

O TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS CORROSIVOS: O NITRATO DE AMÔNIO

Ana Maria Mendonça de Moraes Adam
Prof. do Depto. Engenharia Química - EPUSP

As mais antigas eras da humanidade foram denominadas pelo conhecimento e uso dos materiais. Não existe civilização que tenha chegado a seu apogeu sem nos ter deixado a história da fabricação e utilização dos seus pertences como: vestuário, mobiliário, armas, etc...

O desenvolvimento dos materiais sempre caminhou lado a lado com o homem, pois ele persegue o desejo de deixar para as gerações futuras o que saiu da sua imaginação e foi construído pelas suas mãos.

Hoje, no século XX, se por um lado temos toda esta herança de tecnologia, por outro lado a escassez e custo dos materiais obrigam a uma melhor adaptação às necessidades atuais, para se chegar a um maior tempo de vida. A seleção correta constitui um misto de ciência e arte. O comportamento dos materiais frente à corrosão é muito específico e, muitas vezes, as soluções só se aplicam a cada caso em particular.

1 - INTRODUÇÃO

O transporte e armazenamento de produtos corrosivos é uma constante preocupação para os engenheiros de materiais. Algumas substâncias químicas como ácido sulfúrico já possuem uma convivência conhecida com vários materiais de uso corrente na engenharia, outras ainda precisam ser estudadas. São várias as técnicas convencionais utilizadas para minimizar a corrosão durante o transporte e armazenamento, as quais são eleitas em função, principalmente, da facilidade de execução e do custo.

Apresentamos, em resumo, a sequência de critérios adotados na seleção do aço acimável para o acondicionamento de nitrato de amônio. Esta substância química é o componente básico na fabricação de fertilizantes nitrogenados, facilmente explosiva, além de ser extremamente corrosiva a materiais como o aço carbono, aço doce, ferro-silício, zinco, cádmio e ouros.

2 - AS SOLUÇÕES CONVENCIONAIS

A minimização da corrosão durante o transporte e armazenamento de produtos corrosivos consiste, principalmente, na seleção de materiais convenientes ou na seleção de técnicas de proteção contra a corrosão ou, mesmo, na união dos dois critérios.

Nos livros textos de corrosão, encontram-se várias soluções conven-

cionais. Na Indústria Química, os ácidos inorgânicos, sulfúrico, clorídrico, nítrico e fluorídrico são responsáveis por grandes perdas de materiais por corrosão, merecendo uma atenção toda especial do engenheiro de materiais. Eles exigem os mais diversos materiais para as instalações de fabricação, armazenamento e transporte. Em determinadas situações, o material que está em contato com o ácido comporta-se a contento ou porque não corrói, isto é, não ocorrem reações químicas ou eletroquímicas ou porque, apesar da existência de reações do material com o ácido, forma-se uma película de apassivação que o protege contra a corrosão. Por exemplo, para o ácido sulfúrico em diferentes concentrações e diferentes temperaturas, os materiais são muito variados, desde aço carbono para a condição de concentrado ou em outras condições, ferro silício ou aço carbono revestido com chumbo, que são materiais de grande viabilidade econômica que, no entanto, têm suas aplicações restritas devido a fatores decorrentes da pequena trabalhabilidade do material.

Em laboratório ou mesmo em escala piloto, o uso do vidro é muito difundido pois, para qualquer concentração do ácido sulfúrico, numa faixa razoável de temperatura, não se observa corrosão. Em escala industrial, a utilização do vidro fica prejudicada, devido à sua fragilidade, mas o uso de vidrados sobre cha-

pas de aço tem dado excelentes resultados, desde que não ocorram trincas ou mesmo poros no revestimento. Materiais de custo elevado são requeridos em muitas situações como: monéis, "hastelloy", aços inoxidáveis, durimet, sendo cada um específico para cada situação em particular.

Os ácidos clorídrico, nítrico e fluorídrico também são difíceis de convivência. Com preferência ao ácido nítrico, a concentração é um fator de grande importância, sendo o comportamento do aço carbono em HNO_3 conc. muito diferente que em HNO_3 dil. Isto é hoje um dado histórico que foi verificado por Faraday em 1840; o aço carbono não corrói em HNO_3 - 70% (conc.), ao passo que dissolve completamente em HNO_3 - 35%, ambos na temperatura ambiente.

Misturas de ácidos como nítrico e clorídrico também oferecem grandes dificuldades no armazenamento e transporte devido a situações de compromisso na seleção dos materiais ou dos métodos de proteção.

Em muitos casos, a dificuldade do transporte e armazenamento de produtos químicos não estão somente relacionados com o produto em si, mas muito, principalmente, com contaminantes que, mesmo em teores muito baixos, podem produzir corrosão do tipo localizado.

Por meio de técnicas adequadas, e as mais diversas, pode-se minimizar a corrosão, desde a simples remoção

da umidade do ambiente ou de agentes corrosivos, pela utilização de secantes ou de embalagens especiais, ou por várias outras técnicas mais dispendiosas. Dentre estas, a adição de substâncias específicas a soluções, a graxas, a óleos criam condições propícias à formação da película de apassivação (inibidores).

Muitas outras técnicas de proteção como proteção anódica e catódica são utilizadas hoje em dia. A proteção anódica é uma técnica de elevado custo e execução sofisticada, mas que vem sendo disseminada, principalmente, em meios muito corrosivos. Este processo data de 1954 e consiste, por exemplo, em proteger as paredes de um tanque de aço carbono cheio com H_2SO_4 dil. pela imposição de corrente externa, inicialmente em valor suficiente para criar uma película de apassivação e, em seguida, em valor apenas para manter a película. Este processo exige aparelhagem do tipo potencióstato para se conseguir operar a contento, mas tem como risco, principalmente, a manutenção inadequada da película de apassivação podendo dar como consequência a ocorrência de corrosão localizada. Para o caso do ácido sulfúrico a 15% em tanques de aço AISI-304, na temperatura ambiente, necessita-se de uma corrente inicial de 390 ma/ft^2 e de uma corrente de manutenção de 67 ma/ft^2 (miliampère/pé²). Várias outras técnicas de proteção podem ser utilizadas e geralmente elas são específicas para cada situação.

No entanto, é bom enfatizar que não se consegue eliminar a corrosão por nenhum dos processos mencionados e sim minimizar a corrosão a valores compatíveis. Quando a corrosão ocorre de modo uniforme, pode-se classificar os materiais metálicos para a utilização em 3 grupos:

- menor do que 5 mpy = materiais metálicos com boa resistência à corrosão, sendo por isso utilizados em partes críticas de equipamentos;
- 5-50 mpy = materiais metálicos utilizados no caso em que uma alta taxa de corrosão é tolerada, como tanques, tubulações, corpo de válvula;
- maior do que 50 mpy, materiais metálicos pouco resistentes à corrosão, daí o seu uso não ser recomendado (mpy = milésimo de polegada por ano).

Desse modo, há muitas vezes necessidade de partir para soluções de compromisso, isto é, uma seleção criteriosa do material e a utilização

de técnicas de proteção. O que não pode ocorrer é uma seleção "emocional" ou ditada por aspectos somente de cor, brilho, etc... Um exemplo de material de alto brilho e de muito bom aspecto é o aço inoxidável, que pode muitas vezes corroer de forma localizada (corrosão por pite).

3 - O TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO DE NITRATO DE AMÔNIO

3.1 - Alguns dados da literatura

Não somente os ácidos apresentam dificuldades quanto ao transporte e armazenamento, sais, como o nitrato de amônio, são corrosivos a muitos materiais de engenharia. O estudo do comportamento corrosivo do nitrato de amônio é de grande importância, pois ele constitui um componente básico na fabricação de fertilizantes nitrogenados, representativos na agricultura. Grandes quantidades deste produto são utilizados diretamente ou misturados com carbonatos, sulfatos, etc. Podem ser utilizados em misturas secas ou diluídas em água. A introdução do nitrato de amônio nos E.U.A. como fertilizante teve início na 2ª Guerra Mundial, 1942. No entanto, dadas as características explosivas e higroscópicas, a utilização deste produto na década de 40, pós-guerra, não foi significativa. deste modo, o governo dos E.U.A. teve a preocupação de orientar os fazendeiros quanto à utilização deste produto e, assim, na década de 60, a porcentagem de nitrato de amônio, quando comparada à de sulfato, cresceu e em 62 foi de 84.000 t; em 64 de 651.000 t. Estes valores não incluem o nitrato de amônio utilizado em outras aplicações.

Na Europa, houve certa resistência à utilização do nitrato de amônio como fertilizante, devido à trágica explosão da Oppau na Alemanha, em 1921. Assim, na Europa, este produto tem sido utilizado diluído com materiais que reduzem a explosividade e cujas misturas são muito populares, entrando o nitrato de amônio nas formulações em teor pelo menos 2 vezes maior do que dos outros produtos. Nos países europeus, cerca de 80% do nitrato de amônio fabricado é consumido como fertilizante.

No Brasil, a produção do nitrato de amônio tem crescido nos últimos anos: e foi de 67.000 t em 72; 163.634 t em 75 e 219.672 t em 80. Segundo dados fornecidos pelo Sindicato da

Indústria de Adubos e Corretivos Agrícolas, a produção brasileira em 1983 foi de 170.869 t de nitrato de amônio e 101.725 t de nitrocálcio.

Além da higroscopicidade e explosividade do nitrato de amônio, fatores que só dificultam o transporte e armazenamento, ele é também corrosivo a muitos materiais convencionais da engenharia. A literatura registra vários estudos sobre o comportamento corrosivo em solução aquosa a diferentes concentrações, em relação ao aço doce, aço carbono, ferro fundido, etc... As pesquisas forneceram dados que levaram a concluir que "as velocidades de corrosão do aço carbono em meio de nitrato de amônio são intrigantes e muito maiores do que as usuais do ferro em ácido oxidantes". Estes valores chegam a ser superiores a 5 ipy (ipy = polegada por ano). O estudo da cinética das reações foi realizado tanto na ausência como na presença de amônia livre e foram propostas reações para os diferentes sistemas. Nas duas situações sempre se observa a formação de óxidos de ferro solúveis, conseqüentemente não protetores.

A solução de revestir o aço carbono com revestimentos metálicos, como zinco, cádmio, estanho ou mesmo proteção por fosfatização não oferece vantagem, pois, em soluções aquosas, o chumbo e estanho são moderadamente corroídos, enquanto que o cádmio, zinco e ferro são completamente dissolvidos. Os estudos têm mostrado que a corrosão cresce com o teor de água, mas, por outro lado, se a água é inteiramente removida, a pressão de vapor do NH_3 fica muito elevada, tornando-se inviável uma utilização prática.

Uma solução para proteger galpões de estocagem deste produto na forma sólida é a de revestir o galpão, incluindo o piso, com chapas de alumínio. Este procedimento ainda deixa a desejar, pois dependendo das condições, pode ocorrer corrosão localizada do alumínio, além do que o alumínio não oferece resistência à abrasão.

Em solução aquosa, os inibidores contendo enxofre, como mercaptanas, sulfeto de etila, tiocianetos vêm sendo utilizados, mas os processos são patenteados constituindo um acesso difícil, chegando ao pesquisador somente dados qualitativos.

Nos países ricos, o transporte do nitrato de amônio vem sendo realizado em tanques de aço carbono com proteção anódica. No entanto, um estudo técnico e econômico da

NITRATO DE AMÔNIO

proteção anódica tem mostrado que, além do elevado custo, a faixa de potencial para a realização da proteção anódica é pequena, o que a torna pouco viável.

3.2 - A seleção do material

Em vista dos dados da literatura, achamos conveniente estudar o comportamento do nitrato de amônio em materiais que se apassivassem com relativa facilidade em meio de composto de enxofre e, ao mesmo tempo, com propriedades mecânicas semelhantes às do aço estrutural.

Assim, foi selecionado para estudo e ensaios um aço de fabricação nacional da classe dos aços acimáveis ou aços patináveis, denominadas essas traduzidas do inglês "weathering steel" ou do francês "aciers patinables". São aços de composição e propriedades muito semelhantes às do aço carbono, porém oferecem resistência à corrosão, quando expostos a determinadas atmosferas, devido à formação de uma película de óxido aderente, diferente, portanto, da película de ferrugem observada nos aços carbono comuns. Além dos elementos convencionais, existe, na composição destes aços, a presença de baixos teores de cobre e fósforo. Estudos recentes têm mostrado que estes elementos, em atmosferas contaminadas com compostos de enxofre e com períodos de molhamento e secagem, são os responsáveis pela formação da película de apassivação, de coloração castanha escura; é constituída de uma camada interna de Fe_3O_4 e uma externa de goetita e/ou de lepidocrocita com pontos de magnetita. A preponderância de goetita ou lepidocrocita está relacionada com o tipo de atmosfera industrial ou marinha. Esta película de apassivação observada na atmosfera já foi reproduzida em laboratório.

O estudo de verificação do comportamento do aço acimável em meio de nitrato de amônio se fundamentou em ensaios em atmosfera com umidade relativa inferior a 43%, ensaios em atmosferas sem controle da umidade relativa, ensaios de imersão (para verificação da perda de peso), ensaios potencio-táticos e ensaios de potencial x tempo. Foram utilizadas soluções de nitrato de amônio em diferentes concentrações, semelhantes às utilizadas na composição dos fertilizantes e, além disso, foi determinado o teor de inibidor (composto de enxofre) necessário, adicionado às diferentes concentrações de nitrato de amônio.

O material metálico foi utilizado sem e com película de apassivação, a qual era obtida pela exposição à atmosfera industrial por período de tempo superior a um ano e meio.

4 - CONCLUSÕES

A seleção do aço acimável foi baseada não somente na facilidade de apassivação, mas, também, por se tratar de um material de fabricação recente no Brasil e se prestar à construção de vagões ferroviários. Durante o transporte, os períodos sem nitrato de amônio e em atmosfera industrial devem contribuir para a formação ou recuperação da pátina.

Os resultados obtidos nos diferentes ensaios foram bastante coerentes entre si, quer se tratando do processo gravimétrico ou dos processos de medida de potencial x corrente ou potencial x tempo. Foi observado que a película de apassivação contribui para a diminuição da intensidade da corrosão nas diferentes concentrações, quando comparada à do aço carbono e à do aço acimável, sem a película de apassivação. Verificou-se um tempo razoável, tempo de indução, para a iniciação da corrosão

e, mesmo assim, ela ocorreu em pequena intensidade. O inibidor (composto de enxofre) foi efetivo na diminuição da corrosão, chegando-se a valores razoáveis para a utilização deste material na prática. A associação das duas condições, isto é, película de apassivação anteriormente formada na atmosfera e a atuação do inibidor, permitem a viabilidade de utilização do aço acimável em presença de nitrato de amônio.

Assim, na seleção deste material, valemo-nos de dados da literatura e utilizamos tanto a sua capacidade de apassar-se em meio naturais (atmosfera) como na presença de inibidor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 KIRK, R. & OTHMER, D.F. Encyclopedia of Chemical Technology - Fertilizers. 2nd. Edition, 1963, vol: 9, p. 59-65.
- 02 PERFIL TÉCNICO E ECONÔMICO DO SETOR DE FERTILIZANTES. Bol. do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., IPT S.A., 1980, p. 18.
- 03 JONES, D. & HACKERMAN, N. The corrosion of Fe in NH_4NO_3 - NH_3 - H_2O system. *Corrosion Sci.*, Oxford, 8:565-72, 1968.
- 04 SCHICK, G. & UHLIG, H.H. Corrosion of iron and steel in NH_4NO_3 - NH_3 - H_2O solutions. *J. Electrochem. Soc.*, New York, p. 111-121, 1964.
- 05 MILLER, R. D. & STANFORD, W. E. Corrosion inhibitors for use in ammonium nitrate solutions. U.S. 3, 104, 969 (CL. 71-50), Sept. 24, 1963.
- 06 MIRANDA, L.R. Les aspects électrochimiques de la corrosion atmosphérique des aciers patinables - Rapp. Tech. CEBELCOR, Bélgica, 125, RT 221 - 1974.
- 07 MISA, T. et alii. The mechanism of iron oxide and oxihydroxides in aqueous solution at room temperature. *Corrosion sci.*, Oxford, 14:131-150, 1974.
- 08 ADAM, A.M.M.M. Estudo da corrosão do aço acimável em meio de nitrato de amônio e da inibição pela adição de bissulfato de sódio. Tese de Livre Docência, Depto. Eng. Química, Escola Politécnica da USP, 1985.

Para anunciar ou divulgar seus produtos e serviços no
caderno de

informática

ligue para (011) 813-6200