Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Tests with reagents for inhibition of corrosion in Bauxite Slurry Pipeline

[1]Otilio Othon Pires , [2]Gerson Melo , [3]Romulo Rufino , [4]Marco Veisac , [5]Fábio Mendes , [6]Geraldo Brittes , [7]Francisco Edvan , [8]Charleston Dias, [9]Orlando Favacho

Abstract

The bauxite slurry pipeline starts at the mine of Miltônia at Paragominas-PA, in the north of Brazil and finishes at the draining installation of Alunorte refinery at the port of Barcarena-PA. With length of approximately 244 km, the system was designed to carry 14.5 million dry metric tonnes per annum (MTAs) of 50.5% solids concentration bauxite slurry. After observation of a corrosive process development, it was performed a sequence of tests for a better evaluation of the system corrosive characteristics and tests with dosage of corrosion inhibiting reagents and biocide to create a appropriate treatment program. the tests were performed with a corrosion monitoring system using linear polarization and loss of mass coupons for corrosion rate measurements of water and bauxite slurry pumped in pipeline. The results of corrosion tests show a serious problem with pipeline internal corrosion, approximately 30 mpy, when flush water or bauxite slurry are aerated. For flush water and deaerated bauxite slurry the values of corrosion rate decrease to 7 to 8 mpy (the pipeline design value), this indicates that the presence of oxygen, associated with growth of microorganisms could be the main cause of accelerated internal corrosion pipeline. The sodium sulfite was the reagent that presented better resulted for inhibition of the corrosion.

Key-words: inhibiter corrosion, bauxite slurry, pipeline.

[1] MSc., Químico Industrial - VALE
[2] Engenheiro Mecânico – VALE
[3] MSc., Engenheiro Mecânico – VALE
[4] Gerente do Mineroduto - VALE
[5] Gerente de Processo – VALE
[6] Diretor de Operação – VALE
[7] Gerente Geral de Operação – VALE
[8] Engenheiro Químico – PSI do Brasil
[9] Supervisor de Operação – VALE

Resumo

O mineroduto de bauxita começa na mina de Miltonia em Paragominas-PA, no norte do Brasil e termina na instalação de recebimento da refinaria Alunorte, no porto de Barcarena-PA. Com extensão de aproximadamente 244 km, o sistema foi projetado para transportar 14,5 milhões toneladas secas por ano (MTAs) de 50,5% lama de bauxita concentração de sólidos. Após a observação de um desenvolvimento do processo corrosivo, foi realizada uma seqüência de testes para uma melhor avaliação do sistema de características corrosivas e testes com dosagem de inibidores de corrosão, além de biocida para criar um programa de tratamento adequado. Os testes foram realizados com um sistema de monitoramento de corrosão utilizando polarização linear e perda de massa metálica através de cupons para medições de taxa de corrosão de água e polpa de bauxita bombeado no duto. Os resultados dos testes de corrosão mostram um sério problema de corrosão interna na tubulação, cerca de 30 mpy, quando a água ou polpa de bauxita é transportada na presença de oxigênio dissolvido. O projeto original do duto remonta valores de taxa de corrosão da ordem de 7 a 8 mpy, isso significa que a presença de oxigênio, associada ao crescimento de microorganismos pode ser a principal causa de corrosão acelerada interna. O sulfito de sódio catalisado foi o reagente que apresentou melhores resultados para inibição do processo corrosivo.

Palavras-chave: inibidor de corrosão, polpa de bauxita, pipeline.

1. Introdução

A mina de Miltônia está situada na zona rural do município de Paragominas no estado do Pará, no norte do Brasil. A planta de beneficiamento da mina trata o minério bruto de bauxita para produzir uma polpa com uma concentração nominal de 52% em peso. O Mineroduto de Polpa de Concentrado de Bauxita começa na Mina de Miltônia em uma cota de 120 metros e termina na instalação de desaguamento da Alunorte no porto de Barcarena, a uma distância de 242,7 km da mina.

O sistema de mineroduto é projetado de acordo com ASME B31.11, Sistemas de Transporte de Polpa em Tubulação, edição padrão 2002 .

Uma tubulação subterrânea de aço API 5L-X70, de 24 polegadas de diâmetro nominal, revestida externamente por polietileno extrudado é utilizada para transportar a polpa para a instalação da Alunorte. Ainda sobre a tubulação, esta foi instalada com revestimento externo em função da existência de um sistema de proteção catódica para mitigar o seu processo corrosivo externo.

O sistema do mineroduto é projetado para transportar 7,92 milhões de toneladas métricas secas por ano (MTAs) de bauxita utilizando uma única estação de bombeamento localizada na Mina de Miltônia. A tubulação propriamente dita é projetada para permitir a adição futura de uma estação intermediária de bombeamento para aumentar a capacidade de produção para um máximo de 14,85 MTAs.

Em função da constatação de processo evolutivo de corrosão no mineroduto DIBP, fez-se necessário a implementação de estudo de inibidores para o programa de combate a corrosão para minimização do desgaste prematuro do respectivo duto objetivando a maximização da vida útil do mesmo.
Assim em 2008 a MBP através de sua equipe técnica realizou análise específica através de conceitos de corrosão e biocorrosão do comportamento de inibidores na água de processo e polpa de bauxita.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Corrosão

Corrosão é a deteriorização de materiais por interações químicas com o meio ambiente. Para que este fenômeno ocorra é necessária a presença de um anodo, um catodo, um eletrólito, e um circuito para conexão do anodo e catodo (1). A Figura 1 abaixo mostra uma simples reação do reação em solução de água neutra e aerada.

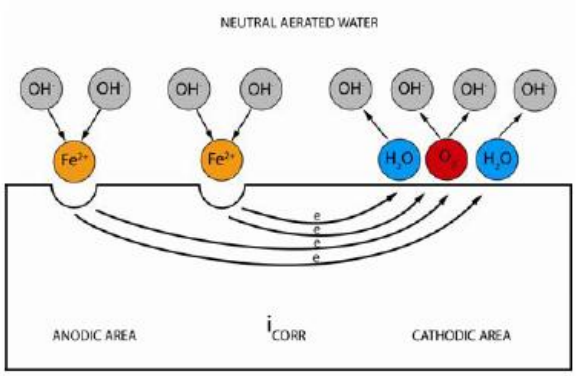

Figure 1: Reação de Corrosão

A reação de corrosão é compreendida por duas reações complementares, descritas a seguir:

Reação Anódica (Oxidação)

2Fe → 2Fe2+ + 4e-

Reação Catódica (Redução)

O2 +4H+(aq) +4e- ←→2H20(l) (Redução de oxigênio)

2H+(aq) +2e- ←→H2 (Evolução do hidrogênio)

No anodo o metal corroído forma íons metálicos e no catodo os elétrons são absorvidos.

2.2 Biocorrosão

A natureza eletroquímica da corrosão metálica continua presente na corrosão microbiológica. Os microrganismos participam de forma ativa no processo, mas sem modificar as características da reação eletroquímica (1). Temos, assim, um processo anódico de dissolução metálica e um processo catódico complementar, o qual, dependendo das características do meio (pH, aeração, composição química, etc.), transcorrerá por meio de algumas das reações catódicas possíveis: redução de oxigênio (em meio aerado e pH aproximadamente neutro) ou redução de prótons (em meio na aerado e pH ácido) (2).

Os microrganismos modificam a interface metal/solução para induzir, acelerar e/ou inibir o processo anódico ou catódico que controla o processo de corrosão. As vezes, a influência microbiana pode ser sinergética sobre as reações, favorecendo uma reação em detrimento da outra ou, ainda, inibindo-as completamente (2).

Comparando os processos de corrosão, inorgânico e biológico; no primeiro a reação de corrosão transcorre sobre o metal na região anódica, localizada, por exemplo, sob uma gota de água, onde a aeração é menor. Na parte externa, onde a oferta de oxigênio á maior, a reação catódica ocorre pela redução de oxigênio. O mecanismo desse processo baseia-se na diferença de concentração de oxigênio nas duas regiões (anódica menos aerada e catódica mais aerada), que facilita a formação de uma célula de aeração diferencial (3).

O processo biológico é ilustrado por uma colônia microbiana crescendo sobre uma superfície metálica conforme a Figura 2 abaixo. Nesse caso, também se origina uma região anaeróbica sob a colônia, devido ao consumo de oxigênio pela respiração microbiana (supondo-se tratar de microrganismos aeróbios), e outra região, mais oxigenada, na parte externa da colônia, em contato com o meio líquido aerado (3).

A reação catódica é a mesma do caso inorgânico. A diferença fundamental é que os microrganismos induzem e mantêm o gradiente de concentração de oxigênio por um processo biológico (respiração). Esse gradiente de concentração de oxigênio acelera ativamente a reação de corrosão, por via catódica, enquanto a respiração estiver ativa (3, 4).

Se ocorrer a morte dos microrganismos, o mecanismo de aeração diferencial será preservado, pois continuarão existindo gradientes de concentração de oxigênio (porém menores) entre a parte inferior do depósito e sua parte externa.

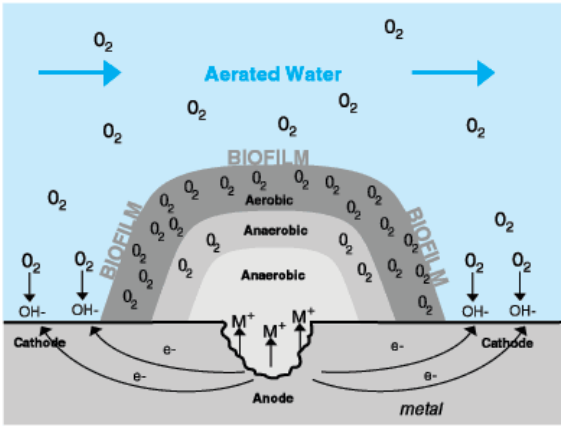

Figura 2 – Ilustração de uma Célula de Aeração Diferencial

Além do poder indutor e acelerador dos microrganismos sobre o processo de corrosão, outras reações de redução são possíveis (reação catódica); por exemplo, a redução de hidrogênio sulfetado, produzido metabolicamente pelas bactérias sulfato-redutoras, muito freqüentes nos casos de corrosão microbiológica (4).

2.3 Diagrama de Pourbaix Sistema Fe-H2O

As possíveis reações e conseqüentes produtos de corrosão podem ser inferidos a partir dos diagramas de equilíbrio termodinâmico de potencial e pH (chamados de Pourbaix), os quais mostram as regiões de estabilidade de diferentes espécies do sistema. Um exemplo de diagrama simplificado é mostrado na Figura 3 abaixo envolvendo espécies estáveis em um sistema Fe-H_2O. Os potenciais mais negativos apresentam-se na região de imunidade, em que o ferro tende a permanecer protegido, sob a forma de Fe metálico. Na faixa de pH de 0 até cerca de 6 e a potenciais mais positivos do que a região de imunidade, encontra-se a região de corrosão ativa do metal, gerando íons Fe^{+2}. Existe também uma região de passivação, cuja eficiência da proteção ao metal depende do tipo de produto formado (5).

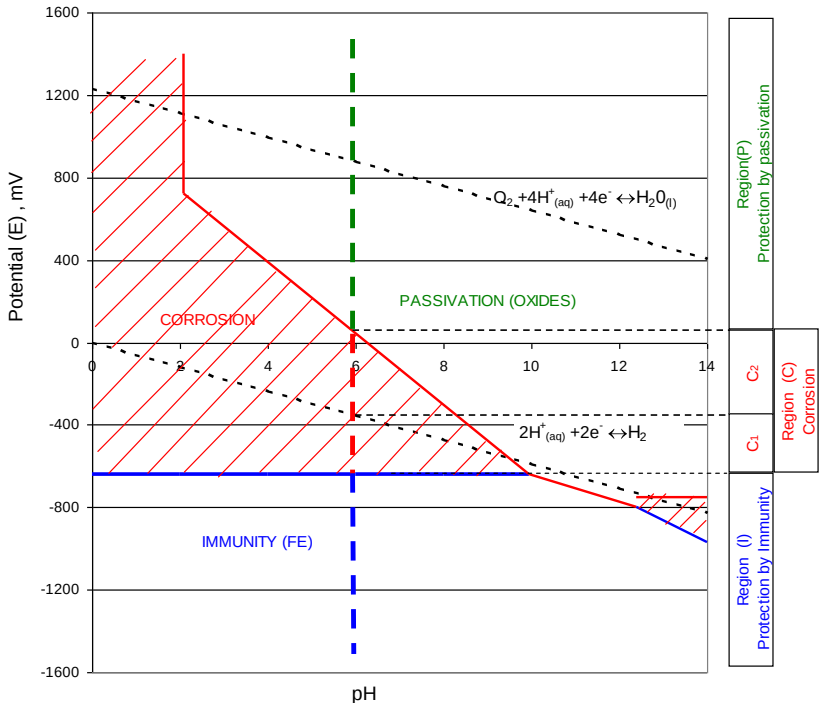

Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H_2O.

2.4 Utilização de Inibidores contra Corrosão

Inibir a corrosão significa paralisar ou reduzir a velocidade de dissolução metálica, o que geralmente se obtém com substâncias que, utilizadas em pequenas quantidades, reduzem a corrosividade do meio sobre o metal. Essas substâncias chamam-se inibidores de corrosão e sua ação inibidora pode ocorrer por diminuição da velocidade de uma das duas reações (anódica ou catódica) do processo de corrosão, ou pela produção de um filme estável e uniforme, aumentando dessa forma a resistência elétrica no circuito. São três os tipos de inibidores de corrosão e atuam segundo:

- suas propriedades oxidantes (por exemplo, cromatos, nitritos);
- sua necessidade de oxigênio dissolvido no meio para cumprir a função de formar filmes protetores (por exemplo, carbonatos, fosfatos);

- sua necessidade de formação de filmes adsorvidos fortemente sobre a superfície que será protegida, de modo a inibir a dissolução metálica e a reação de redução (por exemplo aminas, benzoatos);

Os mecanismos de inibição atuam por: neutralização da ação corrosiva do meio; estabilização de um filme protetor sobre a superfície metálica e modificação das características físico-químicas de um meio, reduzindo sua corrosividade (6).

Nos métodos empregados para prevenir a biocorrosão, devemos considerar dois aspectos fundamentais:

a) a inibição do crescimento ou atividade metabólica dos microrganismos;

b) a modificação das características do ambiente onde se desenvolve a corrosão, a fim de evitar a adaptação dos microrganismos no meio.

Os métodos mais utilizados para prevenir e controlar a biocorrosão são: limpeza (química e mecânica) e utilização de biocidas.

2.5 Metodologia Aplicada nos Ensaios

A metodologia utilizada nos ensaios deste trabalho remontam a demonstração do meio na qual a superfície metálica interna do Mineroduto DIBP está submetida em função do bombeamento de batchs (água e polpa de bauxita), atrelados à presença de microrganismos, presença de oxigênio, pH ácido, taxa de corrosão elevada e potenciais eletroquímicos positivos.

Para a visualização dos fenômenos físico-químicos, separaram-se alguns parâmetros que foram analisados previamente tanto para água utilizada no processo quanto para a polpa de bauxita (pH, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e condutividade elétrica).

Após os ensaios específicos listados acima na fase de climatização, com o sistema devidamente fechado e em função de tempo pré-determinado, efetuou-se a dosagem de inibidores na água e na polpa de bauxita, objetivando a verificação do comportamento destas amostras no que diz respeito aos parâmetros de controle, com conseqüente intenção de redução do processo corrosivo gerado pelo meio em contato com a superfície metálica ensaiada.

Os resultados deste experimento encontram-se sob a forma de gráficos e comentários, baseados na presença de inibidores específicos; são eles: sulfito de sódio (Na_2SO_3) como sequestrante de oxigênio; hipoclorito de sódio (NaClO) e Glutaraldeído como Biocidas; Cloreto de zinco $ZnCl_2$ e hexametafosfato de sódio $(NaPO_3)_6$ como inibidores e hidróxido de cálcio como agente modificador do pH.

3. Resultados

Foram coletadas amostras de água e polpa de bauxita oriundas do processo produtivo do Mineroduto MBP, submetendo-as a dosagem de diferentes inibidores, tal como exposto na Tabela 1 abaixo:

Amostras	Local da Coleta e Nº da Amostra	Temperatura (°C)	Sequestrante de O_2	Biocida		Inibidores		Modificadores de pH
			Na2SO3 (ppm)	NaClO (ppm)	Glutaraldeído (ppm)	ZnCl2 (ppm)	(NaPO3)6 (ppm)	CaO ou solução de Ca(OH)2
Água de Processo	EB1(1) Nº01	18-24	90	-	-	-	-	-
	EB1(1) Nº02	18-24	-	-	500	5	5	-
	EB1(1) Nº03	31-35	-	5	-	-	-	60 mg/l
Polpa de Bauxita	EB1(1) Nº04	19-24	500	-	-	-	-	-
	EB1(1) Nº05	28-34	500	-	-	-	-	-
	EB1(1) Nº06	29-33	-	-	-	-	-	2.1 kg/t

NOTA:
(1): Estação de Bombeamento 1 – EB1

3.1 Análises do Comportamento da Água de Processo na presença de Inibidores

a) Amostra EB1 N° 01

Podemos observar na Figura 4 abaixo a representação gráfica do comportamento da água antes e após a dosagem de sulfito de sódio na concentração de 90 mg/l.

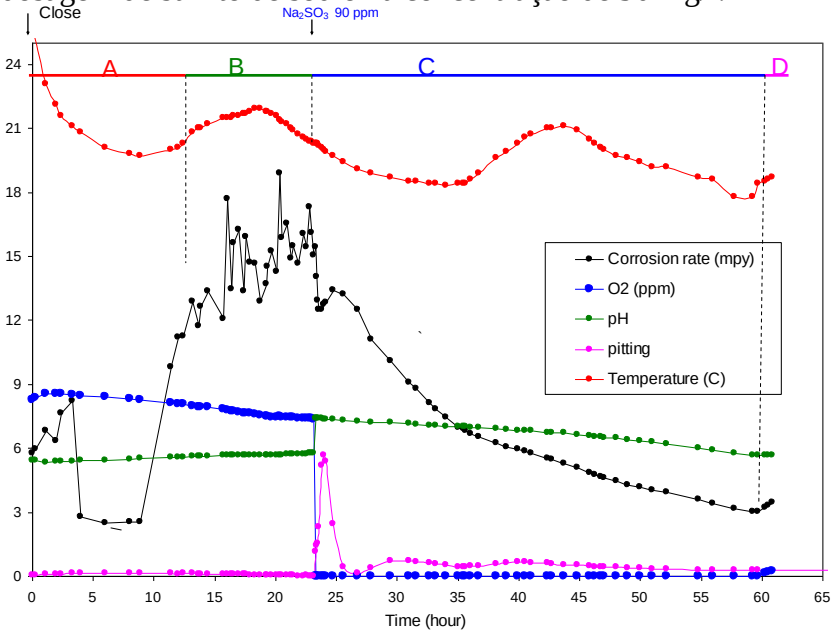

Figura 4 – Gráfico do comportamento da água na ausência e na presença de sulfito de sódio @90mg/l.

Na região A do gráfico acima podemos notar o discreto decréscimo da taxa de corrosão em função do tempo (posição 10 horas aproximadamente), onde em seguida ocorre um aumento progressivo e significativo da respectiva taxa. Na região B visualizamos uma instabilidade da taxa de corrosão com tendência de crescimento com o tempo até a posição 23 horas; bem como na mesma região uma tendência de redução da concentração de oxigênio dissolvido.
Na região C, após 23 horas de experimento foi dosado sulfito de sódio a uma concentração de 90 ppm, que resultou na conseqüente queda brusca da taxa de corrosão de 15 para 3 MPY; aumento de pH de 5,7 para 6,9 e redução da concentração de oxigênio de 8 para 0,25 ppm.

Relacionado à condição do meio, através dos ensaios realizados, após a dosagem de sulfito a condutividade elétrica sofreu uma brusca alteração, passando de 27μS/cm para 228μS/cm, o que nos remete a uma condição de água com alta corrosividade, quando em contato com a superfície metálica em função dos sais dissolvidos na mesma, bem como maior fluxo de íons. Na Tabela A.1 abaixo se encontram listados resumidamente as regiões de interesse da análise; condição do meio (pH, temperatura, concentração de oxigênio e condutividade elétrica); causas prováveis do processo corrosivo e comentários pertinentes.

A.1 - Resumo do Experimento

Região	Condição do Meio	Prováveis causas da Corrosão	Comentários Pertinentes
A	- pH= 5.4; - Temperatura= 21.7 C; - Presença de Oxigênio [O_{max}=8.6, O_{min}= 8.1ppm]; - Condutividade Elétrica 27μS/cm;	-	Climatização de Eletrodos;
B	- pH= 5.7; - Temperatura= 21.2 C; - Presença de Oxigênio [O_i=8.0, O_f= 7.4 ppm]; - Condutividade Elétrica 27μS/cm;	- Processo de Biocorrosão por células de aeração diferencial; - Corrosão ocorre pela redução de oxigênio e provavelmente pela evolução de hidrogênio;	- Taxa média de corrosão de 15 mpy;
C	- pH= 6.9; - Temperatura= 19.5 C; - Ausência de Oxigênio; - Presença de Sulfito de sódio 90 ppm; - Condutividade Elétrica 228μS/cm;	- Corrosão provocada pelo Aumento da condutividade elétrica; - Corrosão em função da evolução de hidrogênio;	- Diminuição da taxa de corrosão com o tempo, devido à ausência de oxigênio dissolvido; - Taxa de corrosão média de 3 mpy;
D	- pH= 6.9; - Temperatura= 19.5 C; - Oxigênio dissolvido na ordem de 0.25 ppm; - Presença de Sulfito de Sódio 90 ppm; - Condutividade Elétrica 228μS/cm;	Igual a região B	- Aumento da taxa de corrosão após detecção de oxigênio dissolvido no sistema;

A Figura 5 abaixo mostra as sondas de corrosão utilizadas no teste com água de processo. Podemos notar áreas de material depositado (ânodo) e zonas circundantes intactas (cátodo), indicando mecanismo de célula de aeração diferencial.

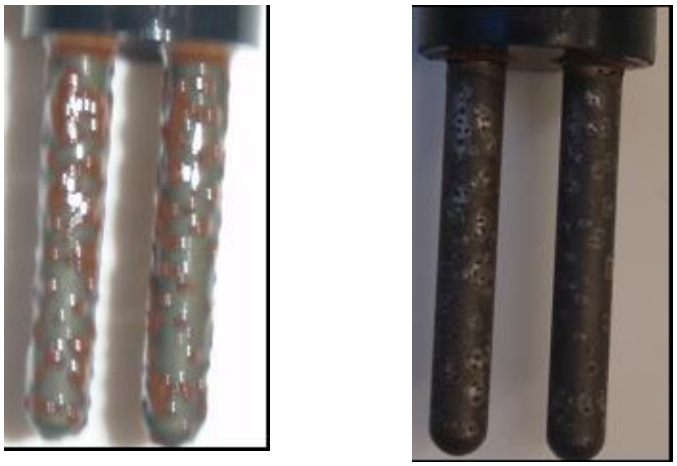

Figura 5 – Ilustração do aspecto físico das sondas utilizadas no experimento.

b) Amostra EB1 N° 02

Podemos observar na Figura 6 abaixo a representação gráfica do comportamento da água antes e após a dosagem de biocida glutaraldeído (500 ppm), cloreto de zinco (5 ppm) e hexametafosfato de sódio na concentração de 5 ppm.

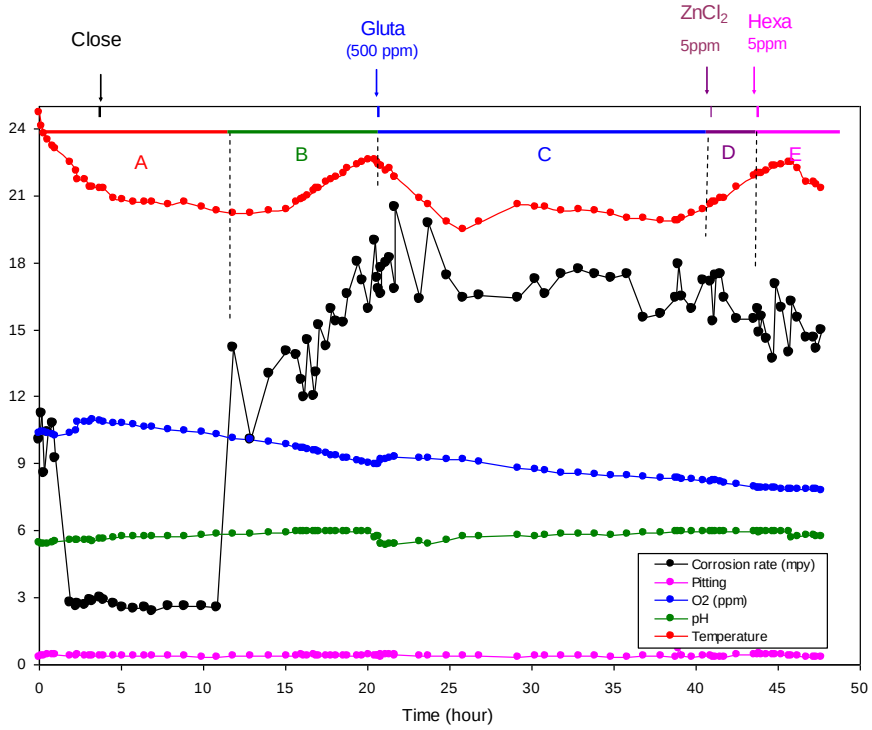

Figura 6– Gráfico do comportamento da água na ausência e na presença de biocida glutaraldeído, cloreto de zinco e hexametafosfato de sódio.

Na região A do gráfico acima podemos notar que a taxa de corrosão permanece constante em função do tempo (posição 11 horas aproximadamente), onde em seguida ocorre um aumento progressivo e significativo da respectiva taxa a partir de 12 horas de ensaio. Na região B visualizamos uma tendência crescente da taxa de corrosão. No intervalo C com a dosagem de 500 ppm de biocida glutaraldeído podemos notar uma discreta redução da respectiva taxa para 17 mpy; bem como na mesma região uma tendência de redução da concentração de oxigênio dissolvido.
Na região D, após 40 horas de experimento foi dosado cloreto de zinco a uma concentração de 5 ppm, que resultou na conseqüente redução discreta da taxa de corrosão de 17 para 15 MPY. Após 3 horas inseriu-se na água hexametafosfato de sódio (5ppm) que resultou na redução da taxa de corrosão para um valor médio de 13 mpy.

Relacionado à condição do meio, através dos ensaios realizados, após a dosagem do biocida glutaradeído e cloreto de zinco a condutividade elétrica sofreu um discreto acréscimo, passando de 29,5μS/cm para 36,2μS/cm. Seguindo a mesma tendência a condutividade da água sofreu ligeira alteração após a dosagem de hexametafosfato de sódio, passando de 36,2μS/cm para 39,3μS/cm. Na Tabela B.1 abaixo se encontram listados resumidamente as regiões de interesse da análise; condição do meio (pH, temperatura, concentração de oxigênio e condutividade elétrica); causas prováveis do processo corrosivo e comentários pertinentes.

B.1 – Resumo do Experimento

Região	Condição do Meio	Prováveis causas da Corrosão	Comentários Pertinentes
A	- pH= 5.6; - Temperatura= 21.8 C; - Presença de Oxigênio [Omax=11.0, Omin= 10.3ppm]; - Condutividade Elétrica 29.5μS/cm;	-	- Climatização de Eletrodos;
B	- pH= 5.9; - Temperatura= 21.4 C; - Presença de Oxigênio [Oi=10.3, Of= 9.0 ppm; - Condutividade Elétrica 29.5μS/cm;	- Processo de Biocorrosão por células de aeração diferencial; - Corrosão ocorre pela redução de oxigênio e provavelmente pela evolução de hidrogênio;	- Aumento da taxa de corrosão com o tempo, provavelmente em função do crescimento do biofilme;
C	- pH= 5.7; - Temperatura= 20.7 C; - Presença de Oxigênio [Oi =9.0, Of =8.2 ppm]; - Biocida Glutaraldeído 500 ppm - Condutividade Elétrica 29.5μS/cm;	- Igual à Região B; - Presença de biofilme; - Condição de água ácida;	- Taxa de corrosão constante com o tempo; - Baixa eficiência do glutaraldeído; - Taxa de corrosão na ordem de 17 mpy;
D	- pH= 6.0; - Temperatura= 21.1 C; - Presença de Oxigênio [Oi =8.2, Of =7.9 ppm]; - Biocida Glutaraldeído 500 ppm - ZnCl2 5 ppm; - Condutividade Elétrica 36.2μS/cm;	- Igual à Região B; - Presença de biofilme; - Condição de água ácida;	- Discreta tendência de redução da taxa de corrosão em função do tempo; - Baixa eficiência do cloreto de zinco como inibidor de corrosão; - Taxa de corrosão na ordem de 16 mpy;
E	- pH= 5.8; - Temperatura= 22.°C; - Presença de Oxigênio [Oi =7.9, Of =7.8 ppm]; - Biocida Glutaraldeído 500 ppm - ZnCl2 e (NaPO3)6 5 ppm; - Condutividade Elétrica 39.3μS/cm;	- Igual à Região B; - Presença de biofilme; - Condição de água ácida;	- Discreta tendência de redução da taxa de corrosão em função do tempo; - Baixa eficiência do cloreto de zinco combinado ao hexametafosfato de sódio como inibidores de corrosão; - Taxa de corrosão na ordem de 15 mpy;

c) Amostra EB1 N° 03

Podemos observar na Figura 7 abaixo a representação gráfica do comportamento da água antes e após a dosagem de hipoclorito de sódio (5 ppm) e óxido de cálcio na concentração de 60 mg/l.

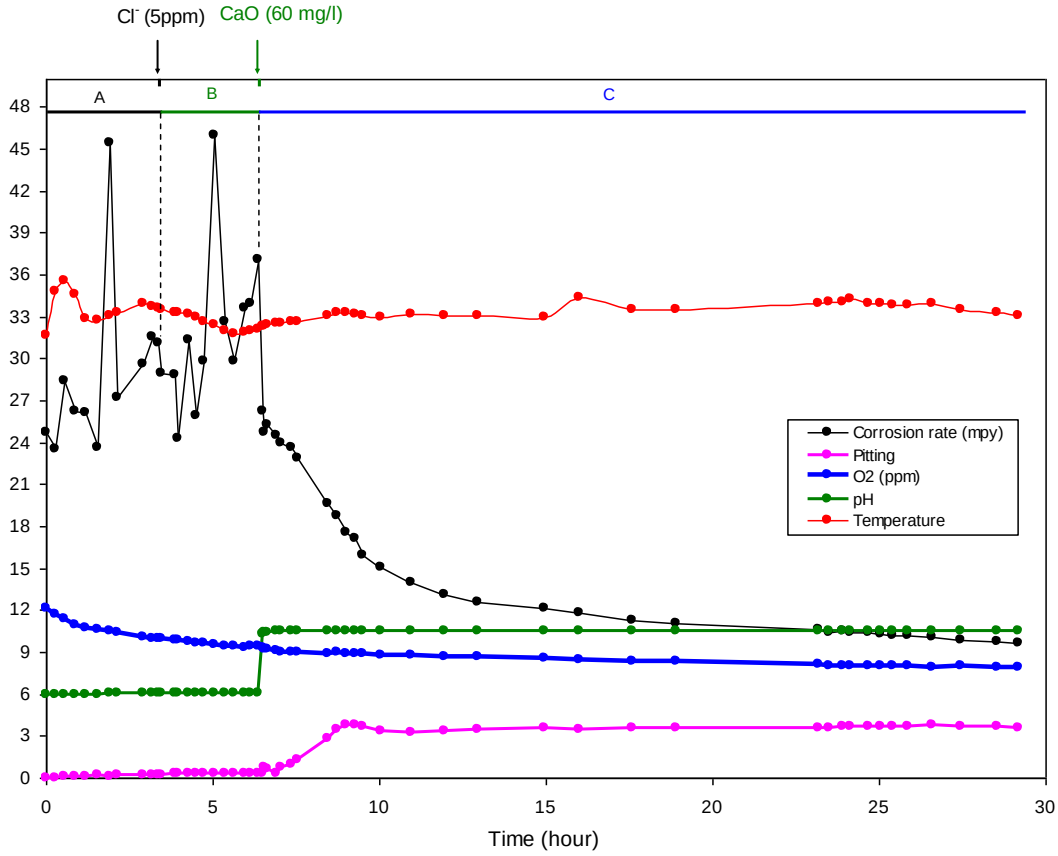

Figura 7– Gráfico do comportamento da água na ausência e na presença de hipoclorito de sódio e óxido de cálcio.

Na região A do gráfico acima podemos notar que a taxa de corrosão assume valores da ordem de 30 mpy até o intervalo de 5 horas aproximadamente do início do experimento. Na região B visualizamos valores de taxa de corrosão permanecendo constantes após a dosagem de hipoclorito de sódio (5 ppm). No intervalo C com a dosagem de 60 mg/l de óxido de cálcio podemos notar uma brusca redução da respectiva taxa para aproximadamente 8 mpy; bem como na mesma região uma tendência de redução da concentração de oxigênio dissolvido.

Relacionado à condição do meio, através dos ensaios realizados, após a dosagem de hipoclorito de sódio e óxido de cálcio a condutividade elétrica sofreu um grande acréscimo, passando de 25,5µS/cm para 246µS/cm. Na Tabela C.1 abaixo se encontram listados resumidamente as regiões de interesse da análise; condição do meio (pH, temperatura, concentração de oxigênio e condutividade elétrica); causas prováveis do processo corrosivo e comentários pertinentes.

C.1 – Resumo do Experimento

Região	Condição do Meio	Prováveis causas da Corrosão	Comentários Pertinentes
A	- pH= 6.0; - Temperatura= 33.6 C; - Presença de Oxigênio [O_{max}=12.1, O_{min}= 10.0ppm]; - Condutividade Elétrica 25.5μS/cm;	- Processo de Biocorrosão por células de aeração diferencial; - Corrosão ocorre pela redução de oxigênio e provavelmente pela evolução de hidrogênio;	- Taxa média de corrosão da ordem de 30 mpy;
B	- pH= 6.0; - Temperatura= 32.6 C; - Presença de Oxigênio [O_i=10.0, O_f= 9.4 ppm]; - Hipoclorito de Sódio 5ppm;	- Igual à Região A;	- A adição combinada de hipoclorito de sódio não reduziu significativamente a taxa de corrosão;
C	- pH= 10.5; - Temperatura= 33,3 C; - Presença de Oxigênio [O_i=10.3, O_f= 9.0 ppm]; - Condutividade Elétrica 246μS/cm;	- Igual à Região A;	- Diminuição da taxa de corrosão com o tempo, provavelmente devido à formação gradual de superfície protetora em função da dosagem de óxido de cálcio;

3.2 - Análises do Comportamento da Polpa de Bauxita na Presença de Inibidores

a) Amostra EB1 N° 04

Podemos observar na Figura 8 abaixo a representação gráfica do comportamento da polpa de bauxita antes e após a dosagem de óxido de cálcio na concentração de 2,03 kg/t.

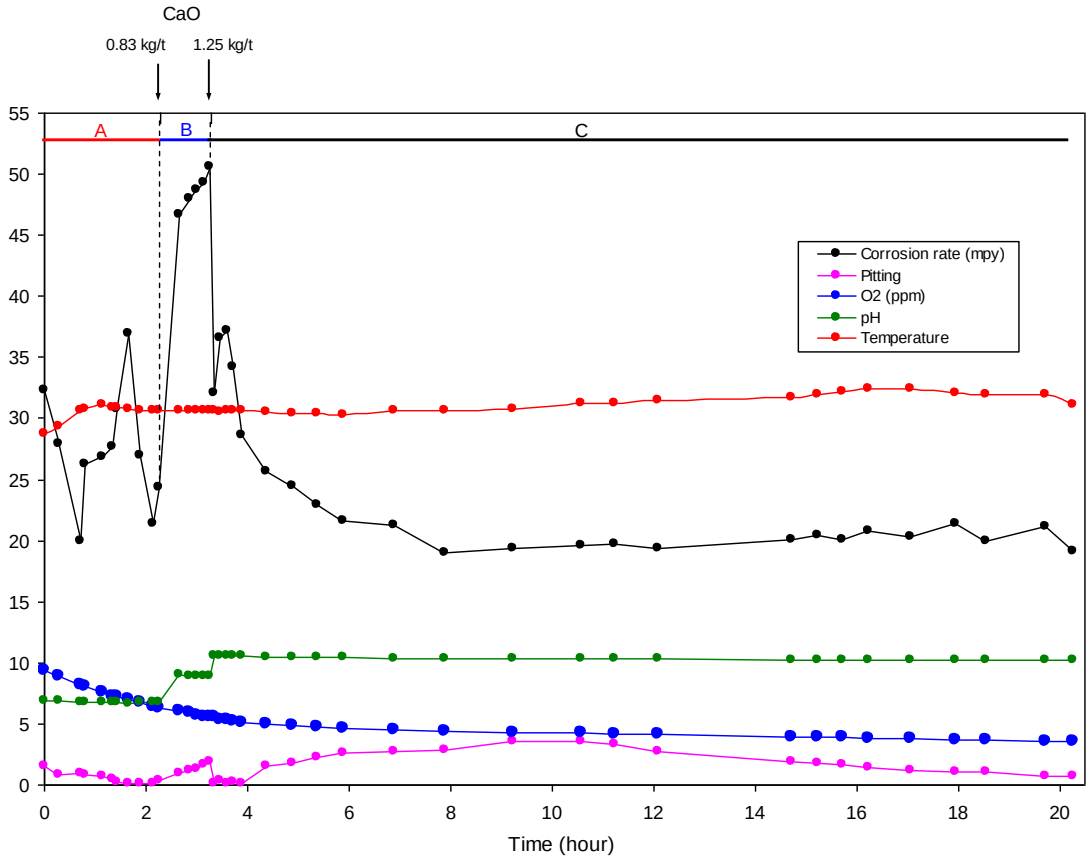

Figura 8– Gráfico do comportamento da polpa de bauxita na ausência e na presença de óxido de cálcio.

Na região A do gráfico acima podemos notar que a taxa de corrosão assume valores médios da ordem de 27,4 mpy até o intervalo de 2,5 horas aproximadamente do início do experimento. Na região B após a dosagem de 0,83 kg/t de óxido de cálcio podemos notar que a taxa de corrosão assume valores extremamente severos, na ordem de 46 mpy, seguido também de aumento de pH de 6,8 para 9,0, conseqüência da dosagem do insumo alcalinizante. No intervalo C com a adição de mais 1,23 kg/t de Cão, a taxa de corrosão decresce expressivamente para em média 20 mpy, além da observação de elevação de pH de 9,0 para 10,0.

Relacionado à condição do meio, através dos ensaios realizados, após a dosagem de óxido de cálcio o meio assumiu características mais alcalinas partindo de pH 6,8 para 10,0. A condutividade elétrica sofreu um acréscimo, passando de 40μS/cm para 186μS/cm. Na Tabela A.2 abaixo se encontram listados resumidamente as regiões de interesse da análise; condição do meio (pH, temperatura, concentração de oxigênio e condutividade elétrica); causas prováveis do processo corrosivo e comentários pertinentes.

A.2 – Resumo dos Experimentos

Região	Condição do Meio	Prováveis causas da Corrosão	Comentários Pertinentes
A	- pH= 6.8 - Temperatura= 30.5 C - Presença de Oxigênio [O_i=9.4, O_f= 6.3 ppm] - Condutividade Elétrica 40 μS/cm	- Corrosão ocorre pela redução do oxigênio associado à erosão da película protetora; - Corrosão ocorre pela evolução de hidrogênio;	- Taxa média de corrosão de 27,4 mpy;
B	- pH= 9.0 - Temperatura= 30.6 C - Presença de Oxigênio [O_i=6.0, O_f= 5.5 ppm] - Dosagem de CaO 0.83 Kg/t	- Igual à Região A;	- Aumento expressivo da taxa de corrosão, seguido de aumento de pH de 6,8 para 9,0 com a adição de CaO; - Taxa de corrosão: 46 mpy;
C	- pH= 10.4 - Temperatura= 30.8 C - Presença de Oxigênio [O_i=5.5, O_f= 3.3 ppm] - Condutividade Elétrica 186 μS/cm - Dosagem de CaO 2.08 Kg/t	- Corrosão ocorre pela redução do oxigênio associado à erosão da película protetora	- Redução da taxa de corrosão com o tempo, quando da mudança de pH de 9,0 para 10,0 com adição de CaO, provavelmente devido a formação de filme protetor; - Taxa de corrosão: 20 mpy

b) Amostra EB1 N° 05

Podemos observar na Figura 9 abaixo a representação gráfica do comportamento da polpa de bauxita antes e após a dosagem de sulfito de sódio na concentração de 500 ppm.

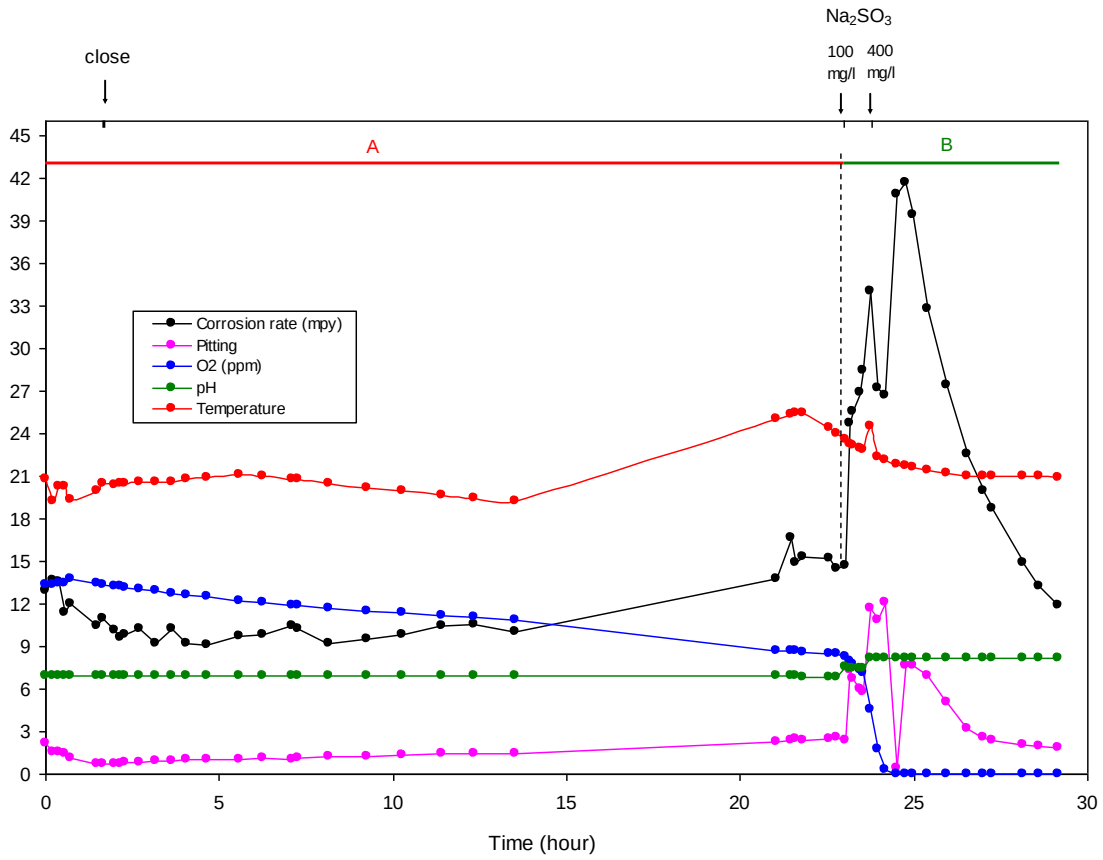

Figura 9– Gráfico do comportamento da polpa de bauxita na ausência e na presença de Sulfito de sódio.

Na região A do gráfico acima podemos notar que a taxa de corrosão assume valores da ordem de 11,5 mpy até o intervalo de 23 horas aproximadamente do início do experimento. Ainda nesta região a concentração de oxigênio dissolvido no meio no início do experimento e da ordem de 13,3 ppm. Na região B após a dosagem de sulfito de sódio (100 ppm) visualizamos valores de taxa de corrosão da ordem de 32 mpy . Com o aumento significativo da concentração do referido insumo (+ 400 ppm), podemos notar que a respectiva taxa cai drasticamente até o consumo total do oxigênio.

Relacionado à condição do meio, através dos ensaios realizados, após a dosagem de sulfito de sódio a condutividade elétrica sofreu um grande acréscimo, passando de 54μS/cm para 745μS/cm. Na Tabela B.2 abaixo se encontram listados resumidamente as regiões de interesse da análise; condição do meio (pH, temperatura, concentração de oxigênio e condutividade elétrica); causas prováveis do processo corrosivo e comentários pertinentes.

B.2 – Resumo dos Experimentos

Região	Condição do Meio	Prováveis causas da Corrosão	Comentários Pertinentes
A	- pH= 6.9 - Temperatura= 21.2 C - Presença de Oxigênio [O_i=13.3, O_f= 8.3 ppm] - Condutividade Elétrica 54.0 μS/cm	- Corrosão ocorre pela redução de oxigênio associado com erosão da película protetora causada por partículas em suspensão;	- Taxa de corrosão média de 11,5 mpy;
B	- pH= 8.0 - Temperatura= 22.0 C - Ausência de Oxigênio - Condutividade Elétrica 745μS/cm	- Aumento da condutividade elétrica do meio; - Atividade de bactérias redutoras de sulfato;	- Para remoção de todo o oxigênio dissolvido na polpa de bauxita foi necessária uma alta concentração de sulfito de sódio (500 ppm); - Constatado surgimento de bactérias redutoras de sulfato em função do nutriente (sulfato);

c) Amostra EB1 N° 06

Podemos observar na Figura 10 abaixo a representação gráfica do comportamento da polpa de bauxita antes e após a dosagem de sulfito de sódio catalisado na concentração de 440 ppm.

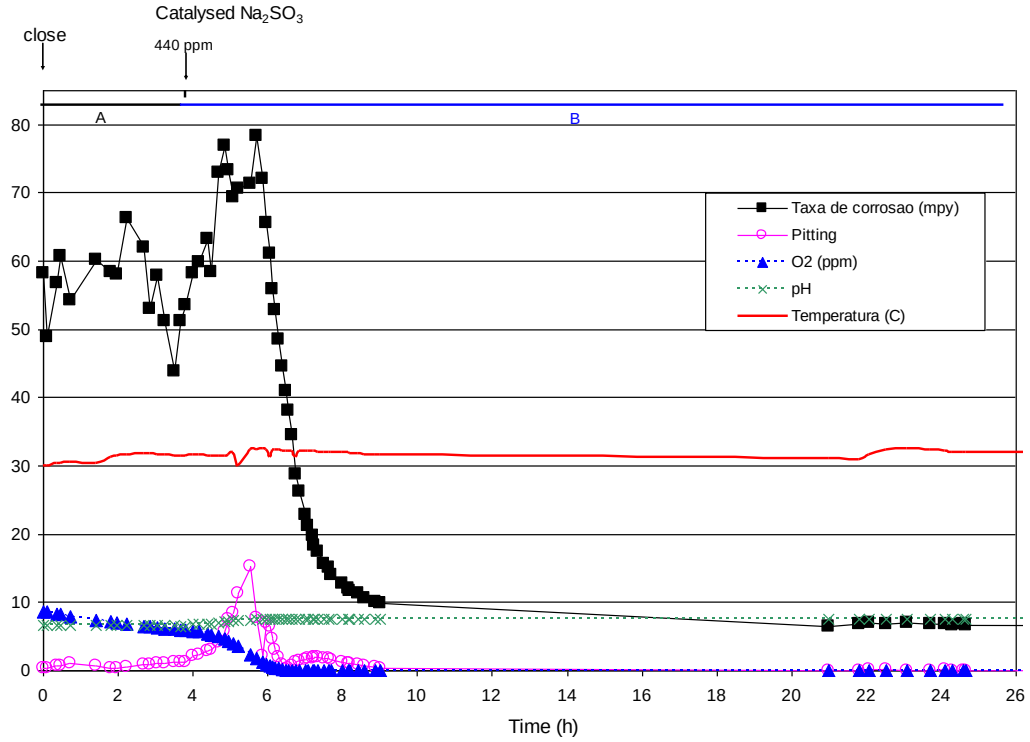

Figura 10– Gráfico do comportamento da polpa de bauxita na ausência e na presença de Sulfito de sódio catalisado.

Na região A do gráfico acima podemos notar que a taxa de corrosão assume valores da ordem de 56 mpy até o intervalo de 5 horas aproximadamente do início do experimento. Na região B visualizamos valores de taxa de corrosão decrescendo drasticamente após a dosagem de sulfito de sódio catalisado (440 ppm). No mesmo intervalo é evidente a eliminação do oxigênio dissolvido com a dosagem deste insumo.
Relacionado à condição do meio, através dos ensaios realizados, após a dosagem de sulfito de sódio a condutividade elétrica sofreu um grande acréscimo, passando de 77μS/cm para 585μS/cm. Na Tabela C.2 abaixo se encontram listados resumidamente as regiões de interesse da análise; condição do meio (pH, temperatura, concentração de oxigênio e condutividade elétrica); causas prováveis do processo corrosivo e comentários pertinentes.

C.2 – Resumo dos Experimentos

Região	Condição do Meio	Prováveis causas da Corrosão	Comentários Pertinentes
A	- pH= 6.6 - Temperatura= 31.1 C - Presença de Oxigênio [O_i=8.7, O_f= 6.0 ppm] - Condutividade Elétrica 77.0 μS/cm	- Corrosão ocorre pela redução do oxigênio associado com a erosão da película protetora causada por partículas em suspensão;	Taxa de corrosão média de 56 mpy;
B	- pH= 7.6 - Temperatura= 31.9 C - Sulfito de Sódio 440 ppm - Ausência de oxigênio - Condutividade Elétrica 585μS/cm	- Aumento da condutividade elétrica; - Atividade de bactérias redutoras de sulfato;	- Para remoção de todo o oxigênio dissolvido contido na polpa de bauxita, foi necessária uma alta dose de sulfito de sódio catalisado (440 ppm); - Evidenciado aumento pontual brusco da taxa de corrosão em função do nutriente sulfato alimentando bactérias redutoras de sulfato; - A taxa de corrosão diminuiu drasticamente com o tempo de contato do sulfito de sódio catalisado e com a redução da concentração de oxigênio dissolvido, atingindo valores de taxa de corrosão de 6,7 mpy.

4. Conclusões

Os resultados dos testes assinalam um severo problema de corrosão interna do Mineroduto DIBP, com taxas de corrosão médios da ordem de 30 mpy, quando do escoamento de água e polpa de bauxita na presença de oxigênio. O projeto original remonta valores de taxa da ordem de 7 a 8 mpy, indicando que na presença de oxigênio, associado a microorganismos pode ser a principal causa de aceleração da perda de massa metálica localizada e/ou uniforme do respectivo duto.
Com base nos testes efetuados plano de ação específico foi desenvolvido para mitigar a referida problemática:

a) Combate à corrosão induzida microbiologicamente (CIM) através da remoção física dos tubérculos internos (utilização de pigs de limpeza), seguido pelo tratamento químico através de biocidas, incluindo tratamento de choque em função de mutação destes microorganismos tornando-se resistentes a um único tipo de bactericida.
b) Instalação de provadores de corrosão, medidores de potencial REDOX, oxigênio dissolvido, pH e corrosímetro apropriado para o meio, para monitoramento contínuo do escoamento de água e polpa de bauxita;
c) Alteração do pH da água de processo de 5,8 para 10,5 com adição de cal hidratada ou soda cáustica;
d) Dosagem de sequestrante de oxigênio (Sulfito de sódio catalisado) – concentração de 450 a 500 ppm; lembrando que este insumo pode fomentar o surgimento de bactérias redutoras de sulfato – BRS, sendo prudente a utilização de biocidas atrelado a contagem destes microorganismos através de meios de cultura específicos para seu efetivo controle;

5. Referências Bibliográficas

(1) VIDELA, H. A., **"Introdução"**, em: *Corrosão Microbiológica*, p. 1, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1981.

(2) ATKINS, P.W., **"Dynamic electrochemistry"**, em: *Physical Chemistry*, p. 982, Oxford University Press, Oxford, 1978.

(3) DUQUETTE, D. J., Ricker, R. E., **"Electrochemical Aspects of Microbiologically Induced Corrosion"**, em: *Biologically Induced Corrosion*, S. C. Dexter (ed.), p. 121, NACE International, Houston, TX, 1986.

(4) VIDELA, H. A., **"Fundamentals of Electrochemistry"**, em: *Manual of Biocorrosion*, chapt. 4, p. 73, CRC Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1996.

(5) RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle.** 1ª Ed, São Paulo, Ed. Hemus, 1988.

(6) VIDELA, H. A., **"Corrosion Inhibition in the presence of microbial corrosion"** em: Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology, Vol 2, A. Raman, P. Labine (eds.), IX, 1-11, NACE International, Houston, TX, 1996.