

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da Corrosividade do Carvão de Candiota, RS-Brasil **Roberta M. Klein^a, Nayana S. Vargas^b, Luciana M. Rodrigues^c**

Abstract

In the city of Candiota is the largest reserve of coal in Brazil, for the thermoelectric power generation and heat generation for productive processes. The objective is to evaluate the influence of Candiota coal in the corrosion process of steel structures buried in soil and exposed to coal particulate matter from coal. In coal combustion for release of S and C compounds that have high affinity for oxygen and moisture in the atmosphere to form acidic compounds aggressive to metals. The process of extracting coal generates particulate matter, which can adsorb gases from polluted air, making it even more damaging to metals, and soil from Candiota, being rich in coal, likely impairs the steel structures buried. This work was characterized Candiota coal sample, SEM, thermogravimetric analysis, surface area, FTIR and Raman spectroscopy. Corrosion was simulated by direct contact of samples of carbon steel with carbon particles, for a total time of 6 months of exposure, were evaluated every month. Electrochemical tests in solution leached coal were also conducted. Was viewed nucleation of the corrosion process from non-metallic inclusions typical of API 5L grade B.

Keywords: coal, steel, corrosion.

Resumo

Na cidade de Candiota encontra-se a maior reserva de carvão mineral do Brasil, destinada à geração de energia Termoelétrica e à geração de calor para processos produtivos. Objetiva-se avaliar a influência do carvão de Candiota no processo corrosivo de estruturas metálicas enterradas em solo carbonífero e expostas à material particulado de carvão. Na combustão do carvão há liberação de compostos de S e C que possuem grande afinidade pelo oxigênio e umidade presentes na atmosfera, formando compostos ácidos agressivos aos metais. O processo de extração de carvão gera material particulado, o qual pode adsorver gases da atmosfera poluída, tornando-a ainda mais nociva aos metais, e o solo da região de Candiota, por ser rico em carvão, provavelmente agrida as estruturas metálicas enterradas. Neste trabalho foi caracterizada amostra de carvão de Candiota, por MEV, termogravimetria, análise de área superficial, FTIR e Raman. Foi simulada a corrosão através do contato direto de amostras de aço carbono com particulado de carvão, por um tempo total de 6 meses de exposição, sendo avaliadas a cada mês. Ensaio eletroquímicos em solução lixiviada de carvão também foram realizados. Foi visualizada a nucleação do processo corrosivo a partir de inclusões não-metálicas típicas do aço API 5L grau B.

Palavras-chave: carvão, aço, corrosão.

^a Graduanda, Engenheira Química - UNIPAMPA

^b Graduanda, Engenheira Química - UNIPAMPA

^c Doutora, Engenheira Química - UNIPAMPA

Introdução

O carvão mineral é um combustível fóssil natural e não-renovável formado a partir da decomposição da matéria orgânica sob determinadas condições de temperatura e pressão. No Brasil, as principais reservas de carvão mineral encontram-se no Paraná, Santa Catarina e no Rio Grande do Sul, sendo que na cidade de Candiota-RS está localizada a maior reserva de carvão mineral a céu aberto do país (1). Os dois grandes mercados consumidores do minério extraído de Candiota são a Eletrobras-CGTEE (Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica) e a Josapar, empresa beneficiadora de arroz.

O processo de extração a céu aberto do carvão mineral gera elevado teor de material particulado, pó de carvão na atmosfera, tal material particulado, embora inerte para o material metálico, possui grande poder de adsorção, retendo assim na superfície metálica de estruturas expostas à atmosfera poluída, gases como CO, CO₂ e NO, que com a umidade do ar formam substâncias corrosivas, como por exemplo, ácidos nítrico e sulfúrico. Além da formação de substâncias nocivas, aos metais, durante a extração do carvão mineral, quando este é queimado para geração de energia ou vapor, há liberação de C, H e S os quais reagem com o O₂ presente na atmosfera, formando CO_(g), CO_{2(g)}, SO_{2(g)} e SO_{3(g)}. Estes gases formam juntamente com a umidade da atmosfera, substâncias agressivas como H₂SO₄ e H₂SO₃, que ao precipitarem na forma de chuva ácida depositam-se sobre estruturas metálicas causando sua corrosão (2). A exposição de amostras metálicas (chamadas de cupons), devidamente preparadas, em atmosferas poluídas, por determinado tempo, é uma eficiente técnica para o estudo da corrosão atmosférica (3).

A corrosão de dutos metálicos pode ocasionar a sua perfuração, além de perda de material e interrupção de processos. Portanto, é de fundamental importância o estudo dos materiais e sua degradação, desde suas possíveis causas até suas conseqüências (4).

Objetiva-se neste trabalho estudar o processo corrosivo em amostras de aço carbono tipo API 5L Grau B originado pela ação de material particulado do carvão de Candiota. Tal estudo foi realizado por meio de caracterização do carvão de Candiota, pela realização de simulação do processo corrosivo laboratorial, além de ensaios eletroquímicos por voltametria cíclica.

Metodologia

A amostra de carvão foi cedida sob a forma de um grande bloco sólido, duro e compacto. Este teve de ser fracionado em pedaços menores e moído a uma fina granulometria (pulverizado), por meio de gral de ágata, para posterior caracterização e lixiviação necessária para a realização dos ensaios eletroquímicos.

A caracterização do carvão de Candiota foi realizada através de análise térmica por termogravimetria (TG), caracterização microscópica por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise espectroscópica por espectroscopias de absorção na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman, além de análise física da partícula pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller) e análise da condutividade elétrica (CE).

A análise termogravimétrica foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura final de 900 °C, sob atmosfera de ar sintético. A caracterização por microscopia

eletrônica de varredura foi realizada com a aquisição de imagens por incidência de elétrons secundários, a baixa tensão (5 KeV), para não alterar as características morfológicas da amostra. A análise espectroscópica por absorção na região do infravermelho foi realizada em pastilha obtida pela mistura de pó de carvão e KBr, em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . A espectroscopia Raman foi realizada em um comprimento de onda de laser de 785 nm. As partículas da amostra de carvão pulverizada tiveram sua área superficial determinada pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller), o qual emprega isotermas de adsorção. E a condutividade elétrica do carvão foi medido pelo método dos quatro pontos em condutivímetro digital.

O material metálico utilizado foi extraído de uma seção de tubulação fabricada de aço API 5L Grau B, típico material empregado para a construção de tubulações metálicas industriais para o transporte de diferentes fluidos. A Tabela 1 apresenta a composição química nominal da amostra segundo o fabricante COSIPA.

TABELA 1 - Composição química nominal da amostra de aço API 5L Grau B.

AÇO	C (máx)	Mn (máx)	P (máx)	S (máx)	Fe
API 5L Grau B	0,27	1,15	0,03	0,03	Balanco

As amostras metálicas foram preparadas por corte, obtendo-se uma área geométrica de cerca de 0,7 cm^2 , lixamento, utilizando-se lixas de carbeto de silício até granulometria de 2500#, para a eliminação de impurezas e redução de defeitos superficiais do metal. As amostras lixadas em água destilada foram lavadas em álcool etílico, secas em jato de ar à temperatura ambiente, pesadas em balança semi-analítica e armazenadas em dessecador sob vácuo.

A superfície das amostras metálicas preparadas foi caracterizada por microscopia ótica, em diferentes magnificações, sendo então, encaminhadas para os ensaios de simulação da corrosão e ensaios eletroquímicos.

Os ensaios de simulação da corrosão do pó de carvão foram realizados em laboratório, através da imersão das amostras metálicas em um recipiente contendo o carvão pulverizado. As amostras de aço foram mantidas enterradas por um período total de 6 meses, sendo que a cada mês realizou-se a caracterização morfológica, em duplicata, das amostras metálicas desenterradas. A caracterização morfológica foi realizada por microscopia ótica.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos o carvão pulverizado foi lixiviado com água destilada (pH 6,0 e condutividade elétrica de 2,5 μS), para a extração dos componentes solúveis, em uma proporção de 1:10, durante duas horas. Após, a solução foi filtrada primeiramente em filtros qualitativos e em seguida em filtros quantitativos para eliminar particulados de carvão. A solução lixiviada resultante foi empregada como eletrólito apresentando um valor de pH 7,5 e condutividade elétrica de 290 μS . Foi utilizada célula eletroquímica a 3 eletrodos composta por eletrodo de referência Ag/AgCl, contra eletrodo de platina e amostra de aço carbono API 5L Grau B como eletrodo de trabalho. Os testes de voltametria cíclica foram efetuados a velocidades de varredura de 0,100 V/s e 0,001 V/s, variando-se a faixa de varredura de potenciais. Os testes foram realizados na presença de oxigênio, em potenciostato Autolab. Ao término dos testes as amostras de aço foram analisadas por microscopia ótica.

Resultados e Discussão

A análise microscópica das partículas de carvão pulverizado revelou que estas são compostas por sólidos densos de superfície relativamente lisa, como evidenciado na Figura 1.

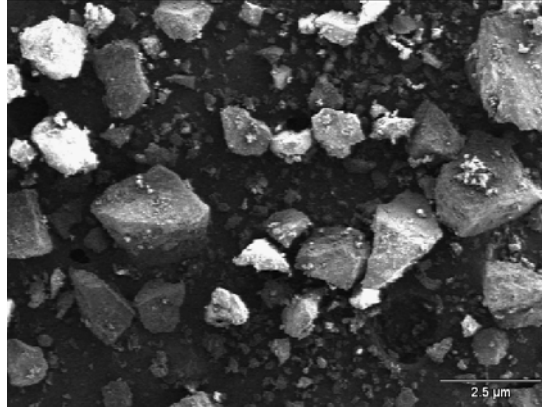


Figura 1 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra de carvão pulverizado.

A análise termogravimétrica do carvão é apresentada na Figura 2, a qual permite observar que a amostra apresenta uma primeira decomposição térmica na faixa de 428 a 561°C, decompondo cerca de 13% da massa integral da amostra e uma segunda faixa de decomposição térmica entre 190 a 428°C, representando aproximadamente 38% da massa integral da mesma.

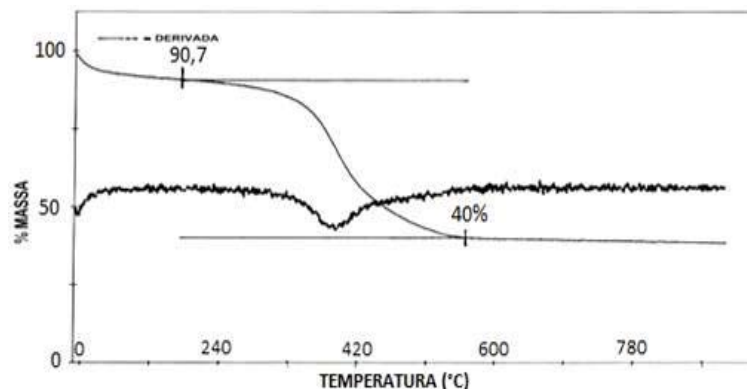


Figura 2 - Análise termogravimétrica da amostra de carvão pulverizada.

Pela análise de área superficial das partículas de carvão, via método BET, verifica-se que as partículas de carvão possuem área superficial de $9.064 \text{ m}^2/\text{g}$. E a condutividade elétrica foi de $0,1 \mu\text{S}$.

A avaliação do espectro de infravermelho, apresentado na Figura 3, indica os principais compostos presentes na amostra de carvão, referentes às ligações O-H, C-H alifático, C=O de carboxilas, anéis aromáticos e C-O.

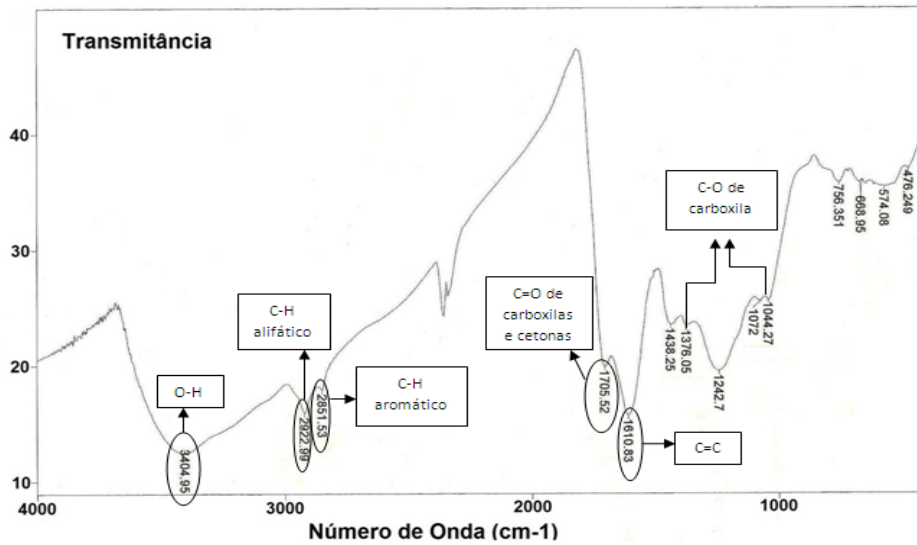


Figura 3 - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de carvão.

A análise por espectroscopia Raman revelou dois picos mais intensos: um a 1587 cm^{-1} que indica as vibrações C-C em estruturas aromáticas, e outro a 1350 cm^{-1} , o qual se refere a diferentes tipos de defeitos estruturais típicos do carvão. Este espectro é apresentado na Figura 4.

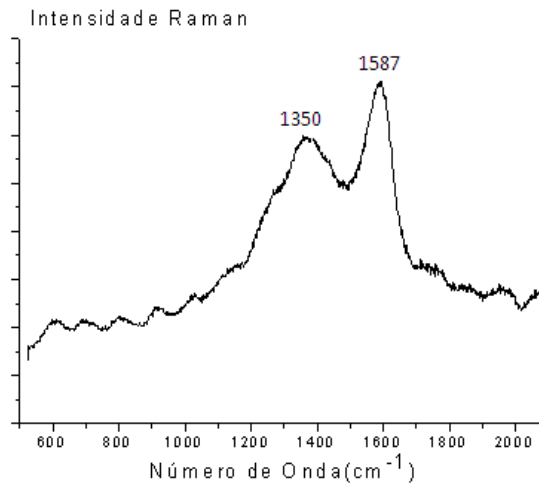


Figura 4 - Espectro Raman da amostra de carvão.

Para a realização dos ensaios de simulação da corrosão a morfologia das amostras metálicas preparadas foi analisada por microscopia ótica (Figura 5). É possível a visualização da presença de inclusões não-metálicas de compostos de enxofre (pequenos pontos arredondados escuros), típicas do aço carbono tipo API.

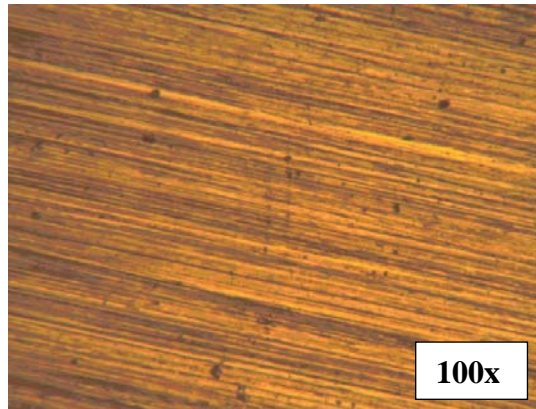


Figura 5 - Morfologia da superfície da amostra de aço API 5L Grau B preparada por lixamento, por microscopia ótica.

Ao simular-se a corrosão de amostras de aço carbono em carvão, após 60 dias de exposição, foi detectada a nucleação do processo corrosivo por análise microscópica (Figura 6). Aparentemente, esta nucleação dá-se a partir das inclusões não-metálicas presentes no aço API 5L Grau B, conforme já detectado por outros autores em estudo da corrosão de aço API pelo solo (5). É possível a detecção da formação de finas camadas de óxidos metálicos, pela ocorrência de formações coloridas nas amostras. Após 90 dias de exposição observa-se uma maior quantidade de produtos de corrosão na superfície do metal, de forma arredondada, circundante à inclusão, conforme apresentado na Figura 7.

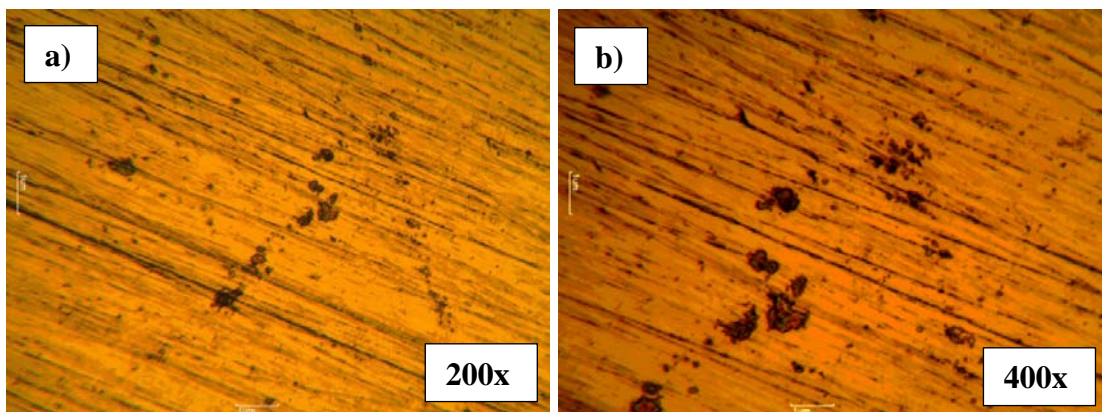


Figura 6 - Nucleação do ataque corrosivo após 60 dias de exposição em carvão, a diferentes magnificações (a) 200x e (b) 400x.

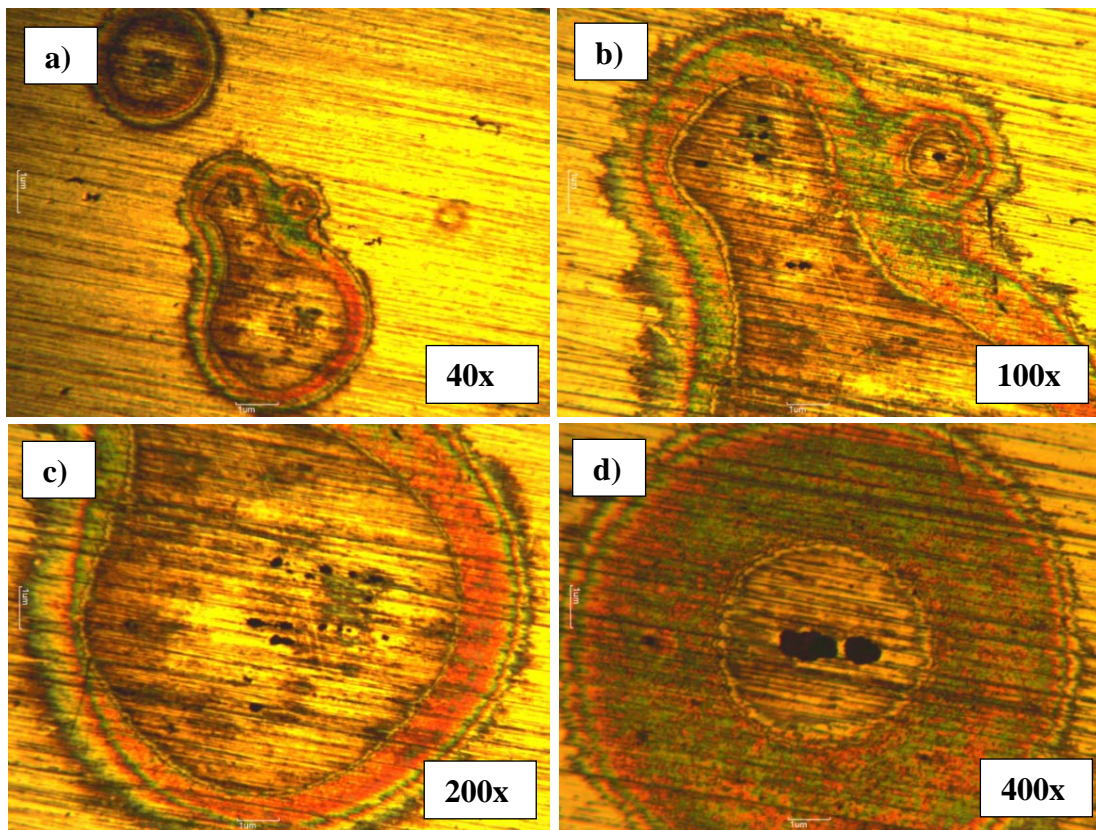


Figura 7 - Formação de produtos de corrosão após 90 dias de exposição em carvão, a diferentes magnificações (a) 40x, (b) 100x, (c) 200x e (d) 400x.

Verificou-se ainda por microscopia ótica a nucleação do processo corrosivo aos 150 e 180 dias de exposição das amostras metálicas no carvão, conforme a Figura 8.

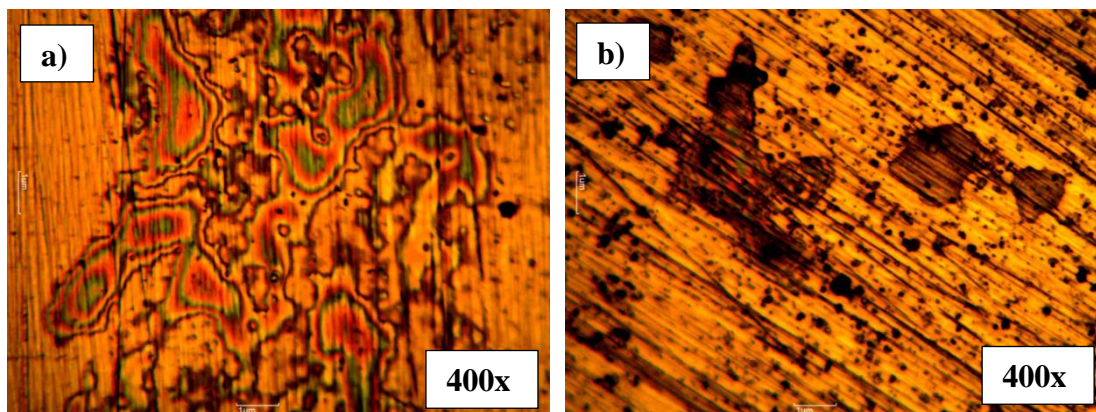


Figura 8 - Formação de produtos de corrosão após (a) 150 e (b) 180 dias de exposição em carvão.

A amostra de carvão de Candiota foi lixiviada com água destilada para a extração de seus constituintes solúveis, para se verificar por testes eletroquímicos a influência destes constituintes sobre a superfície da amostra do aço API 5L Grau B. As Figuras 9, 10 e 11 apresentam as voltametrias cíclicas e microscopias da superfície de aço submetido ao respectivo teste.

Corrente Elétrica / A

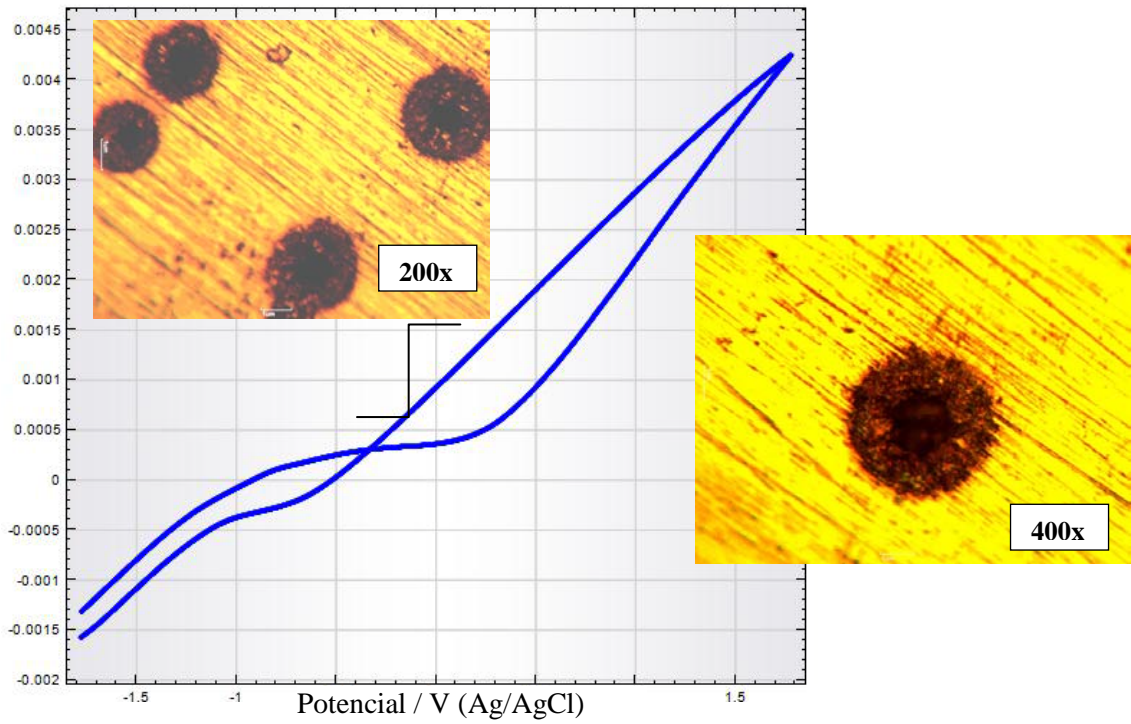


Figura 9 – Voltametria cíclica de -1,78 V a +1,78 V a uma velocidade de varredura de 0,1 V/s e microscopia ótica da amostra de aço após o ensaio eletroquímico.

Corrente Elétrica / A

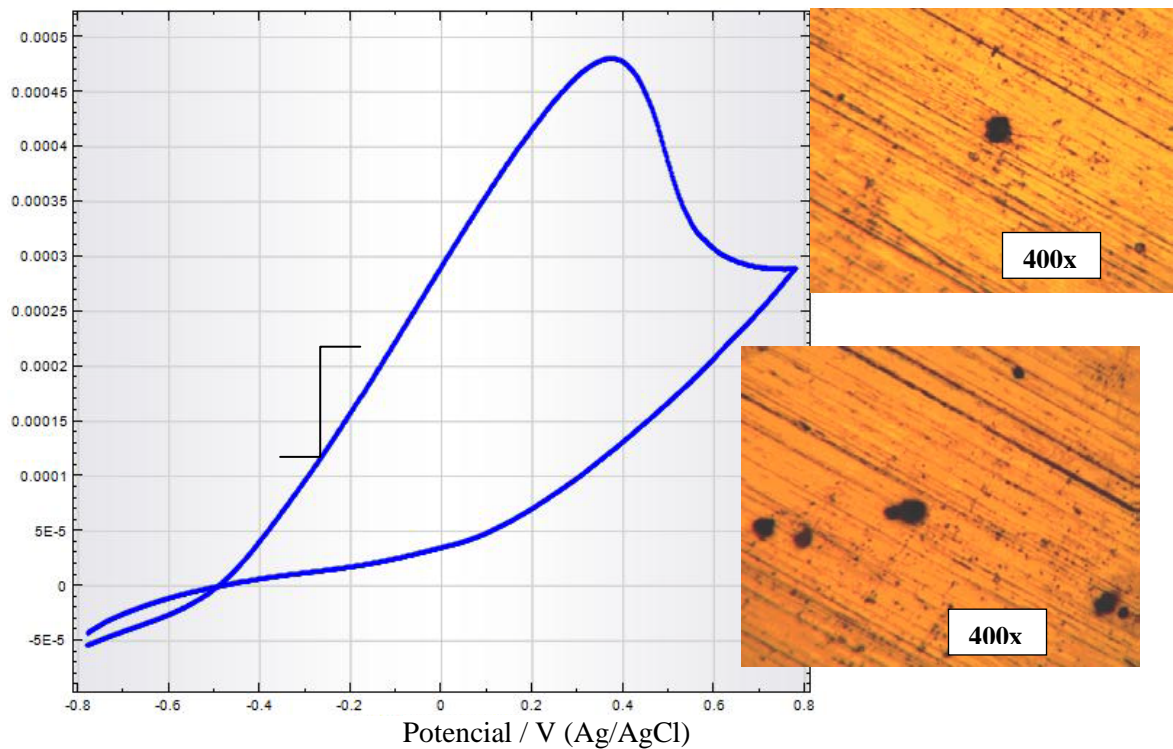
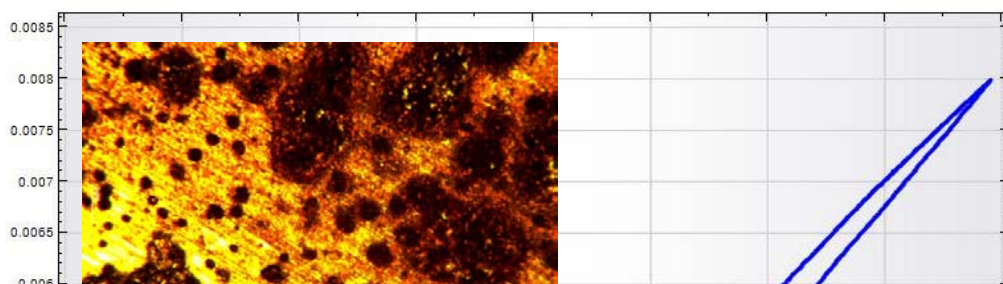


Figura 10 – Voltametria cíclica de -0,78 V a +0,78 V a uma velocidade de varredura de 0,1 V/s e microscopia ótica da amostra de aço após o ensaio eletroquímico.

Corrente Elétrica / A



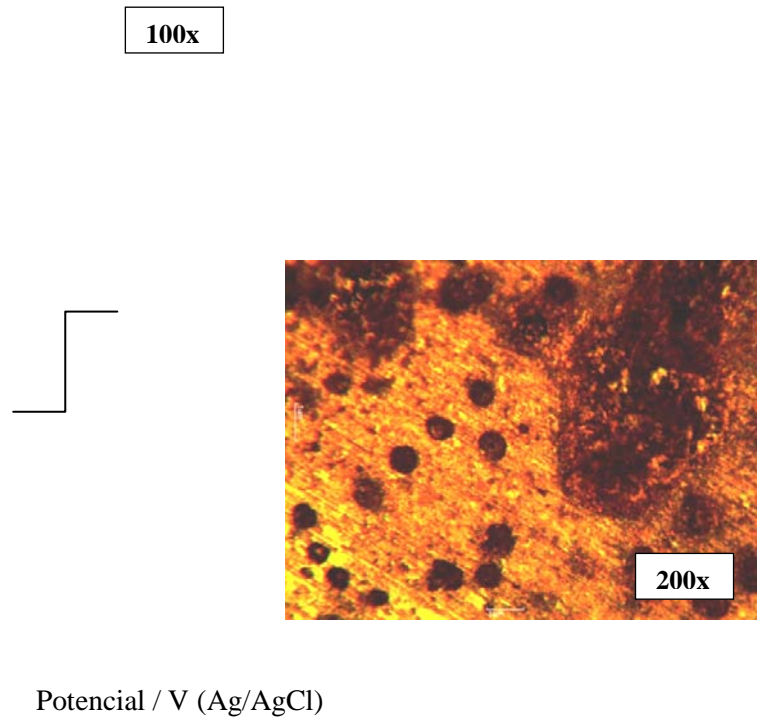


Figura 11 – Voltametria cíclica de -0,78 V a +0,78V a uma velocidade de varredura de 0,001 V/s e microscopia ótica da amostra de aço após o ensaio eletroquímico.

A título de uma primeira investigação realizou-se ampla varredura de potenciais entre -1,78 a +1,78 V (Ag/AgCl) a uma velocidade de 0,1 V/s, observando-se o disparo da corrente elétrica o que produziu forte ataque corrosivo sob a forma de pites na amostra de aço (Figura 9). Restringindo-se a faixa de varredura de potenciais a -0,78 a +0,78 V (Ag/AgCl) pôde observar melhor a nucleação do ataque corrosivo, o qual se deu sobre as inclusões não-metálicas presentes no aço API 5L Grau B, e a formação de pequenos precipitados sobre a amostra (Figura 10). Realizando-se esta mesma varredura de potenciais (-0,78 a +0,78 V) a uma velocidade de varredura mais lenta, 0,001 V/s, propicia-se um maior tempo para que as reações eletroquímicas ocorram, com isto, percebe-se o disparo da corrente elétrica a partir de -0,75 V até um valor de 8 mA. Como consequência, a formação de pites foi observado sobre toda a extensão da amostra metálica (Figura 11).

Conclusões

O carvão de Candiota apresenta grupos aromáticos e estes, por se decompor acima de 400°C, perfazem cerca de 13% da massa integral da amostra e os grupos funcionais simples e cadeias alifáticas, decompondo-se em torno de 280°C, são aproximadamente 38% da amostra.

O processo corrosivo simulado de amostras metálicas, em contato direto com o carvão de Candiota pulverizado, indica a nucleação do ataque a partir de 60 dias de exposição. Após 90 dias, observa-se a formação de produtos de corrosão coloridos nas vizinhanças da inclusão, indicando finas camadas de óxidos metálicos. E verifica-se a intensa formação de produtos de corrosão aos 150 e 180 dias de exposição ao carvão, ocorrendo um ataque localizado da amostra.

Os primeiros testes eletroquímicos realizados indicam que os constituintes do carvão, solúveis em água, promovem a corrosão de estruturas de aço carbono em contato em atmosferas e solos ricos em carvão. Foram detectados ataques localizados, nucleados sobre as inclusões não-metálicas do aço API 5L Grau B.

Conclui-se que as estruturas metálicas em geral, como tubulações, equipamentos, tanques de armazenamento, expostas a atmosferas ricas em carvão e seus derivados, devem ser adequadamente protegidas e monitoradas, evitando-se futuros danos e acidentes causados pela corrosão.

Referências bibliográficas

- (1) PIRES, M.; QUEROL, X.; TEIXEIRA, E. C. Caracterização do Carvão de Candiota e de suas Cinzas. **Geochim. Brasiliensis**, v. 15 (1/2), p. 113-130, 2001.
- (2) GENTIL, V. **Corrosão**. LTC, 2008.
- (3) ALMEIDA, N. L.; PANOSSIAN, Z. **Corrosão Atmosférica 17 anos**. São Paulo: IPT, 1999.
- (4) ARAÚJO, H. **Fundamentos da Corrosão**. Curitiba, 2003.
- (5) RODRIGUES, L. M.; DICK L. F. P. Influence of Humic Substances on the Corrosion of the API 5LX65 Steel. **Corrosion**, Houston, v. 62, n. 1, p. 35, 2006.