

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).

Corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico concentrado

Zehbour Panossian^a; Claudete de Souza Silva^b; Mariliza Santos^c; Cesar Henrique Rufino^d;
Gutemberg de S. Pimenta^e; Carlos Alexandre Martins da Silva^f; Jorge Fernando Pereira
Coelho^g; Marcelo Araújo^h

Abstract

One of the greatest problems faced in the production of concentrated sulfuric acid is its storage and transportation, considering that this acid is very aggressive. Carbon steels are the most commonly used alloys for the construction of storage tanks for concentrated sulfuric acid. When these alloys come into contact with concentrated sulfuric acid, severe corrosion takes place immediately, forming a protective layer on the metal surface. Corrosion rates are very high at the beginning of the exposure, however due to the formation of the protective layer, the corrosion rates decrease assuming almost constant values. Mean values of the corrosion rates of carbon steel in concentrated sulfuric acid can be found in the literature; however, data on the variation in mass loss per unit area as a function of the immersion time are rare. This type of study is important because it allows estimating the time for the formation of the protective layer. This study aims to show the curves of variation of weight loss per unit area versus time for the ASTM A36 and for API 5L Gr. B in sulfuric acid at concentrations of 93.5 %, 96 % and 98 % at 25 °C, 33 °C, 40 °C and 50 °C, in a stagnant condition.

Keywords: concentrated sulfuric acid, carbon steel, storage tank, corrosion.

Resumo

Um dos grandes problemas enfrentados na produção de ácido sulfúrico concentrado é o seu armazenamento e transporte, pois este ácido é muito agressivo. Os aços-carbono são as ligas mais comumente usadas para a construção de tanques de armazenamento de ácido sulfúrico concentrado. Quando essas ligas entram em contato com o ácido sulfúrico concentrado, ocorre ataque ácido imediato formando uma camada protetora na superfície metálica. As taxas de corrosão são muito elevadas no início da exposição, no entanto devido à formação da camada protetora, as taxas de corrosão diminuem assumindo valores praticamente constantes.

^aDoutora em Ciências, Responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e Professora convidada da EPUSP – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais zep@ipt.br

^bBacharel-Pesquisador assistente - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

^cTécnico- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

^dTécnico – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.

^eMestre-Consultor Sênior –PETROBRAS/CENPES.

^fEngenheiro - PETROBRAS/TRANSPETRO

^gEngenheiro - PETROBRAS/ENGENHARIA

^hTécnico – PETROBRAS/CENPES

Valores médios das taxas de corrosão dos aços-carbono em ácido sulfúrico concentrado podem ser encontrados na literatura, no entanto, os dados sobre a variação da perda de massa por unidade de área em função do tempo de imersão são raros. Este tipo de estudo é importante porque permite estimar o tempo de formação da camada protetora. Este trabalho tem como objetivo apresentar as curvas de variação da perda de massa por unidade de área em função do tempo para o aço API 5L Gr. B em ácido sulfúrico nas concentrações de 93,5 %, 96 % e 98 % a 25 °C, 33 °C, 40 °C e 50 °C.

Palavras-chave: ácido sulfúrico concentrado, aço-carbono, tanque de armazenamento, corrosão.

Introdução

Um dos grandes problemas enfrentados na produção de ácido sulfúrico concentrado é o seu armazenamento e transporte, pois este ácido é muito agressivo. Os materiais mais utilizados na fabricação de dutos e tanques são os aços inoxidáveis austeníticos UNS tipo S316 e S304 e os aços-carbono. Estes últimos apresentam taxas de corrosão mais elevadas, no entanto em condições estagnadas, como as de tanque de armazenamento, são preferidas por causa do seu custo muito menor do que o dos aços inoxidáveis.

No entanto, para o sucesso do uso de aços-carbono, cuidados especiais devem ser tomados, para garantir a integridade dos tanques de armazenamento. Uma revisão bibliográfica (1,2,3) mostrou que, se o projeto e a construção de tanques de armazenamento de ácido sulfúrico concentrado não forem feitos com muito cuidado, falhas prematuras com consequências desastrosas ao homem e ao meio ambiente podem ocorrer devido à corrosão severa dos aços-carbono.

Quando os aços-carbono entram em contato com o ácido sulfúrico concentrado, ocorre ataque imediato pelo ácido, formando uma camada protetora na superfície metálica, constituída de sulfato ferroso (FeSO_4), de acordo com a reação:



As taxas de corrosão são muito elevadas no início da exposição, no entanto devido à formação da camada protetora, as taxas de corrosão diminuem assumindo valores praticamente constantes.

Valores médios das taxas de corrosão dos aços-carbono em ácido sulfúrico concentrado podem ser encontrados na literatura (1,4). A recomendação prática API RP 581 (4), por exemplo, apresenta taxas de corrosão dos aços-carbono para diferentes temperaturas e velocidades relativas metal/meio. Estas taxas são estimadas tendo como base equações empíricas (5,6) que levam em consideração a solubilidade do sulfato ferroso no ácido sulfúrico, a viscosidade do ácido sulfúrico e a velocidade de difusão do sulfato ferroso dissolvido das imediações da superfície metálica até o seio do ácido. Supõe-se que as taxas de corrosão estimadas pela recomendação prática representam as taxas após a formação da camada de sulfato ferroso. Com isto, dados das taxas de corrosão nos primeiros instantes de

contato do aço-carbono com o ácido não são contemplados pela recomendação prática e nem tampouco o tempo estimado para a formação da referida camada protetora.

Na literatura consultada (1,7,8,9), não foram localizados estudos envolvendo a determinação de taxas de corrosão do aço-carbono em condições experimentais bem estabelecidas com descrição detalhada. Em contrapartida, esta mesma literatura relata que a camada de sulfato ferroso, apesar de protetora, é fracamente aderente e que condições adversas determinam o desprendimento desta camada com exposição do aço-carbono diretamente ao ácido o que determina altas taxas de corrosão. A própria recomendação prática API RP 581 (4) cita que as taxas de corrosão apresentadas são superestimadas, pois condições adversas podem determinar o aumento significativo destas taxas. Sendo assim, esta recomendação cita que, na prática, as taxas de corrosão assumem valores entre 20 % a 50% dos valores apresentados.

Dentre as condições adversas anteriormente citadas, destacam-se (1):

- aumento de temperatura devido à exposição dos tanques de armazenamento a raios solares;
- aumento da velocidade relativa entre o metal e o meio, decorrente das operações carga/descarga dos tanques;
- diluição do ácido, devido à absorção da umidade atmosférica, visto que o ácido sulfúrico concentrado é altamente higroscópico.

Faço ao exposto, foi desenvolvido um projeto para estudar com detalhe o comportamento dos aços-carbono em meio ácido sulfúrico concentrado. Neste trabalho, é apresentada a parte do projeto referente ao levantamento de curvas de perda de massa em função do tempo dos aços-carbono ASTM A36 e API 5L Gr.B em ácido sulfúrico nas concentrações de 93,5 %, 96 % e 98 %, a temperatura de 25 °C, 33 °C, 40 °C e 50 °C, em condições estagnadas. Uma descrição detalhada da metodologia estabelecida para evitar a ocorrência de condições adversas citadas é apresentada. As interferências percebidas durante a execução dos trabalhos experimentais também é descrita.

Metodologia

Célula de ensaio

Como o ácido sulfúrico concentrado é extremamente higroscópico, torna-se necessário evitar o seu contato com o ar atmosférico úmido. Para ensaios que requerem esta condição, a solução é o uso de células herméticas. No caso do ácido sulfúrico concentrado, esta solução não se aplica, pois ocorre a formação de uma quantidade muito grande de gás hidrogênio, principalmente, nos momentos iniciais após o contato do metal com o ácido. Assim, a célula de ensaio deve permitir a liberação do gás hidrogênio e evitar a entrada de ar atmosférico úmido. Adicionalmente, a célula de ensaio não deve ser atacada pelo ácido e não deve oferecer riscos para as pessoas que conduzem o trabalho.

Levando em consideração os pontos apontados, uma célula de ensaio foi desenvolvida com as seguintes características:

- célula cilíndrica de vidro com capacidade de 500 mL, com boca esmerilhada para acomodação de uma tampa também de vidro (Figura 1a);
- tampa com dois orifícios esmerilhados, um para acomodação de um termômetro e outro para acomodação de um tubo de vidro em “S” (Figura 1a);
- preenchimento do tubo em “S” com zeólita e com alguns cristais de sílica para absorção da umidade do ar atmosférico que entra na célula: o tubo tem a função de permitir a entrada do ar atmosférico e saída do gás hidrogênio; a zeólita e a sílica têm a função de secar o ar atmosférico e a sílica tem, adicionalmente, a função indicadora, a saber: enquanto estiver azul, a zeólita e a sílica ainda estão funcionando, e quando perder a coloração azul, indica que a zeólita e a sílica estão saturadas, devendo ser trocadas (Figura 1b);
- um disco de PTFE (politetrafluoretileno) instalado no fundo da célula. Este disco tem a função de proteger o fundo do recipiente em caso de queda de corpos de prova metálicos (Figura 1a);
- dois suportes de vidro em “U” soldados nas paredes internas da célula. Com o uso destes dois suportes, uma vareta de vidro pode ser acomodada. A vareta de vidro tem a função de suspender os corpos de prova (Figura 1c).

Corpos de prova

Foram ensaiados os aços-carbono API 5L Gr. B e ASTM A36. A composição destes aços está apresentada na Tabela 1.

Corpos de prova foram retirados das amostras dos dois tipos de aços estudados. Os de ASTM A36 foram cortados nas dimensões de 7,62 cm x 1,27 cm. O API 5L Gr. B foi fornecido pelo mercado na forma de tubo. Por esta razão, não foi possível obter corpos de prova nas dimensões citadas, sendo possível somente nas dimensões de 3,70 cm x 2,50 cm. Nos corpos de prova de ASTM A36 um furo de 6,35 mm de diâmetro centralizado a 6 mm de uma das bordas menores foi feito para suspender os corpos de prova nas células de ensaio. Para o aço API 5L Gr. B, o diâmetro do furo foi de 5,50 mm.

Antes da imersão no ácido, a superfície dos corpos prova foi jateada com esferas de vidro. Após o jateamento, os corpos de prova foram lavados com acetona em ultrassom marca BUEHLER (modelo UltraMet 2002) com capacidade de 2000 mL e secos com ar quente. Para confirmar a uniformidade do jateamento, a rugosidade da superfície dos corpos de prova foi determinada. Somente aqueles que apresentaram rugosidade dentro das faixas de 10 Ry a 17 Ry foram utilizados. Ao término da medida de rugosidade, os corpos de prova foram pesados em balança analítica com resolução de 0,0001 g, instalados numa bagueta de vidro e imersos na célula de ensaio. Em cada célula foi utilizado um corpo de prova. Cita-se que todas estas operações foram realizadas com luva para evitar a contaminação da superfície dos corpos de prova.

Meios de ensaio

Nos ensaios de imersão, foi utilizado ácido sulfúrico P.A., nas seguintes concentrações: 93,5 %, 96 % e 98 %. Estas concentrações foram selecionadas, pois há valores disponíveis de taxa de corrosão estimadas para o aço-carbono (4), com os quais os resultados obtidos

puderam ser comparados. Os ácidos foram adquiridos já com estas concentrações, evitando assim a realização de diluições, o que demandaria o manuseio de grandes quantidades de ácido. Por garantia, antes do início dos ensaios a concentração dos ácidos foi determinada. Verificou-se que as concentrações nem sempre correspondiam ao solicitado, de modo que algumas diluições foram realizadas em laboratório.

Para os ensaios de imersão a temperatura ambiente, a concentração dos ácidos foi determinada antes e após os ensaios de imersão por titulometria. Como nestes ensaios, foi verificado que praticamente não ocorria variação na concentração do ácido durante o período de ensaio, decidiu-se determinar a acidez antes e após 30 dias de ensaio.

Ensaio de imersão

Os ensaios de imersão foram conduzidos na célula de ensaio preenchida com 430 mL do ácido com as diferentes concentrações. Em cada célula foi ensaiado um corpo de prova, perfazendo uma relação de ácido por área total de metal exposto da ordem de 20 mL/cm². Este valor está dentro da faixa da relação recomendada pela norma NBR 7413 (10) que é de (20 a 40) mL/cm².

O tempo total de ensaio foi de 720 h (30 dias), com programação de retiradas intermediárias. Para isto, foram utilizadas 18 células de ensaio para cada par metal/ácido. Convém mencionar que, devido a finais de semana e feriados, o tempo para as retiradas intermediárias não foram iguais para todos os ensaios. Os ensaios foram feitos em duplicata, mas para alguns casos (discordância entre os dois resultados obtidos de taxas de corrosão) os ensaios foram repetidos, também em duplicata.

Os corpos de prova retirados das células de ensaio foram lavados com água para a retirada do excesso de ácido. Em seguida, os corpos de prova foram lavados com água corrente e detergente com o auxílio de escova de cerdas macias, imersos em acetona e secos com ar quente. Finalmente, os corpos de prova foram imersos por 1 min em solução de Clark (1 L de HCl, 50 g de cloreto estanhoso e 20 g de trióxido de antimônio), depois foram imersos em água para a retirada do excesso da solução e lavados com água corrente e detergente, imersos em acetona, secos com ar quente e pesados em balança com resolução de 0,0001 g.

Após os ensaios de imersão nas temperaturas de 25 °C e 33 °C, resolveu-se diminuir a quantidade das retiradas. No entanto, após a conclusão de alguns ensaios, verificou-se que o número de pontos foi insuficiente para a obtenção de um gráfico bem definido de tendência. Desta maneira, repetiram-se os ensaios adotando os valores de tempo estabelecidos inicialmente. Com isto, para alguns tempos de imersão, dois valores de perda de massa médios (ensaio em duplicata) foram obtidos.

Resultados

Antes de apresentar e discutir os resultados obtidos, convém mencionar que vários problemas foram enfrentados durante a execução dos ensaios. O mais relevante deles foi a influência das condições ambientais nos resultados obtidos. Percebeu-se que, alguns resultados obtidos em

períodos diferentes (nos casos em que os ensaios foram repetidos) apresentavam diferenças maiores do que as diferenças obtidas entre dois corpos de prova (duplicata) ensaiados no mesmo período. A razão deste fato foi investigada, tendo sido verificado que nos laboratórios onde os ensaios eram realizados, havia vibrações decorrentes do funcionamento de uma ponte rolante nas suas imediações. Verificou-se que ocorria o desprendimento da camada de sulfato ferroso durante as vibrações. Além disto, verificou-se que mesmo a abertura e o fechamento das estufas interferiam nos resultados. Quando as estufas eram abertas com mais força e frequência, maior era o desprendimento da camada protetora. Estes fatos mostraram que às condições adversas citadas na literatura, deveriam ser acrescidas as vibrações a que tanques de armazenamento podem estar sujeitos, tais como aquelas provocadas por movimentação de veículos de grande porte nas imediações da instalação de tanques de armazenamento, visto que há a possibilidade de desprendimento da camada protetora decorrente de vibrações.

As Tabelas 2 e 3 e a Figura 4 apresentam a perda de massa em função do tempo do aço ASTM A 36 e as Tabelas 4 e 5 e a Figura 5 do aço API 5L Gr. B. Nas Tabelas e nas Figuras, estão apresentadas também as incertezas¹ das medidas de perda de massa. No caso dos ensaios realizados a 50 °C, para ambos os aços, são apresentados dados de ensaios realizados nas mesmas condições porém em estufas diferentes.

Observando as Tabelas, pode-se verificar que as incertezas das medições de cada ensaio (em duplicata) são baixas. No entanto, quando se considera dois ensaios iguais, porém realizados em períodos diferentes (dados ressaltados com cor azul nas Tabelas 3 e 5), verifica-se que, conforme já citado, alguns valores médios obtidos são diferentes. Cita-se como exemplo, o aço ASTM A 36 em H₂SO₄ a 93,5 % a 50 °C e tempo de 24 h: o valor da perda de massa obtido em um período foi de 0,00681 g/cm² e num outro foi de 0,0096 g/cm². Isto mostra que cuidados especiais devem ser tomados para a determinação de taxas de corrosão dos aços-carbono em ácido sulfúrico concentrado, devendo as condições do ensaio serem monitoradas com cuidado. Estes resultados também permitem entender a razão da recomendação prática API RP 581 (4) em fornecer valores de taxas de corrosão superestimados (20 % a 50 % maiores).

Observando as Figuras 4 e 5, verifica-se que para as menores temperaturas de ensaio, a curva de perda de massa em função do tempo tende nitidamente a uma reta após decorrido um certo tempo de imersão (entre 100 h e 200 h). Para as temperaturas maiores, as perdas de massa são maiores, porém não há uma tendência clara de um comportamento linear com o tempo de imersão. Além disto, comparando o comportamento dos dois aços estudados, verifica-se uma grande semelhança para as concentrações maiores (96 % e 98 %). No entanto, para a concentração de 93,5 %, o comportamento do aço ASTM A36 difere ao do aço API 5L Gr. B especialmente para 25 °C: a inclinação da reta é maior para o ASTM A 36.

Para uma melhor comparação entre os aços e entre os dados obtidos neste trabalho com os apresentados na recomendação prática API RP 581 (4), foram calculadas as taxas de corrosão da seguinte maneira:

- a taxa de corrosão média entre o instante de imersão (t=0) até o tempo considerado;

¹ No cálculo das incertezas, foi levado em consideração o desvio padrão das medidas em duplicata, a incerteza das medidas das dimensões dos corpos de prova e a incerteza do paquímetro e da balança.

- a taxa de corrosão após decorrido 400 h. Neste caso, traçou-se uma reta entre os pontos experimentais dos gráficos das Figuras 4 e 5. Para as temperaturas de 25 °C e 33 °C, as retas apresentavam um excelente ajuste, na maioria dos casos com R^2 maior que 0,99. No entanto, para as temperaturas de 40 °C e 50 °C, as retas não apresentaram um bom ajuste, tendo casos com valores de R^2 de 0,65.

As Figuras 6 a 9 mostram as taxas de corrosão médias a partir de 24 h para os dois aços estudados. Observando estas Figuras, verifica-se que, no início da imersão, o aço API 5L Gr. B apresenta taxas de corrosão menores do que o aço ASTM A36. Para as outras concentrações e para longos períodos de imersão, as taxas de corrosão dos dois aços são muito semelhantes.

Conforme já mencionado, na literatura, é citada que as taxas de corrosão dos aços-carbono em ácido sulfúrico concentrado não dependem da composição do aço, mas sim da estabilidade da camada protetora de FeSO_4 (1,5,6). Na recomendação prática API RP 581 (4), são apresentados valores de taxa de corrosão dos aços-carbono em ácido sulfúrico a diferentes concentrações de maneira geral, não sendo feita nenhuma referência sobre o tipo de aço-carbono. Isto corrobora as afirmações encontradas na literatura de que a composição do aço não tem relação com a taxa de corrosão.

De acordo com Dean e Grab (5), em ácidos diluídos, a taxa de corrosão dos aços-carbono é fortemente dependente da composição química especialmente do teor de carbono. De fato, a reação de oxidação do ferro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) ocorre sobre a ferrita e a reação catódica de redução do cátion hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) ocorre sobre a cementita (11). Isto explica o papel do teor de carbono nas taxas de corrosão, sendo ilustrado na Figura 10. Nesta Figura, a taxa de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico a 50 % é apresentada em função do teor de carbono. Pode-se verificar que há um ponto de mínimo para o teor de carbono de 0,19 %. Lembrando que o aço API 5L Gr. B apresenta um teor de carbono de 0,18 % e o aço ASTM A 36 0,04 % (ver Tabela 1), é muito provável que, antes da formação da camada protetora de FeSO_4 , o comportamento dos aços-carbono em ácido concentrado seja similar ao do ácido diluído, ou seja, no início da imersão a taxa de corrosão do aço-carbono deve depender da composição do aço. Esta dependência deve cessar assim que se forma a camada protetora, passando o processo a ser controlado pela transferência de massa do FeSO_4 da superfície do metal até o seio da solução. Isto explica a razão do aço API 5L Gr. B apresentar taxas de corrosão menores no início da imersão em ácido 93,5 %. Para os ácidos mais concentrados, a camada protetora deve se formar mais rápido, pois não se observam diferenças significativas entre os dois aços.

Finalmente, para poder comparar os dados obtidos neste trabalho com os valores estimados de taxa de corrosão da recomendação prática API RP 581 (4), foram construídos os gráficos das Figuras 11 e 12. Estes gráficos apresentam as taxas de corrosão média e as taxas de corrosão após 400 h de imersão (coeficiente angular das retas após 400 h) para ambos os aços a 33 °C e a 50 °C. Nestes mesmos gráficos, foram incluídos os valores das taxas de corrosão apresentados na recomendação prática API RP 581 (4). Cita-se que neste documento não há dados para 25 °C e 40 °C.

Pelas Figuras 11 e 12, pode-se verificar que, para todas as concentrações adotadas neste trabalho, os valores de taxas de corrosão aproximam-se dos valores citados pela API RP 581 (1) entre 1 dia (24 h) e 7 dias (168 h) de contato do metal com o ácido sulfúrico. Neste período, as taxas de corrosão ainda não se estabilizaram o que indica que a camada protetora ainda não se formou. Sendo assim, pode-se verificar que os valores de taxas de corrosão indicados pela recomendação prática são valores superestimados e referem-se antes da formação da camada protetora. De fato, a própria recomendação cita que os valores encontrados na prática ficam entre 20 % a 40 % dos valores apresentados.

Os valores das taxas de corrosão calculados após 400 h de imersão (coeficiente angular das retas dos gráficos da perda de massa em função do tempo – Figuras 4 e 5) podem ser considerados muito próximos das taxas de corrosão após completada a formação da camada protetora de sulfato ferroso, taxa de corrosão após estabilização. Pelas Figuras 11 e 12, pode-se verificar que estes valores aproximam-se do limite inferior da faixa considerada pela API RP 581 (4) como representativa das taxas encontradas na prática, ou seja, entre 20 % a 50 % do valor citado por este documento.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo permitiram concluir:

- a célula desenvolvida para a determinação das taxas de corrosão de metais em ácido sulfúrico concentrado em condições estagnadas mostrou-se adequada, pois evitou a absorção de água do ar atmosférico e o escape de gás hidrogênio formado decorrente do ataque do metal pelo ácido;
- as taxas de corrosão dos aços-carbono em ácido sulfúrico concentrado são muito elevadas no início da imersão, porém diminuem com o tempo devido à formação de uma camada protetora de sulfato ferroso sobre a superfície metálica. Após a formação da camada protetora, as taxas de corrosão são governadas pelo transporte do sulfato ferroso da superfície do metal até o seio da solução, não dependendo da composição do aço-carbono, fato já relatado na literatura. No entanto, no início da exposição, especialmente para a concentração menor, a taxa de corrosão depende da composição do aço, de maneira semelhante à dependência verificada em ácido diluído;
- nas condições adotadas neste estudo, verificou-se que a formação da camada protetora de sulfato ferroso é praticamente completada após 400 h de ensaio. Após este período há pouca variação da taxa de corrosão, especialmente para baixas temperaturas. Após a formação da camada protetora, as taxas de corrosão aproximam-se do limite inferior da faixa considerada pela API RP 581 como representativa das taxas encontradas na prática, ou seja, entre 20 % a 50 % do valor citado por este documento;
- a aderência da camada protetora de sulfato ferroso sobre o aço-carbono é tênue, fato amplamente discutido na literatura. Condições adversas, como diluição, movimento relativo metal/ácido e aquecimento, causam desprendimento da camada protetora. Além destas condições, este estudo permitiu verificar que vibrações como as causadas pela movimentação de veículos pesados nas imediações de tanques de armazenamento podem também causar desprendimento da camada protetora, expondo o metal a um novo ataque pelo ácido;

- finalmente, observando todos os dados apresentados, pode-se verificar que, nas condições ensaiadas, as taxas de corrosão diminuem com o aumento da concentração e aumentam com o aumento da temperatura. Estes resultados estão de acordo com os relatos da literatura. Sendo assim, é desejável armazenar ácidos mais concentrados e isolar os tanques de armazenamento da incidência direta de raios solares, especialmente em regiões mais quentes, como na região norte/nordeste do país.

Referências bibliográficas

- (1) PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N.L. SOUZA, R.M.F.; PIMENTA, G.S.; MARQUES, L.B.S. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: a review Corrosion Science, v. 58, p. 1-11, 2012
- (2) NACE – NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. 2006. NACE SP0294-2006: Standard practice - Design, fabrication, and inspection of storage tank systems for concentrated fresh and process sulfuric acid and oleum at ambient temperatures. Houston. 42 p.
- (3) NACE – NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. 2001 NACE RP0391-2001: Standard recommended practice – Materials for the handling and storage of commercial concentrated (90 to 100 %) sulfuric acid at ambient temperatures. Houston. 13 p.
- (4) API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. 2008. API RP 581: Risk-Based Inspection Technology. Washington. 654 p.
- (5) DEAN, S. W.; GRAB, G. D. Corrosion of carbon steel by concentrated sulfuric acid. Materials Performance, v. 25, n. 7, p. 48-52, 1986.
- (6) DEAN, S. W.; GRAB, G. D. Corrosion of carbon steel by concentrated sulfuric acid. Materials Performance, v. 24, n. 6, p. 21-25, 1985.
- (7) AL'TPETER, E.; KIRKHEINER, R.; ROKEL, M.; UAIT, F. Corrosion resistance of alloys in sulfuric acid at various concentrations and temperatures. Chemical and Petroleum Engineering, v. 31, n. 7, p. 395-399, 1995.
- (8) DAMON, G. H. Acid corrosion of steel: effect of carbon content on the corrodibility of steel in sulfuric acid. Industrial an Engineering Chemistry, v. 33, n.1, p. 67-69, 1941.
- (9) FYFE, D.; VANDERLAND, R.; RODDA, J. Corrosion in sulfuric acid storage tanks. ChemicalEngineeringProgress, v. 73, n. 3, p. 65-69, 1977.
- (10) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7413:** Corrosão por imersão - método de ensaio. Rio de Janeiro, 1982. 17 p.

- (11) PANOSSIAN, Z. **Estudo da corrosão de aços carbono em meio ácido**. 1981. 162p. Tese de Doutorado – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Brasil

Agradecimentos

Os autores agradecem a Raquel Maria Ferreira pela revisão bibliográfica.

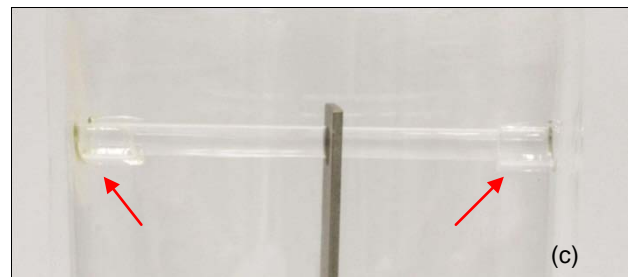
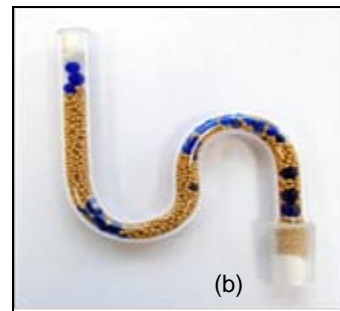


Figura 1 – (a) Célula usada para a condução dos ensaios de imersão em ácido sulfúrico concentrado; (b) detalhe do tubo de vidro em “S” e (c) arranjo para suspensão dos corpos de prova.



Figura 2 – Arranjo experimental dos ensaios de imersão a temperatura ambiente.



Figura 3 – Arranjo experimental dos ensaios de imersão a temperaturas acima do ambiente.

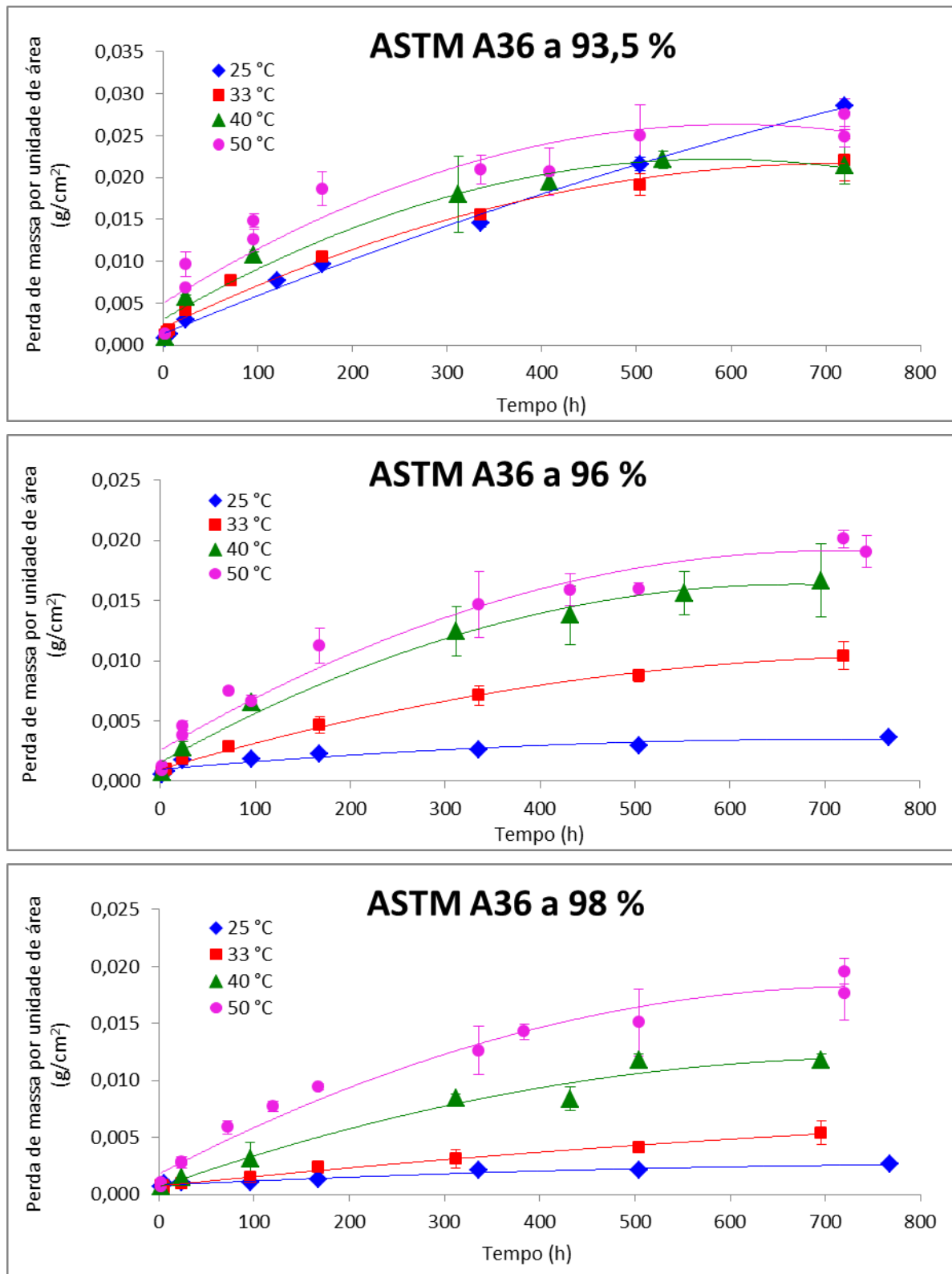


Figura 4 – Perda de massa em função do tempo de imersão para o aço ASTM A 36 para diferentes concentrações de ácido e para diferentes temperaturas.

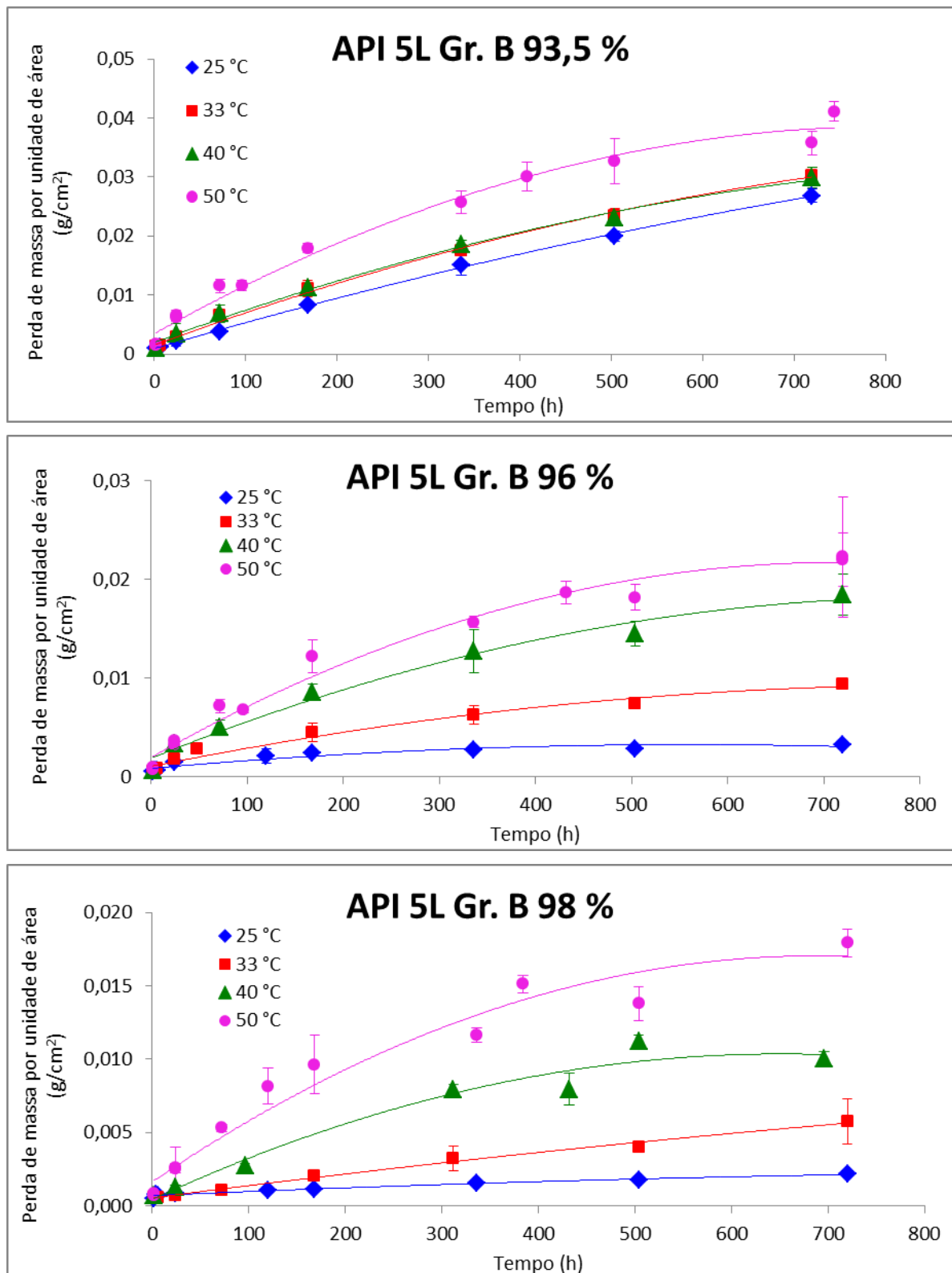


Figura 5 – Perda de massa em função do tempo de imersão para o aço API 5L Gr. B para diferentes concentrações de ácido e para diferentes temperaturas.

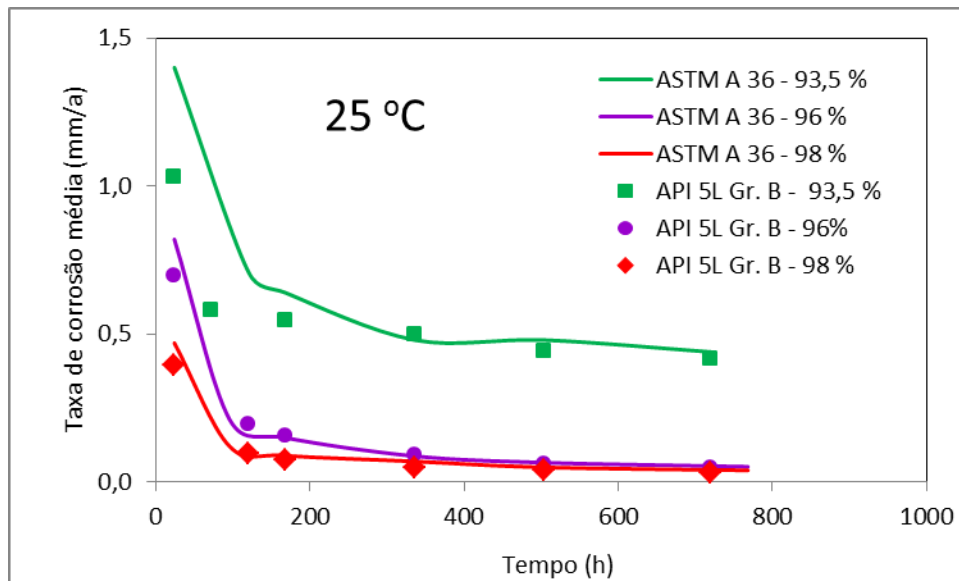


Figura 6 -Taxas de corrosão médias dos dois tipos de aço, calculadas dividindo-se a perda de massa desde o início do contato com o ácido até o tempo considerado para a temperatura de 25 °C. Verifica-se, especialmente para a concentração de 93,5 %, que no início da imersão o aço API 5L Gr. B apresenta taxas de corrosão menores.

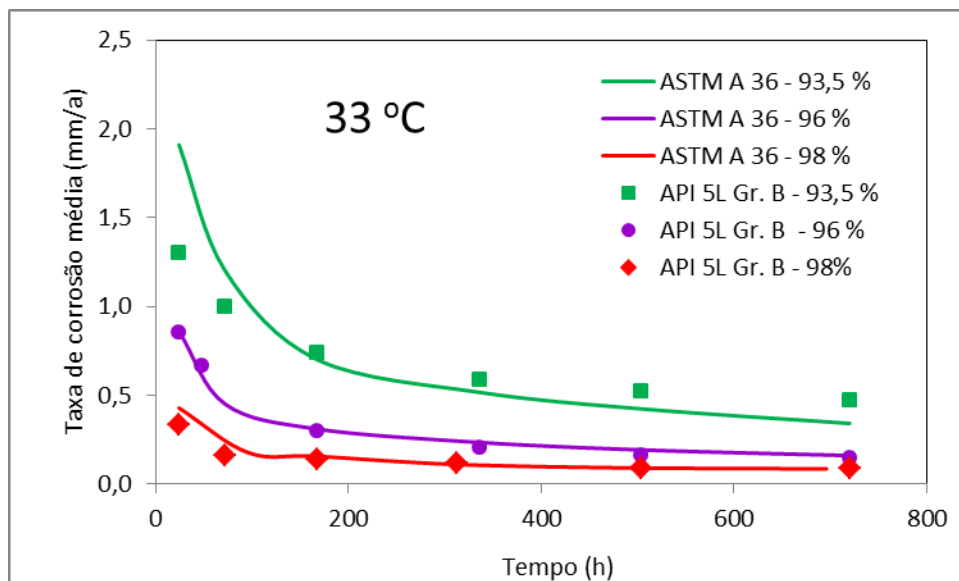


Figura 7 -Taxas de corrosão médias dos dois tipos de aço, calculadas dividindo-se a perda de massa desde o início do contato com o ácido até o tempo considerado para a temperatura de 33 °C. Verifica-se, especialmente para a concentração de 93,5 %, que no início da imersão o aço API 5L Gr. B apresenta taxas de corrosão menores.

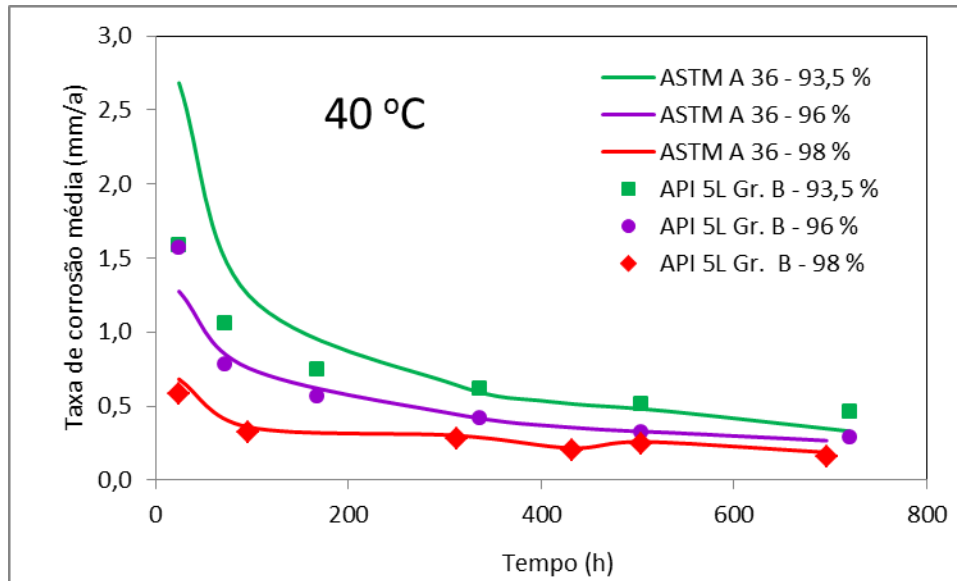


Figura 8—Taxas de corrosão médias dos dois tipos de aço, calculadas dividindo-se a perda de massa desde o início do contato com o ácido até o tempo considerado para a temperatura de 40 °C. Verifica-se, especialmente para 93,5 %, que no início da imersão o aço API 5L Gr. B apresenta taxas de corrosão menores.

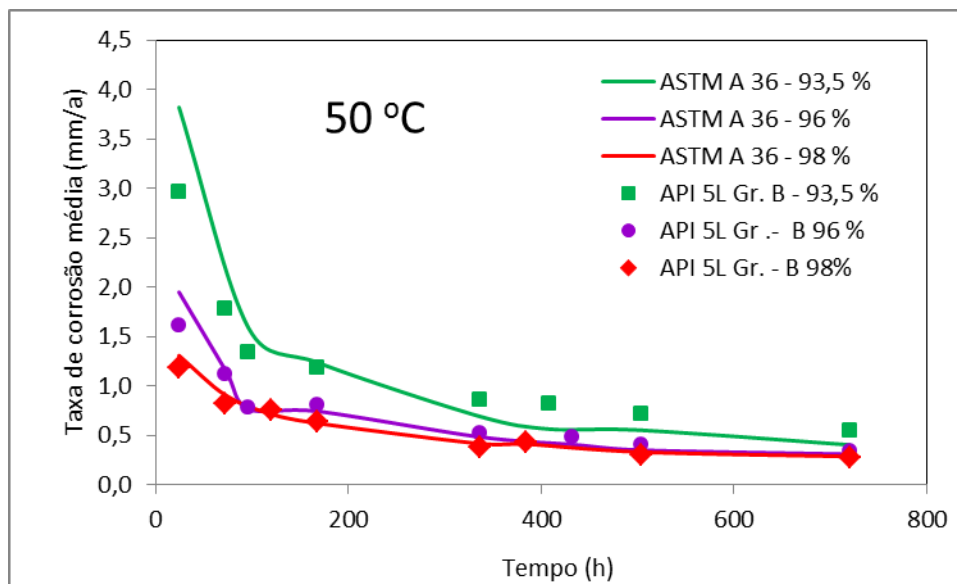


Figura 9 -Taxas de corrosão médias dos dois tipos de aço, calculadas dividindo-se a perda de massa desde o início do contato com o ácido até o tempo considerado para a temperatura de 50 °C. Verifica-se, especialmente para 93,5 %, que no início da imersão o aço API 5L Gr. B apresenta taxas de corrosão menores.

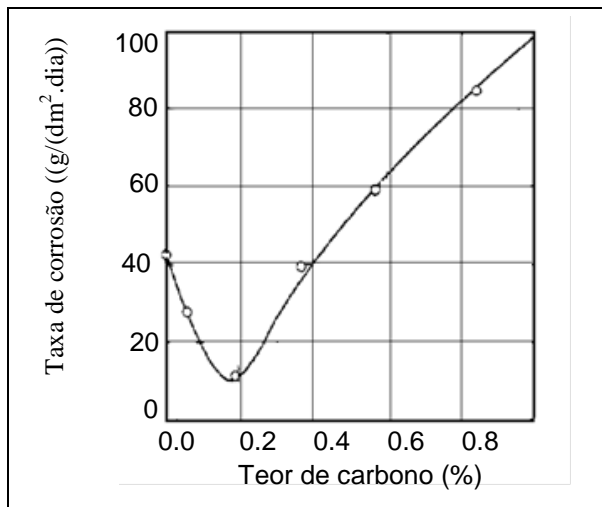


Figure 10 – Taxa de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico 50 % em função do teor de carbono (adaptado de DAMON (8))

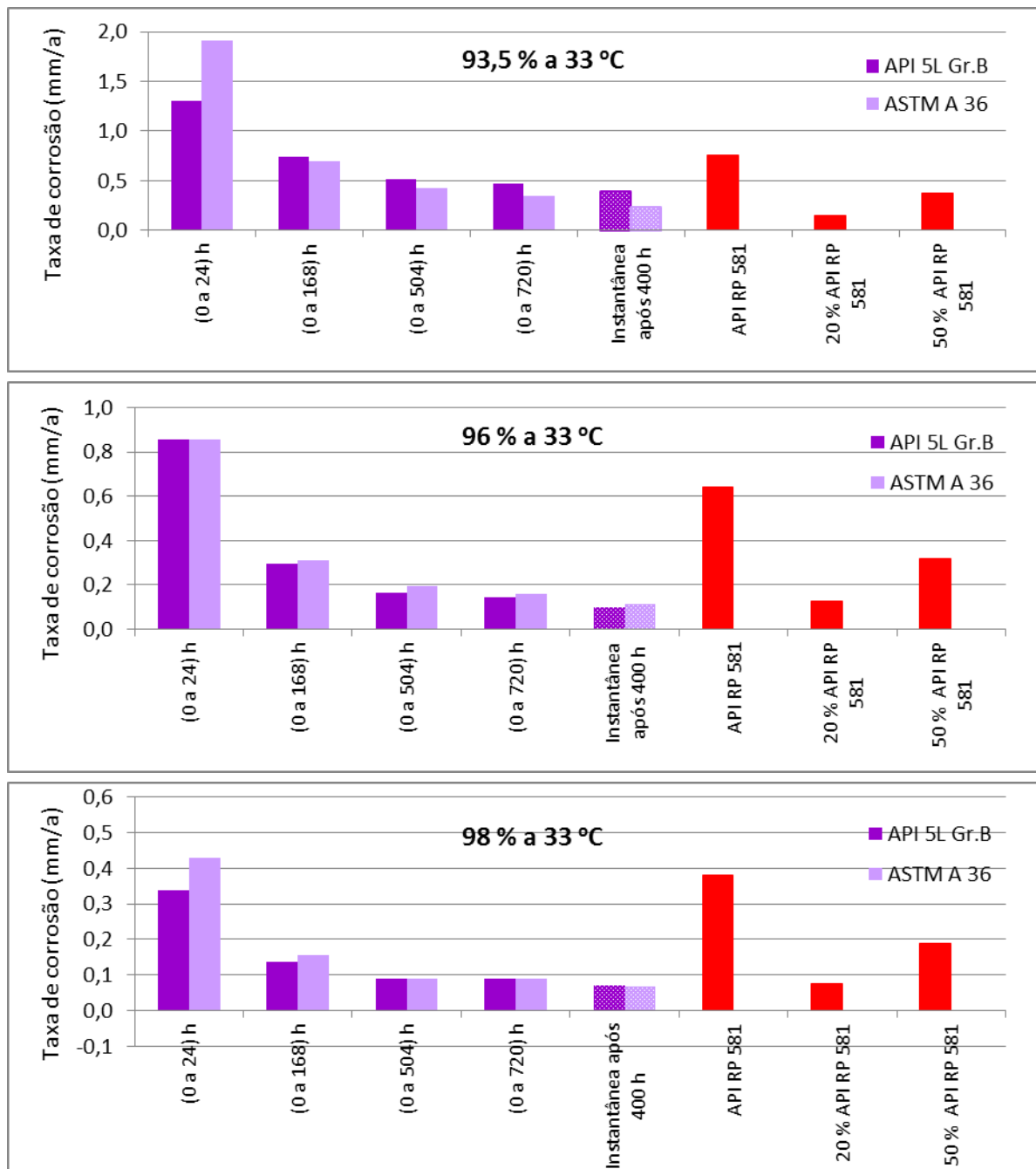


Figura 11 – Taxa de corrosão média para o intervalo indicado e taxa de corrosão instantânea após 400 h (coeficiente angular da reta). Para comparação, são apresentadas as taxas de corrosão estimadas pela API RP 581 (4). Temperatura 33 °C.

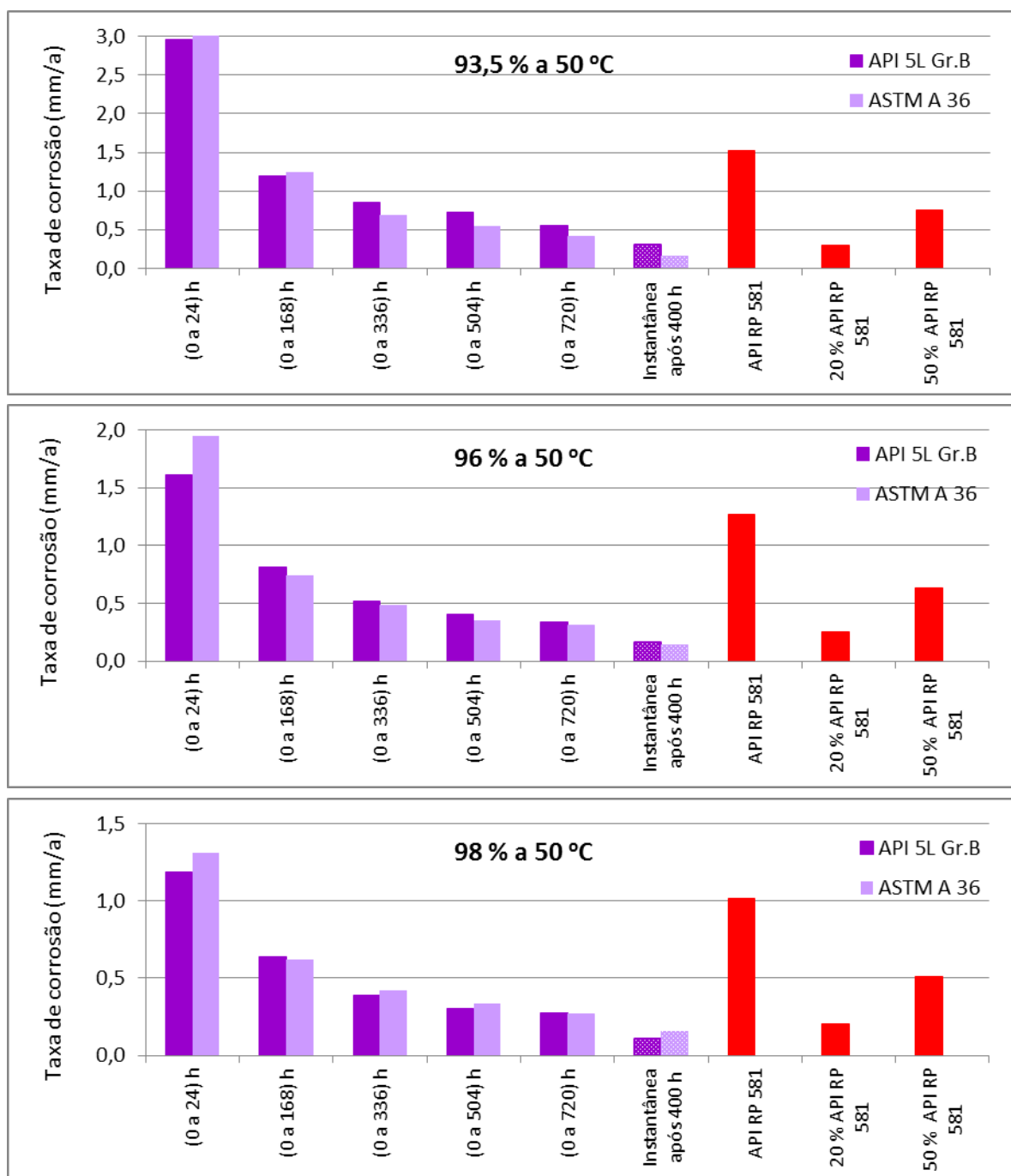


Figura 12 – Taxa de corrosão média para o intervalo indicado e taxa de corrosão instantânea após 400 h (coeficiente angular da reta). Para comparação, são apresentadas as taxas de corrosão estimadas pela API RP 581 (4). Temperatura 50 °C.

Tabela 1 - Composição química dos aços estudados

Elementos	API 5L Gr B		ASTM A36	
	Nominal	Resultado	Nominal	Resultado
C (%)	máx. 0,26	0,18 ± 0,01	máx. 0,25	0,04 ± 0,01
Si (%)	-	0,19 ± 0,01	máx. 0,40	0,015 ± 0,002
Mn (%)	máx. 1,15	0,46 ± 0,01	-	0,36 ± 0,02
P (%)	máx. 0,030	0,015 ± 0,001	máx. 0,04	0,0047 ± 0,0003
S (%)	máx. 0,030	0,004 ± 0,001	máx. 0,05	0,015 ± 0,001

Tabela 2 – Perda de massa por unidade de área para diferentes tempos de imersão do aço ASTM A36 (25 °C e 33 °C)

Tempo (h)	Perda de massa por unidade de área (g/cm ²)											
	Temperatura 25 °C						Temperatura 33 °C					
	93,5 %		96 %		98 %		93,5 %		96 %		98 %	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
2	0,00087	0,00004	0,00059	0,00009	0,00071	0,00017	0,0012	0,0004	0,0007	0,0004	0,00080	0,00011
4	0,00109	0,00009	0,00078	0,00026	0,00075	0,00006	0,00153	0,00010	0,00085	0,00027	0,00078	0,00004
6	0,00135	0,00007	0,00078	0,00007	0,0009	0,0003	0,00175	0,00008	0,00096	0,00005	0,00059	0,00007
24	0,00300	0,00011	0,0018	0,0005	0,00102	0,00014	0,00411	0,00014	0,0018	0,0004	0,00092	0,00009
72	-	-	-	-	-	-	0,0077	0,0003	0,00290	0,00015	-	-
96	-	-	0,00181	0,00008	0,00107	0,00006	-	-	-	-	0,00152	0,00029
120	0,00769	0,00027	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
168	0,00963	0,00029	0,00224	0,00015	0,00134	0,00011	0,0106	0,0007	0,0047	0,0007	0,0024	0,0005
312	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0031	0,0008
336	0,0146	0,0005	0,00264	0,00016	0,00211	0,00008	0,0156	0,0005	0,0071	0,0008	-	-
504	0,0216	0,0008	0,0030	0,0003	0,00210	0,00020	0,0192	0,0013	0,0087	0,0005	0,00410	0,00015
696											0,0054	0,0011
720	0,0286	0,0008	-	-	-	-	0,0221	0,0026	0,0104	0,0011	-	-
768	-	-	0,00360	0,00014	0,00263	0,00016	-	-	-	-	-	-

Tabela 3 – Perda de massa por unidade de área para diferentes tempos de imersão do aço ASTM A36 (40 °C e 50 °C)

Tempo (h)	Perda de massa por unidade de área (g/cm ²)											
	Temperatura 40 °C						Temperatura 50 °C					
	93,5 %		96 %		98 %		93,5 %		96 %		98 %	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
2	0,00094	0,00005	0,00069	0,00025	0,00069	0,00008	0,0013	0,0004	0,00088	0,00006	0,00103	0,00021
2	-	-	-	-	-	-	0,00129	0,00023	0,00121	0,00007	0,00070	0,00011
24	0,00578	0,00022	0,0027	0,0005	0,00147	0,00006	0,00681	0,00022	0,0038	0,0004	0,0028	0,0005
24	-	-	-	-	-	-	0,0096	0,0015	0,0046	0,0004	0,00278	0,00021
72	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00752	0,00029	0,0059	0,0006
96	0,0108	0,0003	0,00652	0,00023	0,0031	0,0014	0,0126	0,0012	0,0066	0,0005	-	-
96	-	-	-	-	-	-	0,0149	0,0008	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0077	0,0005
168	-	-	-	-	-	-	0,0187	0,0020	0,0112	0,0015	0,00941	0,00028
312	0,0180	0,0046	0,0124	0,0020	0,0084	0,0004	-	-	-	-	-	-
336	-	-	-	-	-	-	0,0209	0,0017	0,0147	0,0028	0,0126	0,0021
384	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0143	0,0007
408	0,0194	0,0008	-	-	-	-	0,0207	0,0028	-	-	-	-
432	-	-	0,0138	0,0025	0,0084	0,0011	-	-	0,0159	0,0013	-	-
504	-	-	-	-	0,0117	0,0006	0,025	0,004	0,0160	0,0005	0,0151	0,0029
528	0,0222	0,0010	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
552	-	-	0,0156	0,0018	-	-	-	-	-	-	-	-
696	-	-	0,017	0,003	0,0117	0,0006	-	-	-	-	-	-
720	0,0214	0,0022	-	-	-	-	0,0248	0,0012	0,0201	0,0007	0,0196	0,0011
720	-	-	-	-	-	-	0,0276	0,0018	0,0191	0,0013	0,0176	0,0023

Dados obtidos em períodos diferentes.

Tabela 4 – Perda de massa por unidade de área para diferentes tempos de imersão do aço API 5L Gr. B (25 °C e 33 °C)

Tempo (h)	Perda de massa por unidade de área (g/cm ²)											
	Temperatura 25 °C						Temperatura 33 °C					
	93,5 %		96 %		98 %		93,5 %		96 %		98 %	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
2	0,00096	0,00008	0,00055	0,00018	0,00050	0,00011	0,0014	0,0005	0,00055	0,00008	0,00054	0,00004
4	0,00103	0,00009	0,00063	0,00005	0,00079	0,00006	0,00140	0,00012	0,00070	0,00014	0,00059	0,00005
6	0,00121	0,00007	0,00068	0,00009	0,00071	0,00004	0,00145	0,00022	0,00082	0,00014	0,00056	0,00017
24	0,0022	0,0010	0,0015	0,0004	0,00085	0,00010	0,0028	0,0009	0,00184	0,00015	0,00073	0,00011
48	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00286	0,00012	-	-
72	0,0038	0,0004	-	-	-	-	0,0065	0,0009	-	-	0,00105	0,00012
120	-	-	0,0021	0,0007	0,00105	0,00008	-	-	-	-	-	-
168	0,0082	0,0004	0,00239	0,00011	0,00115	0,00007	0,0111	0,0014	0,0045	0,0009	0,0021	0,0003
312	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0032	0,0008
336	0,0150	0,0017	0,00277	0,00012	0,00154	0,00008	0,0176	0,0007	0,0063	0,0010	-	-
504	0,0200	0,0009	0,00281	0,00012	0,00176	0,00014	0,0235	0,0011	0,0074	0,0004	0,0040	0,0003
720	0,02684	0,0011	0,00326	0,00014	0,00215	0,00009	0,0303	0,0013	0,0094	0,0004	0,0058	0,0015

Tabela 5 – Perda de massa por unidade de área para diferentes tempos de imersão do aço API 5L Gr. B (40 °C e 50 °C)

Tempo (h)	Perda de massa por unidade de área (g/cm ²)											
	Temperatura 40 °C						Temperatura 50 °C					
	93,5 %		96 %		98 %		93,5 %		96 %		98 %	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza	Média	Incerteza
2	0,00105	0,00014	0,00064	0,00009	0,00068	0,00014	0,00150	0,00008	0,00093	0,00006	0,00086	0,00011
2	-	-	-	-	-	-	0,00167	0,00008	0,00077	0,00013	0,00074	0,00016
24	0,0034	0,0018	0,00338	0,00022	0,00126	0,00014	0,0065	0,0010	0,0033	0,0008	0,0026	0,0003
24	-	-	-	-	-	-	0,0063	0,0006	0,00367	0,00028	0,0025	0,0014
72	0,0068	0,0015	0,0051	0,0007	-	-	0,0115	0,0011	0,0072	0,0007	0,00530	0,00027
96	-	-	-	-	0,00276	0,00015	0,0116	0,0008	0,0068	0,0003	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0082	0,0012
168	0,0112	0,0005	0,0086	0,0008	-	-	0,0179	0,0008	0,0122	0,0017	0,0096	0,0020
312	-	-	-	-	0,0079	0,0003	-	-	-	-	-	-
336	0,0185	0,0007	0,0127	0,0022	-	-	0,0258	0,0019	0,0157	0,0006	0,0116	0,0005
384	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0151	0,0006
408	-	-	-	-	-	-	0,0301	0,0025	-	-	-	-
432	-	-	-	-	0,0080	0,0011	-	-	0,0187	0,0011	-	-
504	0,0231	0,0011	0,0145	0,0013	0,0112	0,0004	0,033	0,004	0,0182	0,0013	0,0138	0,0012
696	-	-	-	-	0,0100	0,0004	-	-	-	-	-	-
720	0,0299	0,0017	0,0184	0,0021	-	-	0,0358	0,0019	0,0220	0,0027	0,0179	0,0009
720	-	-	-	-	-	-	-	-	0,022	0,006	-	-
744	-	-	-	-	-	-	0,0411	0,0016	-	-	-	-

Dados obtidos em períodos diferentes.

Tabela 6 – Taxa de corrosão para diferentes tempos de imersão do aço ASTM A36

Tempo (h)	Taxa de corrosão (mm/a)											
	Temperatura 25 °C			Temperatura 33 °C			Temperatura 40 °C			Temperatura 50 °C		
	93,5 %	96 %	98 %	93,5 %	96 %	98 %	93,5 %	96 %	98 %	93,5 %	96 %	98 %
2	4,86	3,27	3,94	6,78	3,96	4,44	5,25	3,82	3,84	7,25	4,92	5,75
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,20	6,73	3,88
4	3,02	2,16	2,08	4,25	2,36	2,18	-	-	-	-	-	-
6	2,50	1,44	1,75	3,26	1,78	1,10	-	-	-	-	-	-
24	1,40	0,822	0,471	1,91	0,859	0,429	2,68	1,28	0,682	3,16	1,77	1,32
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,47	2,13	1,29
72	-	-	-	1,20	0,448	-	-	-	-	-	1,16	0,910
96	-	0,210	0,124	-	-	0,177	1,25	0,757	0,358	1,46	0,769	-
96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,73	-	-
120	0,714	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,716
168	0,639	0,149	0,089	0,701	0,310	0,157	-	-	-	1,24	0,745	0,624
312	-	-	-	-	-	0,111	0,643	0,444	0,302	-	-	-
336	0,485	0,088	0,070	0,517	0,235	-	-	-	-	0,694	0,487	0,418
384	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,414
408	-	-	-	-	-	-	0,531	-	-	0,566	-	-
432	-	-	-	-	-	-	-	0,356	0,216	-	0,410	-
504	0,477	0,066	0,046	0,424	0,193	0,091	-	-	0,260	0,554	0,353	0,333
528	-	-	-	-	-	-	0,468	-	-	-	-	-
552	-	-	-	-	-	-	-	0,315	-	-	-	-
696	-	-	-	-	-	0,087	-	0,267	0,188	-	-	-
720	0,442	-	-	0,342	0,161	-	0,331	-	-	0,385	0,312	0,303
720	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,427	-	0,272
744	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,286	-
768	-	0,052	0,038	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Após 400h	0,39	0,02	0,02	0,23	0,11	0,07	0,10	0,12	0,11	0,17	0,14	0,16

Tabela 7 – Taxa de corrosão para diferentes tempos de imersão do aço API 5L Gr. B

Tempo (h)	Taxa de corrosão (mm/a)											
	Temperatura 25 °C			Temperatura 33 °C			Temperatura 40 °C			Temperatura 50 °C		
	93,5 %	96 %	98 %	93,5 %	96 %	98 %	93,5 %	96 %	98 %	93,5 %	96 %	98 %
2	5,35	3,07	2,80	7,53	3,08	3,00	5,87	3,58	3,76	8,38	5,21	4,77
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,32	4,30	4,12
4	2,88	1,76	2,21	3,90	1,96	1,65	-	-	-	-	-	-
6	2,25	1,26	1,32	2,69	1,52	1,04	-	-	-	-	-	-
24	1,03	0,698	0,396	1,30	0,855	0,337	1,58	1,57	0,586	3,02	1,52	1,20
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,91	1,71	1,18
48	-	-	-	-	0,664	-	-	-	-	-	-	-
72	0,580	-	-	1,00	-	0,162	1,06	0,782	-	1,78	1,11	0,820
96	-	-	-	-	-	-	-	-	0,320	1,35	0,789	-
120	-	0,195	0,097	-	-	-	-	-	-	-	-	0,758
168	0,546	0,158	0,076	0,736	0,296	0,137	0,745	0,568	-	1,19	0,811	0,638
312	-	-	-	-	-	0,115	-	-	0,284	-	-	-
336	0,498	0,092	0,051	0,583	0,207	-	0,613	0,422	-	0,855	0,521	0,386
384	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,439
408	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,821	-	-
432	-	-	-	-	-	-	-	-	0,205	-	0,482	-
504	0,442	0,062	0,039	0,520	0,164	0,088	0,510	0,321	0,247	0,722	0,402	0,305
696	-	-	-	-	-	-	-	-	0,161	-	-	-
720	0,415	0,050	0,033	0,470	0,145	0,089	0,463	0,285	-	0,553	0,341	0,277
720	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,345	-
744	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,616	-	-
Após 400h	0,37	0,02	0,02	0,39	0,10	0,07	0,37	0,19	0,07	0,30	0,16	0,11