação ocorre quando a pressão no interior do duto reduz de tal maneira que se iguala à pressão de vapor do líquido que está sendo transportado (FALCO, 2009). Assim, são formadas bolhas de vapor que fluem junto com o líquido até chegarem a um local em que a pressão esteja acima da pressão de vapor do líquido, quando tais bolhas entram em colapso, implodindo e danificando a tubulação (FALCO, 2009). A continuidade do processo de cavitação deixa a superfície metálica com pites ou alvéolos, podendo até arrancar pedaços do metal (GENTIL, 2003). A figura 3.19 mostra uma foto de um caso de corrosão com cavitação.

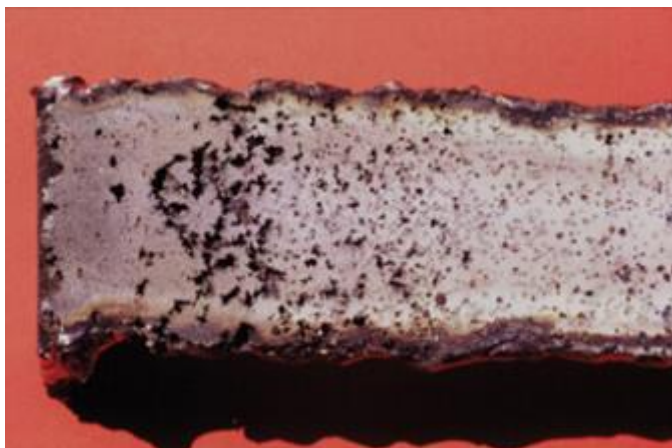


Figura 3. 19 - Pites e/ou alvéolos ocasionados por cavitação (GENTIL, 2003).

- Corrosão por aeração diferencial: a aeração diferencial ocorre quando o material está imerso em regiões com diferentes graus de aeração, o que constitui uma forma de heterogeneidade que leva à formação de uma pilha de aeração diferencial (GENTIL, 2003). Em um mineroduto, onde pode haver a deposição de partículas devido à granulometria das mesmas, à velocidade de bombeamento, à porcentagem de sólidos ou à reologia da polpa, a corrosão por aeração diferencial é bastante preocupante. A formação de depósitos cria uma área menos aerada abaixo dos mesmos, onde pode haver a formação de pites. A figura 3.20 mostra uma foto de um caso de corrosão por aeração diferencial.



Figura 3. 20 - Corrosão por aeração diferencial em um dos lados do tubo (GENTIL, 2003).

- Efeito da concentração de oxigênio dissolvido no eletrólito: vários estudos experimentais demonstraram que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de oxigênio no eletrólito (MCCAFFERTY, 2010). Entretanto, a presença de oxigênio em um eletrólito em contato com o ferro tem por efeito elevar o potencial do ferro (GENTIL, 2003). E, de acordo com GENTIL (2003), o diagrama de Pourbaix permite considerar que, em valores de pH superiores a aproximadamente 8, o oxigênio provoca a passivação do ferro, com formação de um filme de óxido que será geralmente protetor em soluções isentas de íons cloreto. Já para valores de pH inferiores a aproximadamente 8, a elevação do potencial do ferro devido à presença do oxigênio será insuficiente para provocar a passivação do metal (GENTIL, 2003). HERRO e PORT (1993) afirmam que em água com pH neutro, em temperatura ambiente e sem oxigênio dissolvido, a corrosão do ferro não será significativa. HERRO e PORT (1993) também afirmam que o fator mais importante para controlar o crescimento de tubérculos é a concentração de oxigênio dissolvido no eletrólito, sendo que em baixas concentrações a formação de tubérculos é severamente retardada. Isso ocorre porque o tubérculo é iniciado a partir da formação de uma camada de óxido, produto da corrosão do aço, na superfície metálica (HERRO e PORT, 1993). Caso a camada de óxido não seja aderente e protetora ao metal o suficiente, será criada uma pilha de aeração diferencial em que a área menos aerada estará abaixo da camada, dando continuidade ao processo corrosivo. Portanto, a força impulsionadora para o crescimento de tubérculos é a aeração diferencial, já que os óxidos agem como depósitos, criando uma zona menos aerada abaixo (HERRO e PORT, 1993).

3.3 CÓDIGO INTERNACIONAL DE CORROSÃO EM DUTOS

De acordo com LEMOS (2009) códigos (normas) têm sido desenvolvidos para minimizar os riscos envolvidos no trabalho com dutos que operam em alta pressão. Tais códigos apresentam diretrizes para o projeto, construção, operação e manutenção dos dutos, considerando também aspectos relacionados com a saúde e o meio ambiente (LEMOS, 2009).

Nesse contexto, um dos códigos mais conhecidos e utilizados por operadores de dutos é o ASME B 31.4 (2012). O capítulo 8 desse código trata do controle da corrosão em dutos e apresenta os requisitos mínimos e procedimentos para controlar a corrosão interna e externa em dutos, bem como a erosão.

Para dutos que já estão em operação, as recomendações do código B 31.4 são:

- Ter um programa de controle de corrosão interna que inclua, entre outros fatores: a revisão do histórico dos vazamentos e dos reparos no duto, para verificar a ocorrência de corrosão interna; a realização de inspeções visuais na parte interna do duto sempre que algum trecho for trocado; quando houver evidência de corrosão interna, o líquido transportado pelo duto deve ser analisado a fim de determinar os tipos e as concentrações de agentes corrosivos; materiais removidos do duto por passagem de *pig* devem ser analisados para determinar a presença de materiais corrosivos e a evidência de produtos de corrosão.
- Quando for verificada a presença de corrosão interna que possa afetar a segurança das pessoas, uma ou mais das seguintes medidas de proteção ou medidas corretivas deve ser realizada: aplicação de tratamento químico de maneira que proteja todas as partes afetadas do duto; remoção dos agentes corrosivos; em determinadas situações, aplicar revestimento interno no duto; troca de componentes para controlar a corrosão com erosão; modificação do projeto ou da configuração de escoamento do duto, já que mudanças bruscas na direção do fluxo devem ser evitadas em minerodutos; redução da corrosão com erosão através do controle da granulometria das partículas presentes no fluido transportado.
- Medidas de controle da corrosão interna devem ser avaliadas por um programa de inspeção e monitoramento que inclua, pelo menos: verificação periódica do sistema de tratamento químico; cupons de corrosão devem ser trocados e avaliados em intervalos periódicos; utilização de sondas de corrosão para avaliar o controle da corrosão interna do duto; manter um histórico da condição interna do duto, dos vazamentos e dos reparos por corrosão, bem como das características do fluido

transportado, a fim de que mudanças nas passagens de *pig* ou no tratamento químico possam ser realizadas; quando o duto não estiver enterrado, medições de espessura da parede do mesmo devem ser realizadas para avaliar a corrosão interna; quando inspeções ou análises históricas indicarem que a presença de corrosão interna está elevada o suficiente para afetar a segurança das pessoas, o trecho comprometido deve ser reparado e ações apropriadas devem ser tomadas para mitigar a corrosão interna.

4. METODOLOGIA

Amostras da tubulação do mineroduto 1 da Samarco Mineração S.A. e dos fluidos bombeados, bem como dados de inspeções por *pig*, corpos de prova e materiais removidos do interior do duto, foram submetidos a diversas análises.

A metodologia empregada para a parte experimental desta dissertação de mestrado é apresentada a seguir.

4.1 COLETA E ANÁLISE DE AMOSTRAS DE TUBULAÇÃO (CARRETÉIS)

Foram retirados dois carretéis da tubulação do mineroduto 1, sendo que de cada carretel foram retiradas três amostras, totalizando seis amostras, as quais foram analisadas no laboratório Metalab Análise de Materiais Ltda (METALAB, 2015). Um dos carretéis foi retirado no quilômetro 259,3 e o outro no quilômetro 260. A tubulação dos carretéis já estava em operação há 38 anos (desde 1977). As três amostras de cada carretel foram retiradas conforme representado na figura 4.1.

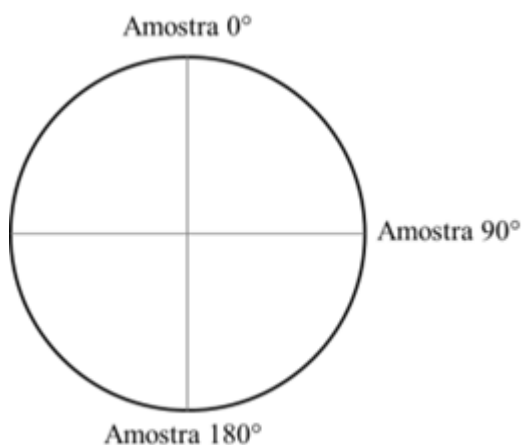


Figura 4. 1 - Representação dos locais de retirada das amostras da tubulação.

A posição 0° é também chamada de geratriz superior do duto ou posição de 12 horas (seguindo o formato de um relógio), e a posição 180° é chamada de geratriz inferior do duto ou posição de 6 horas.

Inicialmente as amostras foram fotografadas utilizando máquina digital da marca Sony, modelo Optical Shot, DSC-XW100.

Em seguida foi verificado se a classe do aço das amostras atendia às especificações para API 5L X60 através de espectrometria de emissão ótica (OES) e ensaio de tração. A análise dos resultados foi realizada conforme a especificação *API Specification 5L - Specification for Line Pipe - Forty-Third edition, 2004*.

Para a análise de espectrometria de emissão ótica foi utilizado o espectrômetro de emissão ótica da marca GNR, modelo Metal Lab 75-80J - EPT-01. A preparação dos ensaios foi realizada conforme norma IT 032: Requisitos do Corpo de Prova para Análise Química via Espectrometria Ótica. Os ensaios foram realizados seguindo as normas IT 048: Operação e Funcionamento do Espectrômetro e ASTM E415 – 08: *Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel*.

Para o ensaio de resistência à tração foi utilizada a máquina universal de ensaios da marca Emic, modelo DL100T e o paquímetro digital da marca Mitutoyo. Para a execução dos ensaios foram utilizadas como referências normativas IT 077: Ensaio Mecânicos utilizando o *software* TESC e ASTM A370 – 12: *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*.

Durante a realização dos ensaios de resistência à tração a temperatura era de 20°C e a umidade era de 63%. Os corpos de prova (CP) utilizados para o ensaio foram retirados no sentido transversal do tubo e apresentavam as seguintes características:

- Dimensões CP 1A: espessura: 6,93mm; largura: 38,11mm.
- Dimensões CP 1B: espessura: 7,09mm; largura: 38,10mm.
- Dimensões CP 2A: Ø 8,75mm.
- Dimensões CP 2B: Ø 8,71mm.

O número de pites e alvéolos por unidade de área e a distribuição dos mesmos dentro da

tubulação foram verificados através do microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM 3000. O modo de formação da imagem foi com elétrons retroespalhados (IER ou BSE em inglês) e a tensão de aceleração utilizada foi de 15 kV. As referências normativas consideradas para a análise foram ASTM E1829 – 02: *Standard Guide for Handling Specimens Prior to Surface Analysis*, IT 079: Operação do Microscópio Eletrônico de Varredura e Microanálise Química (MEV/EDS), ASTM G46 – 94: *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion* e ASTM G1 – 03: *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*.

Metalografias da seção transversal das paredes do tubo foram realizadas para mensurar a profundidade do produto de corrosão presente nas amostras. Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM 3000, com modo de formação da imagem com elétrons retroespalhados e tensão de aceleração de 15 kV. O corte e a preparação metalográfica foram realizados conforme norma ASTM E3 – 11: *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. Para o ensaio a referência normativa utilizada foi ASTM E1829 – 02: *Standard Guide for Handling Specimens Prior to Surface Analysis*.

Em seguida, o diâmetro e a profundidade dos pites e alvéolos foram determinados em análise metalográfica quantitativa, utilizando o microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Axio Scope A1 e o analisador de imagens Digimet Plus 5G. Foram utilizadas como referências normativas para a preparação e o ensaio as normas ASTM E3 – 11: *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*, ASTM E7 – 09: *Standard Terminology Relating to Metallography*, ASTM E407 – 07: *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*, ASTM E45 – 11a: *Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel (method A)*, IT 010: Preparação de Amostras para Análise Metalográfica, IT 041: Captura e Arquivamento Digital de Imagem e ASTM G1 – 03: *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. A análise dos resultados foi realizada conforme a especificação ASTM G46 – 94: *Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion* e ASTM E112 – 10: *Methods for Determining Average Grain Size - Comparison*

Procedure.

Análise semiquantitativa dos elementos químicos foi realizada através do microanalisador de espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. O microscópio eletrônico de varredura utilizado é da marca Hitachi, modelo TM 3000 com modo de formação da imagem com elétrons retroespalhados e tensão de aceleração de 15 kV. A microsonda utilizada é da marca Brucker, modelo Quantax 70. O recurso do EDS chamado *linescan* foi utilizado para permitir a análise da variação dos elementos químicos ao longo da espessura das amostras. As referências normativas utilizadas para a preparação e a realização desse ensaio foram ASTM E1508 – 03: *Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy* e IT 079: *Operação do Microscópio Eletrônico de Varredura e Microanálise Química (MEV/EDS)*.

Análises por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman foram realizadas a fim de verificar as fases presentes preponderantes nos produtos de corrosão. A caracterização mineralógica por difração de raios X foi realizada em um difratômetro de raios X da marca Siemens, modelo D-500, equipado com monocromador curvado de grafite no feixe secundário e tubo de ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 17,5 mA. A espectroscopia Raman foi realizada utilizando o microscópio inVia Raman, da marca Renishaw.

4.2 ANÁLISE DE CORRIDAS DE PIG INSTRUMENTADO

Periodicamente são lançados *pigs* instrumentados nos minerodutos da Samarco. Tal ferramenta faz leituras da espessura da parede da tubulação, detecta a presença de processos corrosivos no interior e no exterior do duto, defeitos de laminação, sedimentos entre outros.

Dados de inspeções realizadas no mineroduto 1 foram filtrados para verificar as indicações de corrosão interna. Tais indicações foram analisadas em gráficos contendo 3 eixos: posição da indicação de corrosão interna (feita com base na posição das horas

do relógio), distância da indicação ao longo da tubulação (em metros) e elevação da tubulação (em metros). O objetivo foi comparar o local das indicações encontradas ao longo dos quase 400 km de tubulação e sua posição dentro da tubulação. Foi realizada uma análise para mensurar a quantidade de indicações localizadas na geratriz inferior da tubulação.

4.3 COLETA E ANÁLISE DE MATERIAIS DO INTERIOR DA TUBULAÇÃO

Diversas amostras de crostas da tubulação, materiais removidos pelo *pig* e tubérculos retirados da parede da tubulação foram analisadas a fim de que suas composições fossem conhecidas.

A primeira análise é de uma amostra de crosta de corrosão formada na tubulação que se encontra logo após a descarga (recalque) de EB1, no início do mineroduto. A amostra foi retirada do duto e enviada para análise na UFMG (BRANDÃO, 2013). A amostra foi limpa em banho ultrassônico por 5 minutos e, após a secagem, a superfície com a crosta de corrosão foi observada e fotografada em lupa estereoscópica marca Leitz/Leica, modelo MZ6, com câmera digital Canon PowerShot S80. Em seguida, a crosta de corrosão foi observada no microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM-6360LV com microanalisador de espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS) marca Thermo Noran, modelo Quest, programa EDS SpectraPlus. Nesta última etapa, foram realizadas várias fotomicrografias e diversas microanálises químicas.

Os estudos microestruturais foram efetuados na lupa estereoscópica (microscopia óptica) e microscopia eletrônica de varredura com amplo apoio das microanálises por EDS (MEV/EDS). No caso do MEV, todas as fotos mostradas são de imagens de elétrons retroespalhados. FUENTE *et al.* (2011) afirmam que imagens de elétrons retroespalhados no MEV têm sido utilizadas com êxito para estudar a microestrutura de camadas de corrosão. Não foi utilizada qualquer película condutora, pois a maior parte da amostra já era condutora elétrica.

A segunda amostra é uma crosta que se encontrava na parede da tubulação do *loop test* de EB1 (tubulação que se localiza entre as bombas de carga e as bombas principais), que foi retirada e enviada para análise pelo Labcorr/COPPE em conjunto com a Brass do Brasil. A amostra foi analisada em microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM-6510LV, com tensão de aceleração de 15 kV e com microanalisador de espectrometria de raios X por dispersão de energia acoplado. Foram utilizadas imagens de elétrons secundários.

A terceira amostra se refere a um material rugoso que foi arrastado pelo *pig* de limpeza no trecho EB1–EB2. Tal amostra também foi analisada pelo Labcorr/COPPE em conjunto com a Brass do Brasil utilizando microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM-6510LV, com tensão de aceleração de 15 kV e com microanalisador de espectrometria de raios X por dispersão de energia acoplado. Foram utilizadas imagens de elétrons secundários.

Em seguida, procedeu-se à análise de tubérculos e incrustações removidos da parede da tubulação do início da seção 2 do mineroduto (após a descarga de EB2). O primeiro tubérculo foi analisado pelo Labcorr/COPPE em conjunto com a Brass do Brasil através de microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM-6510LV, com tensão de aceleração de 15 kV e com microanalisador de espectrometria de raios X por dispersão de energia acoplado. Foram utilizadas imagens de elétrons secundários. Os outros cinco tubérculos e incrustações coletados passaram por caracterização mineralógica por meio da análise de difração de raios X, conduzida no difratômetro de raios X do fabricante Bruker, modelo D2 Phaser, série 206993. A identificação dos elementos químicos foi realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (*field emission gun* - FEG), do fabricante Fei, modelo Quanta série 400, com microanalisador de espectrometria de raios X por dispersão de energia da marca Oxford, utilizando o *software* Inca.

A última amostra analisada de materiais retirados do interior do mineroduto consistiu em tubérculos e crostas de corrosão removidos pelo *pig* lançado no trecho EB2–EV1. Esta amostra foi analisada na UFMG (BRANDÃO, 2012) após passar por análises

granulométrica e química na Samarco Mineração S.A. A amostra global apresentava granulometria entre 3,35mm e 0,15mm e 10 frações granulométricas correspondentes a esta amostra global também foram analisadas.

A distribuição granulométrica foi expressa em termos de porcentagem de massa retida nas peneiras selecionadas, cuja unidade de referência é o *mesh* (#), que representa o número de aberturas na malha da peneira por polegada linear. Foi utilizado o peneiramento com vibração mecânica e as peneiras utilizadas nos testes foram: 6# (3,35mm), 8# (2,36mm), 10# (1,70mm), 14# (1,18mm), 16# (1,00mm), 20# (0,85mm), 28# (0,60mm), 35# (0,42mm), 48# (0,30mm), 65# (0,21mm) e 100# (0,15mm).

A análise química foi realizada por via úmida, através da técnica de dicromatometria, para Fe_2O_3 , FeO e por análise por espectroscopia de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo (ICP-AES) para CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , P, e MnO_2 . O espectrômetro de emissão atômica utilizado é da marca Ciros, modelo CCD. Os teores de ferro foram convertidos de Fe para Fe_2O_3 .

A quantificação da perda por calcinação (PPC), também chamada de perda ao fogo, consistiu na calcinação da amostra em uma estufa, para determinar a quantidade de matéria volátil presente na mesma, como, por exemplo, umidade e matéria orgânica, que são removidas por ação da alta temperatura.

Várias das frações granulométricas apresentavam massa muito pequena e/ou correspondiam a um percentual muito pequeno do conjunto das frações. Desta maneira, para realização das análises detalhadas de caracterização, frações vizinhas minoritárias foram agrupadas, de modo que as novas frações tivessem percentual de massa entre 15 a 25% do total. Com isto, o número total ficou em 5 frações granulométricas, mais a amostra global, num total de 6 amostras para caracterização.

Para os estudos de microscopia, foram preparadas seções polidas das 5 frações granulométricas. Foram utilizadas apenas pastas de diamante na etapa de polimento com abrasivo solto.

As amostras pulverizadas em moinho de panela foram submetidas às análises por difração de raios X e por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Foi utilizado o difratômetro de raios X para amostras em pó da marca Philips (Panalytical), com sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40 e goniômetro PW 3020/00. O espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado é da marca Philips (Panalytical), modelo PW 2400.

Os estudos microestruturais foram efetuados por microscopia de luz refletida e microscopia eletrônica de varredura com amplo apoio de microanálises por EDS. O microscópio óptico utilizado é da marca Leitz/Leica, modelo Orthoplan Pol, usado no modo de luz refletida, com câmera digital Canon PowerShot S80. O microscópio eletrônico de varredura utilizado é da marca FEI, modelo Inspect S50 e o microanalisador de espectrometria de raios X por dispersão de energia é da marca Edax, modelo Genesis. Foram utilizadas imagens de elétrons retroespalhados. Uma película muito fina de ouro foi aplicada para tornar as amostras condutoras elétricas.

4.4 ANÁLISE QUÍMICA DE ÁGUA E ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DE FLUIDOS BOMBEADOS E DE MATERIAL REMOVIDO PELO *PIG*

Foram coletadas amostras dos fluidos bombeados no mineroduto 1. As diferentes qualidades de água bombeadas bem como a água da polpa foram caracterizadas quimicamente. Os teores de sólidos dissolvidos e sólidos totais foram determinados utilizando balança da marca Mettler Toledo, modelo AG204, estufa da marca Quimis e pirômetro da marca Salvterm, modelo 1200K. Os teores de cloreto e sulfato foram determinados utilizando espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, modelo Gallery. O teor de magnésio foi determinado através de espectroscopia de emissão atômica em plasma de acoplamento indutivo (ICP-AES), utilizando espectrômetro do fabricante Perkin Elmer, modelo Optima 8300 DV. Os teores de carbonato (como CaCO_3) e bicarbonato (como CaCO_3) foram determinados através de titulador automático da marca Metrohm, modelo 848 Titrino Plus. Os limites de quantificação das análises são apresentados na tabela IV.1.

Tabela IV. 1 - Limites de quantificação das análises químicas.

Limites de quantificação (em mg/L)						
Sólidos dissolvidos totais	Sólidos totais	Cloreto	Sulfato	Magnésio	Carbonato (como CaCO₃)	Bicarbonato (como CaCO₃)
5	5	1	5	0,5	0	5

As referências metodológicas utilizadas nas análises químicas foram:

- Sólidos: SMW W, 22^a Edição, 2012 - Método 2540 A, B, C, D, E.
- Cloreto: POP PA161 – Rev. 04.
- Cloreto somente para a amostra “Água da polpa - Ubu”: SMW W, 22^a Edição, 2012 - Método 4500Cl- D.
- Sulfato: POP PA161 – Rev. 04.
- Metais (ICP-OES): Determinação: SMW W, 22^a Edição, 2012 - Método 3120 B / Preparo: EPA 3010 A: 1992.
- Carbonato e bicarbonato: SMW W, 22^a Edição, 2012 - Método 2310 B.

Foram realizadas também análises microbiológicas nos fluidos bombeados, através da contagem de bactérias redutoras de sulfato (BRS), bactérias anaeróbias, bactérias aeróbias e ferrobactérias. Foi utilizada a técnica do Número Mais Provável NMP (tubos múltiplos) com a referência normativa APHA, 1998 – “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 22th. Todas as amostras foram analisadas em triplicata e objetivaram avaliar os grupos de microrganismos potencialmente causadores de corrosão microbiológica nos minerodutos. Foram utilizados meios de cultura específicos e incubação de acordo com os grupos de microrganismos analisados, conforme tabela IV.2.

Tabela IV. 2 - Procedimentos específicos utilizados na análise de bactérias.

	Bactérias aeróbias	Ferrobactérias	Bactérias anaeróbias	Bactérias redutoras de sulfato (BRS)
Meio de cultura	Caldo nutriente	Caldo citrato férrico amoniacal verde	Caldo fluido ao tioglicolato	Postgate E modificado
Temperatura	30 +- 1°C	30 +- 1°C	30 +- 1°C	30 +- 1°C
Tempo de incubação	48 horas	14 dias	28 dias	28 dias

Outras amostras de fluidos bombeados foram coletadas e analisadas em um segundo momento, bem como uma amostra de material removido pelo *pig* de limpeza no trecho EV1-EV2. A contagem de outros grupos de bactérias foi realizada nas mesmas, além dos grupos de ferrobactérias e bactérias redutoras de sulfato. Tais grupos de bactérias, bem como os procedimentos utilizados na análise dos mesmos, são apresentados na tabela IV.3. A técnica utilizada nas análises também foi a do Número Mais Provável NMP (tubos múltiplos) com a referência normativa APHA, 1998 – “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 22th.

Tabela IV. 3 - Procedimentos específicos utilizados na análise de outras bactérias.

	Bactérias anaeróbias totais	Bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	Bactérias aeróbias totais	Bactérias aeróbias produtoras de ácidos
Meio de cultura	Caldo nutriente	Não informado	Caldo nutriente	Não informado
Temperatura	30 +- 1°C	30 +- 1°C	30 +- 1°C	30 +- 1°C
Tempo de incubação	28 dias	28 dias	3 dias	15 dias

4.5 MEDIÇÕES DE PH E OXIGÊNIO DISSOLVIDO, ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E DIAGRAMAS DE POURBAIX

Amostras de água e polpa foram coletadas em Germano (EB1) e em Matipó (EB2) para serem analisadas pelo Labcorr/COPPE, em conjunto com a Brass do Brasil. Após a coleta as amostras foram levadas imediatamente para um laboratório para a realização de medidas de pH e de concentração de oxigênio dissolvido (OD). Tais medidas foram feitas utilizando o equipamento multiparâmetro para medidas de pH e OD da marca Analyser, modelo MP551.

Foram realizadas medidas de resistência à polarização linear (LPR) imediatamente após a imersão do corpo de prova (LPR inicial) e após 30 minutos de imersão (LPR final). Em seguida foi realizada a polarização potenciodinâmica anódica na faixa de potencial de 500mV a partir do potencial de corrosão (ou potencial de circuito aberto - OCP) com velocidade de varredura de 20mV/min, possibilitando o levantamento de curvas de polarização anódicas. Para tais análises foram utilizados dois potenciostatos da marca PalmSens, operando sob controle de um *software* para medidas de taxas de corrosão pela técnica de polarização linear, utilizando, cada um, uma configuração de três eletrodos de aço carbono idênticos. Foi utilizado um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata para realização das medidas de potencial de corrosão absoluto e um eletrodo de referência virtual para realização das curvas de polarização anódica, sendo que o potencial de corrosão considerado nessas curvas também foi obtido a partir do eletrodo de referência virtual. MORETO (2012) explica que, com o uso de um potenciostato é possível controlar adequadamente o potencial do eletrodo, bem como impor ao mesmo o potencial desejado, para obter curvas de polarização que mostram a relação entre o potencial do eletrodo e a correspondente corrente medida no potenciostato.

A partir dos dados de potencial e pH foi possível construir diagramas de Pourbaix com o objetivo de avaliar se as condições de operação do mineroduto correspondem aos domínios de corrosão, imunidade ou de proteção por passivação.

É preciso considerar que ocorreram concomitantemente, durante as medidas físico-

químicas e eletroquímicas:

- Separação progressiva de fases pela decantação do minério no fundo do reservatório de medição. Optou-se por não realizar a agitação da polpa e aguardar a separação das fases sólida e líquida, para que se tivessem condições mais estáveis de medidas, considerando-se que o processo de corrosão tem a sua intensidade definida pelas características da fase aquosa.
- Tendência de passivação dos eletrodos de aço carbono ao longo do tempo, com elevação do potencial de eletrodo, grandeza essa afetada também pelo grau de aeração.

Nas figuras 4.2 e 4.3 são mostrados, respectivamente, um dos locais de coleta de amostra de polpa em Germano e alguns dos reservatórios utilizados com um dos eletrodos utilizados.



Figura 4. 2 - Um dos locais de coleta de polpa em Germano.



Figura 4. 3 - Alguns dos frascos e um dos béqueres e eletrodos utilizados para realizar as análises.

4.6 CUPONS DE PERDA DE MASSA E BIOCUPONS

Os cupons de perda de massa e os biocupons instalados nos minerodutos foram trocados a cada, aproximadamente, cinco meses, para que fossem realizadas análises nos mesmos. As análises realizadas foram: medições de perda de massa nos cupons, através de análise gravimétrica; determinação da profundidade do maior pite do cupom, utilizando microscópio confocal de luz branca; avaliação da formação de biofilmes nos biocupons, através da contagem de bactérias redutoras de sulfato (BRS), bactérias anaeróbias produtoras de ácidos e totais, bactérias aeróbias produtoras de ácidos e totais e ferrobactérias; avaliação da formação de pites em um biocupom, identificando o diâmetro e a profundidade dos mesmos através do uso de micrômetros e microscópio ótico.

Para a realização das análises microbiológicas foi utilizada a técnica do Número Mais Provável NMP (tubos múltiplos) com a referência normativa APHA, 1998 – “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 22th. Os meios de cultura específicos e incubação utilizados são apresentados na tabela IV.4.

Sabe-se que a parede interna do duto comporta-se de maneira diferente dos cupons e biocupons instalados, devido aos fenômenos pelos quais o duto passou ao longo dos anos, tais como formação de camadas protetoras, incrustações, entre outros. Somam-se a isso o fato de o aço do duto atender às especificações para API 5L X60 enquanto os cupons e biocupons são de aço carbono 1020 e o fato de as trocas não poderem ser efetuadas em períodos regulares, devido à necessidade de bombeamento de água para cada troca. Entretanto, o cupom e biocupom permitiram ter acesso à realidade do interior do duto, ainda que não perfeitamente.

Tabela IV. 4 - Procedimentos específicos utilizados na análise de bactérias dos biocupons.

	Bactérias redutoras de sulfato (BRS)	Bactérias anaeróbias totais	Bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	Bactérias aeróbias totais	Bactérias aeróbias produtoras de ácidos	Ferrobactérias
Meio de cultura	Postgate E modificado	Caldo nutriente	Não informado	Caldo nutriente	Não informado	Caldo citrato férrico amoniacal verde
Temperatura	30 +- 1°C	30 +- 1°C	30 +- 1°C	30 +- 1°C	30 +- 1°C	30 +- 1°C
Tempo de incubação	28 dias	28 dias	28 dias	3 dias	15 dias	14 dias

Nas figuras 4.4 e 4.5 são mostrados, respectivamente, o modelo de cupom de perda de massa utilizado nas análises e o modelo de biocupom.

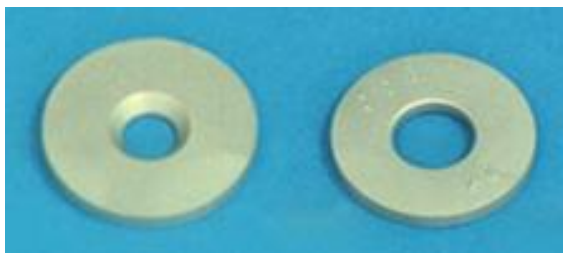


Figura 4. 4 - Modelo de cupom de perda de massa utilizado nos testes (METAL SAMPLES CORROSION MONITORING SYSTEMS).



Figura 4. 5 - Modelo de biocupom utilizado nos testes (METAL SAMPLES CORROSION MONITORING SYSTEMS).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES DE AMOSTRAS DA TUBULAÇÃO (CARRETÉIS)

Na figura 5.1 são destacadas as elevações (em metros, em relação ao nível do mar) do mineroduto nos locais de retirada das seis amostras da tubulação, quilômetros 259,3 e 260.

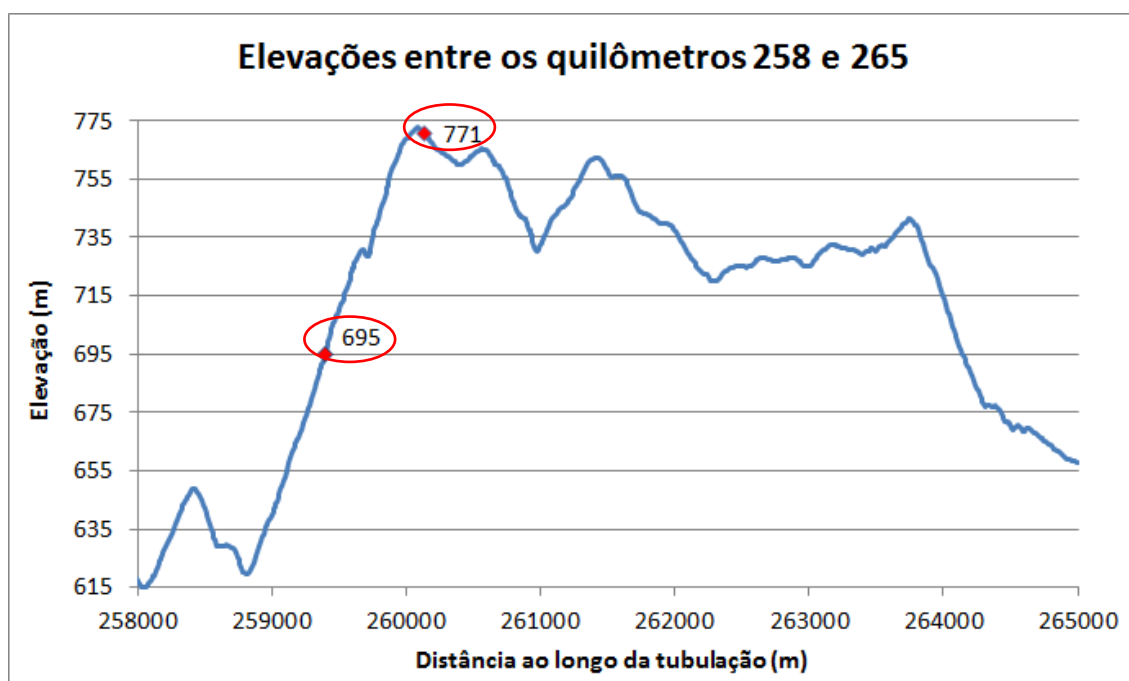


Figura 5. 1 - Elevações do mineroduto entre os quilômetros 258 e 265.

Verifica-se que o quilômetro 259,3 se encontra em elevação superior aos trechos a montante próximos a ele e que o quilômetro 260 se encontra em elevação superior aos trechos a montante e a jusante. Por isso, baixos valores de pressão são registrados nesse local da tubulação, possibilitando a ocorrência de cavitação dentro do duto.

As amostras foram identificadas da seguinte maneira: amostra 1 corresponde a um carretel de 18 polegadas, com espessura de parede de, aproximadamente, 6mm, localizada no quilômetro 259,3; amostra 2 corresponde a um carretel de 18 polegadas, com espessura de parede de, aproximadamente, 16mm, localizada no quilômetro 260.

Inicialmente os carretéis foram fotografados, e as figuras 5.2 a 5.7 apresentam as imagens da superfície interna dos mesmos.



Figura 5. 2 - Carretel da amostra 1,
posição 0°.



Figura 5. 3 - Carretel da amostra 2,
posição 0°



Figura 5. 4 - Carretel da amostra 1,
posição 90°.



Figura 5. 5 - Carretel da amostra 2,
posição 90° (solda).



Figura 5. 6 - Carretel da amostra 1,
posição 180°.



Figura 5. 7 - Carretel da amostra 2,
posição 180°.

Observou-se um desgaste diferenciado na posição de 180°, com a presença de sulcos, especialmente na amostra 1. As marcas presentes nessa posição sugerem a ocorrência de sólidos sendo “arrastados” na tubulação, e contribuindo para a ocorrência de um processo acentuado de corrosão com erosão.

As figuras 5.8 a 5.13 apresentam fotos da superfície interna das amostras após a remoção dos produtos de corrosão.

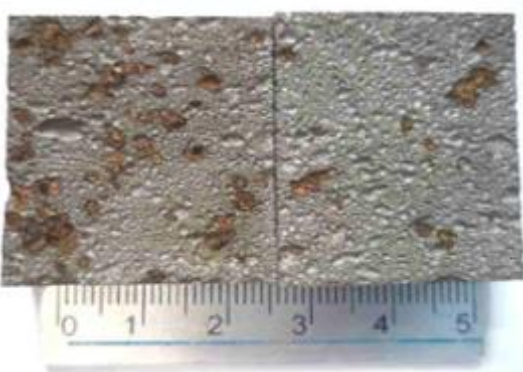


Figura 5. 8 - Amostra 1 após limpeza da
superfície interna, posição 0°.

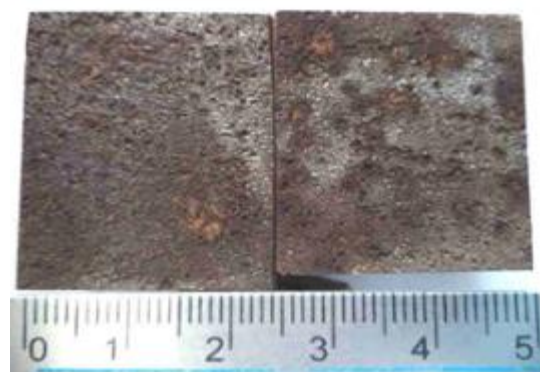


Figura 5. 9 - Amostra 2 após limpeza da
superfície interna, posição 0°.

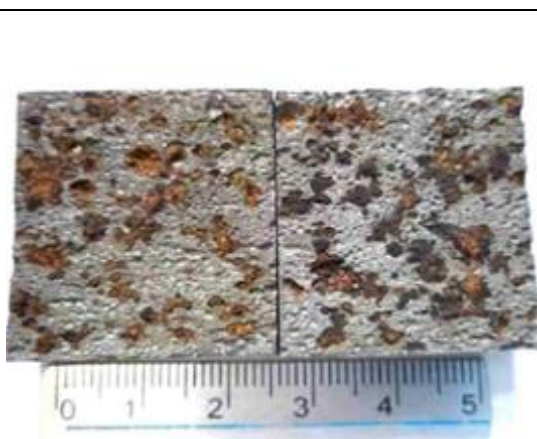


Figura 5. 10 - Amostra 1 após limpeza da superfície interna, posição 90°.

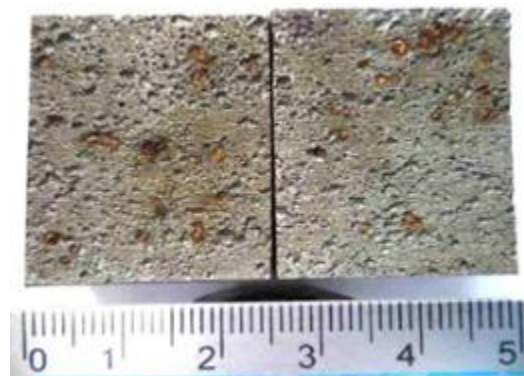


Figura 5. 11 - Amostra 2 após limpeza da superfície interna, posição 90°.

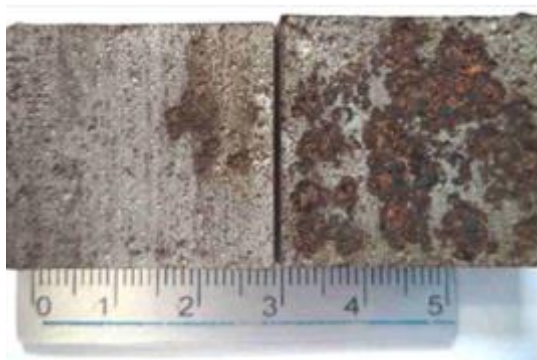


Figura 5. 12 - Amostra 1 após limpeza da superfície interna, posição 180°.

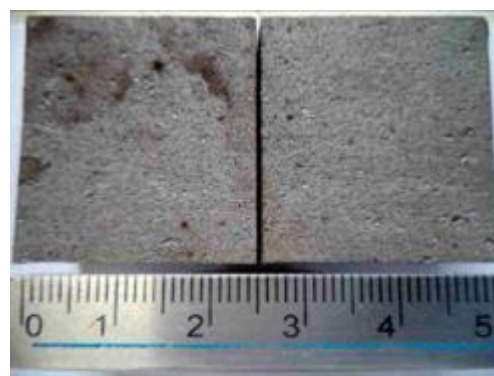


Figura 5. 13 - Amostra 2 após limpeza da superfície interna, posição 180°.

As figuras 5.8 a 5.13 indicam que houve perda de massa da tubulação nesse local, com a formação de cavidades cuja aparência é de alvéolos, já que apresentam grande diâmetro. A presença de tais cavidades juntamente com os sulcos observados nas figuras 5.6 e 5.7 reforçam a possibilidade de ocorrência de cavitação no interior da tubulação nesse trecho. Durante a ocorrência desse fenômeno, pedaços da tubulação são arrancados, formando pites e/ou alvéolos, e o material sólido passa por esse trecho “arrastando” na geratriz inferior, já que há evaporação de parte da água, causando grande erosão no local.

5.1.1 ANÁLISE QUÍMICA VIA ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA E ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Com o objetivo de verificar se a classe do aço das amostras atendia às especificações para API 5L X60 foi realizada, primeiramente, a análise química via espectrometria de emissão ótica (OES), cujos resultados são apresentados na tabela V.1.

Tabela V. 1 - Resultados da análise química via espectrometria de emissão ótica.

Teor (% massa)	AMOS- TRA 1 Metal de base	AMOS- TRA 1 Solda	AMOS- TRA 2 Metal de base	AMOS- TRA 2 Solda	Especificação X60 PSL1 soldado	Especificação X60 PSL2 soldado		
C	0,15	0,12	0,14	0,12	0,26 max	0,22 max		
Si	0,22	0,54	0,26	0,41	--	--		
Mn	1,38	1,16	1,38	1,24	1,40 max	1,40 max		
P	ND	0,007	0,007	0,006	0,045 max	0,025 max		
S	0,010	0,011	0,004	0,006	0,030 max	0,015 max		
Cr	0,024	0,026	0,025	0,027	--	--		
Mo	ND	ND	ND	ND				
Ni	0,006	0,007	0,008	0,007				
Co	0,001	0,002	ND	ND				
Al	0,013	0,008	0,031	0,016				
Cu	0,019	0,053	0,017	0,047				
V	0,006	0,009	0,080	0,055				
Ti	0,002	0,007	0,001	0,007			0,04 max	0,04 max
Nb	0,040	0,025	0,001	0,003			--	--
W	0,001	0,001	ND	ND				
B	ND	ND	0,0001	ND				
Fe: restante.					Nb+V+Ti < 0,15%			
ND - Não detectado.								

Dos resultados apresentados verificou-se que as amostras 1 e 2 apresentaram conformidade aos limites especificados para o aço X60 PSL1 soldado e X60 PSL2 soldado.

Em seguida, foi realizado o ensaio de resistência à tração, cujos resultados obtidos são apresentados na tabela V.2.

Tabela V. 2 - Resultados do ensaio de tração.

Amostra	Região de retirada do CP	Limite de resistência MPa	Limite de escoamento (0,2%) MPa	Alongamento (%)
1A	Solda	552	428	-
1B	Metal de base	525	422	13
2A	Solda	629	515	-
2B	Metal de base	618	510	32
Especificação X60 PSL1		517 mín.	414 mín.	2 mín.
Especificação X60 PSL2		758 - 517	565 - 414	2 mín.

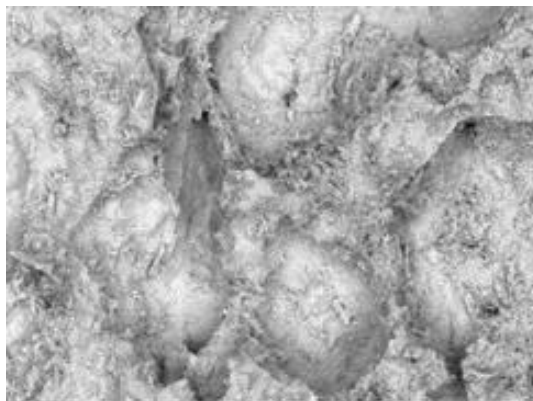
As amostras 1A e 2A apresentaram fratura dúctil com rompimento no metal de base.

Dos ensaios de resistência a tração verificou-se que as amostras 1 e 2 apresentaram conformidade aos limites especificados para o aço X60 PSL1 e X60 PSL2 .

Portanto, confirmou-se que o aço estudado nesta dissertação atendeu às especificações para API 5L X60.

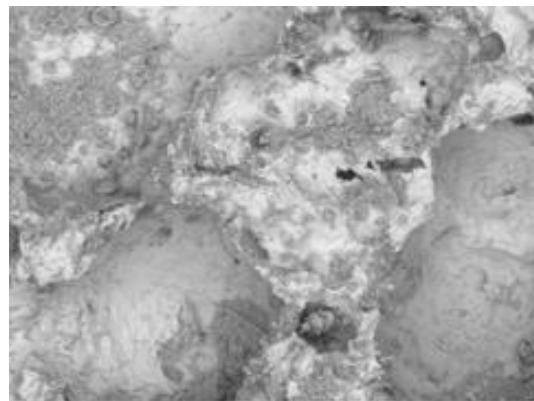
5.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Imagens de elétrons retroespalhados obtidas em microscópio eletrônico de varredura, com aumento de 500 vezes, são apresentadas nas figuras 5.14 a 5.19.



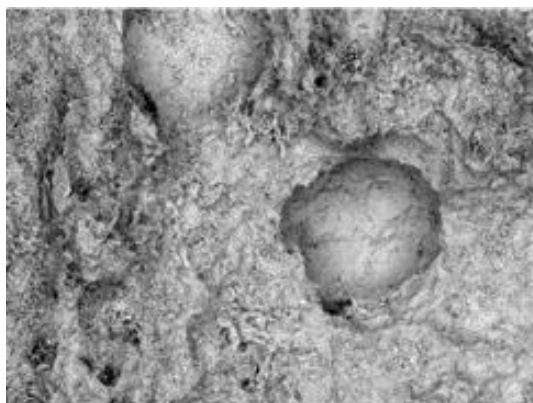
2740-11-15 2015/11/20 10:19 AL D5,7 x500 200 um

Figura 5. 14 - Amostra 1, posição 0°.



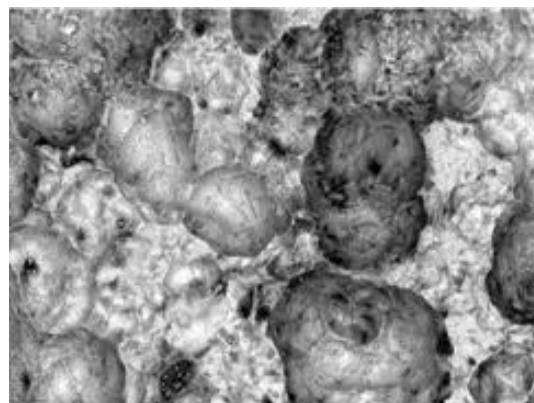
2740-11-15 2015/11/20 08:32 AL D5,6 x500 200 um

Figura 5. 15 - Amostra 2, posição 0°.



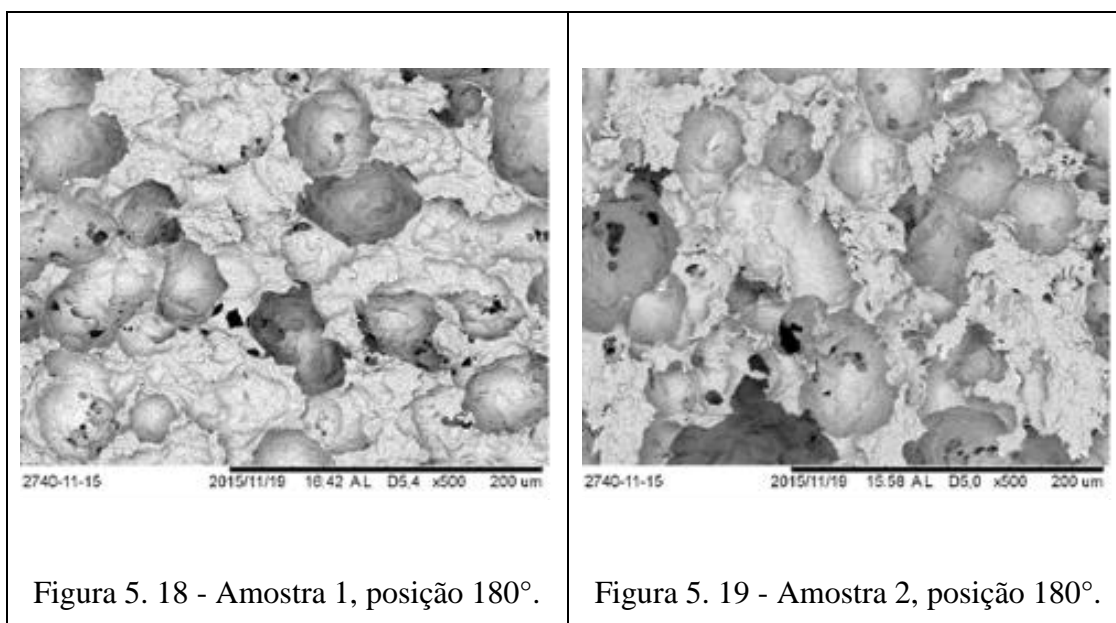
2740-11-15 2015/11/20 09:02 AL D5,8 x500 200 um

Figura 5. 16 - Amostra 1, posição 90°.



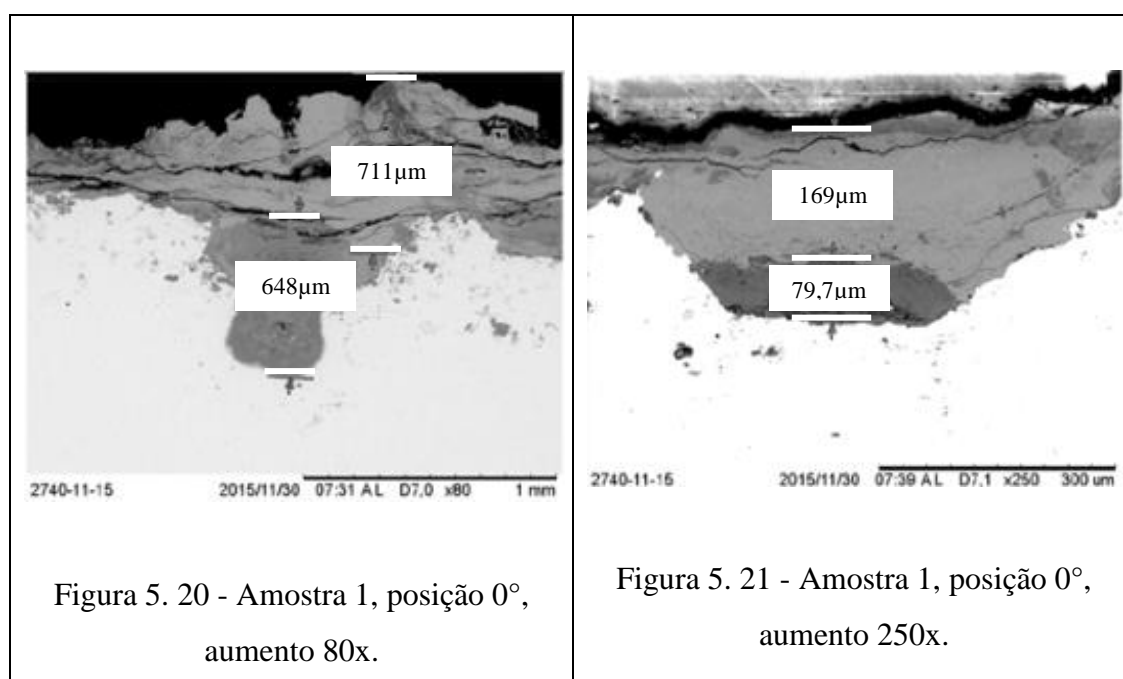
2740-11-15 2015/11/20 09:29 AL D5,1 x500 200 um

Figura 5. 17 - Amostra 2, posição 90°.



Através das figuras 5.14 a 5.19 verificou-se a presença de cavidades na superfície interna dos tubos em diferentes posições, assim como havia sido observado nas figuras 5.8 a 5.13.

As figuras 5.20 a 5.31 apresentam metalografias da seção transversal das amostras corroídas a fim de mensurar a profundidade do produto de corrosão. O modo de formação das imagens foi com elétrons retroespalhados.



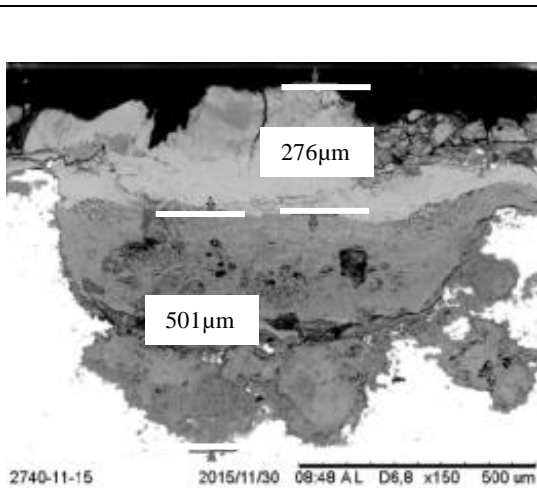


Figura 5. 22 - Amostra 2, posição 0°,
aumento 150x.

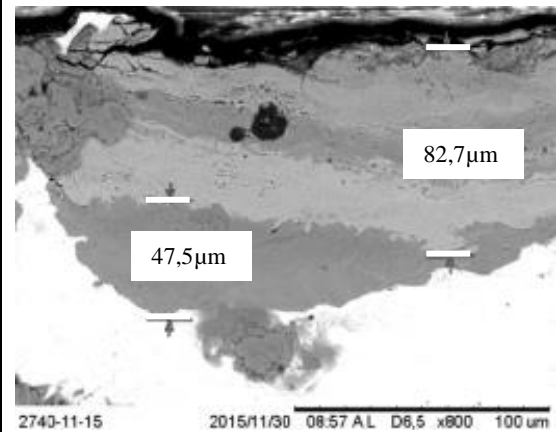


Figura 5. 23 - Amostra 2, posição 0°,
aumento 800x.

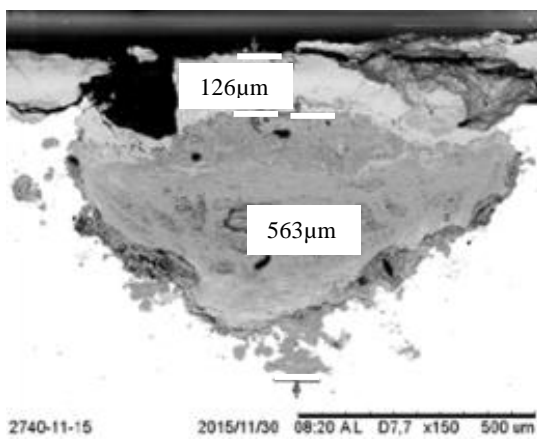


Figura 5. 24 - Amostra 1, posição 90°,
aumento 150x.

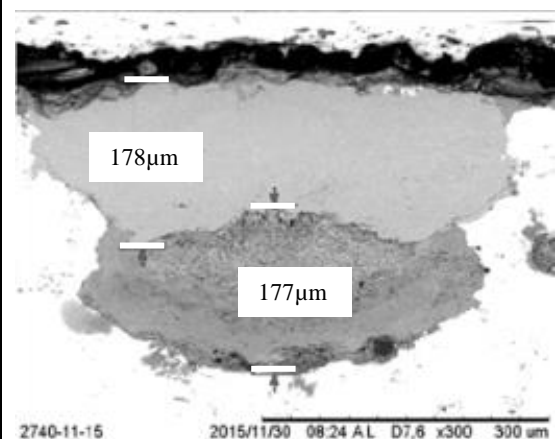


Figura 5. 25 - Amostra 1, posição 90°,
aumento 300x.

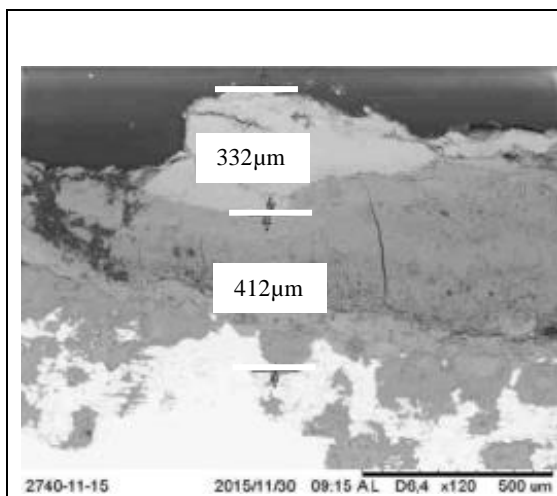


Figura 5. 26 - Amostra 2, posição 90°,
aumento 120x.

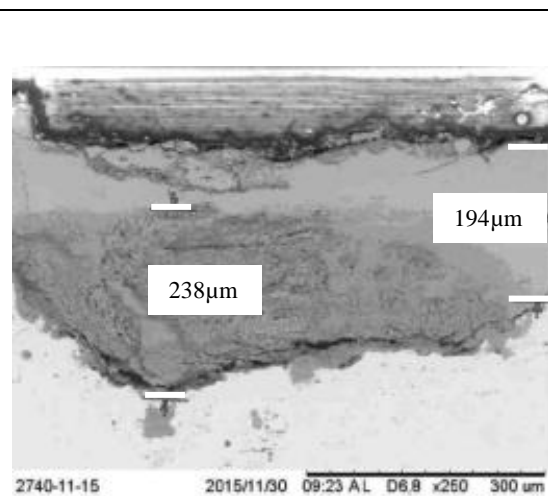


Figura 5. 27 - Amostra 2, posição 90°,
aumento 250x.

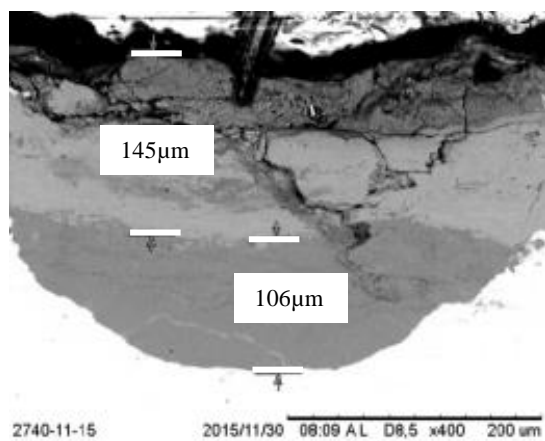


Figura 5. 28 - Amostra 1, posição 180°,
aumento 400x.

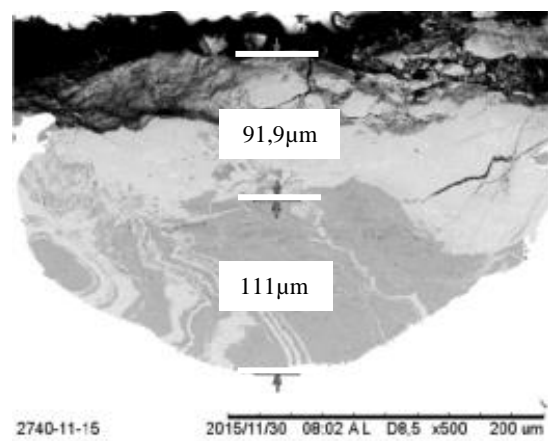
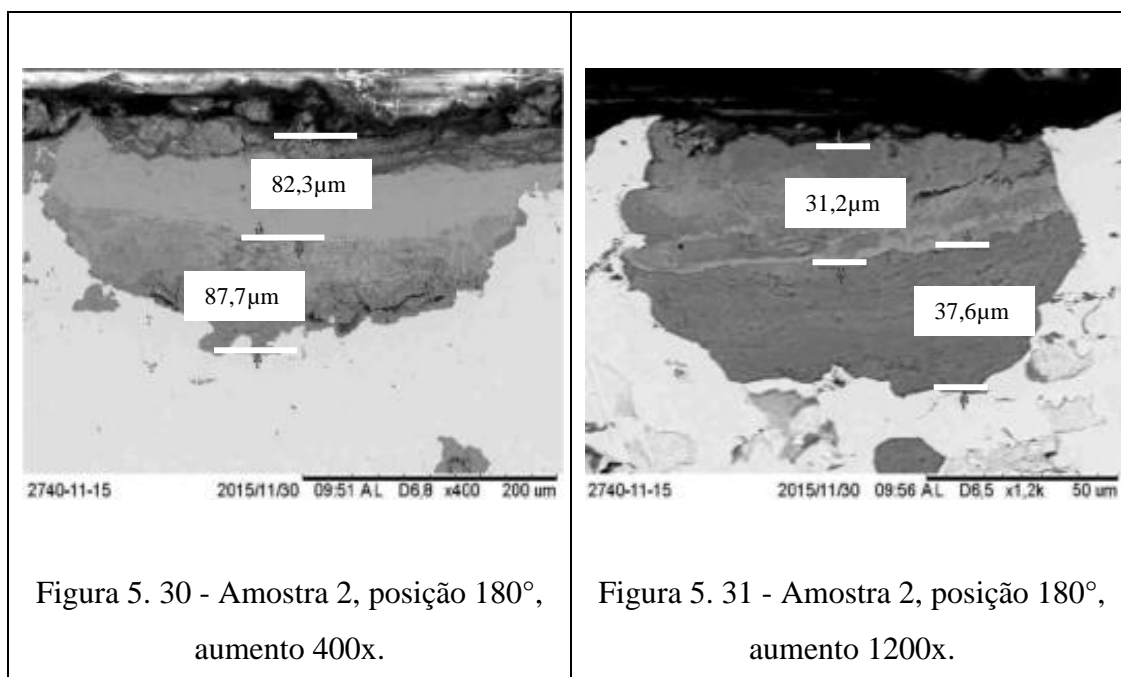


Figura 5. 29 - Amostra 1, posição 180°,
aumento 500x.



Na tabela V.3 são apresentados os resultados de contagem de alvéolos.

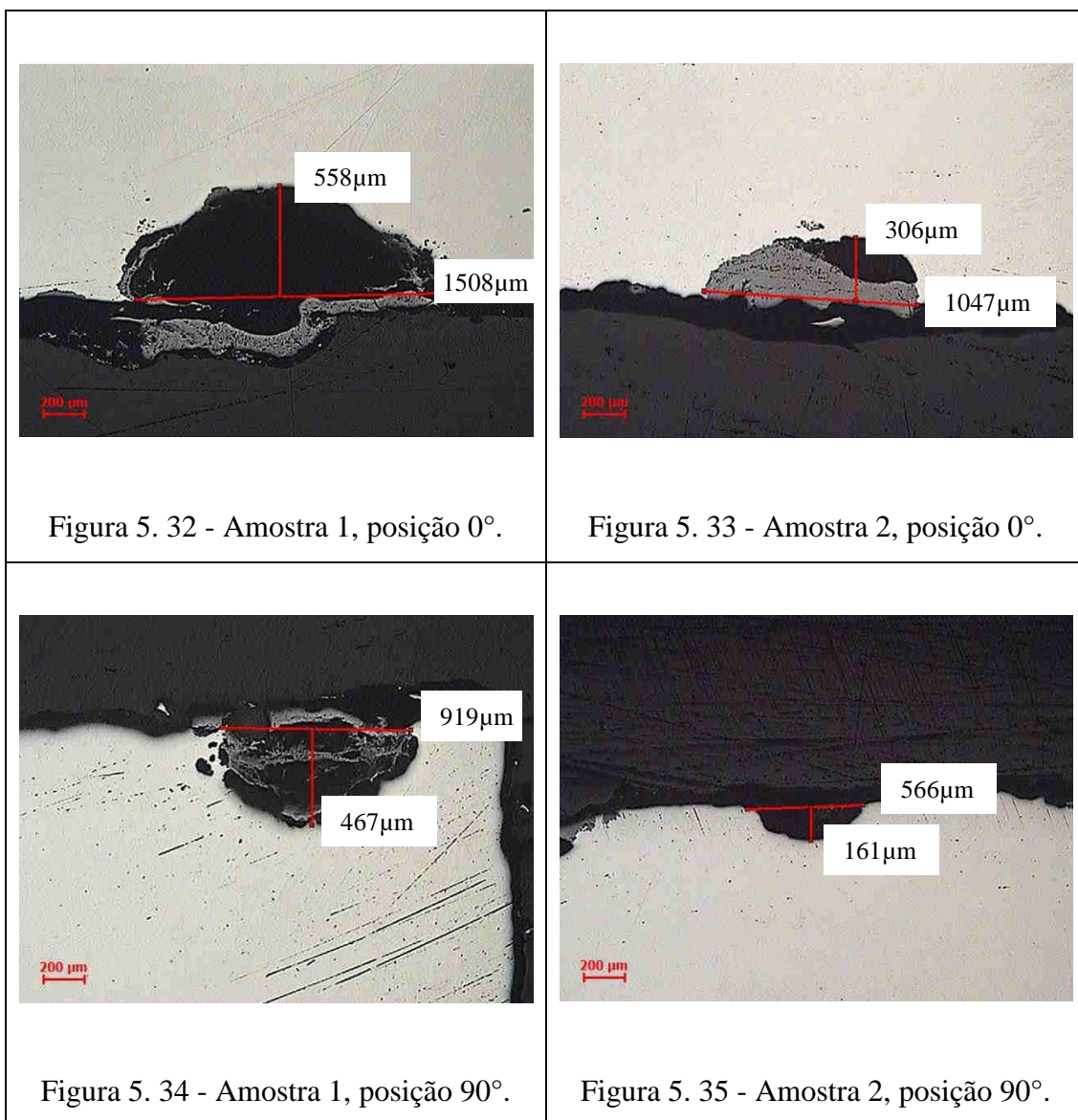
Tabela V. 3 - Resultados obtidos da contagem de alvéolos.

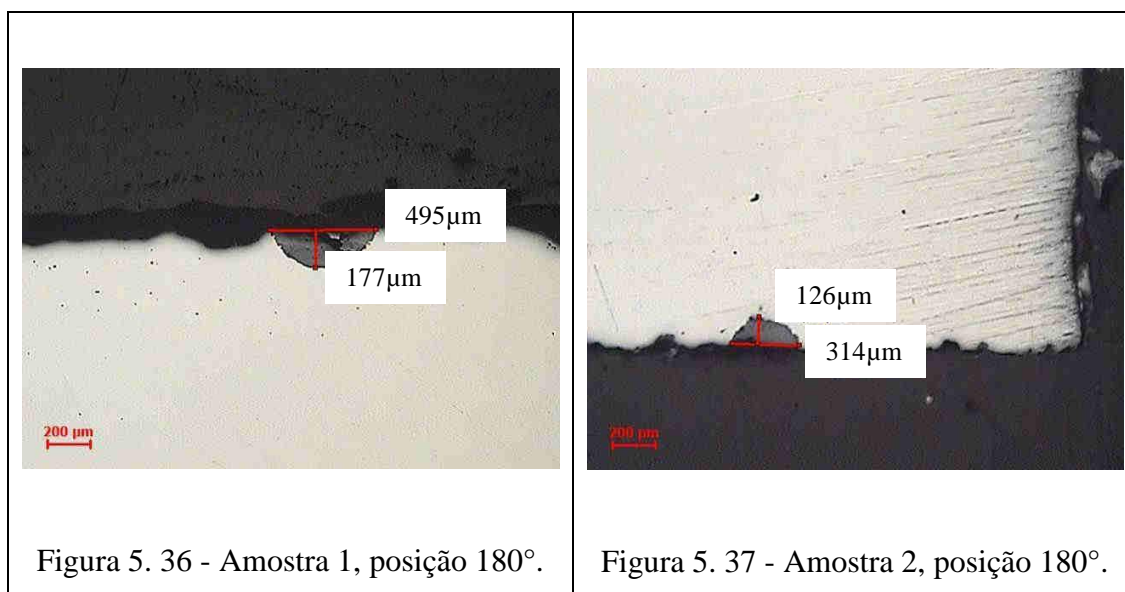
Amostra	1 – 0°	1 – 90°	1 – 180°	2 – 0°	2 – 90°	2 – 180°
Quantidade de alvéolos em 1mm ²	31	33	129	41	77	107
Quantidade de alvéolos em 1m ²	31.356.700	32.518.059	128.910.877	41.228.254	77.230.390	106.845.051

Os resultados apresentados na tabela V.3 indicam que as amostras 1 e 2 apresentaram menor quantidade de alvéolos na posição 0° e maior quantidade na posição 180°. Entretanto, com relação à profundidade dessas cavidades, as figuras 5.20 a 5.31 mostraram uma tendência em ambas as amostras de apresentarem alvéolos menos profundos na posição de 180°. Com o objetivo de confirmar essa tendência, o diâmetro e a profundidade dos alvéolos foram determinados em análise metalográfica quantitativa, apresentada no item 5.1.3.

5.1.3 ANÁLISE METALOGRÁFICA QUANTITATIVA

As imagens apresentadas nas figuras 5.32 a 5.37, obtidas em microscópio óptico com aumento de 50 vezes, mostram algumas das cavidades observadas nas amostras 1 e 2.





A partir das figuras 5.32 a 5.37 verificou-se que as cavidades presentes nas amostras realmente se caracterizam como alvéolos, já que possuem diâmetro superior à profundidade.

As tabelas V.4 e V.5 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos nas medições de profundidade máxima, mínima e média e diâmetro máximo, mínimo e médio dos alvéolos encontrados nas amostras.

Tabela V. 4 - Resultados obtidos da medição de profundidade dos alvéolos.

Amostra	1 – 0°	1 – 90°	1 – 180°	2 – 0°	2 – 90°	2 – 180°
Profundidade média (µm)	361	239	189	185	220	79
Desvio padrão (µm)	140	100	73	86	105	35
Valor máximo (µm)	616	482	333	416	570	188
Valor mínimo (µm)	196	118	90	67	83	42

Tabela V. 5 - Resultados obtidos da medição de diâmetro dos alvéolos.

Amostra	1 – 0°	1 – 90°	1 – 180°	2 – 0°	2 – 90°	2 – 180°
Diâmetro médio (μm)	1109	834	802	518	618	235
Desvio padrão (μm)	402	643	339	281	420	113
Valor máximo (μm)	1756	2384	1352	1241	2404	564
Valor mínimo (μm)	534	212	212	196	193	109

A partir dos valores apresentados nas tabelas V.4 e V.5 confirmou-se a tendência observada na análise apresentada no item 5.1.2, de que as amostras 1 e 2 apresentam alvéolos menos profundos na posição de 180°. Verificou-se também a presença de alvéolos mais profundos na posição de 0° para a amostra 1 e na posição de 90° para a amostra 2. Observação similar é válida para os valores apresentados na tabela V.5, de cavidades com menores diâmetros na posição de 180° para ambas as amostras e com maiores diâmetros na posição de 0° para a amostra 1 e na posição de 90° para a amostra 2.

Esses resultados podem ser relacionados à constatação de SUN e RANA (2011) de que menores pites ocorriam nas trilhas de desgaste devido à competição dinâmica entre crescimento do pite e desgaste. SUN e RANA (2011) observaram que à medida que os pites cresciam, o desgaste levava à redução do seu tamanho e à retirada de camadas protetoras que poderiam se formar acima dos mesmos. Assim, os pites ficavam rasos, pequenos e sem camada protetora e, portanto, não conseguiam manter uma solução agressiva em seus interiores, levando à redução da taxa de crescimento de pite (SUN e RANA, 2011).

As informações apresentadas no item 5.1, de histórico de baixas pressões no local de retirada das amostras e da presença de sulcos de erosão na posição de 180°, aliadas ao fato dos alvéolos serem menos profundos nesta posição confirmaram a hipótese de ocorrência de cavitação nesse trecho da tubulação.

As figuras 5.38 e 5.39 apresentam as metalografias da amostra 1, e as figuras 5.40 e

5.41 apresentam as metalografias da amostra 2. As imagens foram obtidas em microscópio óptico.



Figura 5. 38 - Metalografia da seção transversal da amostra 1, aumento 100x.

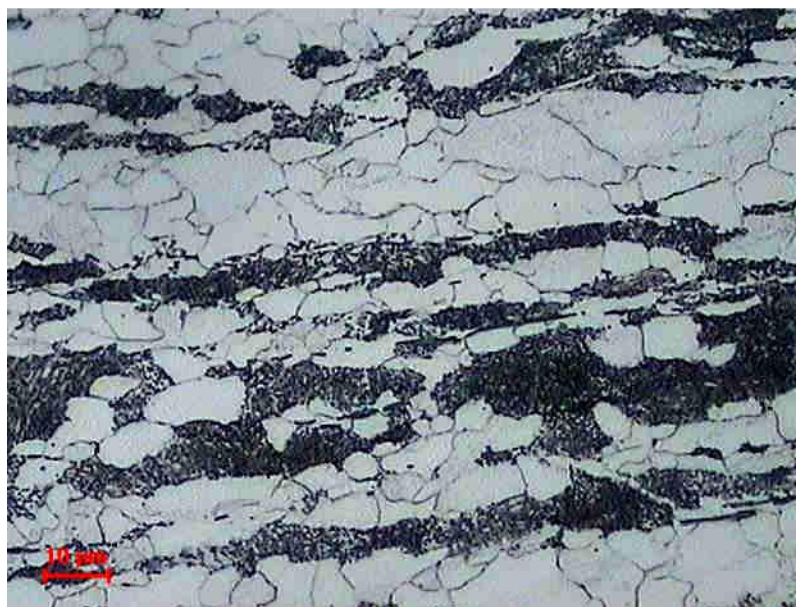


Figura 5. 39 - Metalografia da seção transversal da amostra 1, aumento 1000x.

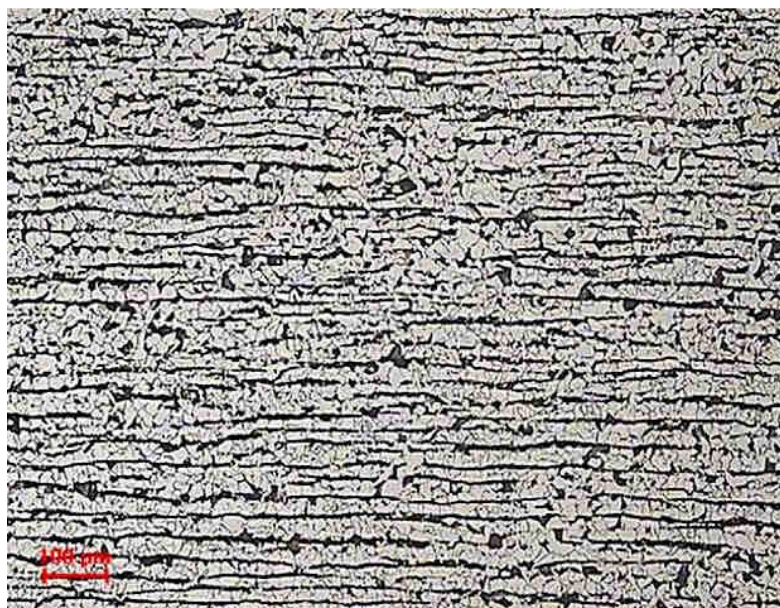


Figura 5. 40 - Metalografia da seção transversal da amostra 2, aumento 100x.

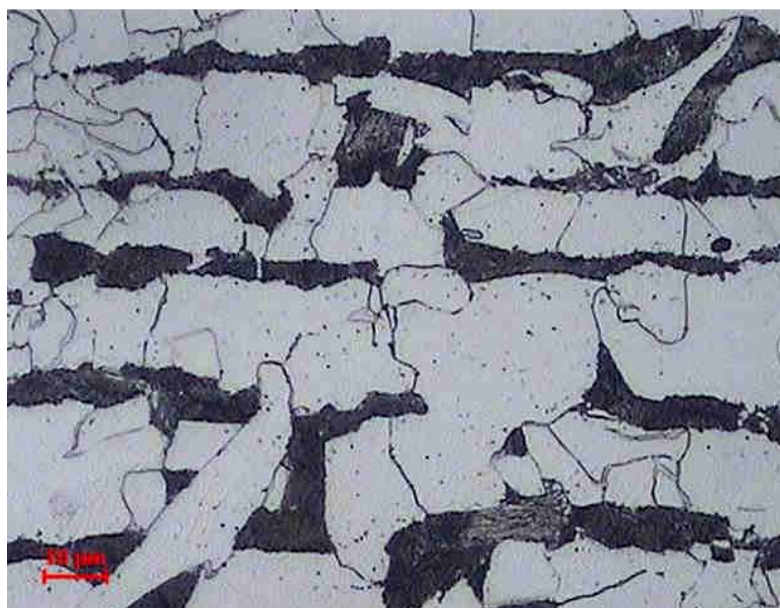


Figura 5. 41 - Metalografia da seção transversal da amostra 2, aumento 1000x.

A análise metalográfica permitiu verificar que o material de ambas as amostras apresenta microestrutura ferrítica/perlítica isento de não conformidades microestruturais, tais como alto nível de inclusões não metálicas, descarbonetação superficial, rechupes e porosidades. Para a amostra 1 foram encontrados grãos ferríticos

tamanho 8 a 10 e para a amostra 2 foram encontrados grãos ferríticos tamanho 5 a 8. Grãos menores são mais propícios à corrosão, já que apresentam maior área de contorno de grão, que é uma área anódica, como explicado no item 3.2.5 desta dissertação, em “Corrosão intergranular”. Portanto, o fato da amostra 2 apresentar grãos menores pode ser um indicativo de explicação para o maior número de alvéolos encontrados nas posições 0° e 90° dessa amostra, resultado que foi apresentado na tabela V.3.

5.1.4 MICROANÁLISE QUÍMICA VIA ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

Na tabela V.6 são apresentados os resultados da análise semiquantitativa dos elementos químicos do produto de corrosão das paredes internas das amostras de tubulação.

Tabela V. 6 - Composição química semiquantitativa do produto de corrosão.

Amostra	Ponto de análise	Elementos (% em massa)										
		Fe	O	Ca	C	Si	Mn	Al	S	P	Cl	Na
1 – 0°	1	51,0	35,9	5,2	4,0	1,7	1,1	1,0	-	-	-	-
	2	57,9	31,6	2,9	3,9	2,0	0,9	0,9	-	-	-	-
	3	55,6	36,0	2,7	3,1	0,3	-	0,3	1,9	0,1	-	-
	4	61,1	32,4	1,1	3,3	1,2	-	0,6	0,3	-	-	-
	5	61,0	32,3	1,1	2,9	1,3	-	0,6	0,3	-	0,4	-
1 – 90°	1	59,6	28,7	1,3	6,0	1,4	2,0	0,8	0,2	-	-	-
	2	54,3	34,0	2,5	6,5	1,6	-	-	1,1	-	-	-
	3	61,0	32,8	1,4	3,3	0,4	-	0,3	0,4	-	0,3	-
	4	48,7	36,8	6,0	5,4	0,6	-	-	0,5	0,7	-	1,3
	5	56,5	33,1	2,4	6,2	0,6	-	-	0,7	-	0,6	-
1 – 180°	1	65,9	31,8	0,6	1,7	-	-	-	-	-	-	-
	2	55,9	31,9	7,6	2,9	0,8	-	0,2	-	0,7	-	-
	3	56,3	34,0	5,3	3,4	0,4	-	0,2	-	0,5	-	-
	4	50,4	35,4	6,9	3,9	1,1	-	0,5	-	1,7	-	-
	5	70,0	26,6	-	2,2	1,3	-	-	-	-	-	-
2 – 0°	1	58,3	31,0	0,9	4,3	3,7	-	1,8	-	-	-	-
	2	53,9	34,3	4,0	4,4	1,2	0,9	1,2	-	-	-	-
	3	67,2	23,6	2,6	4,2	0,6	1,8	-	-	-	-	-
	4	50,1	36,8	1,9	6,8	1,6	1,1	1,5	0,2	-	-	-
	5	52,8	34,0	2,6	5,0	2,6	1,2	1,9	-	-	-	-
2 – 90°	1	51,3	34,9	2,8	8,5	1,2	-	0,7	-	-	-	0,6
	2	54,0	29,3	2,8	10,9	0,8	1,0	1,0	0,2	-	-	-
	3	57,0	31,2	1,8	7,2	0,5	0,9	0,4	0,1	-	0,3	0,6
	4	52,5	33,7	4,7	5,8	1,6	-	1,5	-	0,3	-	-
	5	53,1	34,7	3,7	5,3	1,3	-	1,2	-	0,2	-	0,5
2 – 180°	1	59,6	32,2	0,6	5,1	1,8	-	0,8	-	-	-	-
	2	61,2	34,6	0,3	3,2	0,5	-	0,3	-	-	-	-
	3	63,3	30,9	0,5	3,7	1,3	-	0,4	-	-	-	-
	4	60,7	31,1	0,6	4,4	1,8	1,4	-	-	-	-	-
	5	50,7	34,9	3,9	7,5	1,1	-	0,9	-	0,5	-	0,6

Os elementos mais abundantes detectados no produto de corrosão foram ferro, oxigênio, cálcio e carbono. Tais elementos podem estar associados à presença de calcita (CaCO_3), uma formação decorrente da adição de leite de cal na polpa de minério de ferro, e à presença de óxidos de ferro, principal componente da polpa transportada e principal produto de corrosão da parede da tubulação. Dentre os elementos minoritários e traços foram detectados silício, manganês, alumínio, enxofre, fósforo, cloro e sódio. O silício é componente do quartzo, principal mineral da ganga. Alumínio, fósforo, cloro e sódio são impurezas que podem estar presentes no minério, conforme verificado por ROCHA (1997). Traços de manganês podem ser provenientes do minério, conforme relatado por ROCHA (1997), ou até mesmo do próprio aço da tubulação do mineroduto. A presença de enxofre pode estar ligada a contaminantes do minério e/ou a contaminantes da cal, cuja especificação de fornecimento prevê a presença de traços desse elemento.

As figuras 5.42 a 5.65 mostram imagens de cortes transversais e linhas de mapeamento químico (*linescan*) do produto de corrosão depositado na parede interna das amostras. Tais imagens são de elétrons retroespalhados, obtidas em microscópio eletrônico de varredura.



Figura 5. 42 - Amostra 1, posição 0°, aumento 80x.

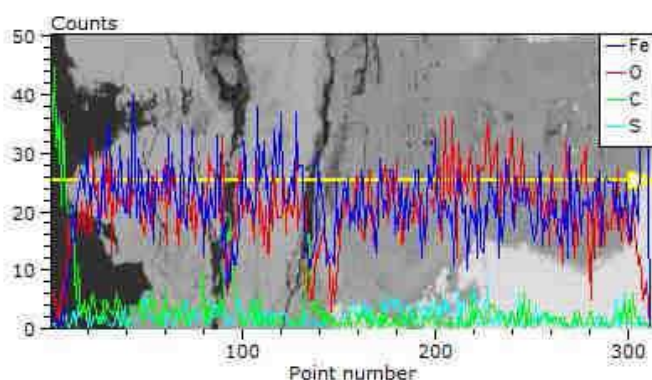


Figura 5. 43 - *Linescan* na amostra 1, posição 0°.

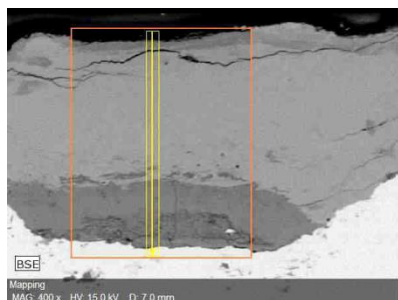


Figura 5. 44 - Amostra 1, posição 0°, aumento 400x.

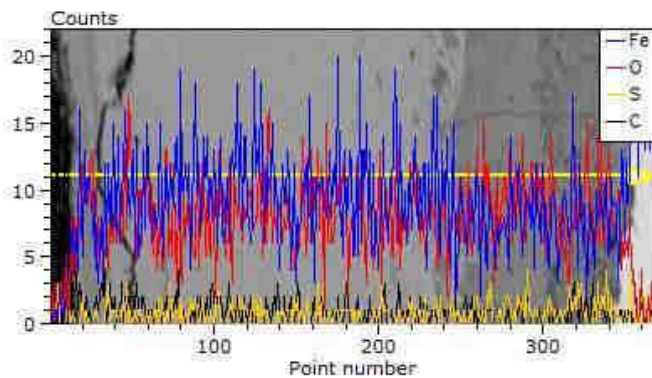


Figura 5. 45 - *Linescan* na amostra 1, posição 0°.

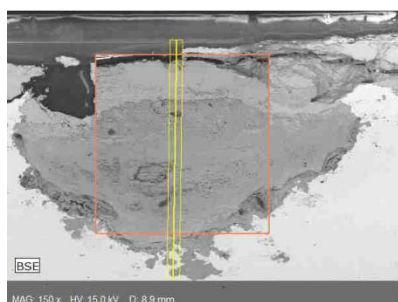


Figura 5. 46 - Amostra 1, posição 90°, aumento 150x.

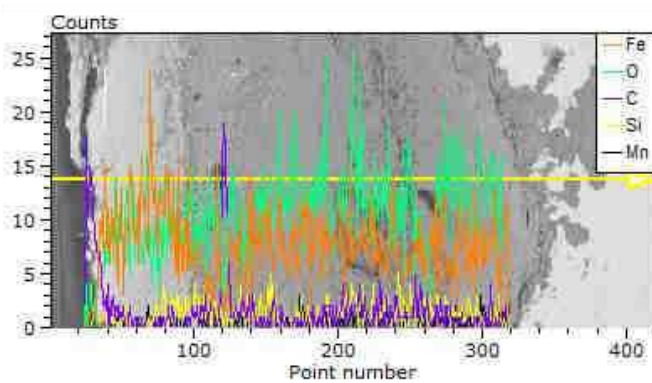


Figura 5. 47 - *Linescan* na amostra 1, posição 90°.

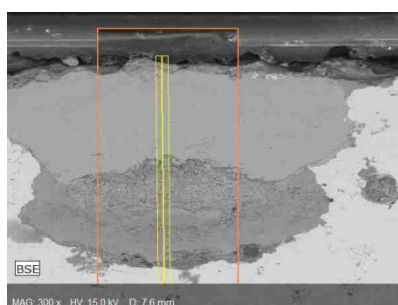


Figura 5. 48 - Amostra 1, posição 90°, aumento 300x.

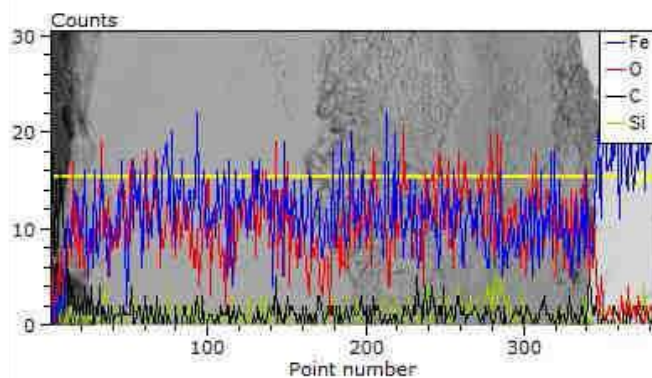


Figura 5. 49 - *Linescan* na amostra 1, posição 90°.

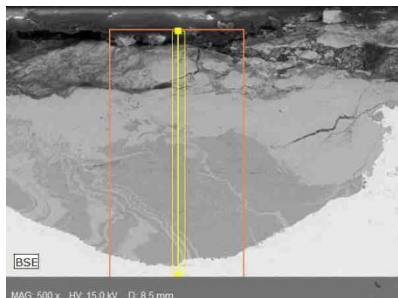


Figura 5. 50 - Amostra 1,
posição 180°, aumento 500x.

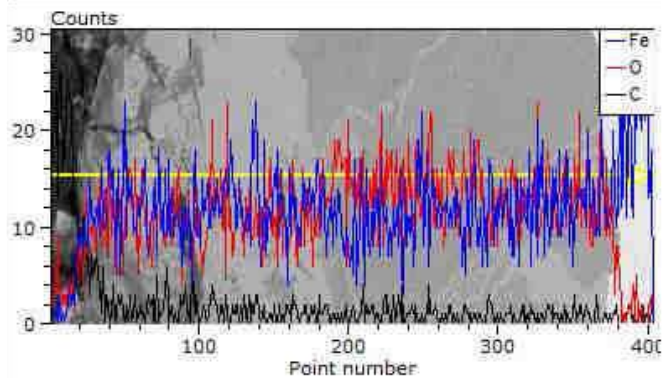


Figura 5. 51 - *Linescan* na amostra 1, posição 180°.

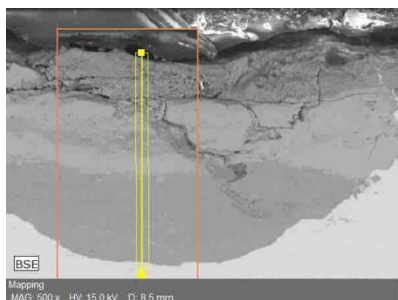


Figura 5. 52 - Amostra 1,
posição 180°, aumento 500x.

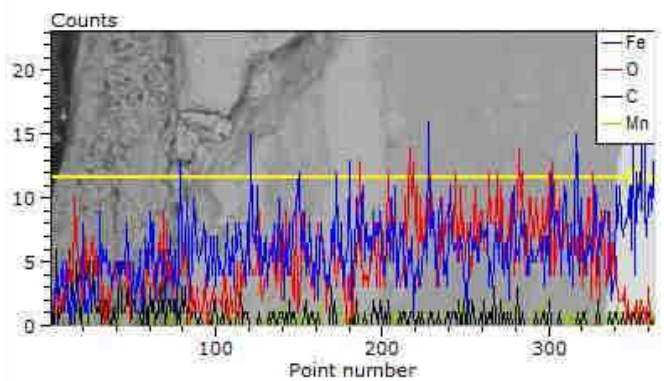


Figura 5. 53 - *Linescan* na amostra 1, posição 180°.



Figura 5. 54 - Amostra 2,
posição 0°, aumento 150x.

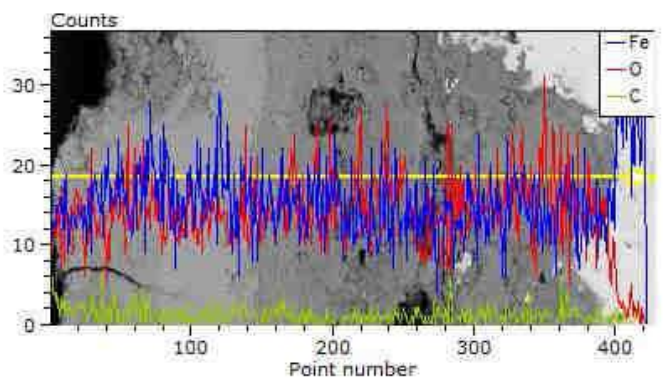


Figura 5. 55 - *Linescan* na amostra 2, posição 0°.

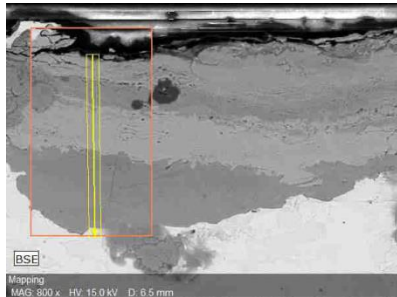


Figura 5. 56 - Amostra 2,
posição 0°, aumento 800x.

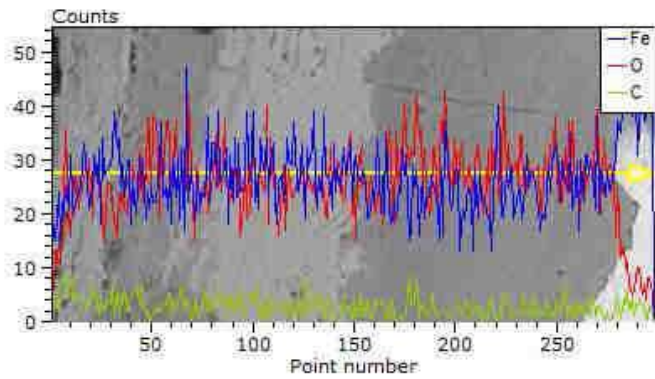


Figura 5. 57 - *Linescan* na amostra 2, posição 0°.

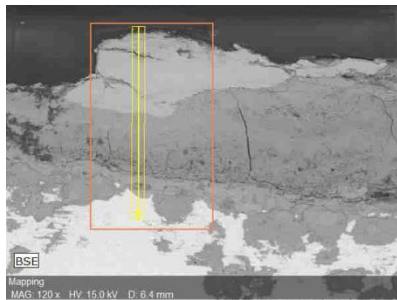


Figura 5. 58 - Amostra 2,
posição 90°, aumento 120x.

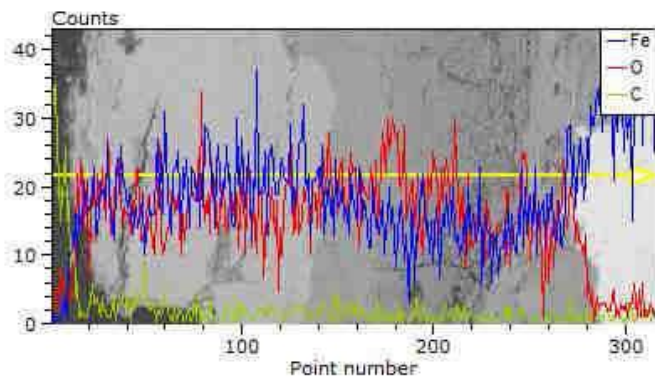


Figura 5. 59 - *Linescan* na amostra 2, posição 90°.



Figura 5. 60 - Amostra 2,
posição 90°, aumento 300x.

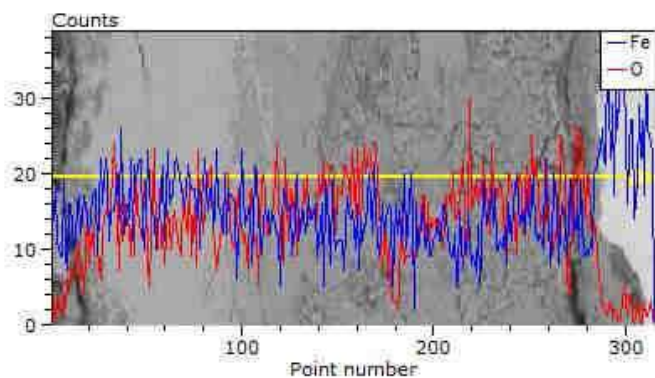


Figura 5. 61 - *Linescan* na amostra 2, posição 90°.



Figura 5. 62 - Amostra 2,
posição 180°, aumento 800x.

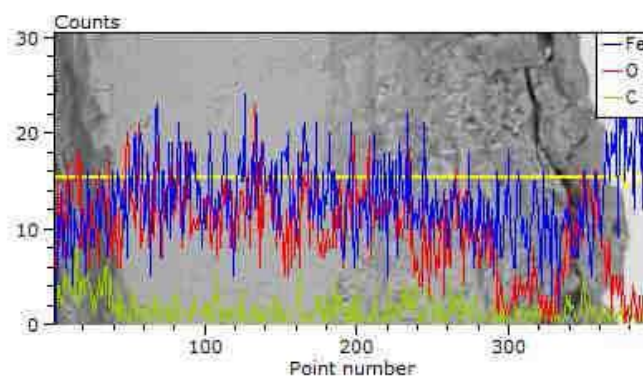


Figura 5. 63 - *Linescan* na amostra 2, posição 180°.

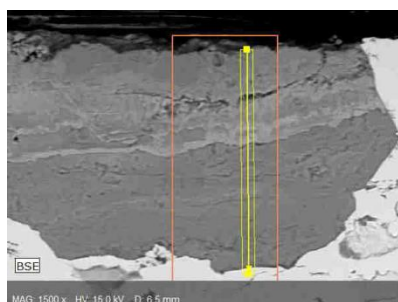


Figura 5. 64 - Amostra 2,
posição 180°, aumento 1500x.

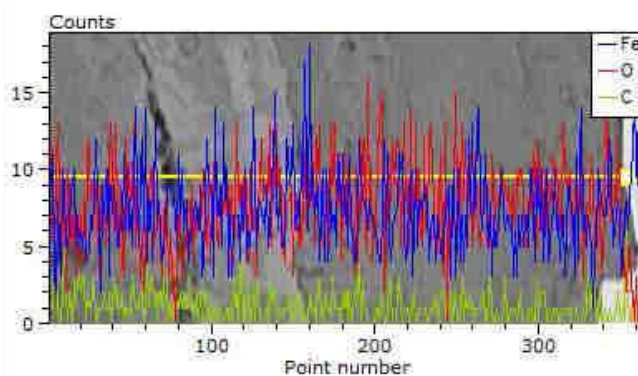


Figura 5. 65 - *Linescan* na amostra 2, posição 180°.

Ferro e oxigênio foram os elementos detectados em todas as análises via *linescan* do produto de corrosão. Essa informação, associada aos resultados apresentados na tabela V.6, sugerem a formação de óxidos de ferro na superfície interna das amostras 1 e 2. Tais óxidos podem atuar como camada protetora na superfície do metal, dependendo de suas propriedades. A análise via DRX, apresentada no item 5.1.5, permite verificar quais óxidos foram formados.

5.1.5 ENSAIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Nas figuras 5.66 a 5.71 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos da análise dos produtos de corrosão das amostras 1 e 2.

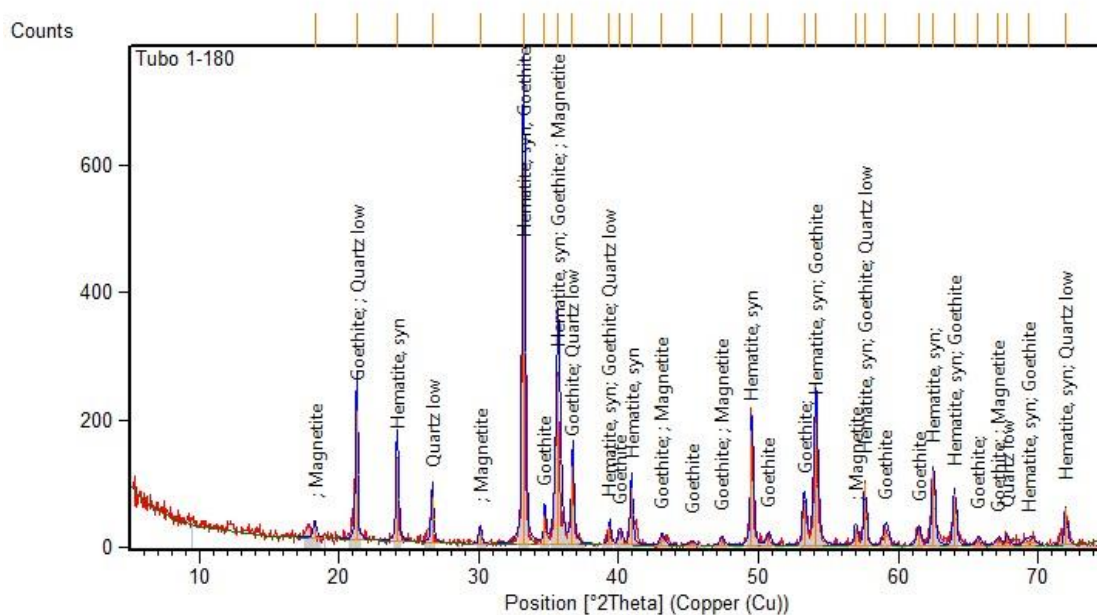


Figura 5. 68 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 1, posição 180°.

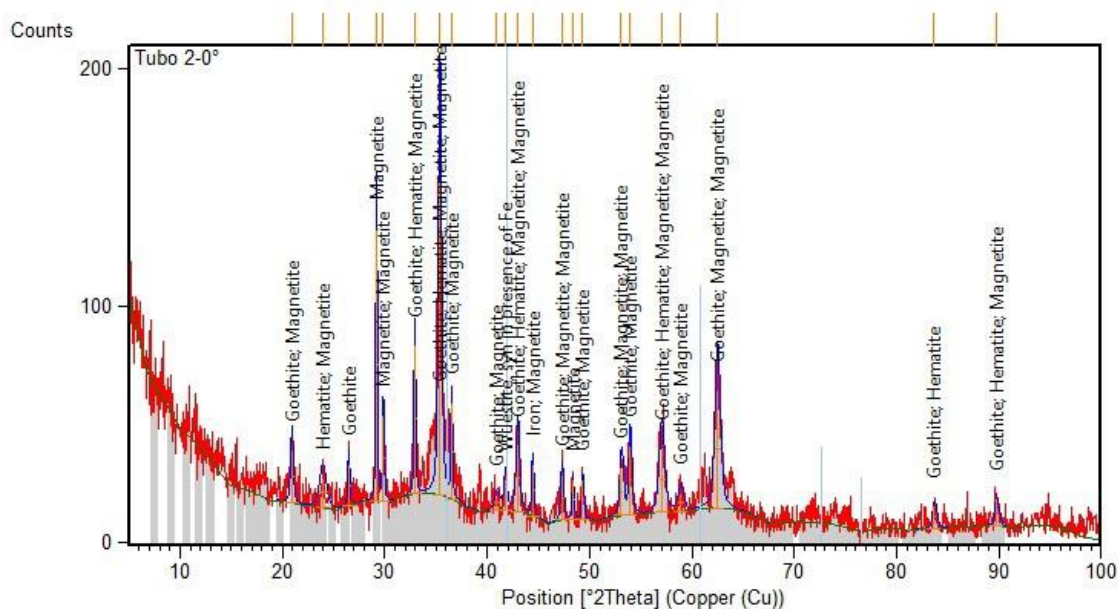


Figura 5. 69 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 2, posição 0°.

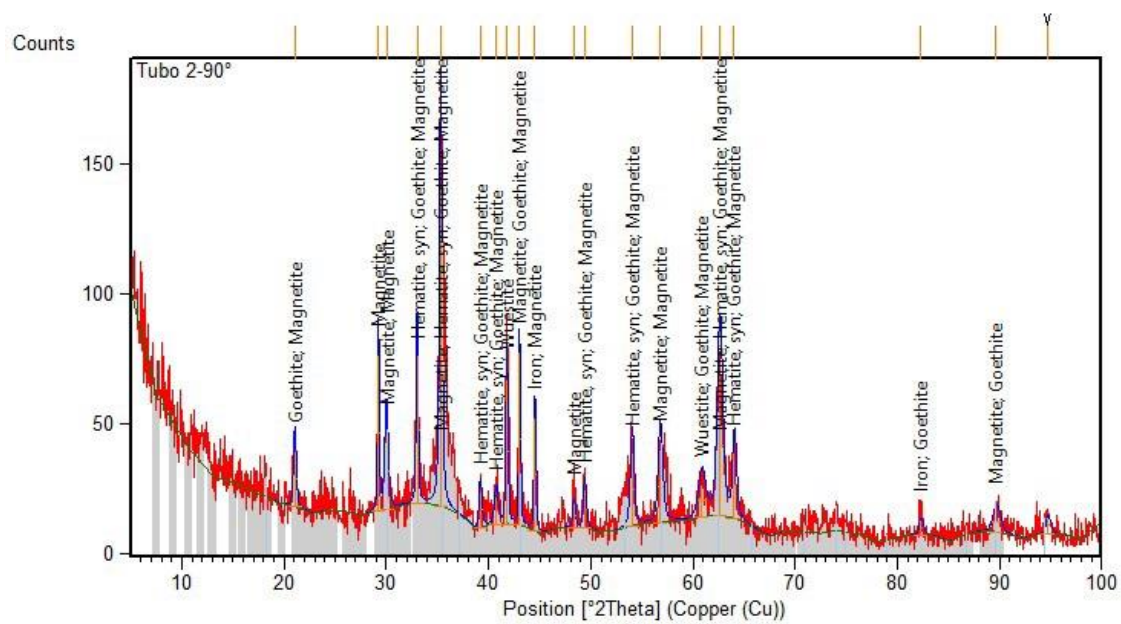


Figura 5. 70 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 2, posição 90°.

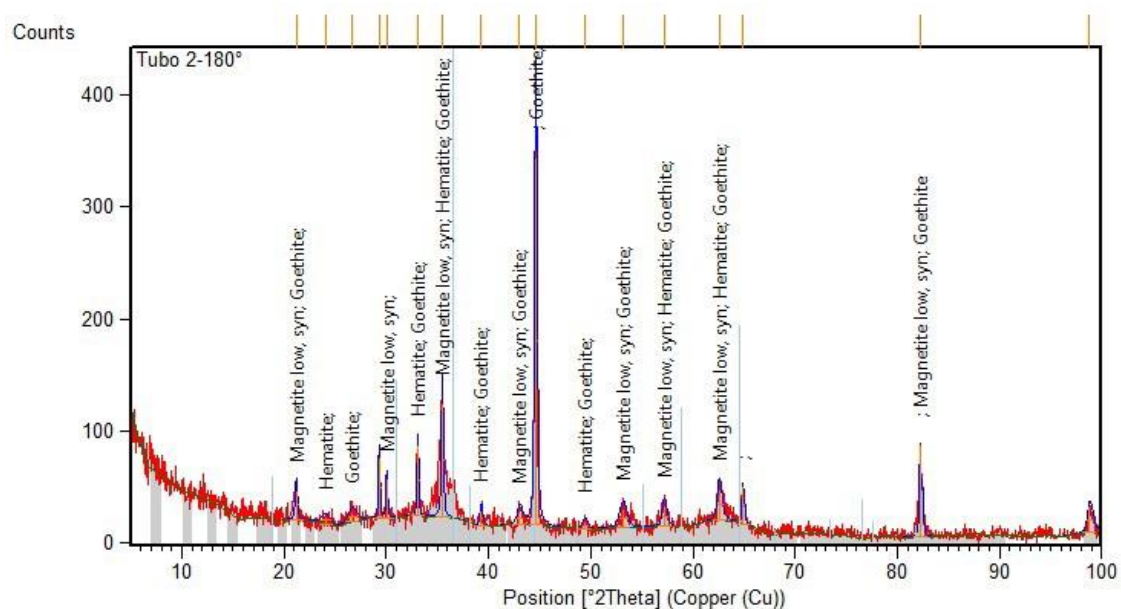


Figura 5. 71 - Difratoograma de raios X do produto de corrosão da amostra 2, posição 180°.

Das análises via difração de raios X verificou-se que os produtos de corrosão das amostras analisadas apresentaram como fases preponderantes magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

HAJJ *et al.* (2013) afirmam que o mecanismo de corrosão do aço depende, essencialmente, da presença ou ausência de oxigênio. Com oxigênio a corrosão aquosa é governada pela formação de diferentes óxidos e oxihidróxidos de ferro (III) e, portanto, lepidocrocita, goethita, maghemita e hematita são susceptíveis a se formarem, enquanto na ausência de oxigênio, ocorre maior formação de magnetita na superfície metálica (HAJJ *et al.*, 2013). Em presença limitada ou ilimitada de oxigênio, os oxihidróxidos e óxidos de ferro (magnetita ou maghemita) da camada de corrosão formada tendem a mitigar a continuidade da oxidação do ferro, pois impedem o contato direto entre a superfície original do aço e a água com oxigênio dissolvido (HAJJ *et al.*, 2013). Ao falar das propriedades de aços patináveis, GENTIL (2003) afirma que sobre esses aços é formada uma ferrugem que apresenta uma camada externa não protetora, porosa, constituída de lepidocrocita e magnetita, e uma camada interna, protetora, amorfa e densa, constituída basicamente de goethita. WANG *et al.* (2012) estudaram aços patináveis e aço carbono em três diferentes ambientes, durante cinco anos, e constataram que a camada de ferrugem formada sobre as superfícies metálicas era composta basicamente por goethita e lepidocrocita. WANG *et al.* (2012) explicam que a goethita é estável, compacta, densa e que sua presença em quantidade elevada na camada de óxidos aumenta a resistência do aço à corrosão. Entretanto, os autores afirmam que a camada que se formou no aço carbono, apesar de ser composta por goethita e lepidocrocita, é porosa, devido ao fato de não ser reforçada com a presença de elementos de liga, como ocorre no caso dos aços patináveis, e apresenta baixa adesão com a superfície metálica. Dessa forma, ela proporciona baixa proteção contra a corrosão, permitindo que espécies corrosivas penetrem, possibilitando a continuidade do processo corrosivo (WANG *et al.*, 2012). De maneira similar, COOK (2005) analisou a camada de corrosão formada em aços patináveis e aço carbono expostos em atmosfera rural, industrial e marinha por 16 anos, e verificou que no aço carbono a camada de corrosão apresentava menor quantidade de goethita de tamanho inferior a 15nm e, por isso, a camada era porosa. COOK (2005) atribuiu a formação de goethita de tamanho maior no aço carbono à falta de elementos de liga, que são conhecidos por encerrar o crescimento dos cristais através da substituição do ferro.

MUYLDER (1975) *apud* WAANDERS *et al.* (2002) afirma que a magnetita tem um potencial de passivação melhor do que a hematita e oxihidróxidos de ferro, pois eles apresentam capacidade de hidratação, o que os torna permeáveis ao oxigênio dissolvido, resultando em uma passivação fraca. FUENTE *et al.* (2011) analisaram a estrutura e a morfologia das camadas de corrosão formadas em aço doce após 13 anos de exposição em atmosferas rural, urbana, marinha e industrial. Os autores verificaram que as menores taxas de corrosão foram detectadas nos corpos de prova expostos em atmosferas rural e urbana e concluíram que esse fenômeno pode ser atribuído à formação de uma camada de corrosão compacta, composta principalmente por lepidocrocita (60,6%), goethita (24,6%) e magnetita e/ou maghemita (14,8%). E, nas atmosferas industrial e marinha, onde a taxa de corrosão foi maior, os autores verificaram que a composição das camadas de corrosão apresentou menor quantidade de lepidocrocita (39,1-46,5%), goethita (15,8-18,9%) e magnetita e/ou maghemita (9,6-11,4%) e a presença elevada de akaganeíta (35,5-39,3%) ou hematita (23,3%). Entretanto, FUENTE *et al.* (2011) afirmam que a presença de magnetita normalmente é associada à formação de uma camada de corrosão de baixa proteção.

Verifica-se uma divergência entre diferentes autores quanto às reais propriedades protetoras dos óxidos e oxihidróxidos de ferro formados em camadas de corrosão. TAMURA (2008) afirma que as dimensões, composição química e estrutura cristalina dos filmes passivadores de óxidos têm sido objeto de diversos estudos, mas nem todos os autores concordam entre si, indicando que as características dos filmes dependem do tratamento do metal e do tipo de solução na qual ele se encontra. Apesar de haver discordâncias entre autores, a goethita nas camadas de corrosão é caracterizada, pela maioria dos autores pesquisados, como protetora, formando uma camada compacta e densa. A magnetita causa grande divergência, apresentando-se como protetora em alguns estudos e como não protetora em outros. Entre os autores citados, a hematita não é caracterizada como protetora.

A hematita representa cerca de 80% dos minerais presentes na polpa bombeada no mineroduto. ROCHA (2008) afirma que, juntamente com a hematita, a goethita é um dos minerais predominantes na jazida de Alegria e, portanto, um dos minerais

predominantes na polpa bombeada no mineroduto (cerca de 15%). Desta forma, parte da hematita e da goethita detectadas pode ser também proveniente da própria polpa transportada no mineroduto. Por outro lado, acredita-se que quase toda a magnetita analisada seja proveniente da corrosão do aço da tubulação, já que a magnetita natural, isto é, presente originalmente na polpa, é bastante baixa (cerca de 3%).

Uma análise por espectroscopia Raman foi conduzida e é apresentada no item 5.1.6, com o objetivo de confirmar a presença de goethita e magnetita nas amostras, já que elas são fases que podem estar associadas à formação de camadas de corrosão protetoras.

5.1.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na figura 5.72 são apresentados os espectrogramas obtidos da análise via espectroscopia Raman.

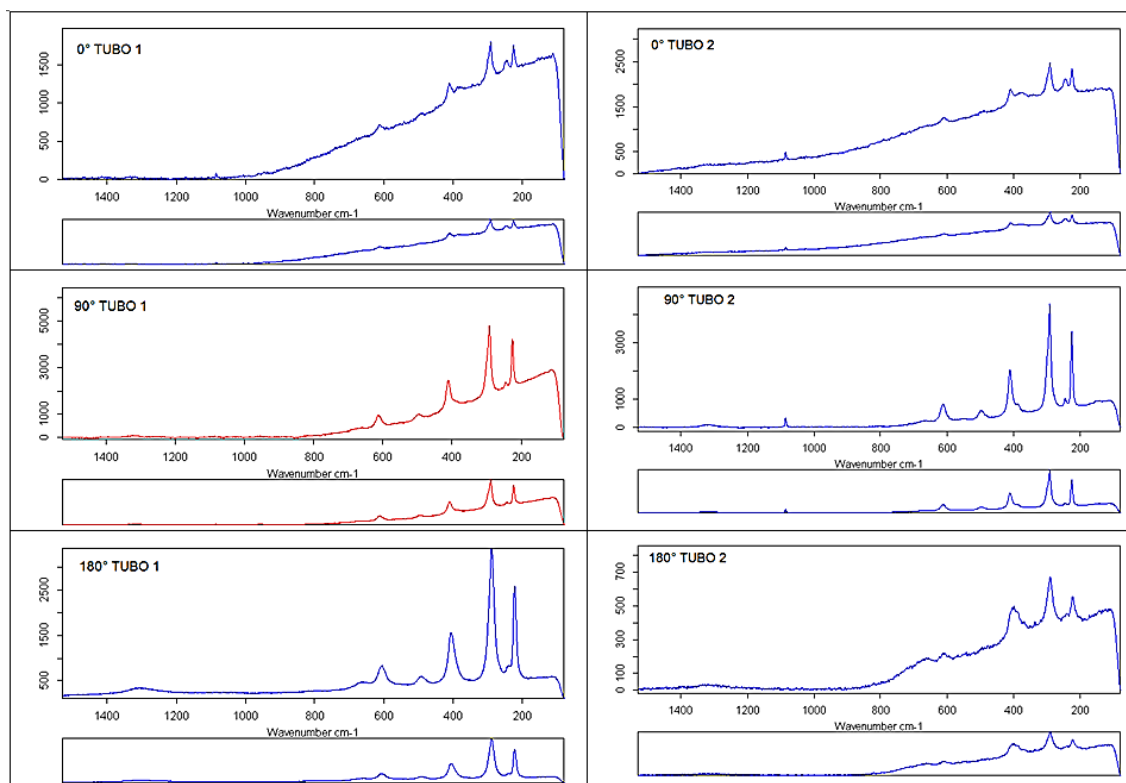


Figura 5.72 - Espectrogramas obtidos da análise via espectroscopia Raman.

O objetivo da análise por espectroscopia Raman foi confirmar a presença de goethita e magnetita nas amostras, já que essas são fases que podem estar associadas à formação de camadas de corrosão protetoras. Por isso, os espectrogramas obtidos na figura 5.72 foram comparados aos espectrogramas padrões da goethita, na figura 5.73, e da magnetita, na figura 5.74.

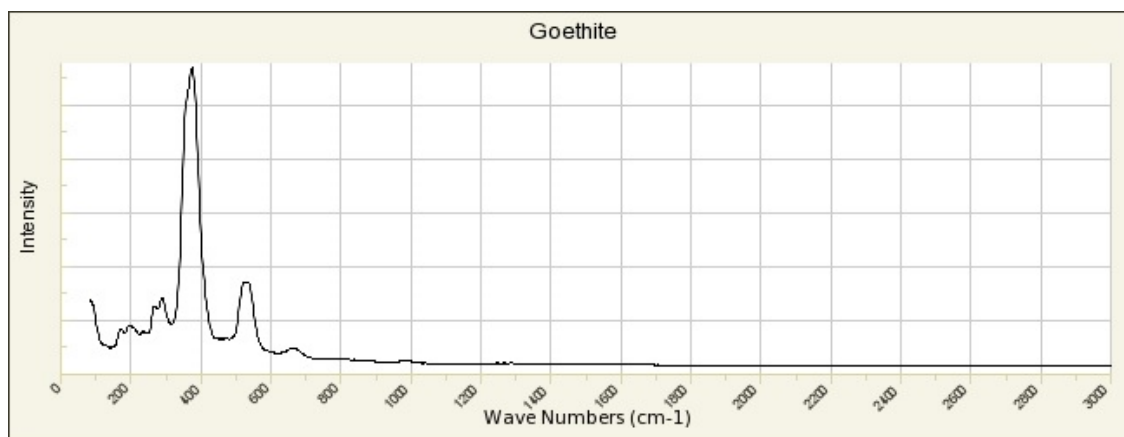


Figura 5. 73 - Espectrograma padrão para goethita (METALAB, 2015).

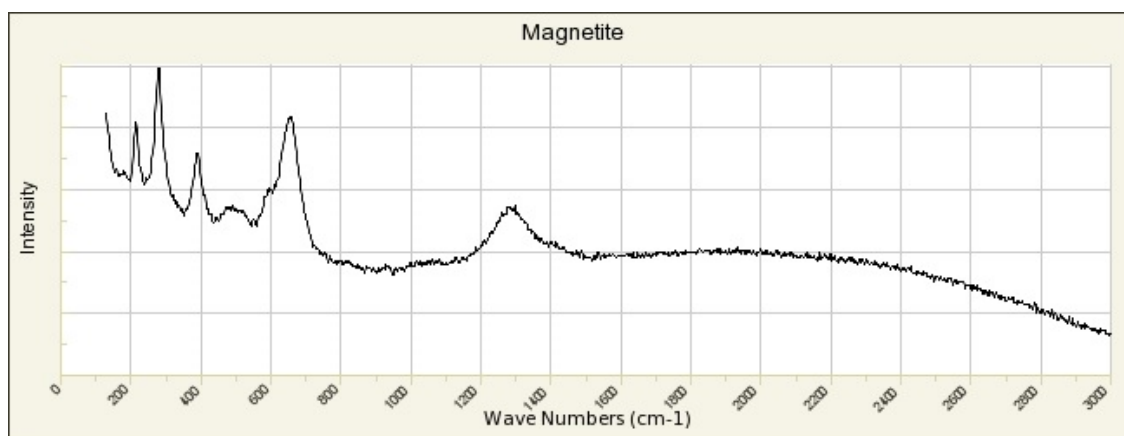


Figura 5. 74 - Espectrograma padrão para magnetita (METALAB, 2015).

Das análises via espectroscopia Raman verificou-se que os produtos de corrosão das amostras analisadas apresentaram como fase preponderante a magnetita (Fe_3O_4). Foi detectada a presença secundária de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), principalmente na amostra 1, posição 180° e amostra 2, posição 90° .

Diferentemente da goethita, que é caracterizada como protetora pela maioria dos autores citados nesta dissertação, a magnetita causa grande divergência, apresentando-se como protetora em alguns estudos e como não protetora em outros. No caso do mineroduto alvo de estudo desta dissertação de mestrado, acredita-se que a camada formada seja, em grande parte, protetora, devido ao baixo índice de falhas do duto por corrosão interna. E, apesar de estar sujeita a processos de erosão e cavitação que se acredita ocorrerem nesse trecho analisado da tubulação, essa camada se desenvolveu em todas as amostras analisadas, podendo, portanto, estar presente em maior espessura em trechos sujeitos a menor erosão na tubulação.

5.2 ANÁLISE DE DADOS DE CORRIDAS DE PIG

Um acúmulo de indicações de corrosão interna na região da geratriz inferior do mineroduto 1 tem sido sistematicamente evidenciado nos dados das inspeções por *pig*. Como a referência de posição dos *pigs* dentro da tubulação é feita com base na posição das horas do relógio, a geratriz inferior é referenciada como sendo a posição entre 4:00h e 8:00h. A tabela V.7 apresenta o percentual de indicações de corrosão interna por segmento do mineroduto 1 posicionados na geratriz inferior.

Tabela V. 7 - Percentual de indicações de corrosão interna na geratriz inferior.

Segmento	Percentual
EB1-EB2	45%
EB2-EV1	91%
EV1-EV2	96%
EV2-Ubu	72%

As indicações de corrosão interna, também por segmento, são mostradas nas figuras 5.75 a 5.78.

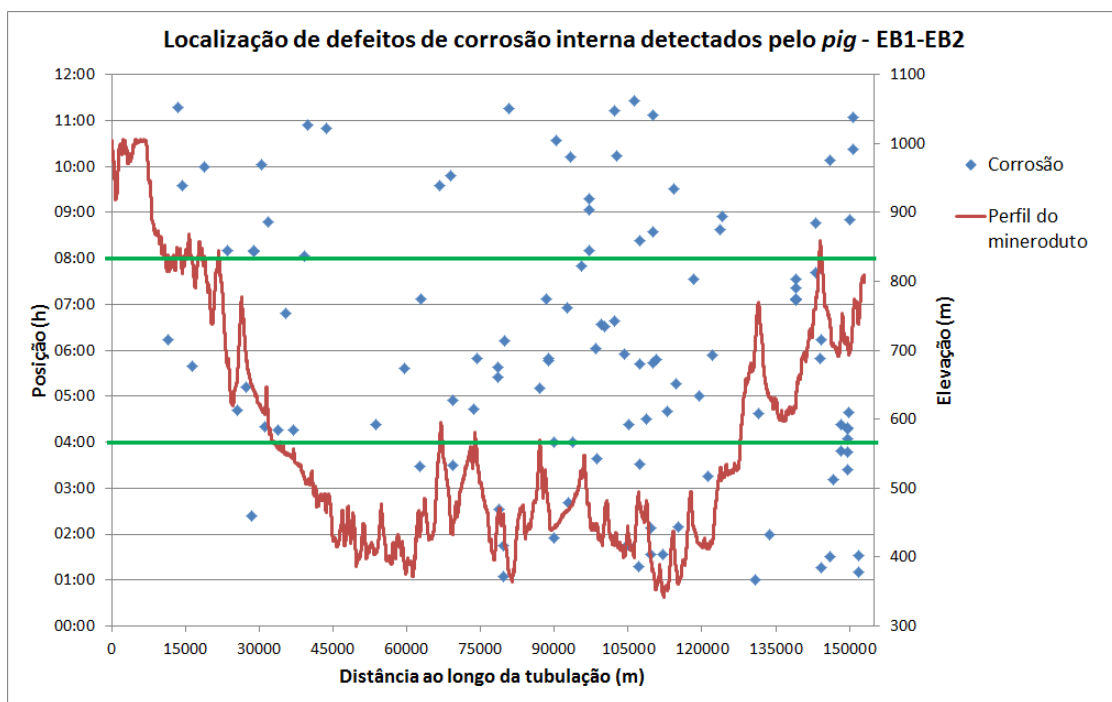


Figura 5. 75 - Indicações de corrosão interna no trecho EB1-EB2.

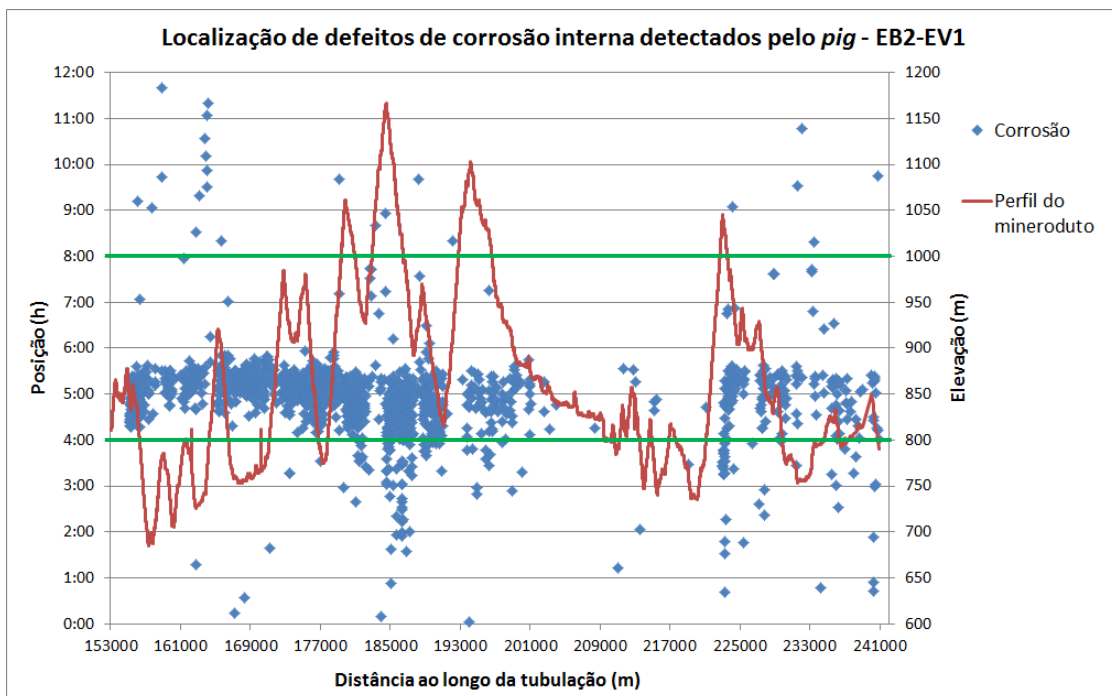


Figura 5. 76 - Indicações de corrosão interna no trecho EB2-EV1.

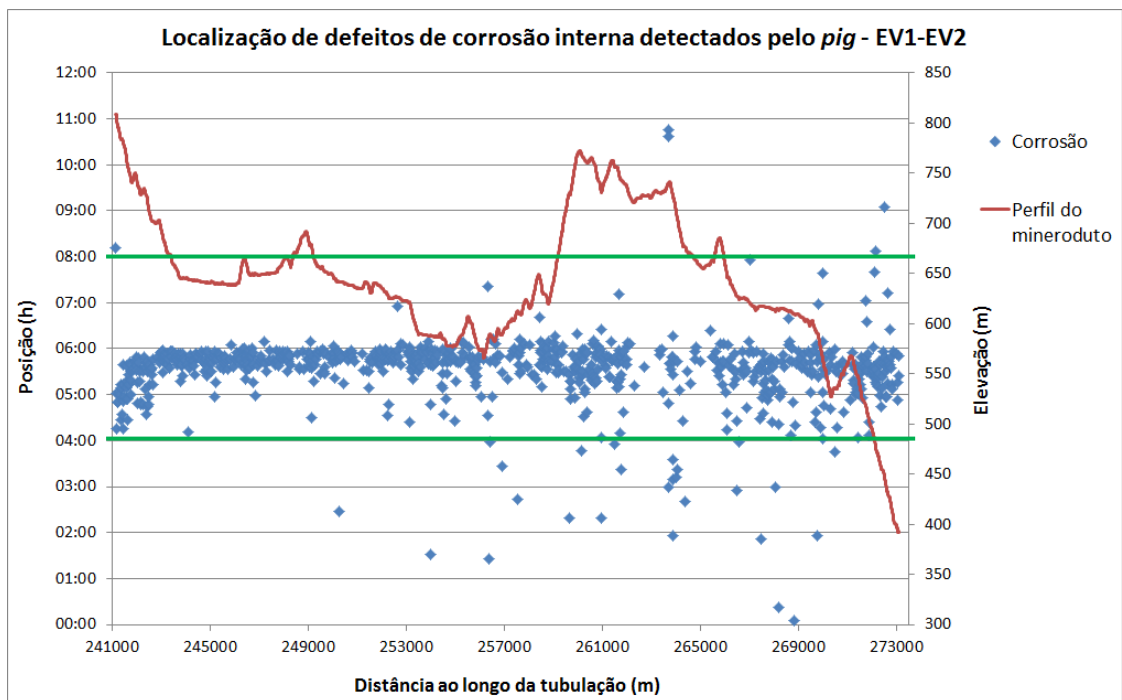


Figura 5. 77 - Indicações de corrosão interna no trecho EV1-EV2.

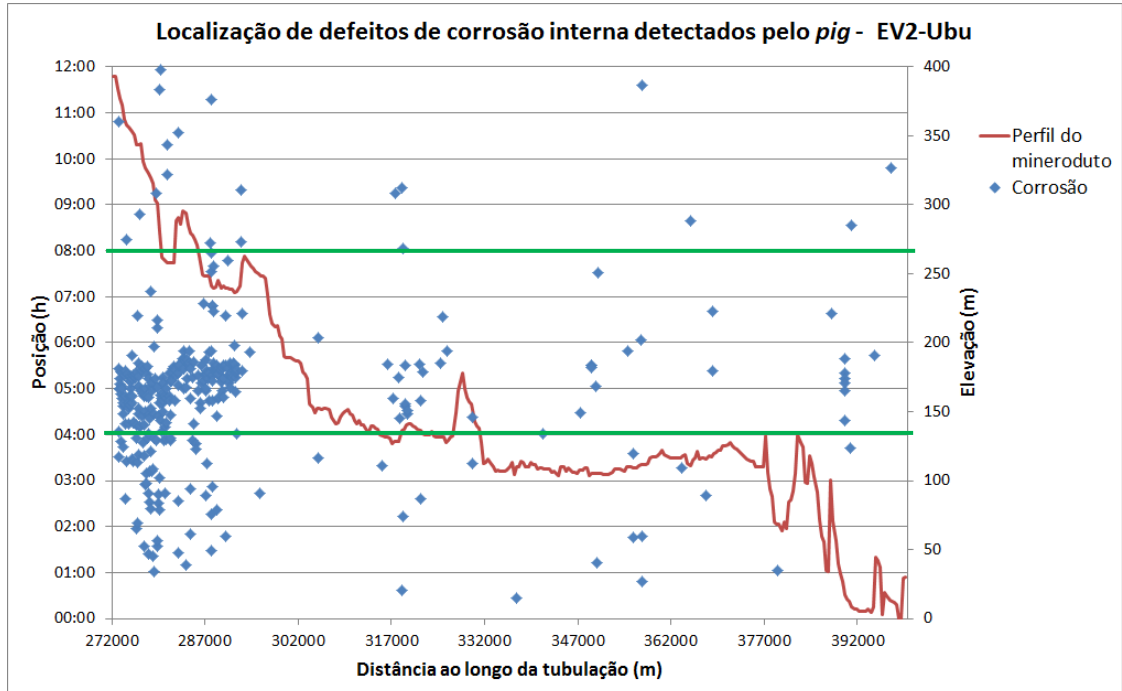


Figura 5. 78 - Indicações de corrosão interna no trecho EV2-Ubu.

Dos resultados apresentados na tabela V.7 e dos dados apresentados nas figuras 5.75 a

5.78 verificou-se a incidência preferencial de corrosão interna na geratriz inferior do duto, especialmente nos trechos EB2-EV1, EV1-EV2 e EV2-Ubu. Este fato pode estar relacionado ao bombeamento de partículas com granulometria fora da especificação (partículas grosseiras), que tendem a se depositar na geratriz inferior da tubulação. A presença de deposições pode levar à ocorrência de corrosão por aeração diferencial, com possível formação de pites embaixo dos depósitos. A seção 2 do mineroduto apresenta perfil de elevações com maiores inclinações do que a seção 1 (EB1-EB2), estando sujeita à maior deposição de partículas grosseiras e, por consequência, maior incidência de pontos de corrosão na geratriz inferior do duto.

5.3 ANÁLISE DE TUBÉRCULOS E MATERIAIS RETIRADOS DO DUTO

Várias coletas de materiais do interior do duto foram realizadas. Entre esses materiais estavam crostas, tubérculos e incrustações.

Uma informação importante sobre os tubérculos retirados é que eles apresentavam propriedade ferromagnética, como pode ser visto na figura 5.79, em que um ímã foi aproximado dos mesmos.



Figura 5. 79 - Tubérculos ao serem aproximados de um ímã.

5.3.1 ANÁLISE DE CROSTA DE CORROSÃO RETIRADA NA TUBULAÇÃO DE EB1

Parte da crosta de corrosão que se encontrava na tubulação de descarga/recalque da EB1 foi retirada para ser analisada. A figura 5.80 apresenta uma imagem obtida em microscópio estereoscópico (lupa) dessa amostra utilizada para análise.



Figura 5. 80 - Crosta de corrosão da tubulação de EB1 com tubérculos.

A superfície de corrosão da parede interna da tubulação foi investigada diretamente, de tal forma que os tubérculos foram observados de cima, quase perpendicularmente, conforme pode ser visto nas figuras 5.81 a 5.91, que mostram imagens obtidas em MEV, com elétrons retroespalhados.

A imagem de um tubérculo incipiente é apresentada na figura 5.81.

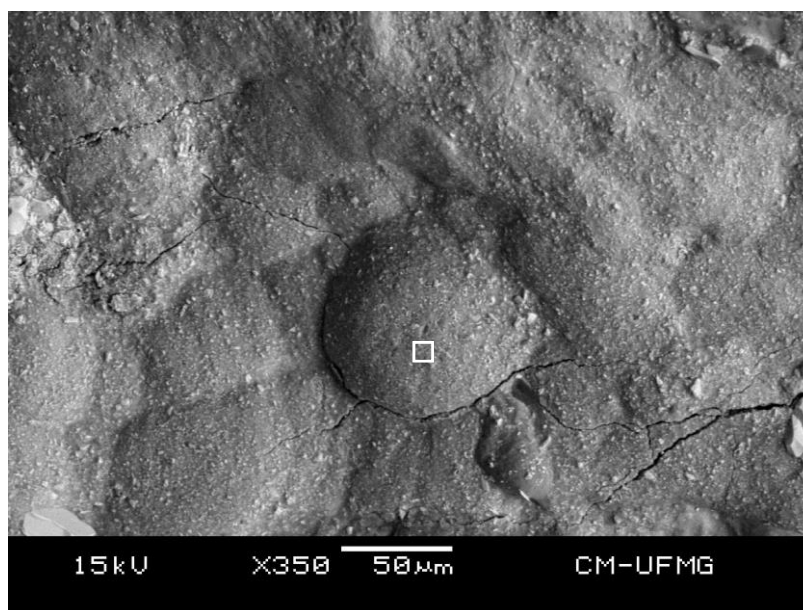


Figura 5. 81 - Tubérculo incipiente.

A microanálise da área assinalada na figura 5.81 é apresentada na tabela V.8.

Tabela V. 8 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.81.

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	P₂O₅	CO₂
0,4	0,7	83,6	5,8	4,9	4,6

A microestrutura essencial que recobre a região analisada é de magnetita botrioidal, isto é, em camadas finas, paralelas e concêntricas (quando curvas), mostrando arranjos radiais de cristalitos. No contexto geológico do complexo Alegria, onde a Samarco lavra minério de algumas minas, as magnetitas não ocorrem com morfologia botrioidal. Além disso, não foi reportada a presença de magnetita com essa morfologia no Quadrilátero Ferrífero e, portanto, acredita-se que ela seja originária da corrosão da tubulação do mineroduto. As regiões ricas em calcita têm cor cinza escuro e textura mais fina.

A presença de alumina (Al₂O₃), compostos de fósforo e sílica (SiO₂) já era esperada, já

que esses são alguns dos principais contaminantes do minério transportado, conforme relatado por ROCHA (1997).

O elemento carbono é geralmente identificado pelo EDS, mas não é quantificado diretamente devido ao seu número atômico muito baixo, isto é, as análises são qualitativas neste caso. Assim, os teores de CO_2 foram calculados pela estequiometria da calcita (CaCO_3), a partir de teores confiáveis de CaO , evidentemente, quando o pico característico de carbono estava nítido. A calcita é derivada, em sua maior parte, senão em sua totalidade, do hidróxido de cálcio adicionado ao concentrado.

Um tubérculo parcialmente colapsado também foi analisado, conforme pode ser visto na figura 5.82.

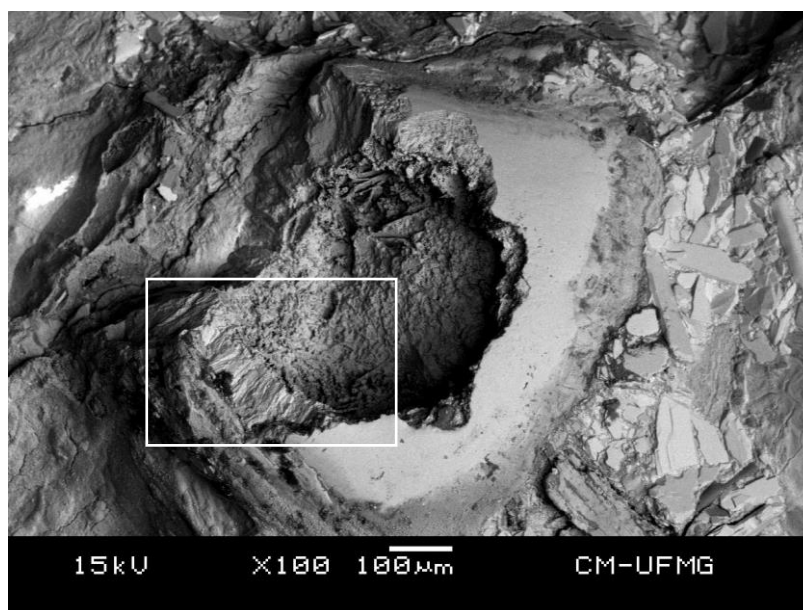


Figura 5. 82 - Tubérculo parcialmente colapsado.

As paredes e a abóbada do tubérculo são formadas de magnetita botrioidal maciça, enquanto o fundo é composto de magnetita botrioidal porosa. Na borda direita do tubérculo há vários cristais de hematita lamelar.

A área assinalada na figura 5.82 é destacada na figura 5.83.

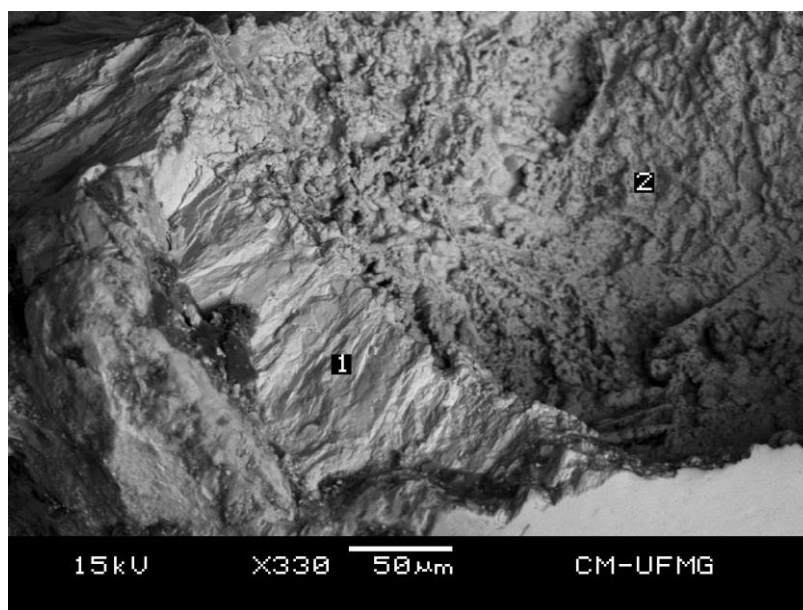


Figura 5. 83 - Tubérculo, detalhe da figura 5.82.

As microanálises das áreas assinaladas como 1 e 2 na figura 5.83 são apresentadas na tabela V.9.

Tabela V. 9 - Análise por EDS das áreas assinaladas na figura 5.83.

Área	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃
1	0,0	99,1	0,4	0,5
2	0,1	99,9	0,0	0,0

Verificou-se que a região 1 é composta de magnetita botrioidal maciça, enquanto a região 2 é constituída de magnetita botrioidal porosa de composição muito pura.

Traços de manganês podem ser provenientes do minério, conforme relatado por ROCHA (1997), ou até mesmo do próprio aço da tubulação do mineroduto. A presença de compostos de enxofre pode estar ligada a contaminantes do minério e/ou a contaminantes da cal, cuja especificação de fornecimento prevê a presença de traços desse elemento.

Um tubérculo largamente colapsado foi analisado e é apresentado na figura 5.84.

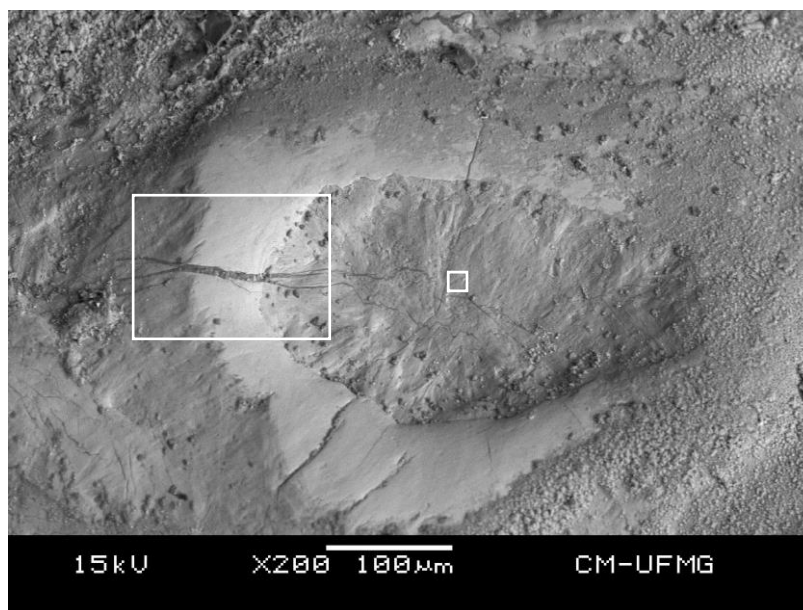


Figura 5. 84 - Tubérculo largamente colapsado.

A microanálise da menor área assinalada na figura 5.84 é apresentada na tabela V.10.

Tabela V. 10 - Análise por EDS da menor área assinalada na figura 5.84.

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MnO	MgO	P₂O₅	CO₂
0,6	1,0	82,3	5,4	0,6	0,1	5,7	4,3

A crosta do tubérculo é formada de magnetita botrioidal maciça, enquanto o interior é composto de magnetita botrioidal um pouco porosa. As regiões ricas em calcita têm cor cinza escuro e textura mais fina.

A presença de óxido de magnésio (MgO) já era esperada devido ao fato deste elemento ser uma impureza presente no minério lavrado (ROCHA, 1997).

A maior área assinalada na figura 5.84 é destacada na figura 5.85.

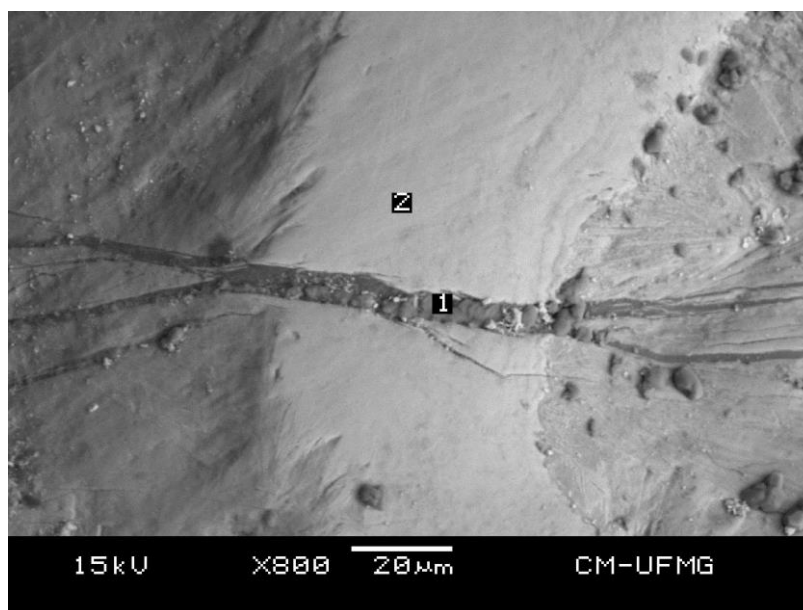


Figura 5. 85 - Detalhe da figura 5.84, mostrando a parede do tubérculo.

As microanálises das áreas assinaladas como 1 e 2 na figura 5.85 são apresentadas na tabela V.11.

Tabela V. 11 - Análise por EDS das áreas assinaladas na figura 5.85.

Área	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	SO ₃	CO ₂
1	7,9	50,5	0,0	2,0	39,6
2	99,3	0,0	0,7	0,0	0,0

Verificou-se que a parede do tubérculo (2) é composta principalmente de magnetita botrioidal muito pura. Uma fissura (1) completamente preenchida por calcita corta a parede e penetra no interior do tubérculo (à direita).

Outro tubérculo parcialmente colapsado, contendo fragmentos da crosta e de minério em seu interior, também foi analisado e é apresentado na figura 5.86.

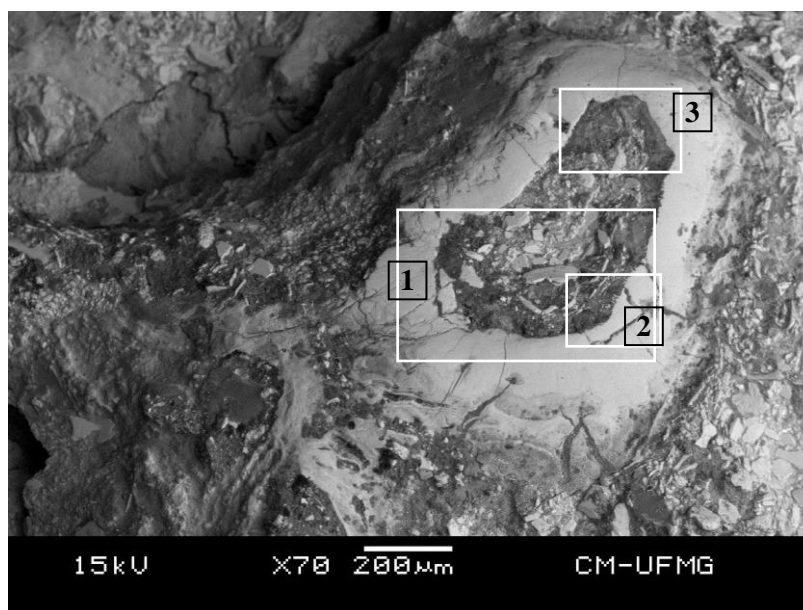


Figura 5. 86 - Outro tubérculo parcialmente colapsado.

A área assinalada como 1 na figura 5.86 é destacada na figura 5.87.

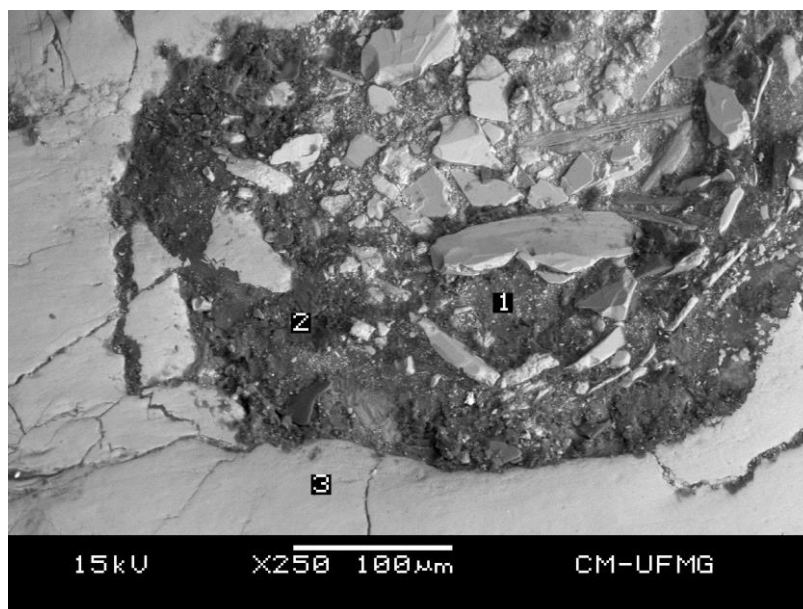


Figura 5. 87 - Detalhe da figura 5.86, enfatizando o interior do tubérculo.

Na figura 5.87 observam-se fragmentos da crosta e cristais de hematita lamelar e outros minerais de ferro.

As microanálises das áreas assinaladas como 1, 2 e 3 na figura 5.87 são apresentadas na tabela V.12.

Tabela V. 12 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.87.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	CO ₂
1	1,3	2,2	3,0	51,3	0,0	0,0	0,0	2,0	40,2
2	35,3	54,1	7,7	1,2	0,0	0,7	0,0	0,0	1,0
3	0,0	0,0	99,1	0,0	0,5	0,0	0,4	0,0	0,0

Verifica-se que as áreas escuras do interior do tubérculo são compostas principalmente por calcita (1) e argila caulínica (2). A crosta (3) é composta principalmente por magnetita botrioidal muito pura.

Traços de óxido de titânio (TiO₂) foram encontrados na análise, mas além de estar presente na composição do aço do mineroduto, o titânio já foi encontrado como contaminante no minério lavrado pela Samarco (ROCHA, 1997).

A área assinalada como 2 na figura 5.86 é destacada na figura 5.88.

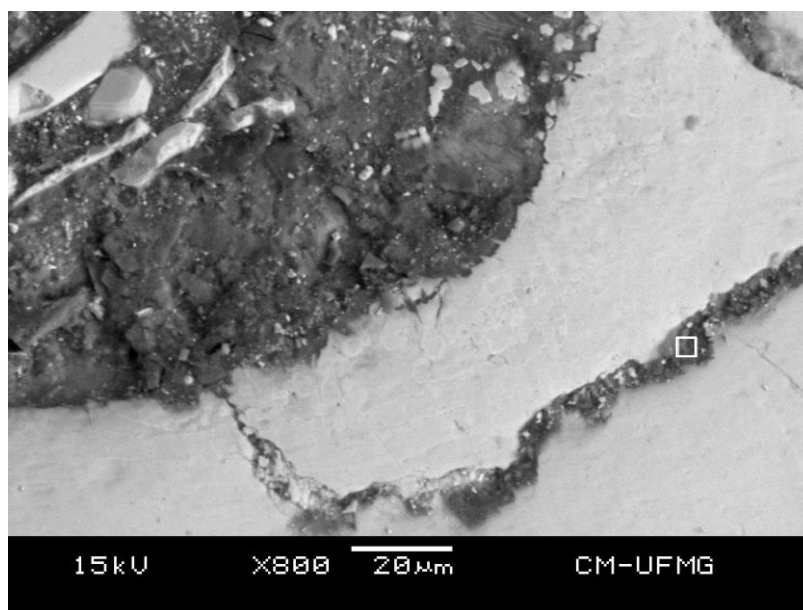


Figura 5. 88 - Detalhe 2 do tubérculo da figura 5.86.

A microanálise da área assinalada na figura 5.88 é apresentada na tabela V.13.

Tabela V. 13 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.88.

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	K₂O	CO₂
7,3	13,7	28,8	27,8	0,7	21,7

Verificou-se que a fissura que corta o trecho da crosta do tubérculo é preenchida por calcita e alguma argila. Traços de óxido de potássio (K₂O) encontrados na amostra podem ser provenientes de contaminantes do minério (ROCHA, 1997).

A área assinalada como 3 na figura 5.86 é destacada na figura 5.89.

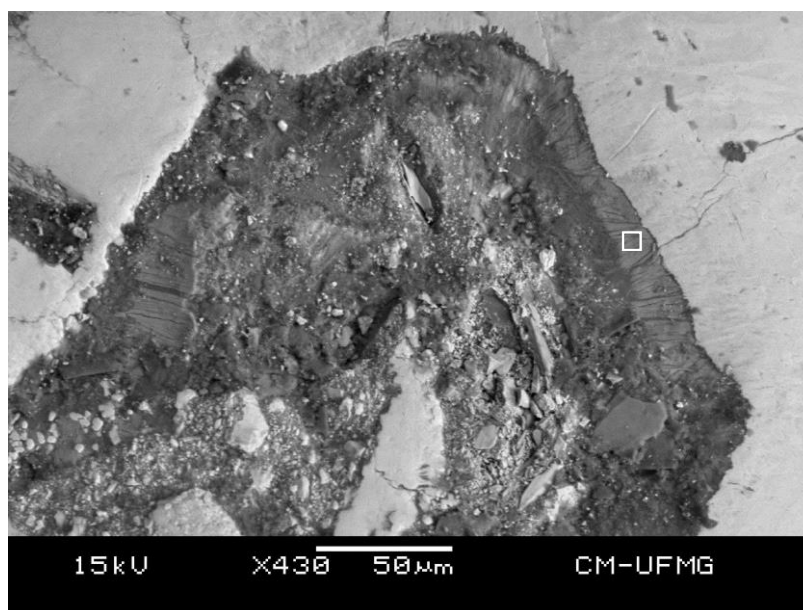


Figura 5. 89 - Detalhe do tubérculo da figura 5.86, enfatizando a região interna superior.

A microanálise da área assinalada na figura 5.89 é apresentada na tabela V.14.

Tabela V. 14 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.89.

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	SO₃	P₂O₅	CO₂
1,5	1,1	70,6	13,2	0,5	2,7	10,4

A camada estriada escura, aderida à parede do tubérculo, é constituída principalmente de calcita. O teor de ferro mais alto provém da parede vizinha à área analisada.

Uma área com vários tubérculos é apresentada na figura 5.90.

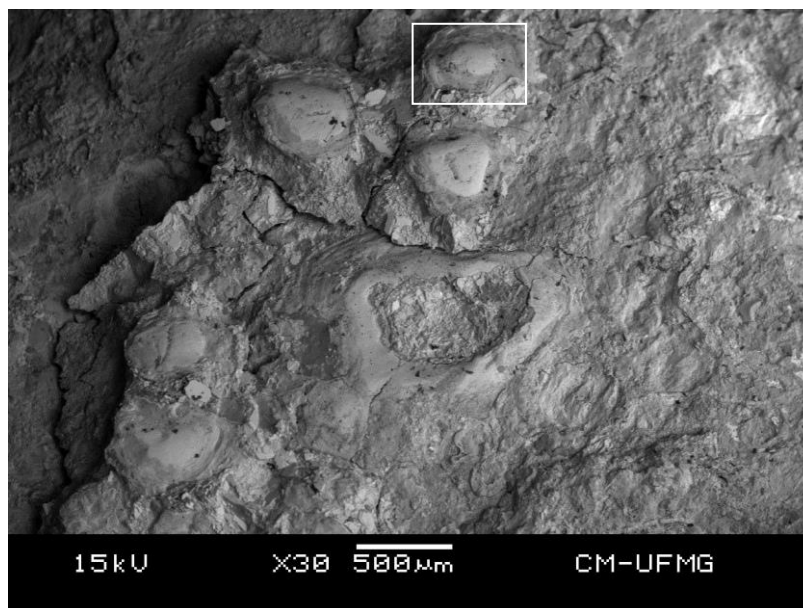


Figura 5. 90 - Área com vários tubérculos.

Na figura 5.90 é possível observar que a região superior central contém tubérculos inteiros. No centro há um tubérculo colapsado maior. Já no lado direito há vestígios de tubérculos que foram arrancados da camada corroída.

A área assinalada na figura 5.90 é apresentada na figura 5.91.

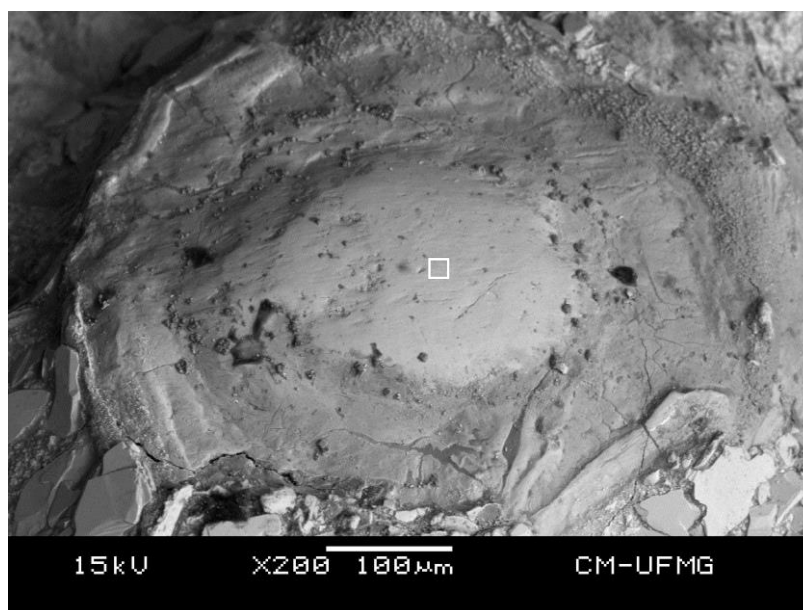


Figura 5. 91 - Tubérculo assinalado na figura 5.90.

A microanálise da área assinalada na figura 5.91 é apresentada na tabela V.15.

Tabela V. 15 - Análise por EDS da área assinalada na figura 5.91.

Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	SO_3
0,5	98,2	0,6	0,7

Verificou-se que a crosta do tubérculo apresentado na figura 5.91 está intacta e é composta de magnetita botrioidal bastante pura; as impurezas são enxofre, manganês e alumínio. Fissuras preenchidas por calcita (cinza escuro) aparecem na crosta, na região inferior. Cristais de hematita lamelar e fragmentos de crosta de outros tubérculos são visíveis na parte inferior da figura 5.91.

A partir das análises verificou-se que as fases minerais mais abundantes foram magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), sendo que a magnetita foi largamente majoritária, com morfologia botrioidal, tanto maciça, como porosa. A magnetita presente originalmente na polpa bombeada é muito baixa, além de não apresentar morfologia

botrioidal, de tal forma que praticamente toda a magnetita analisada é proveniente da corrosão do aço da tubulação. A hematita, geralmente na variedade lamelar, é um componente original do concentrado de minério de ferro transportado no mineroduto. Pequenas acumulações de hematita foram observadas no interior de tubérculos, nas suas vizinhanças e em outros locais da camada oxidada. Outra fase identificada em abundância foi a calcita. A estrutura essencial e original dos tubérculos não contém quantidades significativas de cálcio, que, portanto, não estaria associado à sua formação. As quantidades relativamente altas de calcita, encontradas associadas aos tubérculos, são formações tardias e resultam da mistura do hidróxido de cálcio, que é adicionado à polpa, com partículas finas e finíssimas do minério de ferro, passando a carbonato e constituindo-se numa “argamassa”. Também argilominerais do grupo da caulinita foram detectados, porém em quantidade bastante baixa.

Do ponto de vista de microanálise os elementos mais abundantes detectados foram ferro, oxigênio, cálcio, carbono, silício e alumínio. Dentre os minoritários e traços foram detectados fósforo, enxofre, manganês, titânio e potássio. Essas impurezas podem ser contaminantes do minério, da cal, do aço da tubulação ou até mesmo da água utilizada no processo.

Pela morfologia, estudada por lupa estereoscópica e, principalmente, por microscópio eletrônico de varredura (MEV), e pela composição química por microanalisador EDS, concluiu-se que há abundância de tubérculos e que estes são os principais constituintes da camada de corrosão pesquisada. Vários desses tubérculos mostraram-se inteiros, enquanto outros estavam fragmentários e colapsados. Mesmo os tubérculos inteiros apresentavam fissuras que, em muitas áreas, estavam preenchidas por calcita. A calcita também ocorreu em camadas aderidas às paredes, crostas e base dos tubérculos; também foi identificada revestindo pequenas áreas da camada oxidada, em locais não associados aos tubérculos.

Os tubérculos apresentaram-se como crostas aproximadamente esféricas, com superfícies lisas e brilhantes. A base dos tubérculos apresentou forma geral arredondada, mas havia também formatos irregulares. Quanto ao diâmetro, os

tubérculos observados variaram desde 0,08mm, para tubérculos incipientes, até 1,8mm. O diâmetro médio foi de 0,95mm.

5.3.2 ANÁLISE DE CROSTA DA PAREDE DO *LOOP TEST* DE EB1

Foi coletada parte de uma crosta que se encontrava na parede da tubulação do *loop test* de EB1, tubulação que se localiza entre as bombas de carga e as bombas principais e que na data da coleta estava em operação há 38 anos. Essa amostra foi analisada em suas duas faces: face em contato com o fluido (polpa) e face em contato com a parede da tubulação. A figura 5.92 apresenta uma fotografia da face da amostra que se encontrava em contato com o fluido, com duas regiões assinaladas: região 1 e região 2.

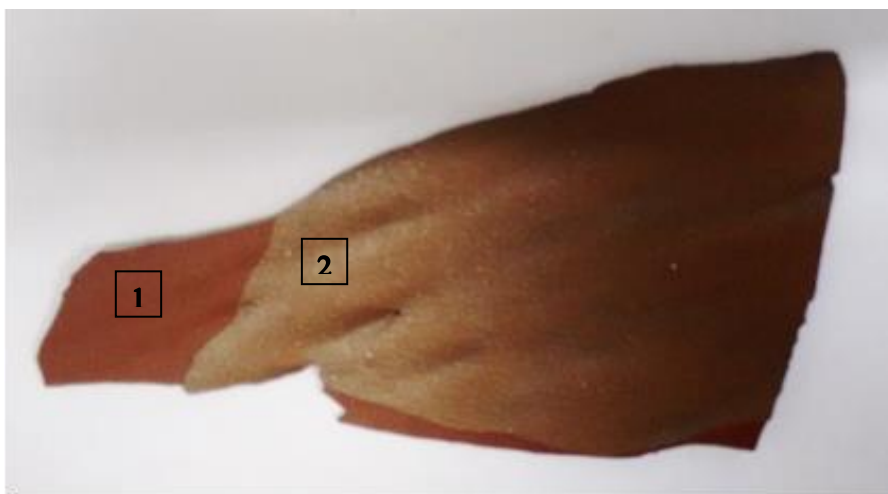


Figura 5. 92 - Amostra retirada do *loop* de EB1 (face em contato com o fluido).

As figuras 5.93 e 5.94 apresentam, respectivamente, a imagem em MEV, obtida com elétrons secundários, e a análise em EDS da região 1 da figura 5.92.

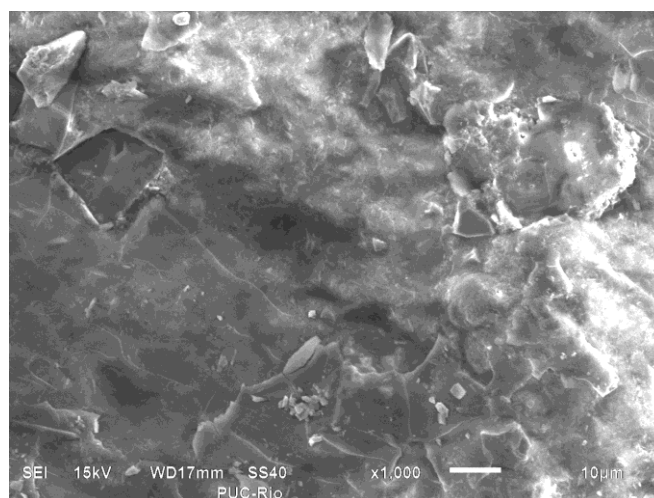


Figura 5. 93 - Imagem em MEV da amostra do *loop* de EB1, região 1.

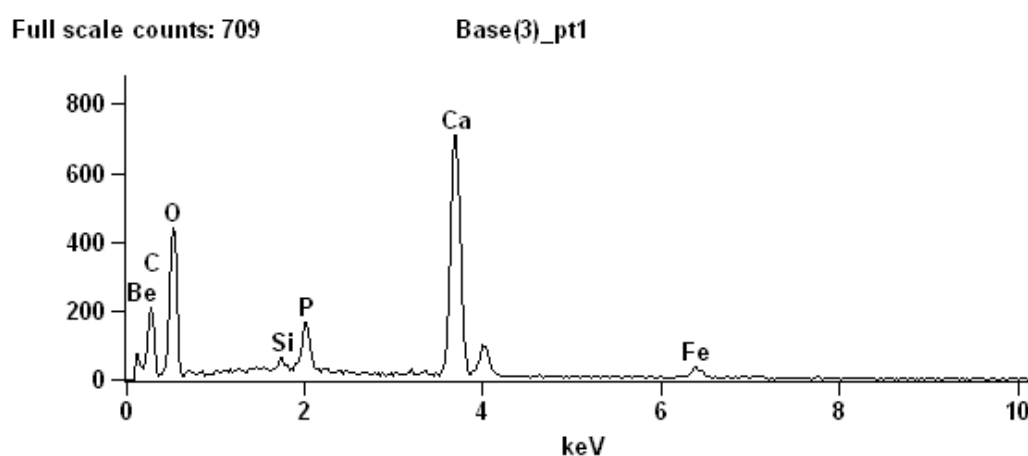


Figura 5. 94 - Análise em EDS da amostra do *loop* de EB1, região 1.

As figuras 5.95 e 5.96 apresentam, respectivamente, a imagem em MEV, obtida com elétrons secundários, e a análise em EDS da região 2 da figura 5.92.

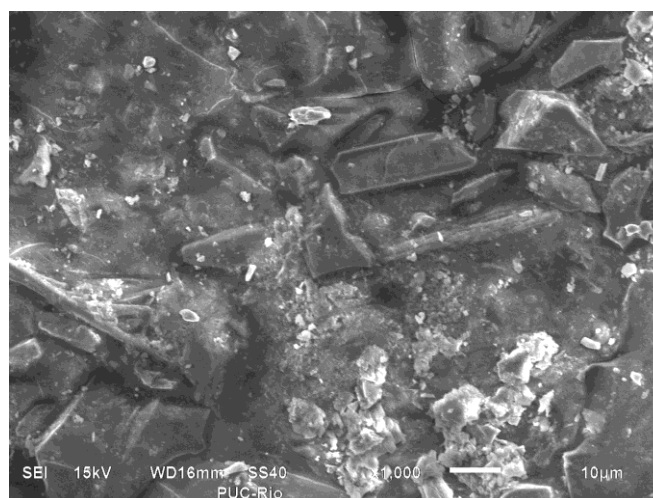


Figura 5. 95 - Imagem em MEV da amostra do *loop* de EB1, região 2.

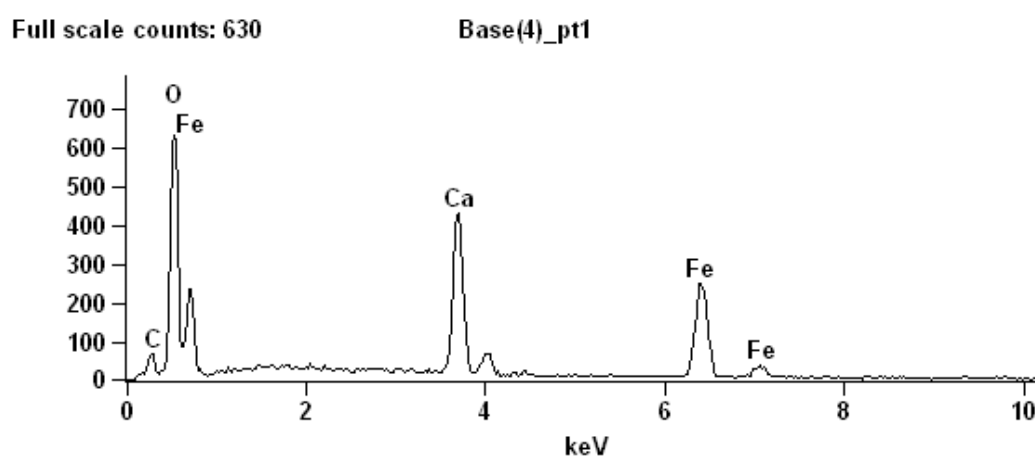


Figura 5. 96 - Análise em EDS da amostra do *loop* de EB1, região 2.

A figura 5.97 apresenta uma fotografia da face da amostra que ficava em contato com a parede da tubulação.



Figura 5. 97 - Amostra retirada do *loop* de EB1 (face em contato com a parede).

As figuras 5.98 e 5.99 apresentam, respectivamente, a imagem em MEV, obtida com elétrons secundários, e a análise em EDS da amostra apresentada na figura 5.97.

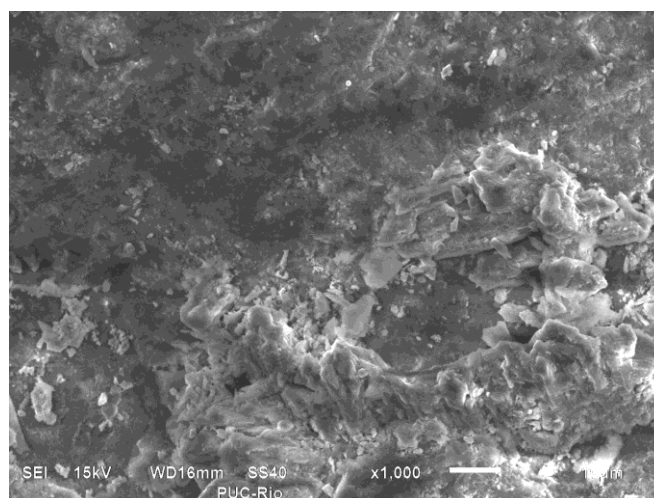


Figura 5. 98 - Imagem em MEV da amostra do *loop* de EB1.

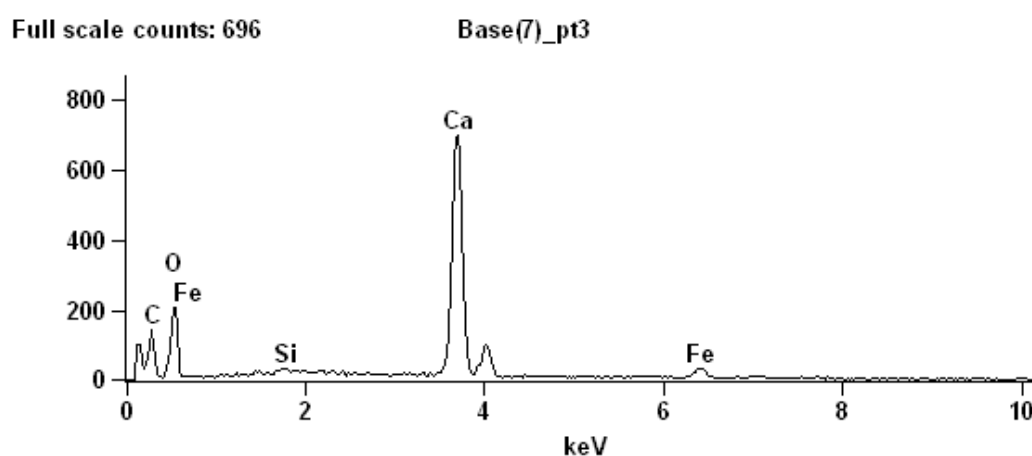


Figura 5. 99 - Análise em EDS da amostra do *loop* de EB1.

A amostra removida da parede do *loop test* revelou, em sua composição, a presença expressiva de cálcio que, juntamente com o oxigênio e o carbono que também foram detectados nas análises, são elementos que compõem a calcita (CaCO_3). A calcita é uma formação decorrente da adição de leite de cal na polpa de minério de ferro. Ressalta-se o fato de que a tubulação do *loop test* fica localizada logo após os tanques de estocagem de polpa, que são o local de adição do leite de cal. O ferro presente nas amostras é originário da polpa transportada e também pode estar associado a óxidos formados pela corrosão da parede da tubulação. O silício encontrado é componente do quartzo, principal mineral da ganga. O fósforo é uma impureza encontrada no minério, conforme

verificado por ROCHA (1997). Traços de berílio já foram encontrados como contaminante no minério, o que pode ser uma explicação para a presença desse elemento em uma das análises.

Um aspecto importante a ser ressaltado é a inexistência de compostos sulfetados em todas as amostras, os quais seriam indicativo característico da ação de bactérias redutoras de sulfato.

5.3.3 ANÁLISE DE MATERIAL REMOVIDO PELO *PIG* NO TRECHO EB1-EB2

Foi coletada e analisada uma amostra de material removido pelo *pig* de limpeza no trecho EB1-EB2. Uma fotografia dessa amostra é apresentada na figura 5.100.



Figura 5. 100 - Amostra removida pelo *pig* de limpeza.

As figuras 5.101 e 5.102 apresentam, respectivamente, a imagem em MEV, obtida com elétrons secundários, e a análise em EDS da amostra apresentada na figura 5.100.

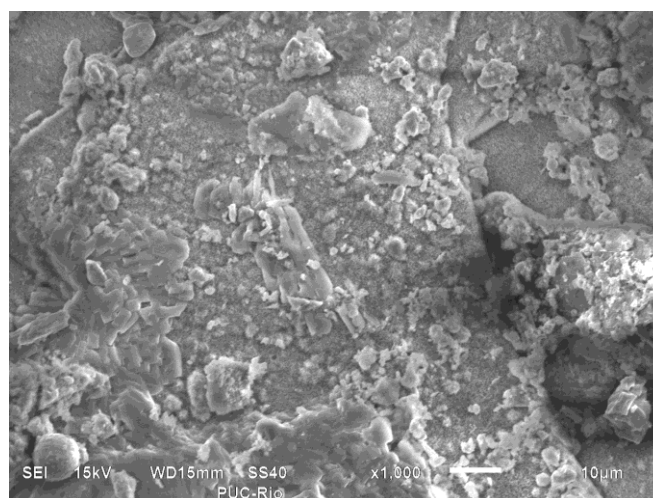


Figura 5. 101 - Imagem em MEV da amostra removida pelo *pig* de limpeza.

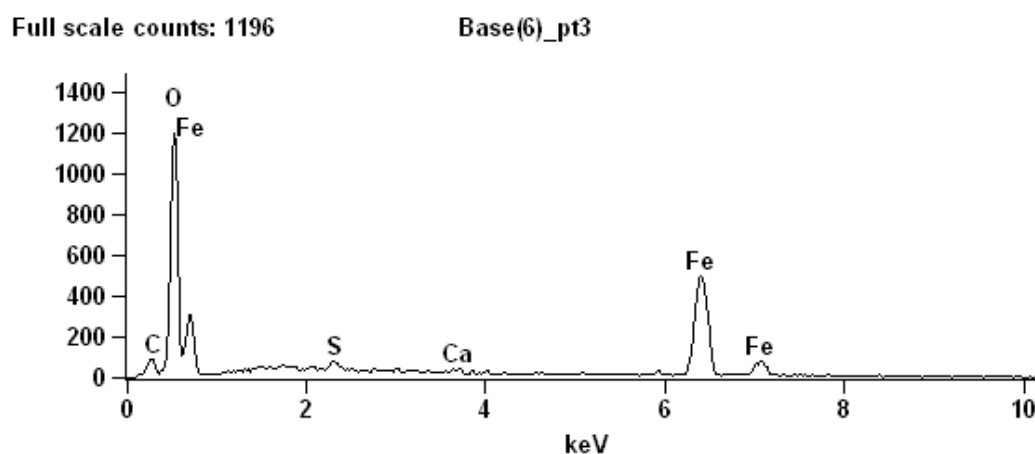


Figura 5. 102 - Análise em EDS da amostra removida pelo *pig* de limpeza.

O material removido pelo *pig* apresentou, em sua composição, a presença majoritária de ferro e oxigênio, caracterizando a presença de óxidos de ferro, provenientes de produtos da corrosão do aço e da polpa transportada. Os traços de cálcio e carbono podem indicar a presença de calcita (CaCO_3), uma formação decorrente da adição de leite de cal na polpa de minério de ferro. A presença de compostos de enxofre pode estar ligada a contaminantes da cal, cuja especificação de fornecimento prevê a presença de traços desse elemento.

Novamente verificou-se a inexistência de compostos sulfetados os quais seriam indicativo característico da ação de bactérias redutoras de sulfato.

5.3.4 ANÁLISE DE TUBÉRCULOS RETIRADOS NA TUBULAÇÃO DE EB2

Foi analisada uma amostra proveniente da tubulação de descarga/recalque da EB2. Uma fotografia dessa amostra é apresentada na figura 5.103.



Figura 5. 103 - Tubérculo retirado da descarga de EB2.

As figuras 5.104 e 5.105 apresentam, respectivamente, a imagem em MEV, obtida com elétrons secundários, e a análise em EDS da amostra apresentada na figura 5.103.

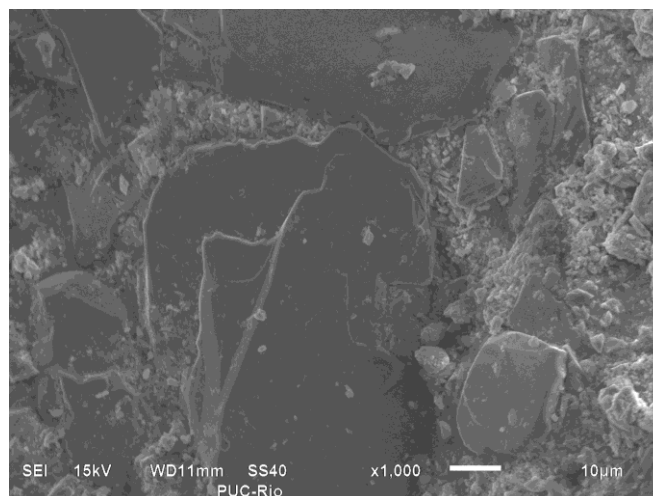


Figura 5. 104 - Imagem em MEV do tubérculo removido da descarga de EB2.

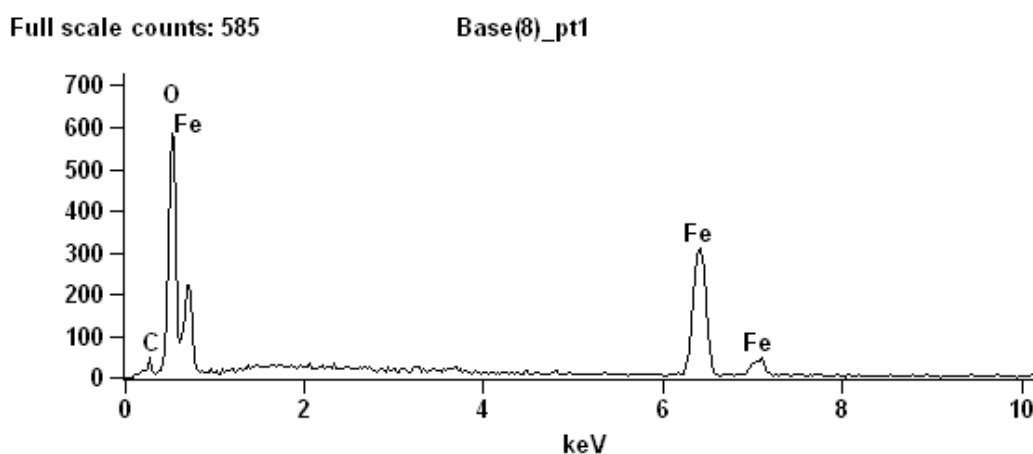


Figura 5. 105 - Análise em EDS do tubérculo removido da descarga de EB2.

Na composição do tubérculo retirado da descarga de EB2 verificou-se a presença majoritária de ferro e oxigênio, caracterizando a presença de óxidos de ferro, provenientes da polpa transportada e de produtos da corrosão do aço. Novamente verificou-se a inexistência de compostos sulfetados os quais seriam indicativo característico da ação de bactérias redutoras de sulfato.

Também foram analisadas outras cinco amostras de tubérculos e incrustações coletados em outro momento na tubulação de descarga/recalque da EB2. As figuras 5.106 e 5.107

mostram o interior da tubulação onde foram realizadas as coletas.



Figura 5. 106 - Parte interna da tubulação de descarga/recalque da EB2.



Figura 5. 107 - Tubérculos no interior da tubulação de descarga/recalque da EB2.

A primeira amostra é apresentada na figura 5.108, seguida por seu difratograma de raios X, apresentado na figura 5.109.



Figura 5. 108 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 1.

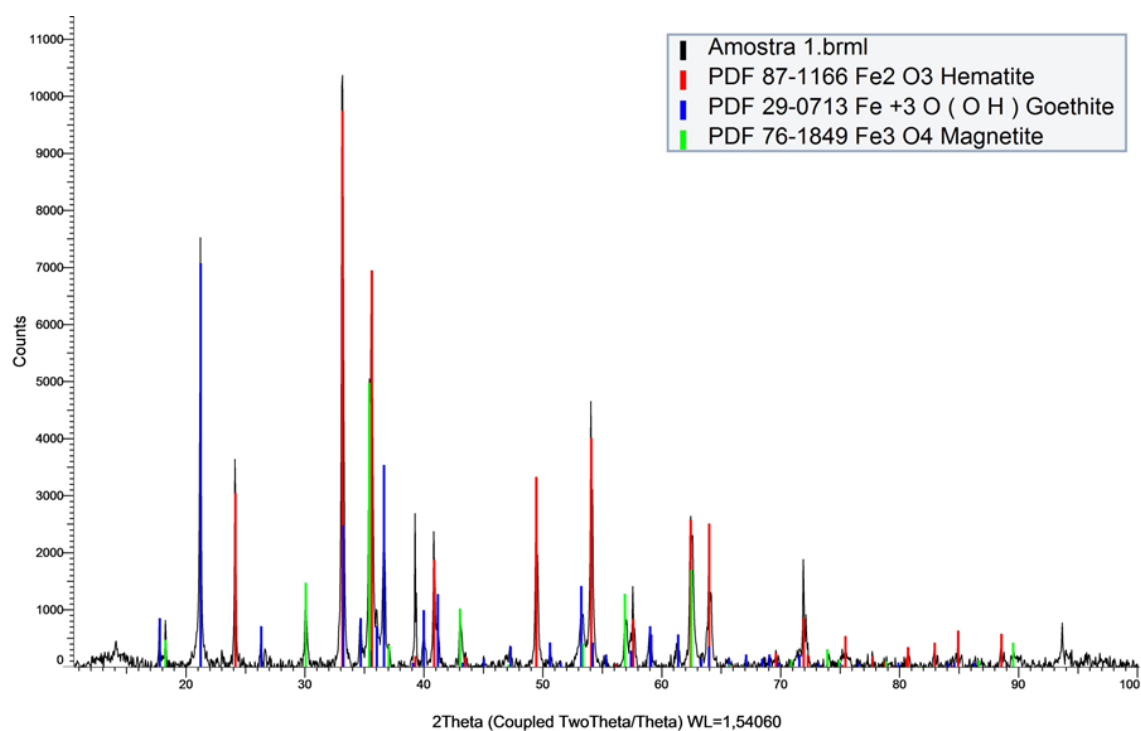


Figura 5. 109 - Difratoograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 1.

Os resultados da análise química realizada via EDS bem como da análise via DRX são apresentados na tabela V.16.

Tabela V. 16 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 1.

Espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS)	C (3,62%), O (28,73%), Al (0,47%), Si (0,74%), S (0,91%), Cl (0,58%), Ca (0,28%), Fe (64,67%)
Difração de raios X (DRX)	Óxido de ferro III (hematita) Óxido básico de ferro III (goethita) Óxido de ferro II e III (magnetita)

A segunda amostra é apresentada na figura 5.110, seguida por seu difratograma de raios X, na figura 5.111.



Figura 5. 110 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 2.

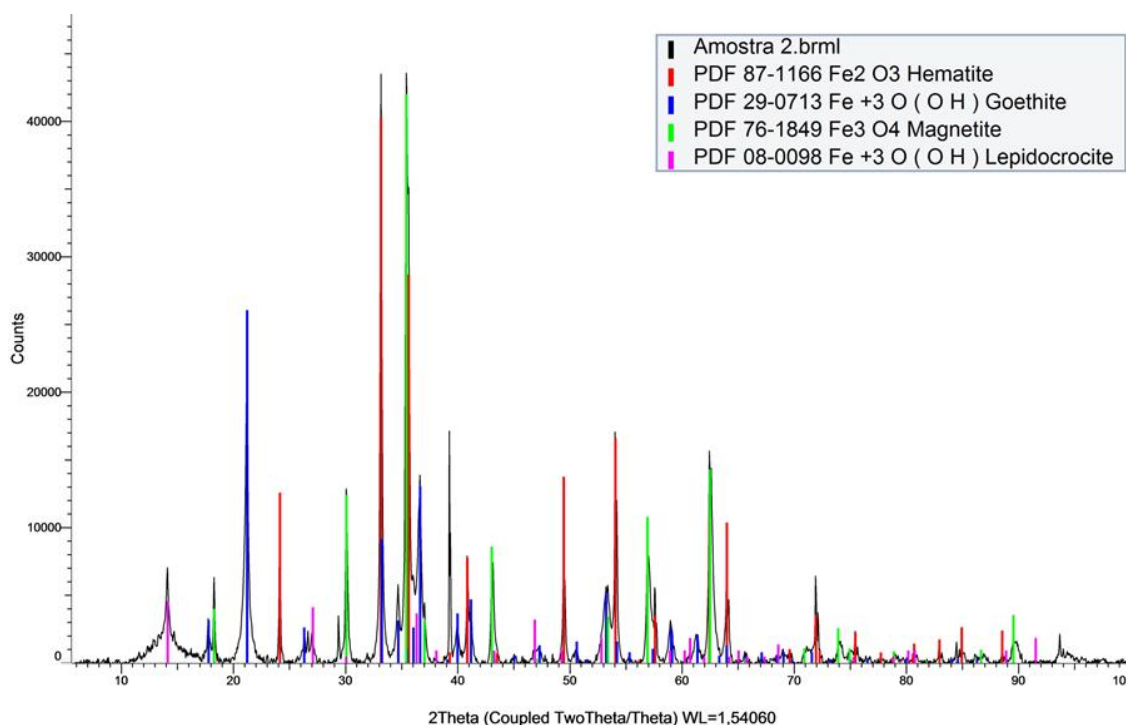


Figura 5. 111 - Difratograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 2.

Os resultados da análise química realizada via EDS bem como da análise via DRX são apresentados na tabela V.17.

Tabela V. 17 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 2.

Espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS)	C (6,25%), O (31,07%), Al (0,35%), Si (0,42%), S (1,39%), Cl (0,63%), Ca (0,50%), Mn (0,44%), Fe (58,96%)
Difração de raios X (DRX)	Óxido de ferro III (hematita) Óxido básico de ferro III (goethita) Óxido de ferro II e III (magnetita) Óxido básico de ferro III (lepidocrocita)

A terceira amostra é apresentada na figura 5.112, seguida por seu difratograma de raios X, na figura 5.113.



Figura 5. 112 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 3.

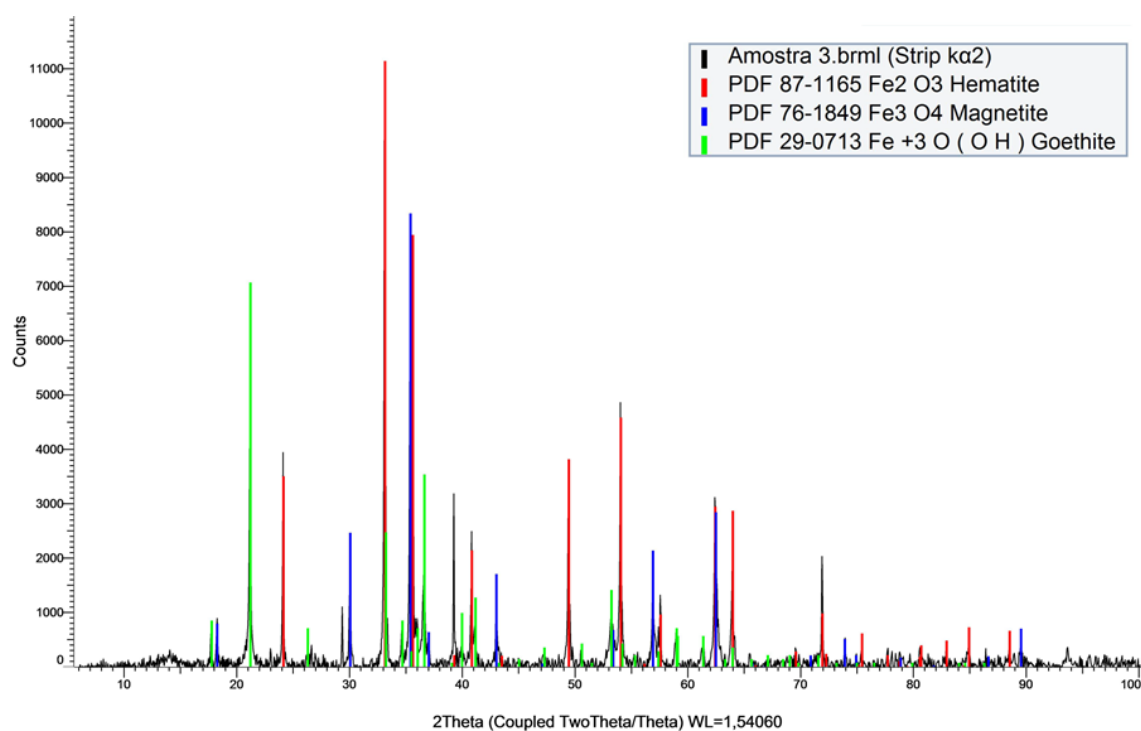


Figura 5. 113 - Difrátograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 3.

Os resultados da análise química realizada via EDS bem como da análise via DRX são apresentados na tabela V.18.

Tabela V. 18 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 3.

Espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS)	C (8,81%), O (31,32%), Al (0,44%), Si (0,55%), S (0,64%), Cl (0,39%), Ca (0,44%), Mn (0,32%), Fe (57,10%)
Difração de raios X (DRX)	Óxido de ferro III (hematita) Óxido de ferro II e III (magnetita) Óxido básico de ferro III (goethita)

A quarta amostra é apresentada na figura 5.114, seguida por seu difratograma de raios X, na figura 5.115.



Figura 5. 114 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 4.

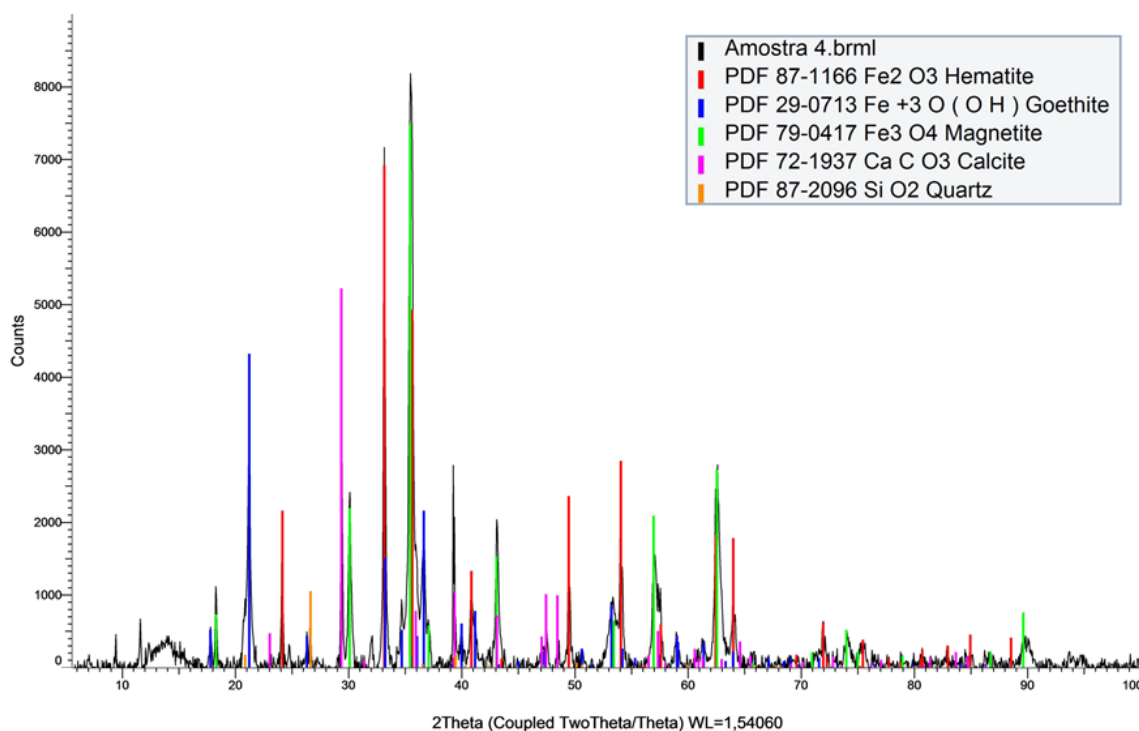


Figura 5. 115 - Difratoograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 4.

Os resultados da análise química realizada via EDS bem como da análise via DRX são apresentados na tabela V.19.

Tabela V. 19 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 4.

Espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS)	C (4,08%), O (31,47%), Al (0,37%), Si (0,84%), S (0,47%), Cl (0,14%), Ca (3,39%), Mn (0,57%), Fe (58,67%)
Difração de raios X (DRX)	Óxido de ferro III (hematita) Óxido básico de ferro III (goethita) Óxido de ferro II e III (magnetita) Carbonato de cálcio (calcita) Dióxido de silício (quartzo)

A quinta amostra é apresentada na figura 5.116, seguida por seu difratograma de raios X, na figura 5.117.



Figura 5. 116 - Tubérculos coletados na tubulação de EB2, amostra 5.

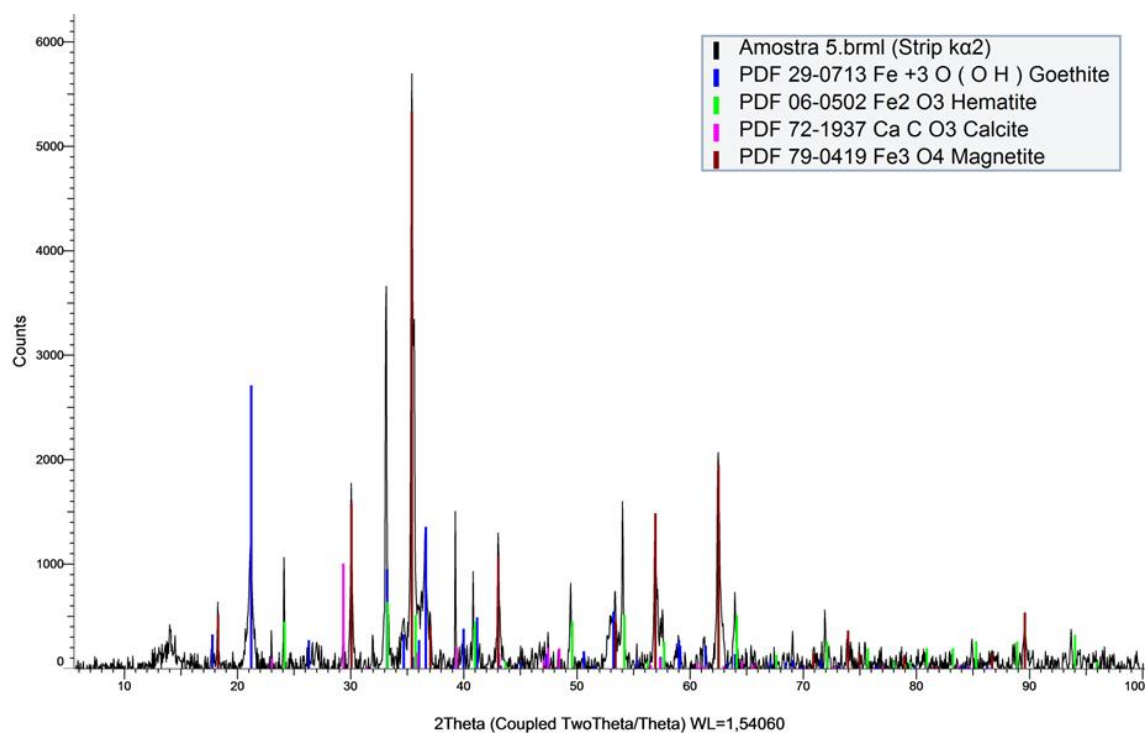


Figura 5. 117 - Difratoograma de raios X de tubérculos da tubulação de EB2, amostra 5.

Os resultados da análise química realizada via EDS bem como da análise via DRX são apresentados na tabela V.20.

Tabela V. 20 - Resultados das análises por EDS e DRX da amostra 5.

Espectroscopia de raios X dispersiva em energia (EDS)	C (13,34%), O (31,88%), Al (0,37%), Si (0,45%), S (0,87%), Cl (0,31%), Ca (0,87%), Mn (0,33%), Fe (51,59%)
Difração de raios X (DRX)	Óxido básico de ferro III (goethita) Óxido de ferro III (hematita) Carbonato de cálcio (calcita) Óxido de ferro II e III (magnetita)

As análises via EDS revelaram a presença majoritária de carbono, oxigênio e ferro. Também foi detectada a presença de cálcio. Esses quatro elementos estão ligados à formação de óxidos de ferro, derivados da polpa e da corrosão da tubulação, e à formação de calcita, derivada da adição do leite de cal na polpa. Os traços de alumínio, silício e manganês encontrados na análise por EDS podem ser decorrentes de contaminantes do minério ou do aço da tubulação. Assim como nas demais análises, observa-se a inexistência de compostos sulfetados, os quais seriam indicativo característico da ação de bactérias redutoras de sulfato. Os traços de cloro podem ser considerados como impurezas do próprio minério, como foi verificado por ROCHA (1997). A presença de traços de enxofre pode estar ligada a contaminantes do minério e/ou a contaminantes da cal, cuja especificação de fornecimento prevê a presença de traços desse elemento.

As cinco amostras revelaram, em sua composição, a presença de hematita, goethita e magnetita. Este resultado pode ser relacionado ao estudo de GERKE *et al.* (2008) que, ao coligirem trabalhos de diversos autores, afirmam que o núcleo poroso dos tubérculos pode ser composto por goethita, lepidocrocita, magnetita, hematita, hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e siderita (FeCO_3). Uma camada de casca dura sobrepõe a região do núcleo e é tipicamente composta por magnetita e goethita, enquanto uma camada mais externa, quando presente, é mais heterogênea, podendo conter goethita, lepidocrocita, hidróxido férrico, silicatos, fosfatos e carbonatos (GERKE *et al.*, 2008).

ROCHA (2008, p.52) afirma que a goethita, juntamente com a hematita são os minerais predominantes na jazida de Alegria. Portanto, são os minerais predominantes na polpa bombeada no mineroduto. Desta forma, parte da hematita e da goethita detectadas pode ser também proveniente da própria polpa transportada no mineroduto. Por outro lado, acredita-se que quase toda a magnetita analisada seja proveniente da corrosão do aço da tubulação, já que a magnetita natural, isto é, presente originalmente na polpa, é bastante baixa.

Lepidocrocita, calcita e quartzo também foram detectados em algumas amostras. A lepidocrocita (FeOOH) é dimorfa com a goethita e ocorre com ela (KLEIN e DUTROW, 2012). O quartzo é o principal mineral de ganga da polpa transportada e a calcita é derivada do hidróxido de cálcio adicionado à polpa.

Portanto, os tubérculos analisados são típicos da corrosão do aço carbono. O crescimento de tais tubérculos pode estar sendo favorecido pelo fenômeno de aeração diferencial ocasionado pelo bombeamento de fluidos com a presença de oxigênio dissolvido.

5.3.5 ANÁLISE DE MATERIAL REMOVIDO PELO *PIG* NO TRECHO EB2-EV1

Materiais granulados removidos do interior do mineroduto pelo *pig*, contendo crostas de corrosão da tubulação e tubérculos, foram analisados, visando conhecer suas composições químicas e mineralógicas. Os resultados das análises granulométrica e química são apresentados na tabela V.21.

Tabela V. 21 - Dados granuloquímicos.

Fração	Fe₂O₃	FeO	CaO	PPC	SiO₂	Al₂O₃	P	MnO₂	Soma
+3,35mm	79,25	5,59	4,94	7,46	1,95	0,29	0,063	0,38	99,92
+2,36mm	79,63	5,67	2,54	6,62	3,98	0,83	0,087	0,53	99,89
+1,70mm	78,99	8,49	3,01	6,67	1,53	0,39	0,092	0,72	99,89
+1,18mm	78,87	8,89	3,11	6,83	0,90	0,36	0,091	0,84	99,89
+1,00mm	78,99	8,77	3,18	6,71	0,87	0,37	0,091	0,91	99,89
+0,85mm	78,33	9,03	3,15	6,88	0,92	0,37	0,093	0,92	99,69
+0,60mm	79,61	8,14	2,97	6,63	1,05	0,36	0,087	0,92	99,77
+0,42mm	79,50	7,83	2,87	6,59	1,75	0,35	0,086	0,92	99,90
+0,30mm	77,86	7,50	2,83	6,80	3,47	0,36	0,085	0,89	99,80
+0,21mm	76,16	7,14	2,82	6,74	5,75	0,41	0,085	0,79	99,90
+0,15mm	81,65	5,45	2,21	6,77	2,67	0,42	0,092	0,62	99,88
Global	80,56	7,14	2,91	5,59	2,25	0,58	0,082	0,84	99,95

A tabela V.22 mostra a composição mineralógica das frações vizinhas já agrupadas da amostra, bem como da amostra global. Os dados são principalmente de difração de raios X, complementados pelas análises químicas e pelos estudos por microscopia eletrônica de varredura com microanálise EDS.

Tabela V. 22 - Composição mineralógica da amostra global e das frações.

Fração granulométrica	% massa	Magnetita	Hematita	Quartzo	Goethita	Calcita	Soma
-3,35+1,18mm	15,12	28,7	42,7	1,0	22,1	5,5	100,0
-1,18+0,85mm	21,67	29,1	44,4	1,0	19,9	5,6	100,0
-0,85+0,60mm	16,86	26,2	41,4	1,0	26,1	5,3	100,0
-0,60+0,30mm	25,19	24,2	42,4	2,5	25,8	5,1	100,0
+0,15mm	21,16	17,6	40,0	4,3	34,2	3,9	100,0
Global	100,00	23,0	40,7	2,3	28,8	5,2	100,0

Os resultados da análise química semiquantitativa realizada por espectrometria de fluorescência de raios X na amostra global apresentou alto teor de ferro e oxigênio, teores médios de silício, cálcio e carbono, baixos teores de manganês e alumínio e traços de fósforo, enxofre e cromo. Os traços de cromo detectados podem ser provenientes dos corpos moedores utilizados na moagem.

Foram realizadas análises via MEV e EDS. A figura 5.118 apresenta uma imagem, obtida em MEV com elétrons retroespalhados, de um tubérculo típico.

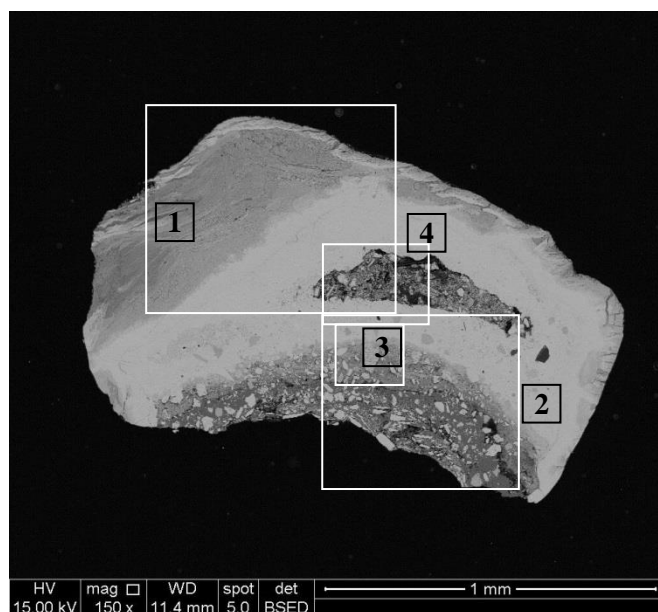


Figura 5. 118 - Tubérculo típico.

A partir da análise desse tubérculo verificou-se que é uma partícula composta principalmente de magnetita botrioidal (cinza claro), sendo que na parte de baixo e no seu interior há camadas mais escuras com agregados aderidos. Os detalhes assinalados na figura como 1, 2, 3 e 4 são apresentados nas figuras 5.119, 5.120, 5.121 e 5.122, respectivamente. Tais figuras foram obtidas em MEV com elétrons retroespalhados.

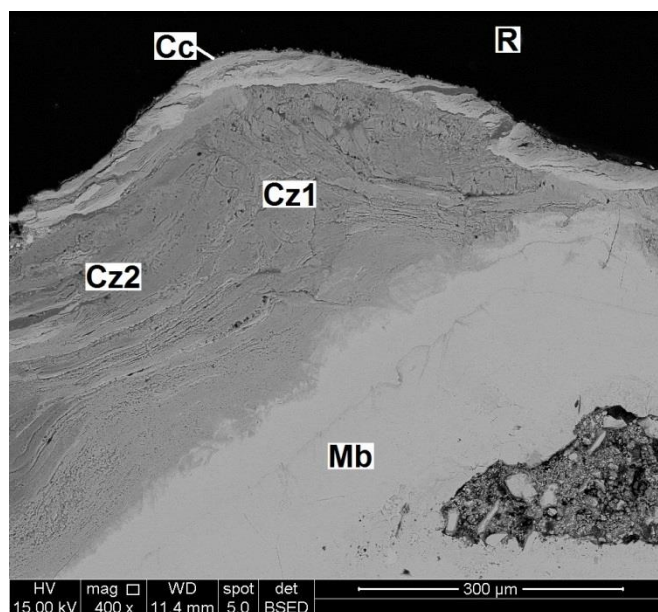


Figura 5. 119 - Detalhe 1 da figura 5.118, enfatizando a região superior.

Na figura 5.119 é possível observar uma camada mais escura (Cz) acima e à esquerda da região principal de magnetita botrioidal (Mb). A crosta mais clara observada é sinalizada como Cc. Na parte inferior direita, observa-se um poro preenchido por um agregado de partículas muito pequenas. A região sinalizada como R é composta apenas pela resina de impregnação. Microanálises das várias feições são apresentadas na tabela V.23.

Tabela V. 23 - Microanálise das áreas apresentadas na figura 5.119.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅	CO ₂	Mineral ou fase
Mb	0,0	0,0	99,3	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	Magnetita botrioidal
Cz1	1,3	1,4	91,4	0,0	2,6	0,0	1,3	0,0	0,0	2,0	Magnetita botrioidal contendo baixos Ca, Al, Si
Cz2	1,3	1,4	88,0	0,5	2,5	0,5	1,2	1,2	1,4	2,0	Magnetita botrioidal contendo Ca, Al, Si e outros elementos
Cc	1,3	0,5	93,4	0,0	1,6	0,0	1,9	0,0	0,0	1,3	Magnetita botrioidal contendo baixos Ca, Al, Si

Verificou-se, portanto, que as quatro áreas analisadas na figura 5.119, são compostas basicamente por magnetita botrioidal. Pela figura 5.119 é possível ver a microestrutura essencial dessa magnetita, isto é, em camadas finas, paralelas e concêntricas (quando curvas), claras e escuras, mostrando arranjos radiais de cristalitos.

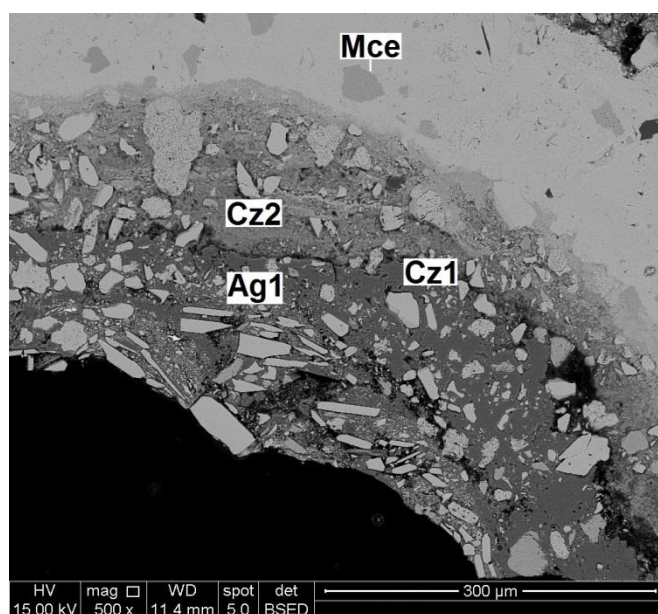


Figura 5. 120 - Detalhe 2 da figura 5.118, enfatizando a região inferior.

Através da figura 5.120 é possível observar camadas de tons cinza (Cz1 e Cz2) e agregados de pequenas partículas de hematita lamelar imersos em camada cinza (Ag1). Acima, em meio à região de magnetita botrioidal, há manchas mais escuras (Mce). As microanálises das várias feições são apresentadas na tabela V.24.

Tabela V. 24 - Microanálise das áreas apresentadas na figura 5.120.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	CO ₂	Mineral ou fase
Mce	3,4	0,0	96,1	0,0	0,5	0,0	Magnetita botrioidal com Si
Cz1	0,0	0,0	2,6	54,6	0,0	42,8	Calcita
Cz2	1,7	2,7	90,8	1,5	2,1	1,2	Goethita contendo Ca e Mn
Ag1	3,8	0,0	20,1	42,6	0,0	33,5	Calcita com minerais de Fe e quartzo

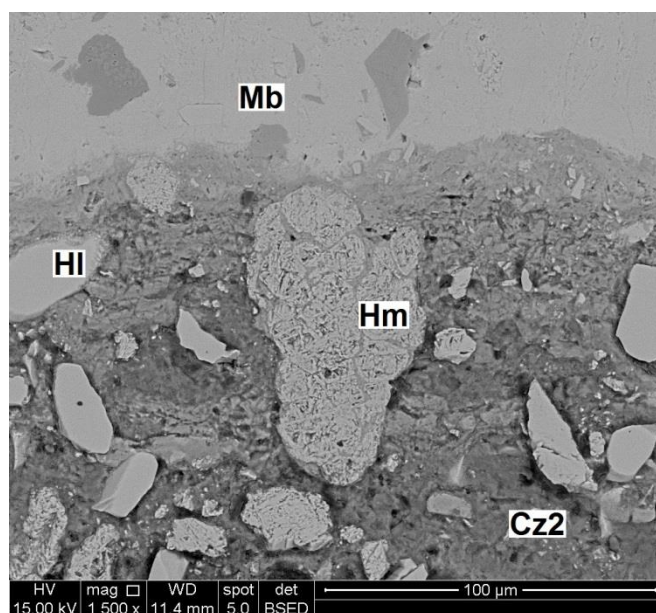


Figura 5. 121 - Detalhe 3 da figura 5.118, enfatizando a região inferior.

Na figura 5.121 observam-se camadas de tons cinzas (Cz2), agregando partículas de

hematita lamelar (Hl) e hematita martítica (Hm) pequenas e médias. Acima, em meio à região de magnetita botrioidal (Mb), há manchas mais escuras. As microanálises de algumas áreas são apresentadas na tabela V.25.

Tabela V. 25 - Microanálise de algumas áreas destacadas na figura 5.121.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	CO ₂	Mineral ou fase
Hm	0,2	0,3	98,8	0,3	0,2	0,2	Hematita
Hl	0,1	0,0	99,9	0,0	0,0	0,0	Hematita
Cz2	1,7	2,7	90,8	1,5	2,1	1,2	Goethita contendo de Ca e Mn

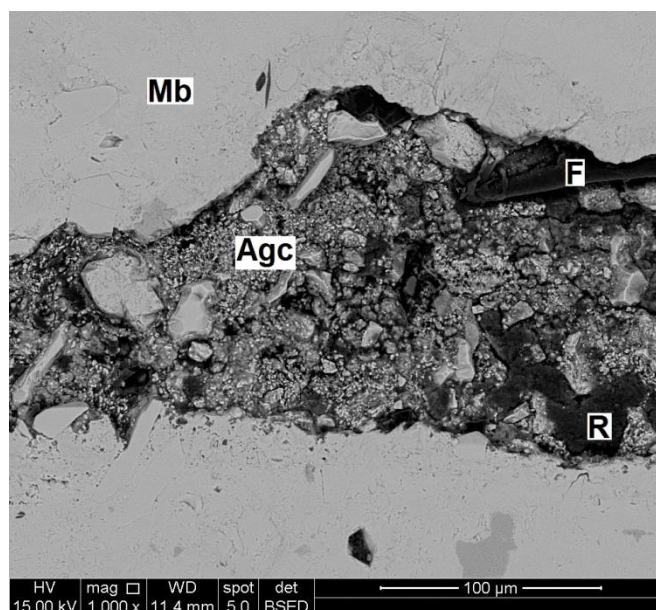


Figura 5. 122 - Detalhe 4 da figura 5.118, enfatizando a região central.

A figura 5.122 mostra o poro preenchido por um agregado (Agc) de partículas de hematita lamelar e goethita terrosa, com pouca incorporação de calcita. Nota-se uma fibra (F) orgânica de tecido ou algodão. A microanálise da região do poro com o agregado de partículas é apresentada na tabela V.26.

Tabela V. 26 - Microanálise da área Agc da figura 5.122.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	CO ₂	Mineral ou fase
Agc	0,9	0,4	96,9	0,7	0,6	0,5	Agregado de minerais de ferro

Outro tubérculo típico foi identificado na amostra e sua imagem obtida em MEV com elétrons retroespalhados é apresentada na figura 5.123.

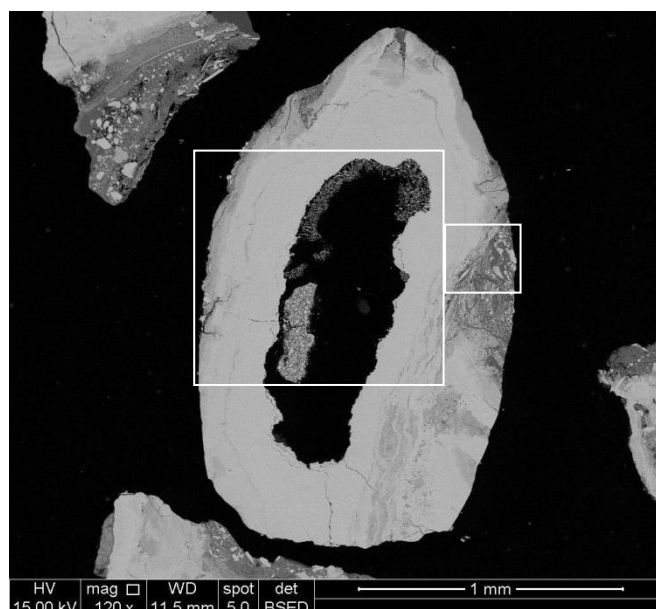


Figura 5. 123 - Outro tubérculo típico identificado na amostra.

A partir da análise do tubérculo da figura 5.123 verificou-se que é uma partícula composta principalmente de magnetita botrioidal (cinza claro), com camadas e crostas mais escuras e agregados aderidos à direita e no interior. A maior e a menor área assinalada são apresentadas, respectivamente, nas figuras 5.124 e 5.125, obtidas em MEV com elétrons retroespalhados.

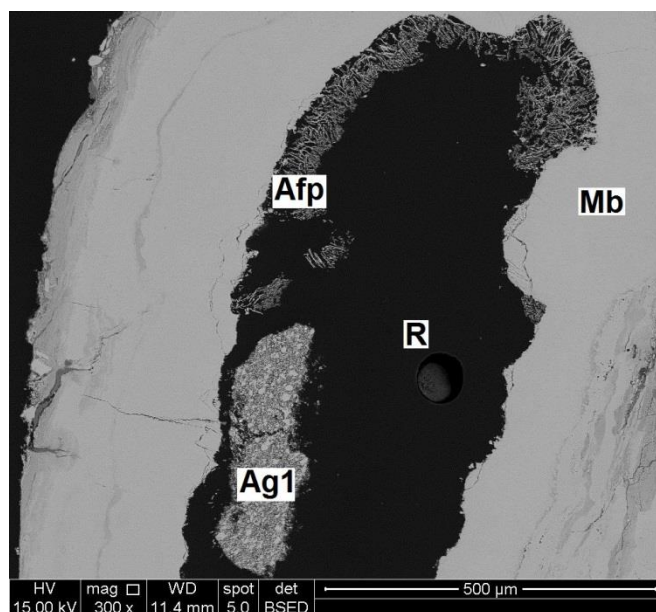


Figura 5. 124 - Detalhe da maior área assinalada da figura 5.123.

Observa-se principalmente um grande poro, parcialmente preenchido por um agregado fibroso poroso (Afp) e por um agregado denso (Ag1). Notam-se faixas finas com tons de cinza mais escuro no interior da magnetita botrioidal (Mb). A área escura marcada como R é composta apenas pela resina de impregnação. As microanálises das várias feições são mostradas na tabela V.27.

Tabela V. 27 - Microanálises das áreas destacadas na figura 5.124.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	CO ₂	Mineral ou fase
Mb	0,0	0,0	99,2	0,0	0,8	0,0	Magnetita botrioidal
Afp	0,9	0,7	98,4	0,0	0,0	0,0	Suspeita de ser goethita fibrosa
Ag1	0,9	1,0	97,6	0,0	0,4	0,0	Minerais de ferro

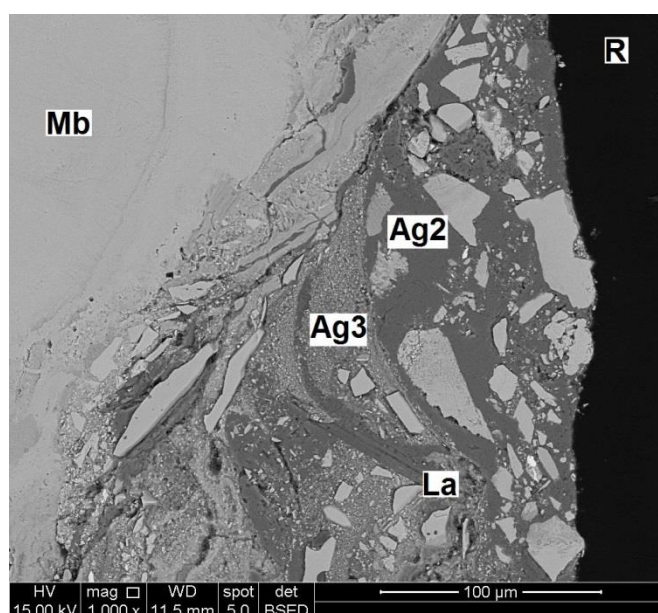


Figura 5. 125 - Detalhe da menor área assinalada da figura 5.123.

Na figura 5.125 observa-se agregado complexo de partículas de hematita lamelar e outros minerais de ferro; localmente essas partículas são muito pequenas (Ag3). O “cimento” do agregado é mais escuro (Ag2) e é composto principalmente por calcita. Observa-se uma lamela (La) de mica moscovita. As microanálises das áreas assinaladas como Ag2, Ag3 e La são apresentadas na tabela V.28.

Tabela V. 28 - Microanálises de algumas áreas destacadas na figura 5.125.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	Mineral ou fase
Ag2	0,5	0,0	3,9	53,6	0,0	0,0	0,0	0,0	42,0	Calcita
Ag3	1,4	0,7	38,9	30,0	0,0	0,0	0,0	11,8	17,2	Minerais de ferro com calcita e fosfato
La	45,5	27,6	7,2	4,9	1,6	9,2	0,2	0,0	3,8	Mica moscovita

Um fragmento de tubérculo típico encontrado na amostra foi analisado e sua imagem obtida em MEV com elétrons retroespalhados é apresentada na figura 5.126.

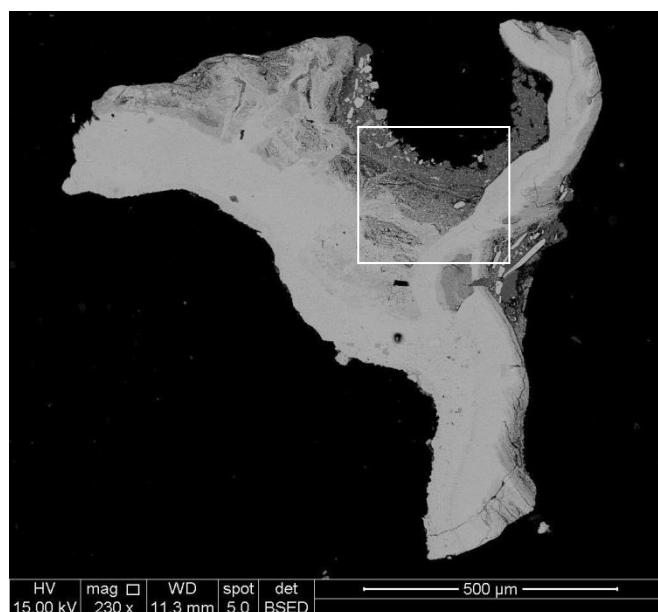


Figura 5. 126 - Fragmento de tubérculo típico.

A partir das análises realizadas no fragmento de tubérculo típico, verificou-se que é uma partícula composta principalmente de magnetita botrioidal (cinza claro), com camadas e crostas mais escuras e agregados aderidos, principalmente na região superior, dentro da cavidade. A imagem da área assinalada, obtida em MEV com elétrons retroespalhados, é apresentada com maior detalhe na figura 5.127.

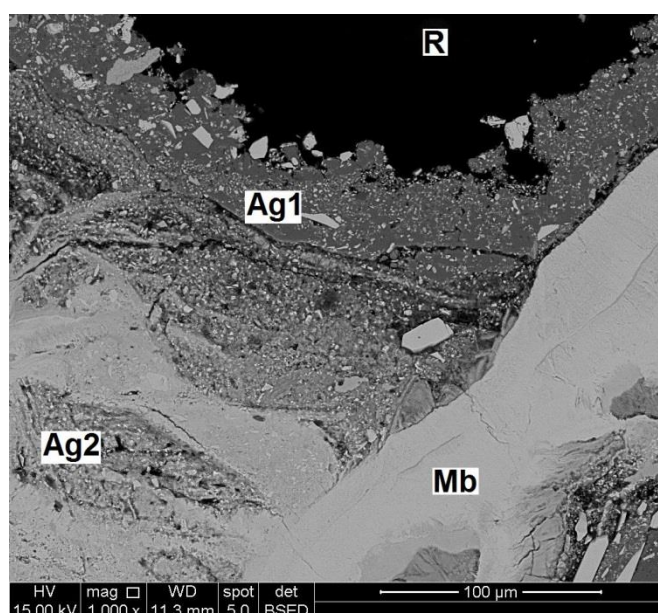


Figura 5. 127 - Detalhe da figura 5.126, enfatizando a região superior.

Na área apresentada na figura 5.127 observam-se agregados complexos dentro da cavidade na magnetita botrioidal (Mb). Os agregados mais escuros (Ag1) são compostos principalmente por calcita, com os minerais de ferro minoritários; já nos menos escuros (Ag2), os minerais de ferro são majoritários. As microanálises das áreas assinaladas como Ag1 e Ag2 são apresentadas na tabela V.29.

Tabela V. 29 - Microanálises de algumas áreas destacadas na figura 5.127.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	CO ₂	Mineral
Ag1	0,9	0,3	30,0	38,3	0,5	30,0	Calcita com minerais de ferro
Ag2	2,0	1,7	92,1	1,4	1,7	1,1	Minerais de Fe com Ca e Mn

Um terceiro tubérculo típico encontrado na amostra foi analisado e sua imagem obtida em microscópio de luz refletida é apresentada na figura 5.128.

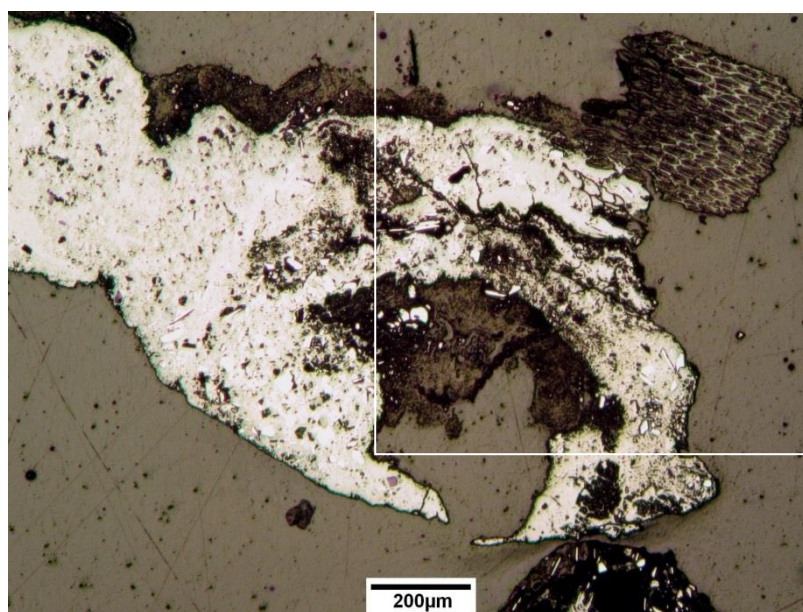


Figura 5. 128 - Terceiro tubérculo típico encontrado na amostra.

A partir das análises realizadas nesse tubérculo verificou-se que é uma partícula composta principalmente de magnetita botrioidal (cinza claro), com camadas e crostas mais escuras e agregados aderidos. Na parte superior há uma estranha formação alveolar, que pode ser vista com maior detalhe na figura 5.129, que apresenta imagem obtida em MEV com elétrons retroespalhados.

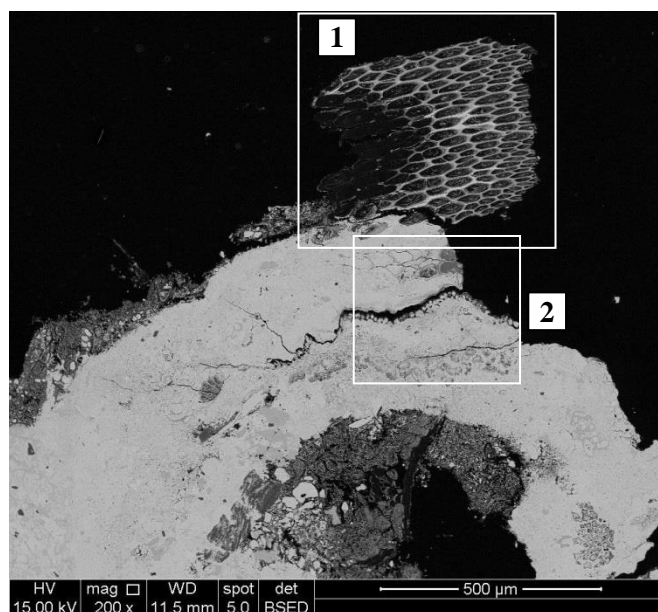


Figura 5. 129 - Detalhe da figura 5.128, apresentando parte de um tubérculo típico.

As áreas assinaladas como 1 e 2 na figura 5.129 são apresentadas em detalhe nas figuras 5.130 e 5.131, respectivamente. Tais imagens foram obtidas em MEV com elétrons retroespalhados.

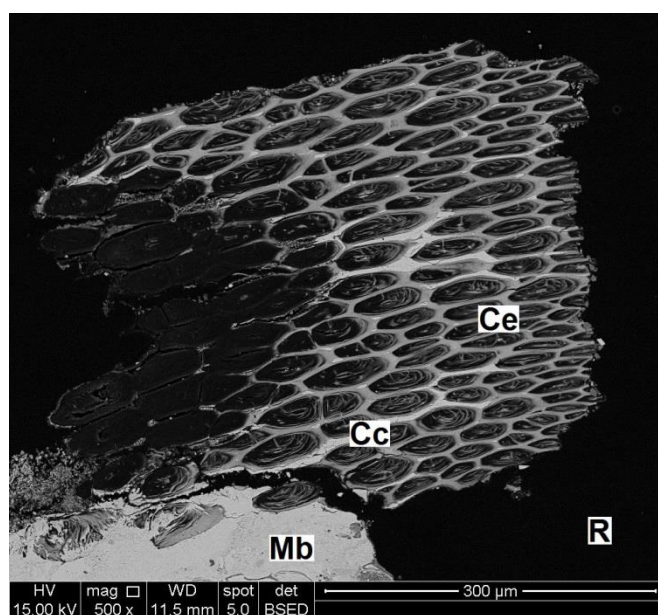


Figura 5. 130 - Detalhe da formação alveolar da área assinalada como 1 na figura 5.129.

As microanálises da camada de cor cinza claro (Cc) e da camada de cor cinza escuro (Ce) são apresentadas na tabela V.30.

Tabela V. 30 - Microanálises de algumas áreas da figura 5.130.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	CO ₂	Mineral
Ce	0,3	0,1	96,4	0,9	1,6	0,7	Magnetita e/ou goethita
Cc	0,3	0,0	97,9	0,4	1,1	0,3	Magnetita e/ou goethita

Pelas microanálises, verifica-se que os alvéolos são compostos por óxido de ferro, provavelmente magnetita e/ou goethita.

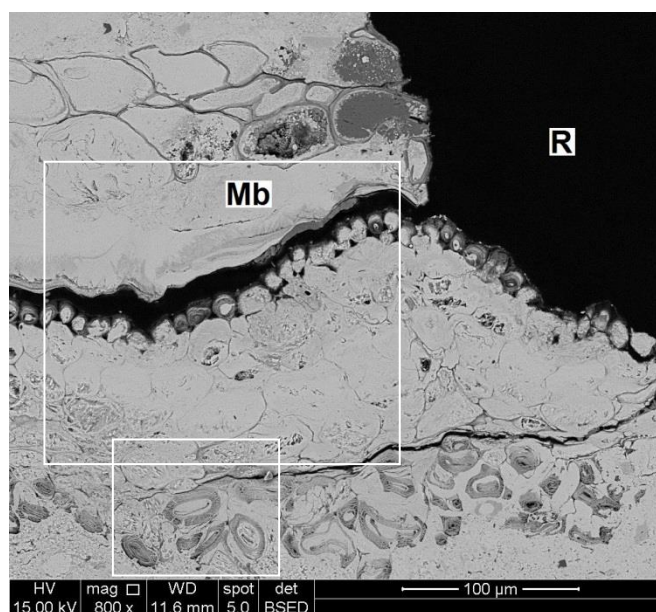


Figura 5. 131 - Detalhe da área assinalada como 2 na figura 5.129.

É possível observar que na parte superior da figura 5.131 há estruturas lenticulares segmentadas que evoluem para individualização. Abaixo há uma sequência de esferoides localizados ao longo de uma fissura, emergindo para a superfície do tubérculo. Na parte inferior há outra concentração de estruturas lenticulares

segmentadas menores. A menor área e a maior área assinaladas na figura 5.131 são apresentadas em detalhe nas figuras 5.132 e 5.133, respectivamente. Tais imagens foram obtidas em MEV com elétrons retroespalhados.



Figura 5. 132 - Detalhe da menor área assinalada na figura 5.131.

Verificou-se que as estruturas lenticulares têm constituição complexa, com microcamadas concêntricas, alternando camadas maciças com outras reticuladas, estas muito porosas. A microanálise da área marcada como Dt1 (“detalhe microestrutural 1”), é apresentada na tabela V.31.

Tabela V. 31 - Microanálise da área Dt1 da figura 5.132.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	CO ₂	Mineral ou fase
Dt1	0,6	0,0	97,9	0,0	1,5	0,0	Minerais de ferro

A composição mineralógica que se verificou na área Dt1 é de óxido de ferro, provavelmente magnetita.

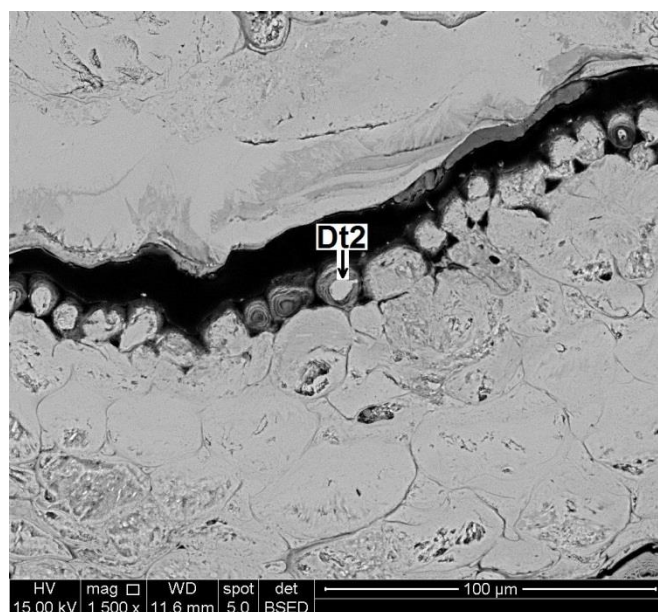


Figura 5. 133 - Detalhe da maior área assinalada na figura 5.131.

Na figura 5.133 notam-se estruturas esferoidais formadas por camadas concêntricas; os esferoides localizam-se na superfície de uma fissura. A microanálise da área designada como Dt2 (“detalhe microestrutural 2”), é apresentada na tabela V.32.

Tabela V. 32 - Microanálise da área Dt2 da figura 5.133.

Área	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	CO ₂	Mineral ou fase
Dt2	0,3	0,0	95,1	1,3	2,3	1,0	Minerais de ferro com pouca calcita

A composição mineralógica da área Dt2 é de óxido de ferro, provavelmente magnetita, com ocorrência baixa de calcita.

As figuras 5.134, 5.135 e 5.136 apresentam imagens de fragmentos de tubérculos e outras partículas encontradas na amostra, obtidas em microscópio de luz refletida.

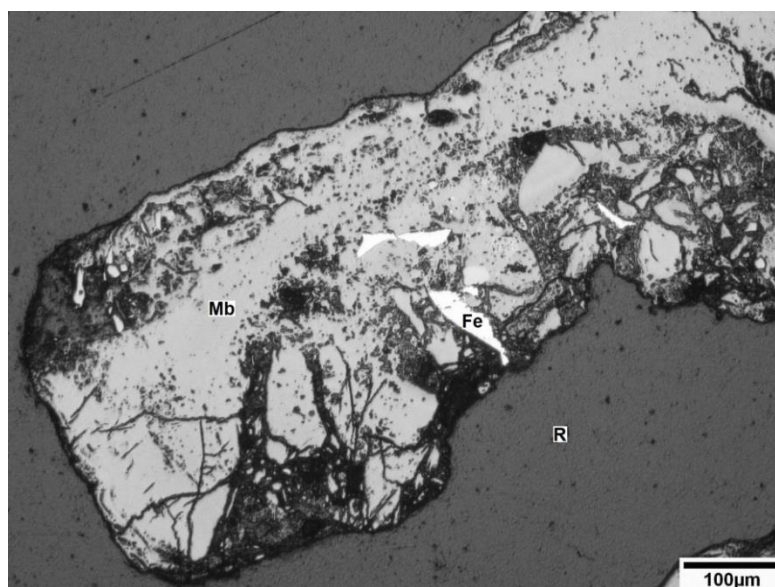


Figura 5. 134 - Fragmento de tubérculo.

O fragmento de tubérculo apresentado na figura 5.134 é composto principalmente de magnetita botrioidal (Mb), com camadas e crostas mais escuras e agregados aderidos. Nas partes central e direita, há quatro pequenos fragmentos de aço (Fe), englobados na estrutura do tubérculo e do agregado. Acredita-se que esses fragmentos sejam oriundos de corpos moedores utilizados na etapa de moagem, no beneficiamento do minério.

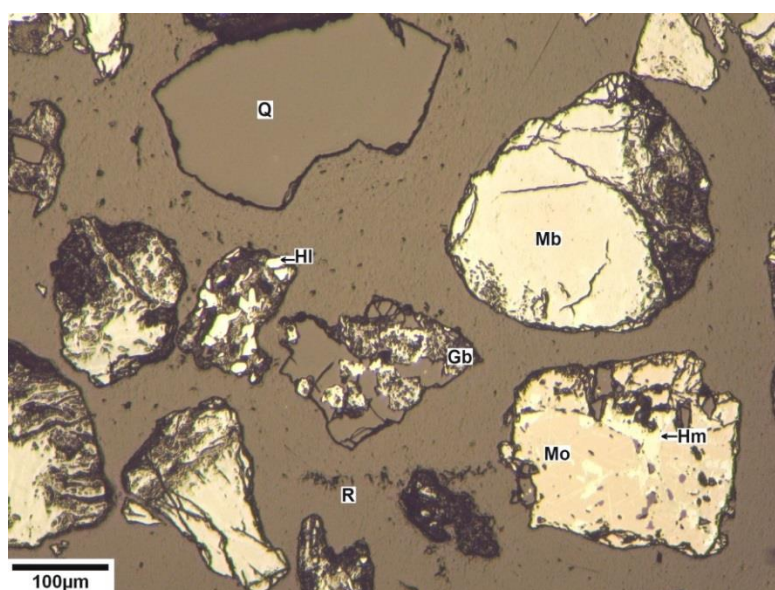


Figura 5. 135 - Fragmentos de tubérculos.

Na figura 5.135 são observados fragmentos de tubérculos compostos principalmente de magnetita botrioidal (Mb), com camadas e crostas mais escuras. Notam-se várias outras partículas originárias do minério, isto é, não geradas pela corrosão do tubo, cujas feições mineralógicas são: goethita botrioidal (Gb); quartzo (Q); hematita lamelar (Hl) e martítica (Hm); magnetita original, componente do minério de ferro (Mo).

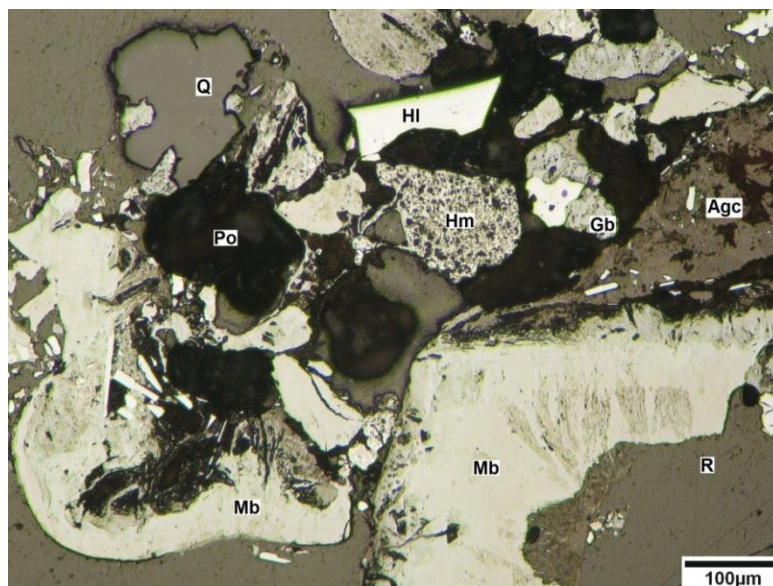


Figura 5. 136 - Partícula ilustrando a complexidade dos fragmentos removidos pelo *pig*.

Na partícula apresentada na figura 5.136 estão coalescidos vários compostos, materiais e minerais. Essa partícula ilustra a complexidade, heterogeneidade e porosidade da maioria dos fragmentos removidos pelo *pig*. Observam-se fragmentos de tubérculos compostos principalmente de magnetita botrioidal (Mb), com camadas e crostas mais escuras e um agregado fino ligado por calcita (Agc). Nesta imagem as estruturas radiais da magnetita botrioidal estão bem visíveis. Notam-se várias feições mineralógicas originárias do minério, isto é, não geradas pela corrosão do tubo: hematita lamelar (Hl) e martítica (Hm), goethita botrioidal (Gb) e quartzo (Q). Vários poros (Po), de tamanhos diferentes também estão presentes. A região sinalizada como R é composta apenas pela resina de impregnação.

As microanálises apresentadas confirmaram a identificação dos minerais presentes, já antecipada pelas análises de DRX e química. Esclarece-se que o elemento carbono é

geralmente identificado pelo EDS, mas não é quantificado diretamente, devido ao seu número atômico muito baixo, isto é, as análises são qualitativas, neste caso. Assim, os teores de CO_2 mostrados foram calculados a partir da estequiometria da calcita (CaCO_3), a partir dos teores confiáveis de CaO , evidentemente, quando o pico característico de carbono estava nítido.

Descreveu-se principalmente a microestrutura da fração granulométrica mais grossa (-3,35mm +1,18mm), por ser aquela onde as partículas são maiores e mais completas. Além disso, as frações mais finas são formadas essencialmente por fragmentos das partículas componentes das frações mais grossas, praticamente sem nenhum aspecto diferencial relevante, a não ser pelo tamanho e natureza fragmentária das partículas.

O tubérculo é composto essencialmente de produtos da corrosão do aço e inclui quantidades variáveis de minério fino e de calcita, geralmente também muito fina, oriunda da carbonatação do hidróxido de cálcio. A microestrutura essencial é a de magnetita botrioidal. Verificou-se que os agregados de partículas do minério de ferro (concentrado transportado pelo mineroduto) formam crostas e material de preenchimento de poros dos tubérculos.

A goethita é difícil de ser distinguida nas fotos de MEV, por ser usualmente muito semelhante à magnetita botrioidal dominante, mas nas duas últimas figuras (5.135 e 5.136), obtidas em microscópio óptico, ela é mais discernível.

As figuras de 5.128 a 5.133 ilustram um aspecto microestrutural inusitado, presente em um fragmento de tubérculo que, a menos deste detalhe, seria bem típico. Este detalhe consiste numa estranha formação alveolar, anexa a uma região de magnetita botrioidal espessa. Esta formação nunca fora observada nos produtos de corrosão do mineroduto. Os minérios de ferro goethíticos da Mina de Alegria e de outros locais do Quadrilátero Ferrífero mostram uma trama alveolar, mas que é bem diferente, muito mais irregular, do que esta observada. Esta consiste numa estrutura porosa, composta por alvéolos elípticos, bastante regulares, num arcabouço levemente hexagonal alongado. Microanálises EDS realizadas mostraram composição de óxido de ferro com poucas e

baixas impurezas; pelos tons de cinza, pode tratar-se de magnetita (mais provável) ou goethita, ou ambas. Não se sabe o real significado e importância desses aspectos, mas eles podem estar associados à própria trama botrioidal da magnetita originária da oxidação do aço do tubo. A razão é que os aspectos morfológicos são similares, embora numa fase aparentemente mais primitiva, para as estruturas alveolares, lenticulares e dos esferoides alinhados.

As fases minerais mais abundantes encontradas nas análises dos tubérculos foram hematita, magnetita e goethita, sendo que os dois últimos têm abundância bastante próxima, enquanto a hematita é majoritária. Entretanto, a fase que é a causa principal da propriedade ferromagnética dos materiais retirados do mineroduto e examinados nesta dissertação é a magnetita, com morfologia botrioidal, mais raramente maciça. Esta magnetita é formada pela oxidação do aço do tubo do mineroduto; ressalte-se que a magnetita presente originalmente na polpa bombeada é muito baixa, além de não apresentar a morfologia botrioidal. A goethita juntamente com a hematita, é um dos minerais predominantes na jazida de Alegria (ROCHA, 2008). Portanto, são os minerais predominantes na polpa bombeada no mineroduto. A quarta fase em abundância é a calcita, derivada totalmente do hidróxido de cálcio adicionado ao concentrado. Os agregados mais finos e ricos em cálcio são formados por uma mistura da calcita com partículas finas e finíssimas do minério de ferro, constituindo-se numa “argamassa”. Mas a estrutura essencial e original dos tubérculos não contém quantidades significativas de cálcio, que, portanto, não estaria associado à sua formação.

Traços de óxido de potássio (K_2O), óxido de magnésio (MgO) e óxido de sódio (Na_2O) encontrados na amostra podem ser provenientes de contaminantes do minério (ROCHA, 1997). A presença de alumina (Al_2O_3), compostos de fósforo e sílica (SiO_2) já era esperada, já que esses são alguns dos principais contaminantes do minério transportado, conforme relatado por ROCHA (1997). Traços de manganês podem ser provenientes do minério, conforme relatado por ROCHA (1997), ou até mesmo do próprio aço da tubulação do mineroduto. A presença de compostos de enxofre pode estar ligada a contaminantes do minério e/ou a contaminantes da cal, cuja especificação de fornecimento prevê a presença de traços desse elemento.

5.4 ANÁLISE QUÍMICA DE ÁGUA E ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DE FLUIDOS E MATERIAL REMOVIDO PELO PIG

5.4.1 ANÁLISE QUÍMICA DAS DIFERENTES QUALIDADES DE ÁGUA

Análises químicas foram conduzidas para avaliar a composição das diferentes qualidades de água bombeadas no mineroduto 1. As águas de selagem são utilizadas na selagem das bombas de carga de Germano e das bombas de carga e bombas principais de Matipó. Em Germano a água de selagem nas bombas principais foi utilizada até 2014, já que a partir de 2015 todas as bombas principais passaram a operar com sistema de pistões que não utilizam água para selagem. O volume da água de selagem em relação ao volume total bombeado é baixo, correspondendo a, aproximadamente, 0,4% do volume bombeado em Germano (até 2014 correspondia a, aproximadamente, 3,8%) e a, aproximadamente, 3,8% em Matipó.

Quando é necessário realizar bombeamentos de água, água de processo é bombeada em Germano (Mariana) e água da barragem de Matipó é bombeada em Matipó. Caso o sistema esteja operando interligado, o que é incomum, a água de processo de Germano pode ser bombeada por todo o mineroduto.

Os resultados das análises químicas das diferentes qualidades de água que são bombeadas no mineroduto são apresentados na tabela V.33.

Tabela V. 33 - Análise química das diferentes qualidades de água.

Amostra	Resultados analíticos (em mg/L)						
	Sólidos dissolvidos totais	Sólidos totais	Cloreto	Sulfato	Magnésio	Carbonato (como CaCO ₃)	Bicarbonato (como CaCO ₃)
Água de selagem – Mariana	244	255	20,0	69,0	< 0,5	0	95,7
Água de processo – Mariana	523	526	29,1	122	< 0,5	21,6	163
Água da polpa – Mariana	733	1186	31,3	105	< 0,5	461	< 5
Água de selagem – Matipó	51	80	4,7	< 5	0,856	0	20,1
Água da barragem – Matipó	161	182	8,4	41,8	1,00	0	74,0
Água da polpa – Matipó	278	2471	30,5	113	< 0,5	305	146
Água da polpa – Ubu	1230	2100	32,8	124	< 0,5	302	< 5

As análises indicam teores baixos de cloreto (entre 4,7 e 32,8 ppm), uma característica favorável à manutenção de uma passivação estável do aço carbono. Entretanto, a presença de íons cloreto, juntamente com a presença de sulfatos e bicarbonatos aumenta a condutividade da água, acelerando as reações de corrosão. Além disso, o sulfato serve de alimento para o crescimento de bactérias redutoras de sulfato e, portanto, uma análise microbiológica dos fluidos bombeados torna-se necessária. A presença de CaCO₃ é decorrente da adição de leite de cal na polpa, com o objetivo de elevar o valor de pH.

HERRO e PORT (1993) afirmam que a presença elevada de cloreto, sulfato e outros ânions agressivos estimula o crescimento de tubérculos.

5.4.2 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS DOS FLUIDOS BOMBEADOS

Análises microbiológicas foram realizadas na polpa e na água de processo. Os resultados da mediana das triplicatas das concentrações de bactérias são apresentados na tabela V.34.

Tabela V. 34 - Concentrações de bactérias nos fluidos.

Amostra	Resultados em NMP de bactérias/mL de amostra			
	Bactérias aeróbias	Ferrobactérias	Bactérias anaeróbias	Bactérias redutoras de sulfato (BRS)
Polpa tanque de armazenamento de polpa EB1 - Mariana	$7,0 \times 10^3$	4,0	$2,6 \times 10^8$	$2,3 \times 10^1$
Água de processo - Mariana	$3,4 \times 10^8$	$1,5 \times 10^7$	$1,1 \times 10^8$	4,0
Polpa recebida em Matipó	$2,3 \times 10^3$	ND	$2,4 \times 10^8$	4,0
Água da barragem - Matipó	$2,4 \times 10^{10}$	$4,0 \times 10^5$	$9,0 \times 10^7$	$1,5 \times 10^1$
Polpa recebida em Ubu	$7,0 \times 10^4$	$7,0 \times 10^1$	$2,9 \times 10^9$	4,0

ND - Não detectado (abaixo do limite de detecção do método).

NMP - Número mais provável.

Todas as amostras apresentaram alta concentração de bactérias anaeróbias. As amostras de água de processo e água da barragem apresentaram também altas concentrações celulares de bactérias aeróbias e ferrobactérias. Entre os fluidos analisados, esses dois são os que apresentam menor valor de pH, o que poderia favorecer o crescimento bacteriano. Análises de pH foram realizadas e são apresentadas no item 5.5. O baixo

número de BRS é uma característica favorável à manutenção da integridade da tubulação.

Outras amostras foram coletadas e analisadas em outro momento, conforme apresentado nas tabelas V.35, V.36 e V.37.

Tabela V. 35 - Análise microbiológica de amostra de polpa de EB1.

	Tempo (dias)	NMP de bactérias/mL
Contagem de bactérias redutoras de sulfato	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Contagem de bactérias anaeróbias totais	4	$1,6 \times 10^2$
	6	$1,6 \times 10^2$
	14	$1,6 \times 10^3$
	28	$2,9 \times 10^3$
Contagem de bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	4	2,6
	6	5,8
	14	$1,5 \times 10^2$
	28	$1,5 \times 10^2$
Contagem de bactérias aeróbias totais	3	$4,2 \times 10^5$
Contagem de bactérias aeróbias produtoras de ácidos	15	$8,9 \times 10^3$
Contagem de ferrobactérias	15	$1,4 \times 10^4$

Tabela V. 36 - Análise microbiológica de amostra de água de processo de EB1.

	Tempo (dias)	NMP de bactérias/mL
Contagem de bactérias redutoras de sulfato	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Contagem de bactérias anaeróbias totais	4	9,5 x 10
	6	1,6 x 10 ³
	14	2,5 x 10 ³
	28	2,5 x 10 ³
Contagem de bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	4	2,5 x 10
	6	2,5 x 10 ²
	14	2,5 x 10 ³
	28	2,5 x 10 ³
Contagem de bactérias aeróbias totais	3	2,5 x 10 ⁴
Contagem de bactérias aeróbias produtoras de ácidos	15	4,5 x 10 ³
Contagem de ferrobactérias	15	2,5 x 10 ⁴

Tabela V. 37 - Análise microbiológica de amostra de polpa do terminal do mineroduto.

	Tempo (dias)	NMP de bactérias/mL
Contagem de bactérias redutoras de sulfato	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Contagem de bactérias anaeróbias totais	4	$8,1 \times 10$
	6	$8,1 \times 10^2$
	14	$8,1 \times 10^2$
	28	$4,5 \times 10^3$
Contagem de bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	4	$2,9 \times 10$
	6	$8,1 \times 10^2$
	14	$8,1 \times 10^2$
	28	$4,5 \times 10^3$
Contagem de bactérias aeróbias totais	3	$2,9 \times 10^5$
Contagem de bactérias aeróbias produtoras de ácidos	15	$4,5 \times 10^3$
Contagem de ferrobactérias	15	$3,7 \times 10^4$

Todas as amostras apresentaram contagem zero de BRS, o que é um aspecto muito positivo para a manutenção da integridade da tubulação. As maiores contagens foram verificadas nas bactérias aeróbias totais e nas ferrobactérias.

HERRO e PORT (1993) afirmam que bactérias redutoras de sulfato e bactérias produtoras de ácidos provavelmente aceleram o crescimento de tubérculos. Bactérias produtoras de ácidos reduzem o valor de pH da solução, acelerando os ataques corrosivos (HERRO e PORT, 1993).

A presença de bactérias detectada nos fluidos analisados não significa, necessariamente, que o duto esteja sofrendo corrosão microbiológica, pois somente as bactérias do tipo

sésseis é que se depositam na parede na tubulação e formam biofilmes, ao contrário das bactérias planctônicas, que permanecem dispersas na fase aquosa (GENTIL, 2003). Portanto análises microbiológicas de materiais presentes no interior do duto foram conduzidas e são apresentadas nos itens 5.4.3 e 5.6 desta dissertação.

5.4.3 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DE MATERIAL REMOVIDO PELO *PIG*

Foi coletada e analisada microbiologicamente uma amostra de material removido por *pig* de limpeza no trecho EV1-EV2. A tabela V.38 apresenta os resultados da análise.

Tabela V. 38 - Análise microbiológica de material removido pelo *pig*.

	Tempo (dias)	NMP de bactérias/mL
Contagem de bactérias redutoras de sulfato	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Contagem de bactérias anaeróbias totais	4	5,0 x 10
	6	5,0 x 10
	14	5,0 x 10 ³
	28	5,0 x 10 ³
Contagem de bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	4	5,0 x 10
	6	5,0 x 10
	14	5,0 x 10
	28	5,0 x 10
Contagem de bactérias aeróbias totais	3	9,5 x 10 ³
Contagem de bactérias aeróbias produtoras de ácidos	15	1,7 x 10 ²
Contagem de ferrobactérias	15	1,0 x 10

A não detecção de bactérias redutoras de sulfato é bastante positiva para a integridade

da tubulação. Além disso, verificou-se baixa contagem das demais bactérias, sendo que a contagem máxima é da ordem de 10^3 .

De acordo com HERRO e PORT (1993), para que seja feito um diagnóstico de corrosão microbiológica, quatro fatores devem ser confirmados: presença de microrganismos ou de seus produtos, presença da morfologia singular da corrosão microbiológica, presença de depósitos e produtos de corrosão específicos, condições ambientais compatíveis. No caso de bactérias redutoras de sulfato, elas são anaeróbicas, apesar de sobreviverem, sem crescimento, em condições aeróbicas, precisam de sulfato ou sulfito para crescerem e toleram temperaturas de até 80°C e valores de pH de 5 a 9 (HERRO e PORT, 1993). Já GENTIL (2003) afirma que BRS geralmente não se desenvolvem em valores de pH em torno de 11. No caso de ferrobactérias, GENTIL (2003) ressalta que frequentemente elas estão associadas à formação de tubérculos, e se desenvolvem em valores de pH entre 5,5 e 8,2. De acordo com GENTIL (2003), a elevação do pH dos fluidos impede o desenvolvimento de bactérias, pois muitas delas só se desenvolvem em valores de pH entre 5,5 e 9. Além disso, a limpeza por processos mecânicos (no caso do mineroduto, por *pigs*), removendo depósitos e a sanitização utilizando biocidas dificultam o crescimento microbiano (GENTIL, 2003).

Portanto, análises de pH dos fluidos bombeados são necessárias para verificar se as condições ambientais estão favoráveis ou não para o crescimento bacteriano. Tais análises são apresentadas no item 5.5.

5.5 ANÁLISES DE PH, OXIGÊNIO DISSOLVIDO, ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E DIAGRAMAS DE POURBAIX

Nas tabelas V.39 e V.40 são apresentados os resultados de pH e concentração de oxigênio dissolvido para as amostras de Germano e Matipó, respectivamente.

Tabela V. 39 - Dados de pH e oxigênio dissolvido em amostras de Germano.

Amostra	pH	Oxigênio dissolvido (ppm)
Água de Processo	10,05	2,15
Sobrenadante da polpa coletada no tanque de armazenamento de polpa	10,36	2,52
Sobrenadante da polpa coletada no amostrador (após o tanque de armazenamento de polpa)	11,46	2,80
Água de selagem	7,60	4,66

Tabela V. 40 - Dados de pH e oxigênio dissolvido em amostras de Matipó.

Amostra	pH	Oxigênio dissolvido (ppm)
Água Barragem	7,97	3,27
Sobrenadante da polpa coletada na entrada do tanque de armazenamento de polpa	11,33	2,21
Sobrenadante da polpa coletada na saída tanque de armazenamento de polpa	11,53	4,73
Água de selagem	7,62	4,20

Verificou-se que, nas amostras de Germano, o maior teor de oxigênio dissolvido e o menor valor de pH são medidos na água de selagem. Essa água é um vetor de entrada de oxigênio, porém de contribuição marginal, uma vez que os volumes utilizados são baixos.

Nas amostras de Matipó, verificou-se que o teor de oxigênio na polpa é ainda significativo no ponto de chegada, a entrada do tanque. Entretanto, chega a quase 5 ppm na saída do tanque, o que demonstra o elevado grau de renovação do oxigênio na polpa que existe nesse ponto do sistema. A presença de oxigênio dissolvido aliada ao fato do pH da polpa ser elevado, explica a presença dos óxidos de ferro na camada de corrosão

detectada nas análises previamente apresentadas nesta dissertação, pois o diagrama de Pourbaix para o ferro mostra uma zona de passividade, com formação de Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 , em valores de pH superiores a, aproximadamente, 8, para valores de potencial próximos a 0V. Essa mesma conclusão pode ser estendida para as amostras de polpa e de água de processo de Germano, que apresentam valores de pH superiores a 10. Ressalta-se que, apesar do diagrama de Pourbaix apresentar a faixa de passivação do ferro para valores de pH acima de 8 em valores de potencial próximos a 0V, HERRO e PORT (1993) afirmam que em temperatura ambiente a taxa de corrosão no ferro cai consideravelmente para valores de pH acima de 10.

Para a água de selagem de Germano e de Matipó e para a água da barragem, o que se observa é que seus valores de pH não são suficientes para promover a passivação do ferro.

Com relação ao crescimento bacteriano, verificou-se que o pH da polpa bombeada, especialmente após a elevação de seu valor para 11,5 através da adição de leite de cal, contribui para a manutenção de um ambiente desfavorável ao crescimento bacteriano. Entretanto, as duas fontes de água de selagem e a água da barragem propiciam condições ambientais compatíveis com o desenvolvimento bacteriano. O pH da água de processo é desfavorável para a maioria das bactérias, mas uma elevação até um valor de 11 seria bastante positiva.

Ensaio eletroquímico foram conduzidos em alíquotas das mesmas amostras, sendo que o objetivo de tais ensaios foi determinar a taxa de corrosão nos diferentes meios. Foram realizadas medições de LPR - resistência de polarização linear - imediatamente após a imersão do corpo de prova (LPR inicial) e após 30 minutos de imersão (LPR final). WOLYNEC (2003) explica que entre os principais ensaios eletroquímicos utilizados na avaliação da taxa da corrosão generalizada dos metais e suas ligas, o de maior aceitação é o de polarização linear, sendo os procedimentos para a realização das medidas da resistência de polarização especificados na norma ASTM G59 (1991).

As taxas de corrosão foram calculadas a partir da equação de Stern-Geary. De acordo

com WOLYNEC (2003), a equação de Stern-Geary permite a obtenção dos valores de corrente de corrosão (i^*) a partir dos valores de R_p , obtidos no método de polarização linear, segundo a equação 5.1:

$$i^* = \frac{B}{R_p} \quad (5.1)$$

A equação de Stern-Geary é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão, sendo que, muitas vezes o método é designado também como método de Stern-Geary (WOLYNEC, 2003). A constante B é obtida a partir das inclinações de Tafel, b_a e b_c , segundo a equação 5.2 (WOLYNEC, 2003):

$$B = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \quad (5.2)$$

A análise de Tafel, também chamada de método de extrapolação da reta de Tafel, é largamente aceita, especialmente para avaliar taxa de corrosão generalizada, apesar de ainda não ser normalizada (WOLYNEC, 2003). A equação 5.3 é chamada de equação de Tafel.

$$\eta = b \log \frac{|i|}{i_o} \quad (5.3)$$

η representa a sobretensão, o coeficiente b é chamado de declive de Tafel, i é a densidade de corrente e i_o é chamado de densidade de corrente de troca. Quando o eletrodo está em equilíbrio a velocidade da reação de redução tem o mesmo valor absoluto da velocidade da reação de oxidação e a este valor comum dá-se o nome de densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).

Para efeitos de tratamento de dados foi utilizado o valor teórico convencional de B de 26 mV (STANSBURY e BUCHANAN, 2000).

Para encontrar a taxa de corrosão, em mm/ano, a partir da corrente de corrosão obtida em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pode-se utilizar a equação 5.4 (WOLYNEC, 2003).

$$TC = \frac{Ki^*EW}{D} \quad (5.4)$$

Sendo que:

- TC é a taxa de corrosão em mm/ano;
- i^* é a densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$;
- K é igual a $3,27 \times 10^{-3}$ mm g/ μA cm ano;
- EW é a massa equivalente = massa atômica do elemento primário da liga/número de elétrons envolvidos no processo de oxidação (nesse caso, 55,85g/mol / 2);
- D é a densidade do material, em g/cm³ (no caso, aço carbono, 7,86g/cm³).

Os valores de resistência de polarização (R_p), densidade de corrente de corrosão e taxa de corrosão para as amostras de Germano e de Matipó são apresentados nas tabelas V.41 e V.42, respectivamente.

Tabela V. 41 - Resistência de polarização, corrente de corrosão e taxa de corrosão para amostras de Germano.

Amostra	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	i^* ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	TC (mm/ano)
LPR Polpa Tanque Inicial	3289	7,91	0,092
LPR Polpa Tanque Final	2575	10,1	0,117
LPR Água Processo Inicial	51287	0,507	0,006
LPR Água Processo Final	3930	6,62	0,077
LPR Polpa Amostrador Inicial	129605	0,201	0,02
LPR Polpa Amostrador Final	103528	0,251	0,003
LPR Água Selagem Inicial	672	38,7	0,449
LPR Água Selagem Final	1917	13,6	0,158

As taxas de corrosão mais elevadas foram observadas na água de selagem, chegando a quase 0,5 mm/ano. Uma explicação para isso é o fato de o pH da água de selagem ser neutro, não propiciando a passivação do aço. Entretanto, essa água, mais corrosiva, apresenta baixa contribuição em termos de balanço de massa.

Tabela V. 42 - Resistência de polarização, corrente de corrosão e taxa de corrosão para amostras de Matipó.

Amostra	R_p (Ω cm²)	i* (μA/cm²)	TC (mm/ano)
LPR Polpa Tanque Saída Inicial	38525	0,675	0,08
LPR Polpa Tanque Saída Final	69396	0,375	0,004
LPR Água Barragem Inicial	1213	21,4	0,248
LPR Água Barragem Final	1730	15,0	0,174
LPR Polpa Tanque Entrada Inicial	4008	6,49	0,075
LPR Polpa Tanque Entrada Final	322789	0,0805	0,001
LPR Água Selagem Matipó Inicial	4406	5,90	0,068
LPR Água Selagem Matipó Final	6104	4,26	0,049

Os valores obtidos em amostras coletadas em Matipó mostraram baixas taxas de corrosão em amostras de polpa, não sendo afetadas diretamente pelo maior teor de oxigênio medido. As taxas de corrosão foram moderadas em água de selagem e relativamente mais elevadas em água de barragem. As águas de selagem e da barragem de Matipó apresentam pH neutro, levemente alcalino, um meio no qual o aço carbono não passiva.

Com o objetivo de avaliar se as condições de operação do mineroduto correspondem aos domínios de corrosão, imunidade ou de proteção por passivação, foram realizadas medidas de potencial, que são apresentadas nas tabelas V.43 e V.44, para Germano e Matipó, respectivamente.

Tabela V. 43 - Valores de potencial e pH das amostras de Germano.

Amostra	pH	Ecorr (mV/Ag/AgCl)	Ecorr (mV/EHP)
Água Selagem I	7,60	-432	-224
Água Selagem F	7,60	-562	-354
Água Processo I	10,05	-455	-247
Água Processo F	10,05	-556	-348
Polpa amostrador I	11,46	-232	-24
Polpa amostrador F	11,46	-254	-46
Polpa Tanque I	10,36	-348	-140
Polpa Tanque F	10,36	-531	-323

Tabela V. 44 - Valores de potencial e pH das amostras de Matipó.

Amostra	pH	Ecorr (mV/Ag/AgCl)	Ecorr (mV/EHP)
Água Barragem I	7,97	-433	-225
Água Barragem F	7,97	-545	-337
Água Selagem I	7,62	-379	-171
Água Selagem F	7,62	-458	-250
Polpa Tanque entrada I	11,33	-432	-224
Polpa Tanque entrada F	11,33	-285	-77
Polpa Tanque saída I	11,53	-219	-11
Polpa Tanque saída F	11,53	-302	-94

A partir dos valores de potencial obtidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio - Ecorr (mV/EHP) - foram construídos os diagramas de Pourbaix para as amostras de Germano e de Matipó apresentados nas figuras 5.137 e 5.138, respectivamente.

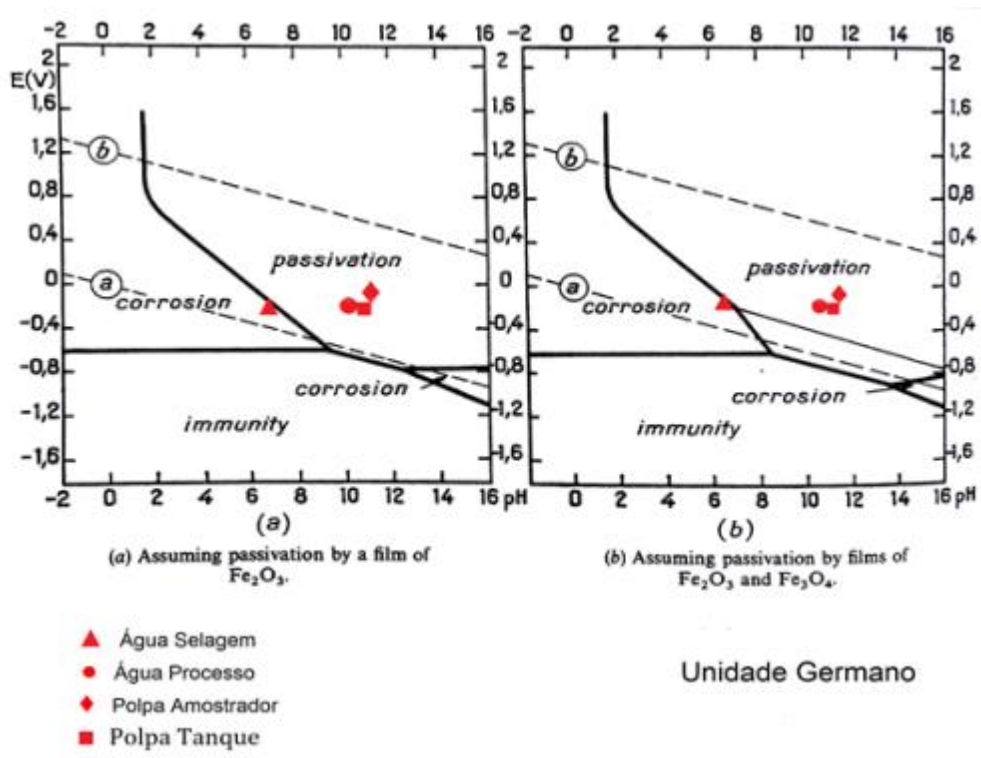


Figura 5. 137 - Diagrama E_h versus pH para amostras de Germano.

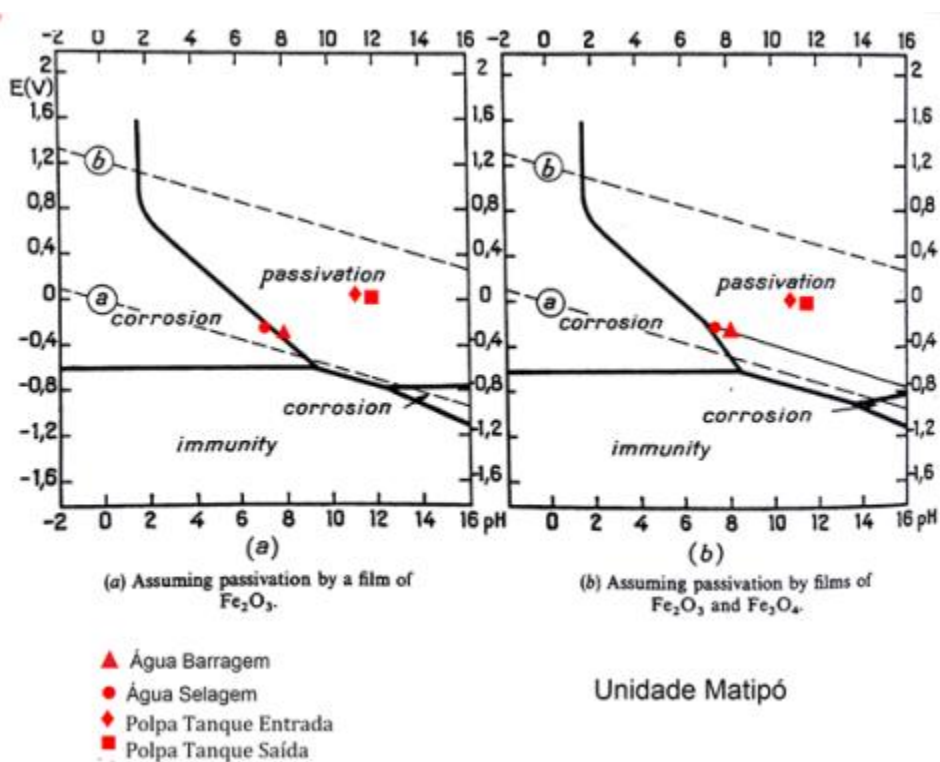


Figura 5. 138 - Diagrama E_h versus pH para amostras de Matipó.

No diagrama de Pourbaix para as amostras de Germano verificou-se que existe uma tendência de corrosão para o sistema metal/água de selagem provavelmente devido ao baixo valor de pH desse fluido. No diagrama de Pourbaix para as amostras de Matipó, verificou-se que as águas de selagem e da barragem caracterizam um sistema metal/meio no limiar entre passivação e corrosão. Para esse caso das amostras de Matipó o pH também aparece como fator decisivo, já que uma pequena elevação no valor do mesmo seria suficiente para que o sistema metal/meio se deslocasse para a região de passivação.

Foi realizado o levantamento de curvas de polarização anódica para as amostras de Germano e Matipó, que são apresentadas nas figuras 5.139 e 5.140, respectivamente.

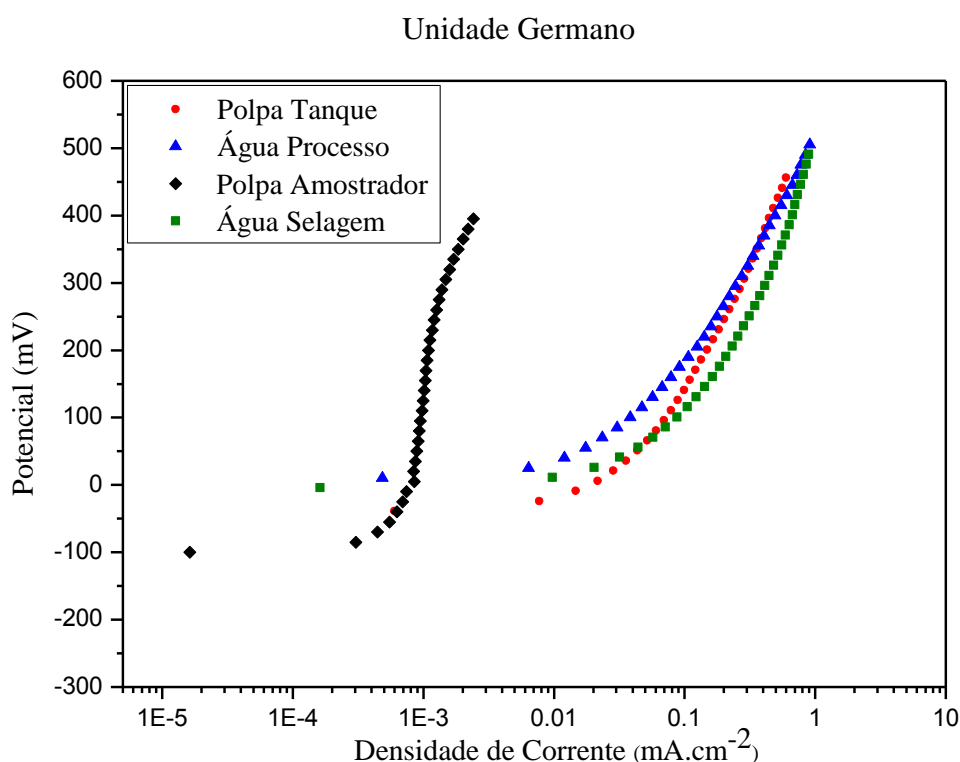


Figura 5. 139 - Curvas de polarização anódica para amostras de Germano.

Verificou-se que o aço no meio da polpa do amostrador apresentou valores de densidade de corrente anódica de 10^{-6} A/cm², permanecendo nesse valor mesmo com o aumento

do valor de potencial, o que caracteriza uma densidade de corrente de passivação. Os meios de polpa do tanque, água de processo e água de selagem foram os mais agressivos entre as amostras de Germano, gerando no aço carbono valores de corrente anódica de 10^{-4} A/cm².

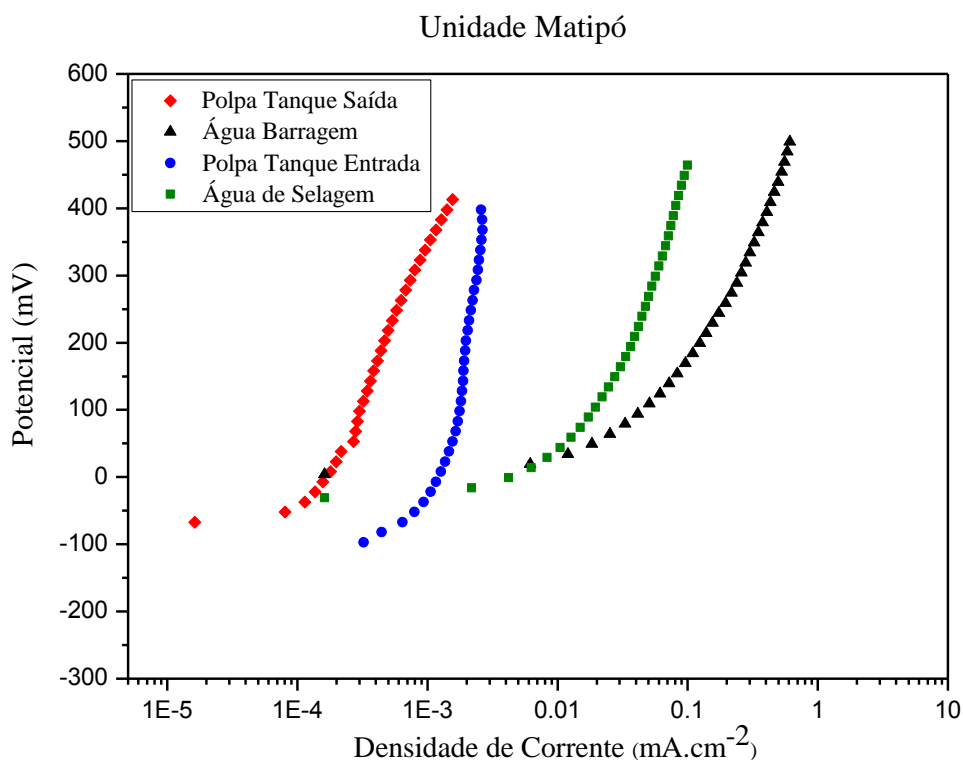


Figura 5. 140 - Curvas de polarização anódica para amostras de Matipó.

No caso das amostras de Matipó, verificou-se que o aço no meio de polpa da saída do tanque apresentou o menor valor de densidade de corrente de passivação, de 10^{-7} A/cm². Ressalta-se que essa foi a amostra com maior valor de pH e de oxigênio dissolvido entre as amostras de Matipó. Para o meio de polpa da entrada do tanque o valor de densidade de corrente de passivação encontrado foi da ordem de 10^{-6} . Os meios de água de selagem e água de barragem, que possuem pH neutro, foram os mais agressivos entre as amostras de Matipó, gerando no aço carbono valores de corrente anódica de 10^{-5} e 10^{-4} A/cm², respectivamente.

Em geral, verificou-se que os valores de corrente anódica não excedem a ordem de poucos mA/cm², mas os menores valores são para as amostras cujo pH está acima de 11,3 e os maiores valores são para amostras cujo pH está abaixo de 10,4.

5.6 ANÁLISE DOS CUPONS DE PERDA DE MASSA E BIOCUPONS

Cupons e biocupons foram instalados no primeiro quilômetro do mineroduto 1, ao lado de EB1, e trocados periodicamente.

Para a conversão dos resultados de perda de massa do cupom, em gramas, para taxa de corrosão do período, em mm/ano, foi utilizada a equação 5.5 (GENTIL, 2003).

$$\frac{mm}{ano} = \frac{perda\ de\ massa\ (mg)*13,65}{\acute{a}rea\ (pol^2)*tempo\ (h)*densidade\ do\ metal\ (\frac{g}{cm^3})} \quad (5.5)$$

GENTIL (2003) afirma que a norma NACE-RP-07-75 estabelece a classificação do grau de corrosividade para diferentes taxas de corrosão de acordo com a tabela V.45.

Tabela V. 45 - Graus de corrosividade.

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de pite (mm/ano)	Corrosividade
<0,025	<0,13	Baixa
0,025 a 0,12	0,13 a 0,20	Moderada
0,13 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
>0,25	>0,38	Severa

A taxa de pite (T_p) é calculada de acordo com a equação 5.6.

$$T_p\left(\frac{mm}{ano}\right) = \frac{profundidade\ do\ pite\ mais\ profundo\ (mm)*365}{tempo\ de\ exposi\c{c}\tilde{a}o\ (dias)} \quad (5.6)$$

As figuras 5.141 e 5.142 são referentes ao primeiro cupom instalado e apresentam,

respectivamente: o cupom quando foi retirado, após 119 dias de sua instalação, e o cupom após passar pelo processo de decapagem/limpeza.

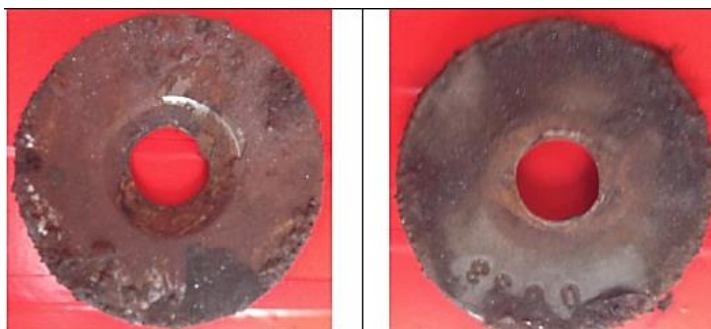


Figura 5. 141 - Cupom 1 antes da decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.



Figura 5. 142 - Cupom 1 após a decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.

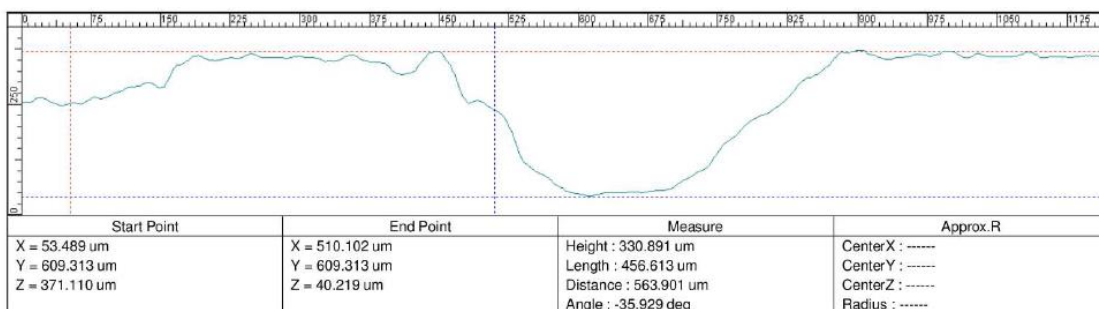
Os resultados da análise do primeiro cupom são apresentados na tabela V.46.

Tabela V. 46 - Taxa de corrosão obtida para o primeiro cupom.

Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Tempo de exposição (horas)	Área de exposição do cupom (pol ²)	Taxa de corrosão do período (mm/ano)
17,161	16,305	0,856	2863,669	2,37	0,218

A corrosão ocorrida nesse cupom pode ser considerada, portanto, como alta.

A análise de determinação de profundidade do pite mais profundo é apresentada na figura 5.143.



Profundidade do pite maior: 330,9 μm .

Figura 5. 143 - Determinação da profundidade do pite mais profundo do cupom 1.

Verificou-se que a profundidade do pite mais profundo é de 330,9 μm . Portanto, a taxa de pite é de 1,01mm/ano, uma taxa considerada severa. Entretanto, esse pite mais profundo apresenta diâmetro de 456,6 μm , tratando-se de um pite raso, cuja nomenclatura mais correta é alvéolo.

As figuras 5.144 e 5.145 são referentes ao segundo cupom e apresentam, respectivamente: o cupom quando foi retirado, após 188 dias de sua instalação; o cupom após passar pelo processo de decapagem.



Figura 5. 144 - Cupom 2 antes da decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.



Figura 5. 145 - Cupom 2 após a decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.

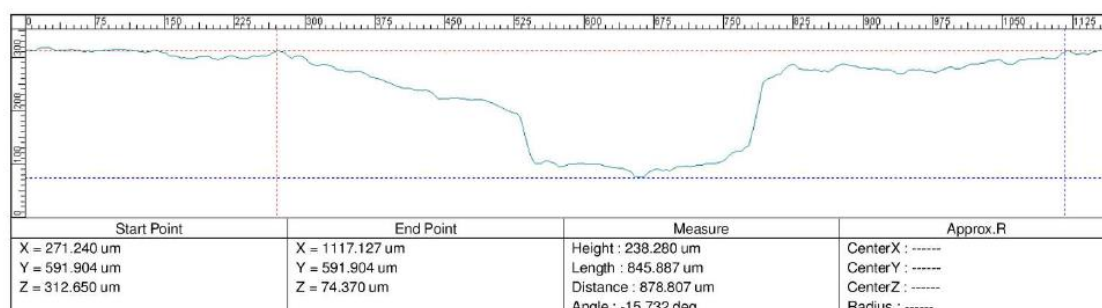
Os resultados da análise do segundo cupom são apresentados na tabela V.47.

Tabela V. 47 - Taxa de corrosão obtida para o segundo cupom.

Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Tempo de exposição (horas)	Área de exposição do cupom (pol ²)	Taxa de corrosão do período (mm/ano)
20,609	19,688	0,922	4508,919	2,39	0,148

A corrosão ocorrida nesse cupom pode ser considerada, portanto, como alta.

A análise de determinação de profundidade do pite mais profundo é apresentada na figura 5.146.



Profundidade do pite maior: 238,3 μm .

Figura 5. 146 - Determinação da profundidade do pite mais profundo do cupom 2.

Verificou-se que a profundidade do pite mais profundo é de 238,3 μ m. Portanto, a taxa de pite é de 0,46mm/ano, uma taxa considerada severa. Entretanto, esse pite mais profundo apresenta diâmetro de 845,9 μ m, tratando-se de um alvéolo.

As figuras 5.147 e 5.148 são referentes ao terceiro cupom e apresentam, respectivamente: o cupom quando foi retirado, após 85 dias de sua instalação; o cupom após passar pelo processo de decapagem.



Figura 5. 147 - Cupom 3 antes da decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.



Figura 5. 148 - Cupom 3 após a decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.

Os resultados da análise do terceiro cupom são apresentados na tabela V.48.

Tabela V. 48 - Taxa de corrosão obtida para o terceiro cupom.

Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Tempo de exposição (horas)	Área de exposição do cupom (pol ²)	Taxa de corrosão do período (mm/ano)
17,1535	17,0441	0,1094	2039,97	2,39	0,039

A corrosão ocorrida nesse cupom pode ser considerada, portanto, como moderada.

Como visualmente não foram detectados pites nesse cupom, apenas corrosão generalizada, ele não passou pela análise de profundidade de pite.

As figuras 5.149 e 5.150 são referentes ao quarto cupom instalado em EB1 e apresentam, respectivamente: o cupom quando foi retirado, após 237 dias de sua instalação, e antes de passar pela decapagem/limpeza; o cupom após passar pelo processo de decapagem.

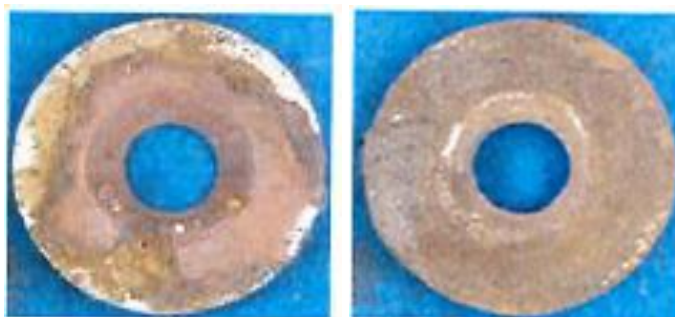


Figura 5. 149 - Cupom 4 antes da decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.

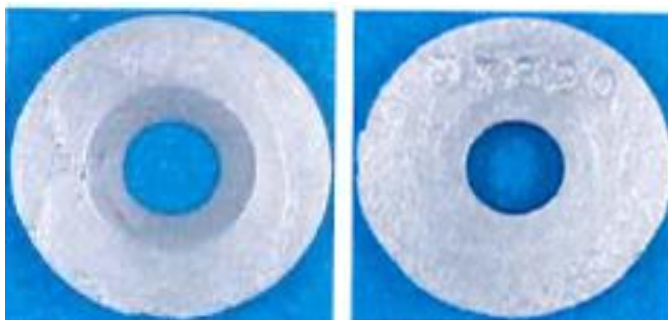


Figura 5. 150 - Cupom 4 após a decapagem: lado que ficou em contato com a polpa e lado do fundo.

Os resultados da análise do quarto cupom são apresentados na tabela V.49.

Tabela V. 49 - Taxa de corrosão obtida para o quarto cupom.

Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (g)	Tempo de exposição (horas)	Área de exposição do cupom (pol²)	Taxa de corrosão do período (mm/ano)
20,547	19,303	1,243	5688,219	2,41	0,156

A corrosão ocorrida nesse cupom pode ser considerada, portanto, como alta.

Como visualmente não foram detectados pites nesse cupom, apenas corrosão generalizada, ele não passou pela análise de profundidade de pite.

A taxa média de corrosão uniforme nos cupons foi de 0,14mm/ano, valor cujo grau de corrosividade é considerado como alto. A taxa média de pite foi de 0,735mm/ano, valor cujo grau de corrosividade é considerado como severo. Os pites avaliados apresentaram diâmetro maior do que a profundidade, sendo caracterizados como alvéolos.

Ao lado da instalação do cupom foi feita a instalação de um biocupom, como mostra a figura 5.151, onde as duas instalações estão destacadas.



Figura 5. 151 - Instalação de cupom e biocupom.

Ressalta-se que cada conjunto de biocupom utilizado continha 5 corpos de prova com cerca de 9,5mm de diâmetro e 9,5mm de comprimento cada, para análise dos diferentes tipos de bactérias. Após sua retirada, os biocupons foram analisados microbiologicamente, e os resultados são apresentados na tabela V.50.

Tabela V. 50 - Resultados de análise microbiológica para os biocupons.

Biocupom 1	Tempo (dias)	NMP de bactérias/mL
Bactérias redutoras de sulfato	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Bactérias anaeróbias totais	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	4	0
	6	0
	14	0
	28	0

Bactérias aeróbias totais	3	0
Bactérias aeróbias produtoras de ácidos	15	0
Ferrobactérias	15	0
Biocupom 2	Tempo (dias)	NMP de bactérias/mL
Bactérias redutoras de sulfato	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Bactérias anaeróbias totais	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Bactérias aeróbias totais	3	0
Bactérias aeróbias produtoras de ácidos	15	0
Ferrobactérias	15	0
Biocupom 3	Tempo (dias)	NMP de bactérias/mL
Bactérias redutoras de sulfato	4	0
	6	0
	14	0
	28	0
Bactérias anaeróbias totais	4	1,9 x 10
	6	1,9 x 10
	14	1,9 x 10 ²
	28	1,9 x 10 ²
Bactérias anaeróbias produtoras de ácidos	4	1,9
	6	1,9
	14	7,1 x 10
	28	1,9 x 10 ²

Bactérias aeróbias totais	3	$3,4 \times 10^4$
Bactérias aeróbias produtoras de ácidos	15	$3,4 \times 10^3$
Ferrobactérias	15	$8,2 \times 10^2$

Apenas em um dos biocupons foi detectada a presença de bactérias, ainda assim em contagens que não ultrapassaram a ordem de grandeza de 10^4 . A ausência de bactérias redutoras de sulfato em todos os biocupons é positiva para a manutenção da integridade da tubulação.

Com o objetivo de verificar a formação de pites, um biocupom que não pôde ser analisado microbiologicamente e que foi retirado após 442 dias foi submetido à análise de profundidade e diâmetro de pites. Este biocupom é apresentado na figura 5.152.



Figura 5. 152 - Biocupom que foi submetido à análise de pites.

Após o processo de limpeza/decapagem, esse biocupom foi fotografado, bem como seus 5 corpos de prova e seu pite mais profundo. Tais imagens são apresentadas na figura 5.153.



Figura 5. 153 - Biocupom, cinco corpos de prova e o pite mais profundo encontrado.

Os resultados da análise dos pites de cada biocupom são apresentados na tabela V.51.

Tabela V. 51 - Dimensões da maior cavidade de corrosão de cada corpo de prova.

	Corpo de prova 1	Corpo de prova 2	Corpo de prova 3	Corpo de prova 4	Corpo de prova 5
Profundidade (mm)	0,568	0,102	0,168	0,095	0,380
Diâmetro (mm)	3,670	1,916	3,276	3,511	2,426
Taxa de pite (mm/ano)	0,4689	0,0842	0,1387	0,0784	0,3137
Classificação do grau de corrosão	Severa	Baixa	Moderada	Baixa	Alta

Verificou-se presença de alvéolos, já que as cavidades encontradas apresentaram diâmetro superior à profundidade. Também se verificou a presença dos quatro diferentes graus de corrosividade de acordo com a taxa de pite: baixa, moderada, alta e severa. Ressalta-se que os cinco corpos de prova permaneceram em teste no mesmo local e durante o mesmo período de tempo.

Os resultados da tabela V.51 retratam um problema que foi verificado em campo, durante os procedimentos de instalação e remoção dos biocupons: a precisão desse sistema quando aplicado em um mineroduto é discutível. E esse problema pode ser resultante de dois fatores. O primeiro deles é que a retirada dos corpos de prova do suporte no biocupom foi extremamente difícil, pois eles ficavam presos devidos às incrustações. Dessa forma, não foi possível retirar os corpos de prova rapidamente, pois o processo de remoção era complicado e demorado, o que pode influenciar resultados de análises microbiológicas. O segundo fator é que os resultados das análises de pites dos corpos de prova foram bem diferentes entre si, não seguindo uma tendência. Não se pode afirmar que, apenas por serem muito variáveis os resultados não sejam confiáveis, mas é gerada uma dúvida quanto à precisão dos mesmos.

6. CONCLUSÕES

Após a realização das análises e discussão dos resultados, as seguintes conclusões podem ser obtidas e aplicadas ao mineroduto 1 da Samarco Mineração S.A.:

- O duto apresenta corrosão uniforme/generalizada, visto que há formação de camadas de corrosão em todas as amostras analisadas.
- O duto apresenta corrosão localizada do tipo alveolar. Não foi identificada a presença de pites na tubulação.
- Não há evidências de ataque por corrosão microbológica no interior do mineroduto. Entretanto, para evitar que tal ataque venha eventualmente a ocorrer, recomenda-se a limpeza periódica do duto com *pigs* e a elevação para 11 do valor de pH das diferentes qualidades de água bombeadas. Essa elevação de pH também atuará levando o aço da tubulação a uma possível zona de passivação. Além disso, a elevação de pH é coerente com os ensaios eletroquímicos realizados. O pH das diferentes qualidades de água pode ser elevado com a adição de soda (NaOH).
- Foi verificado que o duto sofre ataque por corrosão com cavitação e corrosão com erosão no km 260, que é um local de alta elevação e, conseqüentemente, baixa pressão no interior da tubulação.
- Há indícios de deposição de partículas grosseiras na geratriz inferior da tubulação. Recomenda-se, portanto, realizar maior controle da granulometria das partículas da polpa bombeada, bem como realizar o bombeamento com a maior velocidade possível, para evitar a sedimentação.
- Como o duto apresenta a formação de tubérculos e possíveis depósitos de partículas grosseiras, uma área menos aerada é formada abaixo dos mesmos e o duto sofre corrosão por aeração diferencial. A remoção do oxigênio dissolvido

na água eliminaria o fenômeno de aeração diferencial e, por consequência, reduziria o crescimento dos tubérculos existentes e a possibilidade de formação de novos tubérculos. Como não houve indícios de corrosão microbiológica ocorrendo na tubulação, aliado às contagens baixas e nulas de bactérias redutoras de sulfato, recomenda-se a adição de bissulfito de sódio catalisado com cobalto para a remoção do oxigênio dissolvido na água. Esse reagente já foi utilizado no passado no mineroduto, durante bombeamentos de água, e sua adição é prevista no manual de operação do duto, bem como em sua documentação de projeto. Outra recomendação é operar o mineroduto como um sistema único de bombeamento, ou seja, de forma interligada, pois impediria a aeração dos fluidos na segunda estação de bombas, contribuindo assim para a manutenção da integridade da seção 2 da tubulação, sem a necessidade de adicionar reagentes para remover o oxigênio dissolvido na água nessa seção.

- A precisão dos biocupons, quando aplicados em um mineroduto, é discutível. A retirada dos corpos de prova é complicada e demorada, o que pode influenciar resultados de análises microbiológicas.
- A camada de corrosão formada no interior da tubulação apresenta magnetita como fase preponderante, e a hematita e goethita como fases secundárias. Apesar de haver divergência entre autores quanto às reais capacidades protetoras da magnetita nas camadas de corrosão, acredita-se que a camada formada no mineroduto estudado nesta dissertação seja, em grande parte, protetora, devido ao baixo índice de falhas do duto por corrosão interna.
- Há abundância de tubérculos nos trechos localizados próximos às estações de bombeamento. A microestrutura essencial de tais tubérculos é de magnetita botrioidal, sendo que essa fase é a causa principal da propriedade ferromagnética dos materiais retirados do mineroduto e examinados nesta dissertação. Esta magnetita é formada pela oxidação do aço do tubo do mineroduto; ressalte-se que no contexto geológico do complexo Alegria, onde a Samarco lavra minério de algumas minas, as magnetitas não ocorrem com morfologia botrioidal, além

de não ter sido reportada a presença de magnetita com essa morfologia no Quadrilátero Ferrífero. Hematita e goethita também foram identificadas em abundância nos tubérculos. Apesar de a calcita, derivada totalmente do hidróxido de cálcio adicionado ao concentrado, ser a quarta fase identificada em abundância nos tubérculos, a estrutura essencial e original dos mesmos não contém quantidades significativas de cálcio, que, portanto, não estaria associado à sua formação.

- As recomendações apresentadas nesta dissertação já estão sendo aplicadas na prática industrial.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as origens da estranha formação alveolar encontrada em um fragmento de tubérculo, e apresentada no item 5.3.5 desta dissertação. Esta formação nunca fora observada nos produtos de corrosão do mineroduto e consiste numa estrutura porosa, composta por alvéolos elípticos, bastante regulares, num arcabouço levemente hexagonal alongado. Não se sabe o real significado e importância desses aspectos, mas eles podem estar associados à própria trama botrioidal da magnetita originária da oxidação do aço do tubo.
- Testar inibidores de corrosão e biocidas/sanitizantes que possam ser adicionados na água utilizada para hibernar minerodutos temporariamente. Verificar a compatibilidade desses reagentes com o sequestrante de oxigênio.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABULNAGA B. E. *Slurry systems handbook*. New York: McGraw-Hill, 2002.

ASME - THE AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS, New York. *B 31.4*; Pipeline transportation systems for liquids and slurries. New York, 2012. 120p.

BRANDÃO, P. R. G. Caracterização da camada de corrosão na superfície interna de um fragmento do tubo do mineroduto. *Relatório de pesquisa*, 2013. 23p.

BRANDÃO, P. R. G. Caracterização dos materiais colhidos no interior do mineroduto: amostragem pelo pig instrumentado, no trecho EB2-EV1. *Relatório de pesquisa*, 2013. 31p.

CALLISTER, W. D. Jr. *Materials science and engineering; an introduction*. 4.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997. p.555.

COLE, I. S., MARNEY D. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. *Corrosion Science*, v.56, p.5-16, mar. 2012.

COOK, D. C. Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments. *Corrosion Science*, v.47, p.2550-2570, jun. 2005.

COOK, W. G., OLIVE, R. P. Pourbaix diagrams for the iron-water system extended to high-subcritical and low-supercritical conditions. *Corrosion Science*, v.55, p.326-331, fev. 2012.

FALCO, R. Estações de bombeamento e de compressão. In: FREIRE, J. L. F. *Engenharia de dutos*. Rio de Janeiro: ABCM, 2009. Cap. 8, p.8.7.

FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 1986. 556p.

FUENTE, D. L., DÍAZ, I., SIMANCAS, J., CHICO, B., MORCILLO, M. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, v.53, p.604-617, out. 2011.

GALVELE, J. R. Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility. *Corrosion Science*, v.47, p.3053-3067, set. 2005.

GENTIL, V. *Corrosão*. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 341p.

GERKE, T. L., MAYNARD, J. B., SCHOCK, M. R., LYTLE, D. L. Physiochemical characterization of five iron tubercles from a single drinking water distribution system: Possible new insights on their formation and growth. *Corrosion Science*, v.50, p.2030-2039, mai. 2008.

HAJJ, H. E., ABDELOUAS, A., MENDILI Y. E., KARAKURT, G., GRAMBOW, B., MARTIN, C. Corrosion of carbon steel under sequential aerobic-anaerobic environmental conditions. *Corrosion Science*, v.76, p.432-440, jul. 2013.

HERRO, H. M., PORT, R. D. *The Nalco guide to cooling water system failure analysis*. New York: McGraw-Hill, 1993. 420p.

KERESZTES, Z., TELEGDI, J., BECZNER, J., KÁLMÁN, E. The influence of biocides on the microbiologically influenced corrosion of mild steel and brass. *Electrochimica Acta*, v.43. n.1-2, p.77-85, 1998.

KIM, Y. H. *Coagulants and flocculants; theory and practice*. 1. ed. Littleton: Tall Oaks Publishing, Inc., 1995. 85p.

KLEIN, C., DUTROW, B. *Manual de ciência dos minerais*. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. 23.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p.419.

LEMOS, P. F. S. Códigos e regulamentos. In: FREIRE, J. L. F. *Engenharia de dutos*. Rio de Janeiro: ABCM, 2009. Cap. 6, p.6.1-6.12.

LIMA, L. I. L. *Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 93p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica).

LIU, W. High temperature MIC on an offshore pipeline and the strong arsenate-reduction function in the hyperthermophiles. *Engineering Failure Analysis*, v.45, p.376-386, jul. 2014.

MAINIER, F. B. *Apostila do curso “Corrosão e Inibidores”*. Rio de Janeiro: Instituto de Pós-Graduação do Petróleo, IBP, 2011.

MCCAFFERTY, E. *Introduction to Corrosion Science*. New York: Springer, 2010. 575p.

METAL SAMPLES CORROSION MONITORING SYSTEMS - BIO-PROBE. Disponível em: <<http://www.alspi.com/bioprobe.pdf>>. Acesso em: 25/10/14.

METAL SAMPLES CORROSION MONITORING SYSTEMS - COUPONS. Disponível em: <<http://www.alspi.com/coupons-disc.htm>>. Acesso em: 25/10/14.

METALAB, Análise de Materias; Rossi, M; *Relatório de Análise 2740-02/16 – Rev.2*, dez. 2015. 19p.

MORAES, J. E., SPAGNOL, C., TUSSOLINI, M., RODRIGUES, P. R. P., FURSTENBERGER, C. B. Corrosão microbiológica do aço inoxidável austenítico 316 em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de *Escherichia coli*. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v.63, n.1, p.111-115, mar. 2010.

MORETO, J. A. *Estudo da corrosão e corrosão-fadiga em ligas de Al e Al-Li de alta resistência para aplicação aeronáutica*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2012. 188p. (Tese, Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais).

NACE. *Corrosion Basics; An Introduction*. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1984. 353p.

PAVANELLI, G. *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada*. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2001. 216p. (Dissertação, Mestrado em Hidráulica e Saneamento).

POURBAIX, M. Thermodynamics and corrosion. *Corrosion Science*, v.30, n.10, p.963-988, jan. 1990.

RAY, R. I., LEE, J. S., LITTLE, B. J., GERKE, T. L. The anatomy of tubercles: a corrosion study in a fresh water estuary. *Materials and Corrosion*, Weinheim, v.61, n.12, p.993-999, dez. 2010.

ROCHA, J. M. P. *Caracterização Mineralógica de minérios goethíticos-limoníticos da mina de Alegria, M.G.* Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. p. 77, 167-168. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

ROCHA, J. M. P. *Definição da tipologia e caracterização mineralógica e microestrutural dos itabiritos anfíbolíticos das Minas de Alegria da Samarco Mineração S.A. – Minas Gerais – Volume 1*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. p.52, 65. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SAMPAIO, D. A., BRANDÃO, P. R. G. Rheological properties of iron ore concentrates produced by Samarco Mineração S.A. (Samarco) and their effect on the potential of plug formation of the pipeline. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HYDROTRANSPORT, 16, 2004, Santiago. *Papers presented at Hydrotransport*. 16th International Conference. Bedfordshire: BHR Group Limited, 2004. 231-243.

SHAW, D. J. *Introdução à química de colóides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, 1975.

SILVA, P. F. *Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas*. Belo Horizonte: Imprensa Universitária, UFMG, 1981. 357p.

STANSBURY E. E.; BUCHANAN R. A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*. Ohio: ASM International, 2000. p.253-254.

SUN, Y.; RANA, V. Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5M NaCl solution. *Materials chemistry and physics*, v.129, p.138-147, 2011.

TAMURA, H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel. *Corrosion Science*, v.50, p.1872-1883, mai. 2008.

TORRES, A. S. G., SILVA, C. C., VIEIRA, P. R. G., ANDRADE, R. B. N. Samarco's evolution on erosion rate calculation method. In: RIO PIPELINE CONFERENCE & EXPOSITION, 10, 2015, Rio de Janeiro. *IBP1352_15 Samarco's evolution on erosion rate calculation method*. Rio de Janeiro: Brazilian Petroleum, Gas and Biofuels Institute – IBP, 2015.

WAANDERS, F. B., VORSTER, S. W., OLIVIER, G. J. Corrosion Products Formed on Mild Steel Samples Submerged in Various Aqueous Solutions. *Hyperfine Interactions*, vol.139, p.239 -244, 2002.

WANG, Z., LIU, J., WU, L., HAN, R., SUN, Y. Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments. *Corrosion Science*, v.67, p.1-10, set. 2013.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2003.