CAMILA PERES MASSOLA

Abrasão – corrosão em corpos moedores na moagem de minério de ferro

São Paulo
2015

CAMILA PERES MASSOLA

Abrasão – corrosão em corpos moedores na moagem de minério de ferro

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2015

CAMILA PERES MASSOLA

Abrasão – corrosão em corpos moedores na moagem de minério de ferro

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia Mineral

Orientador:
Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo,_____de_____de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Massola, Camila Peres

Abrasão-corrosão em corpos moedores na moagem de minério de ferro / C. P. Massola -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

106 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

1.Cominuição 2.Moagem 3.Desgaste 4.Corrosão I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo II.t.

Para Claudio,

meu grande amor

AGRADECIMENTOS

Foram tantas e inúmeras pessoas que me auxiliaram ao longo desse trabalho, e de tantas formas – seja durante o trabalho experimental, seja com sugestões ou simplesmente com seu apoio em momentos de incerteza – que seria injusto não deixar registrado aqui minha sincera gratidão a eles pela ajuda recebida. Mas de modo especial, expresso meu agradecimento às seguintes pessoas ou instituições:

Ao IPT, representados pela Dra. Sandra Lúcia de Moraes e Dr. João Batista Ferreira Neto, por permitir e apoiar a realização do doutorado concomitantemente às minhas atividades profissionais no instituto, e por autorizar a mobilização de pessoal para apoiar parte do trabalho experimental. E ao Dr. Eduardo Albertin, pela sugestão do tema.

Ao Laboratório de Proteção e Corrosão do IPT por permitir a utilização dos equipamentos para realizar os ensaios eletroquímicos, e à Dra. Célia Lino dos Santos pela paciência, pelo apoio e por tudo quanto me ensinou, transmitindo conhecimento sempre com disposição e serenidade.

À equipe da Área de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais do Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT: Dafne, Eduardo, Filipe, Lilian e Rafael, muito obrigada! A realização da parte experimental referente aos ensaios de desgaste em planta piloto só foi possível graças à ajuda de vocês. Agradeço também ao Alberto, pela confecção dos corpos de prova, ao estagiário Higor, pelo excelente preparo dos corpos de prova num momento crítico do trabalho, à Alzira, pelas determinações de microdureza.

À Dra. Taeko Yonamine Fukuhara, cuja competência e bom humor tornaram mais leves as muitas horas que dedicamos às análises no MEV.

Ao orientador e amigo, Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, pelo apoio em inúmeros momentos e pelas valiosas e pertinentes observações feitas ao longo do trabalho.

Aos Profs. Antonio Peres, Maurício Torem e Maurício Bergerman, e à Dra. Zehbour Panossian, pelas considerações que culminaram na versão revisada do texto.

Finalmente, agradeço ao Claudio, meu marido, pela paciência diária e por me ensinar o verdadeiro sentido do companheirismo, por me motivar quando nada parecia dar certo, acreditando no meu potencial e torcendo pelo meu sucesso. Seu apoio pessoal foi fundamental para que eu concluísse este desafio.

Nature shows all things formed and bound. The intellect pierces the form, overleaps the wall, detects intrinsic likeness between remote things, and reduces all things into a few principles.

Ralph Waldo Emerson

Essay XI "*Intellect",* em Essays: First Series (1841)

RESUMO

O desgaste de corpos moedores constitui um custo importante na indústria mineral, que depende da operação de cominuição para promover a liberação das espécies minerais e produzir concentrados. Embora se conheça alguns dos mecanismos individuais que afetam o desgaste, a interação entre eles num sistema tão complexo quanto um moinho ainda precisa ser melhor entendido. Este trabalho avaliou o efeito da corrosão no desgaste de bolas de aço e de ferro fundido branco de alto cromo durante a moagem de minério de ferro, através de ensaios eletroquímicos e de desgaste em moinho de laboratório. Foi feita uma alteração no modo tradicional de realização do ensaio de polarização potenciodinâmica, utilizando polpa de minério de ferro a 70% de sólidos (em peso) como eletrólito. As curvas de polarização obtidas foram compatíveis com os resultados de desgaste, de modo que as curvas correspondentes aos metais na condição mais ativa estavam associadas às menores taxas de desgaste nos ensaios de moagem em laboratório, demonstrando que os ensaios de polarização realizados podem ser utilizados como indicativo do comportamento do metal na moagem de minério de ferro. Sobretudo, os testes demonstraram que o desgaste das bolas de aço é devido, principalmente, à abrasão, já que uma pequena diferença, de apenas 8%, foi observada nas taxas de desgaste nas condições avaliadas (polpa no pH 5 e pH 8). Por outro lado, as bolas de ferro fundido branco de alto cromo, que são mais caras, são mais propensas a resistir ao desgaste em polpa ácida, em que a taxa de desgaste foi 40% menor que a determinada em pH 8.

Palavras-chave: Cominuição. Corpos moedores. Desgaste. Corrosão.

ABSTRACT

The wear out of grinding media represents a major cost in the mineral industry, which strongly depends on the mineral liberation to achieve the production of concentrates. Although some of the individual mechanisms that affect wear are already known, the interaction between them in such a complex system as an ore mill still needs further investigation. This work analyzed the effect of corrosion on the wear of balls made of steel and high chromium cast iron, while grinding iron ore, by means of electrochemical tests and wear tests conducted in a laboratory mill. A modification of the traditional potenciodynamic polarization test is proposed, using iron ore slurry at 70% w/w as an electrolyte. The results of the polarization curves were compatible with those from the wear tests, as the curves corresponding to the condition in which the metal showed the more active behavior were associated to the lower wear rates in the wear tests, suggesting that the modified polarization tests can be used as an indicative of the metal alloy behavior while grinding iron ore. Moreover, it demonstrated that the wear of steel balls is mainly due to abrasion, as a slight difference of 8% in their wear rates was observed in both conditions investigated (pH 5 and pH 8). On the other hand, the high chromium cast iron balls, which are more expensive, were more likely to resist wear in slurry at pH 5, achieving a wear rate 40% lower than in pH 8.

Keywords: Comminution. Grinding media. Wear. Corrosion.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de eletrodo de referência 26
Tabela 2 - Custo relativo de corpos moedores com diferentes teores de cromo 56
Tabela 3 – Ensaios de desgaste realizados em planta piloto de moagem 68
Tabela 4 – Ensaios eletroquímicos 71
Tabela 5 – Determinação da composição química do minério de ferro 72
Tabela 6– Composição mineralógica do minério de ferro 72
Tabela 7– Análise da água de abastecimento 74
Tabela 8 - Composição química dos corpos moedores 75
Tabela 9 – Ensaios de desgaste em planta piloto com polpa no pH natural (~8) 78
Tabela 10 – Velocidade de desgaste – bolas de aço e FFBAC – ensaios em pH 8 78
Tabela 11 – Ensaios de desgaste em planta piloto com polpa no pH 5 79
Tabela 12 – Velocidades de desgaste – bolas de aço e FFBAC – ensaios em pH 5 80
Tabela 13 – Parâmetros determinados nos ensaios de polarização 91
Tabela 14 – Análise química realizada por EDS nos corpos de prova de aço 95
Tabela 15 – Análise química realizada por EDS nos corpos de prova de FFBAC 97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de uma reação de oxirredução eletroquímica 21
Figura 2 - Representação de um íon metálico 22
Figura 3 – Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em meio líquido 23
Figura 4 – Variação do potencial elétrico em função da distância da superfície metálica 24
Figura 5– Diagramas de equilíbrio potencial-pH para Fe e Cr (superpostos) 28
Figura 6 – Representação esquemática das curvas de polarização das reações Fe^{+2}/Fe e H^{+}/H_2 do sistema ferro-água na condição desaerada 32
Figura 7 – Representação esquemática dos elementos de um tribossistema. 40
Figura 8 – Mecanismos básicos de desgaste 41
Figura 9 – Classificação dos tipos de desgaste 41
Figura 10 – Superfície de bola de moinho arranhada por partícula de quartzo 47
Figura 11 – Modelos de corrosão para corpos moedores 49
Figura 12 – Materiais utilizados em corpos moedores 57
Figura 13 – Classificação das ligas metálicas 58
Figura 14 - Fluxograma esquemático da planta de moagem de laboratório 66
Figura 15 – Esquema da retirada dos corpos de prova a partir das bolas 69
Figura 16 – Aparato experimental para realização dos ensaios eletroquímicos 70
Figura 17 - Distribuição granulométrica obtida por peneiramento a úmido 73
Figura 18 – Micrografia do minério de ferro – alimentação dos ensaios de desgaste 74
Figura 19 - Aspecto dos lotes de bola como recebidos 75
Figura 20 – Microestrutura das bolas de aço (ataque metalográfico com Nital). 76
Figura 21 – Microestrutura das bolas de FFBAC (ataque metalográfico com reagente de Marble). ... 76
Figura 22 – Bolas de aço 77
Figura 23 – Bolas de FFBAC 77
Figura 24 – Variação do diâmetro médio das bolas com o tempo nos ensaios em pH 8. 78
Figura 25 – Distribuições de frequências das velocidades de desgaste em pH 8 79
Figura 26 – Variação do diâmetro médio das bolas com o tempo nos ensaios em pH 5 80
Figura 27 – Distribuições de frequências das velocidades de desgaste em pH 5 80
Figura 28 – Bolas de aço após ensaios de desgaste 81
Figura 29 – Bolas de FFBAC após ensaios de desgaste 81
Figura 30 – Micrografias da superfície das bolas de aço 83
Figura 31 – Micrografias da superfície das bolas de FFBAC 84
Figura 32 – Variação do potencial do aço ao longo do tempo 85
Figura 33 – Variação do potencial do FFBAC ao longo do tempo 86
Figura 34– Curvas de polarização para o aço 87
Figura 35 – Aparência dos corpos de prova de aço após a polarização em polpa 89
Figura 36 - Curvas de polarização para o FFBAC 89

Figura 37 - Identificação dos pares de pontos (OCP, pH final) dos ensaios eletroquímicos nos digramas de Pourbaix sobrepostos do ferro e do cromo 92
Figura 38 – Micrografias dos corpos de prova de aço antes dos ensaios de polarização 93
Figura 39 – Micrografias dos corpos de prova de aço, após ensaios de polarização em pH 5 (à esquerda) e pH 8 (à direita) 93
Figura 40 – Corte dos corpos de prova de aço, realizado por FIB 95
Figura 41– Micrografias dos corpos de prova de FFBAC antes dos ensaios de polarização 96
Figura 42 – Micrografias dos corpos de prova de FFBAC, após ensaios de polarização em pH 5 (à esquerda) e pH 8 (à direita). 96
Figura 43 – Corte dos corpos de prova de FFBAC, realizado por FIB 97
Figura 44 – Comparação das velocidades de desgaste (μm/h) para aço e FFBAC 98
Figura 45 – Curvas de polarização para aço e FFBAC, em polpa de minério de ferro 98

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 14
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
1.1. Cominuição 16
1.2. Corrosão 17
1.2.1. Aspectos eletroquímicos da corrosão 18
1.2.2. Eletrodos e potenciais 21
1.2.2.1. Dupla camada elétrica 22
1.2.2.2. Potencial de equilíbrio 25
1.2.2.3. Eletrodos de referência 25
1.2.3. Diagrama de Pourbaix 27
1.2.4. Termodinâmica eletroquímica 29
1.2.5. Cinética eletroquímica 30
1.2.5.1. Determinação experimental das curvas de polarização 33
1.2.6. Corrosão uniforme 34
1.2.6.1. Corrosão uniforme do ferro 35
1.2.7. Passividade 37
1.3. Teoria do desgaste 39
1.3.1. Abrasão 42
1.3.2. Abrasão-corrosão 43
1.4. Desgaste de corpos moedores 45
1.4.1. Ensaios para avaliação do desgaste de corpos moedores 50
1.4.2. Custo do corpo moedor 55
1.4.3. Materiais usados na fabricação de corpos moedores 57
1.4.3.1. Aço 57
1.4.3.2. Ferro fundido branco de alto cromo 59
2. MATERIAIS E MÉTODOS 63
2.1. Etapas de caracterização 63
2.1.1. Minério de ferro 63
2.1.2. Água 64
2.1.3. Corpos moedores 64
2.2. Avaliação do desgaste 65

2.2.1. *Run in* 65
2.2.2. Ensaios de desgaste 66
2.3. Avaliação da corrosão 68
2.3.1. Confecção dos corpos de prova 69
2.3.2. Ensaios eletroquímicos 69
2.3.3. Ensaios de microscopia 71
3. RESULTADOS 72
3.1. Caracterização dos constituintes do sistema de moagem 72
3.1.1. Minério de ferro 72
3.1.2. Água 74
3.1.3. Corpos moedores 75
3.2. Avaliação do desgaste 77
3.2.1. *Run in* 77
3.2.2. Ensaios de desgaste em planta piloto 77
3.2.2.1. Ensaios com polpa no pH natural 77
3.2.2.2. Ensaios com polpa no pH 5 79
3.2.3. Caracterização da superfície das bolas após o desgaste 81
3.3. Avaliação da corrosão 85
3.3.1. Determinação do potencial de circuito aberto 85
3.3.2. Curvas de polarização 87
3.3.3. Diagrama de Pourbaix 90
3.3.4. Ensaios de microscopia 93
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 98
5. CONCLUSÕES 101
REFERÊNCIAS 103

INTRODUÇÃO

O uso dos bens minerais desempenha uma função socialmente ampla e necessária, conforme pode ser observado ao longo do desenvolvimento das civilizações para o atendimento de suas necessidades, a tal ponto que a sociedade atual é fortemente dependente destes recursos.

Esta dependência reflete-se no aumento crescente da demanda por tais recursos, devido ao aumento da população mundial (6,9 bilhões de pessoas atualmente, com previsão para 9,1 bilhões até o ano 2050)[1] e ao advento de novas tecnologias, as quais têm exigido o uso industrial de um número maior de compostos químicos comparado às últimas décadas. Neste contexto, destaca-se a importância da indústria mineral como etapa inicial de inúmeras cadeias produtivas.

A indústria mineral depende das operações de cominuição para promover a liberação dos grãos minerais, e certamente se trata de uma etapa caracterizada pelo considerável consumo de energia, podendo alcançar até 75% da energia elétrica total consumida numa usina de concentração (MUSA E MORRISON, 2009). Bergerman (2009) cita que os processos de cominuição gastam cerca de 29 bilhões de kWh/ano no mundo, e nos EUA 1,5% de toda a energia elétrica produzida é consumida em processos de cominuição, inclusa aí a energia gasta na fabricação de corpos moedores.

Outro item de custo significativo na moagem é o desgaste abrasivo-corrosivo de corpos moedores, que pode chegar a até 50% dos custos referentes à cominuição e a 25% dos custos de operação de uma usina de beneficiamento mineral.

Wei e Graig (2009) citando Napier-Munn observam que a diminuição do consumo energético e a redução do consumo de corpos moedores devem figurar entre os principais objetivos a serem alcançados nos processos de beneficiamento mineral. Estes objetivos estão claramente relacionados e, além da importância econômica, encontram respaldo na sustentabilidade, através da utilização mais racional dos recursos disponíveis.

Para a redução do consumo de corpos moedores é necessário o entendimento dos mecanismos de desgaste atuantes durante o processo de

---

[1] *Fonte*: Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat, *World Population Prospects: The 2008 Revision*, http://esa.un.org/unpp. Acesso em 5 de dezembro de 2012.

moagem, levando em consideração as peculiaridades deste processo, quais sejam, a heterogeneidade da alimentação e as interações entre a polpa e os corpos moedores, dentre outros.

Embora já haja algum conhecimento acerca dos efeitos individuais das variáveis que afetam o consumo de corpos moedores, o entendimento do seu desgaste é uma tarefa desafiadora, devido ao grande número de variáveis envolvidas e à interação entre elas, além da dificuldade – ou mesmo impossibilidade - de observar diretamente essas variáveis (ALDRICH, 2013).

A partir dessas considerações, este trabalho procurou avaliar a influência do desgaste corrosivo no processo de desgaste total de corpos moedores tipo bola, durante a moagem de minério de ferro. Embora polpas de outros minérios possam ser potencialmente mais corrosivas, como aquelas com minerais sulfetados, optou-se por realizar os ensaios desta tese utilizando minério de ferro, pois:

a) é o principal minério na produção mineral brasileira; e

b) sua produção envolve etapas importantes de moagem, principalmente na produção do *pellet feed*.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Cominuição

Cominuição, do latim *comminuere*, significa “fazer menor”, e é uma atividade que acompanha o homem desde a pré-história, quando surgiu a necessidade de adequar os bens minerais retirados da natureza às suas utilizações finais (Napier-Munn citado por Bergerman, 2009).

Na indústria mineral, a cominuição é um processo de redução controlada de tamanhos cujos objetivos são: obter um produto com granulometria adequada, liberar o mineral de interesse para permitir sua concentração, adequar o tamanho para as operações subsequentes e/ou permitir o manuseio e o transporte contínuo do material, obter produtos finais (como as cargas minerais) dentre outros. Assim, Chaves e Peres (1999) definem o termo cominuição como o conjunto de operações de redução de tamanhos de partículas minerais, executado de maneira controlada e de modo a cumprir objetivos pré-determinados.

A classificação mais comum das operações de cominuição é quanto ao mecanismo de quebra envolvido e a faixa de tamanhos considerada, pois a cominuição ocorre em estágios. Assim, no Tratamento de Minérios convencionou-se classificar tais operações em britagem e moagem. Nos processos de britagem as partículas grosseiras sofrem principalmente a ação de forças de compressão e de impacto, exigindo um volume de partícula onde possam se desenvolver e ficando restrita aos tamanhos maiores. Já os processos de moagem se restringem às frações mais finas e utilizam, sobretudo, mecanismos de abrasão e arredondamento (quebra de arestas) (CHAVES E PERES, 1999).

O modo pelo qual ocorre a quebra de uma partícula depende de sua natureza e da maneira como a força é aplicada sobre ela, e neste evento podem ocorrer os seguintes mecanismos (KELLY & SPOTTISWOOD, 1982; BERALDO, 1987):

- <u>abrasão</u>: ocorre quando a energia aplicada é insuficiente para promover um fraturamento significativo da partícula; os esforços ficam concentrados localmente e apenas uma pequena área é fraturada, gerando uma distribuição de partículas finas ao lado da partícula original, cujo tamanho quase não é modificado. Este mecanismo ocorre tipicamente em moinhos, devido ao atrito gerado no contato dos corpos moedores com as partículas minerais;

- compressão: ocorre quando a energia é aplicada de forma lenta, induzindo o aparecimento de poucas fraturas, que aliviam a carga sobre a partícula. Como resultado são gerados poucos fragmentos, com tamanhos próximos entre si. É um mecanismo que aparece nos britadores e, em moinhos, quando dois ou mais corpos moedores comprimem as partículas;
- impacto: ocorre quando a energia aplicada é superior à necessária para a fragmentação e é aplicada de maneira rápida, resultando uma distribuição de partículas finas. É observado em equipamentos de impacto e, nos moinhos tubulares, nas regiões de queda dos corpos moedores sobre o minério.

1.2. Corrosão

A escolha de um material para determinada aplicação não é simples, dada a grande quantidade de opções de materiais disponíveis atualmente. Dentre os materiais metálicos disponíveis, estão listados aproximadamente 80 metais puros, com os quais se podem fabricar em torno de 40.000 ligas metálicas. O material ideal será aquele que apresentar as propriedades desejadas, com menor custo possível e maior durabilidade. As propriedades físicas e mecânicas são intrínsecas aos materiais e são, até certo ponto, previsíveis; além disso, tais dados estão tabelados e disponíveis na literatura.

A durabilidade dos materiais relacionada à resistência à corrosão, porém, é de difícil previsão, pois depende tanto da natureza do meio em que estão expostos, como das condições de exposição (PANOSSIAN, 1993). Nesse caso, a durabilidade do material depende de um estudo criterioso das informações disponíveis, não se restringindo a uma mera consulta a dados.

O texto de Panossian (1993) apresenta algumas definições para o fenômeno de corrosão, concluindo que “corrosão é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra”, independentemente de se essa interação determina ou não a inutilização do material; para o caso particular da corrosão de metais, o metal será transformado em íon metálico. A mesma autora apresenta ainda uma abordagem didática da corrosão metálica, na forma da expressão:

$$Metal\ (Me) + Meio \xrightarrow[ou\ eletroquímica]{interação\ química} Produto\ de\ corrosão\ (Me^{Z+}) +\ \Delta\ energia$$

A classificação dos processos de corrosão tem sido feita de várias maneiras, mas em geral, a classificação em corrosão úmida (*wet corrosion*) e corrosão seca (*dry corrosion*) é bastante aceita. A corrosão seca é, geralmente, associada a altas temperaturas ou envolvendo reações metal/gás ou metal/vapor. Na mesma classificação, a corrosão úmida ocorre na presença de líquidos, incluindo soluções aquosas (Panossian, 1993).

A corrosão em meios aquosos é caracterizada por processos essencialmente eletroquímicos (WOLYNEC, 2003), razão pela qual se apresentam alguns conceitos de eletroquímica na sequência.

1.2.1. Aspectos eletroquímicos da corrosão

As reações químicas de oxirredução envolvem a transferência de elétrons, da espécie que se oxida (doadora de elétrons) para a espécie que se reduz (receptora de elétrons), conforme as reações apresentadas nas equações 1 a 3:

$$A \rightarrow B + ze^{-} \qquad \text{Equação 1}$$

$$C + ze^{-} \rightarrow D \qquad \text{Equação 2}$$

$$A + C \rightarrow B + D \qquad \text{Equação 3}$$

Nas equações 1 a 3, a espécie A, que se oxida, é denominada redutor pois provoca a redução de outra espécie (neste caso, C). A espécie C, por sua vez, é dita oxidante, pois provoca a oxidação da outra espécie (PANOSSIAN, 1993).

As reações de oxirredução podem ser classificadas em reações químicas ou eletroquímicas.

Nas reações químicas, a transferência de elétrons é feita diretamente entre os reagentes, sendo necessário que o redutor e o oxidante se aproximem a distâncias interatômicas (PANOSSIAN, 1993; FALLEIROS, 2008). Reações eletroquímicas estão associadas à passagem de corrente elétrica (envolvendo o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons, ou ambos) através de uma distância finita,

maior que a distância interatômica (WOLYNEC, 2003). Portanto, na maioria das reações que ocorrem na presença de uma superfície metálica, acontece essa passagem de corrente através do metal, e a reação é eletroquímica em sua natureza (WOLYNEC, 2003).

Na corrosão de um metal a superfície metálica está sempre presente, as reações básicas responsáveis pela corrosão são eletroquímicas (WOLYNEC, 2003). E, na maioria dessas reações, os íons se movem através do eletrólito líquido, normalmente aquoso (WOLYNEC, 2003). O eletrólito, portanto, é responsável pelo fechamento do circuito elétrico (PANOSSIAN, 1993).

A distância percorrida pela corrente numa reação eletroquímica varia desde a ordem de micrômetro (dissolução de metal por solução ácida) até quilômetros (corrosão por corrente de fuga em tubulações enterradas).

Muitos dos fenômenos de corrosão são de natureza eletroquímica. A teoria eletroquímica da corrosão se baseia nos conceitos desenvolvidos por Evans e Wagner, e descreve a corrosão como uma combinação de uma oxidação anódica e uma redução catódica. A natureza eletroquímica da corrosão em meio aquoso foi confirmada por Evans na década de 1920, e sua experiência mais famosa, em 1926, ficou conhecida como “gota salina”.

A experiência da gota salina de Evans confirmou a natureza eletroquímica da corrosão em meio aquoso. O procedimento de tal experiência consiste em pingar uma gota de solução 3% NaCl sobre uma superfície lixada de ferro. Indicadores de íons ferrosos (azul da Prússia) e de íons hidroxila (fenolftaleína) também são adicionados à solução.

A reação parcial anódica, $\mathrm{Fe} \rightarrow \mathrm{Fe}^{+2} + 2e^{-}$, representa a dissolução do metal e produz elétrons que atuam como reagentes na reação catódica, $\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O} + 4e^{-} \rightarrow 4\mathrm{OH}$, de redução do oxigênio. Inicialmente, ambas as reações ocorrem com velocidades iguais, sendo possível observar áreas azuis e rosas (graças aos indicadores) distribuídas ao acaso sobre a superfície de ferro. Decorrido certo tempo, a distribuição destas áreas é alterada: a área rosa é deslocada para a periferia da gota, a área azul se concentra no centro e, entre elas, surge um precipitado de coloração marrom (ferrugem).

A explicação decorre do fato de que a reação catódica consome o oxigênio dissolvido na gota e, à medida que é consumido, oxigênio novo é introduzido na gota por difusão a partir da atmosfera. Esta difusão é facilitada na periferia da gota

(menor espessura em relação ao centro) e é por este motivo que a reação de redução se desloca para aquela região.

Como, então, nas reações eletroquímicas as reações de oxidação e de redução ocorrem em regiões distintas, convencionou-se denominar anodo a região em que ocorre oxidação e catodo onde ocorre redução. Do mesmo modo, também se convencionou denominar reação catódica à reação de redução, e reação anódica à de oxidação.

Na corrosão de metais, um exemplo dessas reações parciais de eletrodo são a oxidação do metal, ou reação parcial anódica (Equação 4), e a redução de um agente oxidante, ou reação parcial catódica (Equação 5) (FALLEIROS, 2008). A Equação 6 é a equação global da reação.

$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2e^{-} \qquad \text{Equação 4}$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad \text{Equação 5}$$

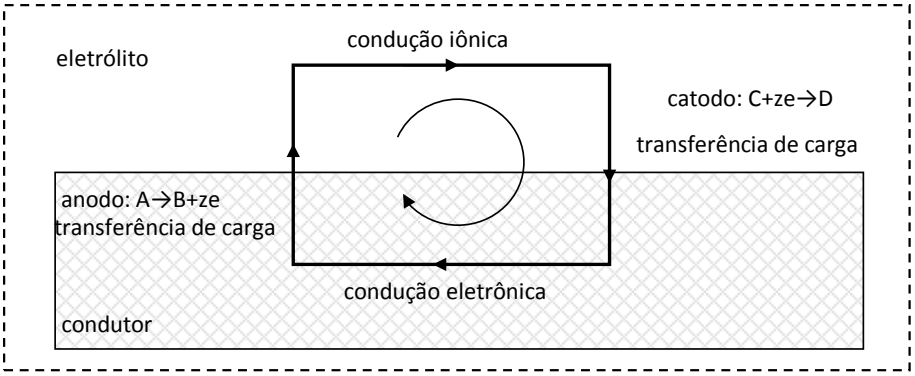
$$Me + 2H^{+} \rightarrow Me^{2+} + H_2 \qquad \text{Equação 6}$$

Panossian (1993) observa que uma reação eletroquímica é caracterizada pelas seguintes características:

- presença de uma região anódica, ou anodo, em que ocorre a reação de oxidação;
- presença de uma região catódica, ou catodo, em que ocorre a reação de redução; e
- presença de uma corrente elétrica caracterizada pela condução iônica no eletrólito, condução eletrônica no metal e transferência de cargas através de reações eletroquímicas na interface metal/eletrólito.

A Figura 1 esquematiza a reação de oxirredução de natureza eletroquímica para a corrosão de um metal.

Figura 1 - Representação de uma reação de oxirredução eletroquímica



Fonte: adaptado de PANOSSIAN (1993)

1.2.2. Eletrodos e potenciais

O metal imerso no eletrólito (PANOSSIAN, 1993), e que forma uma dupla camada elétrica, é chamado de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

A superfície metálica em contato com o eletrólito sofre a reação descrita na equação 7, em que alguns átomos do metal passam para o eletrólito na forma de íons metálicos, deixando a superfície metálica negativamente carregada (PANOSSIAN, 1993).

$$Me + n\mathrm{H_2O} \rightarrow Me(H_2O)_n^{z+} + ze^- \qquad \text{Equação 7}$$

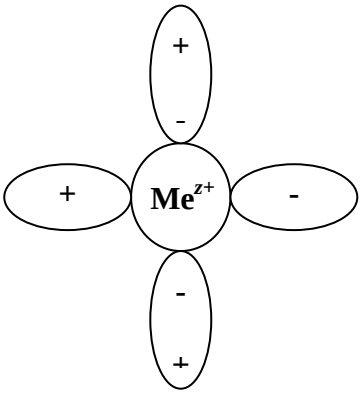
Wolynec (2003) afirma que é criado um campo eletrostático ao redor do íon metálico, quando este passa do metal para a solução. Este campo tem ação sobre as moléculas de água, que são polares e acaba agregando essas moléculas ao redor do íon (WOLYNEC, 2003). Nota-se, na Figura 2, a representação esquemática da molécula de água como um dipolo com separação das cargas positiva e negativa, já que os pares de elétrons da ligação covalente orbitam mais próximos ao átomo de oxigênio que ao de hidrogênio (PANOSSIAN, 1993).

As moléculas de água agregadas ao íon constituem a bainha de solvatação primária[2], e cada uma delas é um ligante. O número de moléculas de água

[2] A bainha de solvatação primária pode ser constituída por outras moléculas que não a água, como no caso de íons complexos, em que amônia ou cianeto podem desempenhar esse papel.

agregadas pode ser quatro ou seis, dependendo do arranjo espacial formado que pode ser, respectivamente, tetraédrico ou octaédrico (WOLYNEC, 2003), sendo este último o mais comum (PANOSSIAN, 1993).

Figura 2 - Representação de um íon metálico



Fonte: adaptado de WOLYNEC (2003)

A função da bainha de solvatação primária é proteger as moléculas de água ou íons vizinhos do intenso campo elétrico produzido pelo íon metálico, e além disso, prover ao próprio íon um entorno eletrônico o mais semelhante possível àquele existente na superfície do metal.

1.2.2.1. Dupla camada elétrica

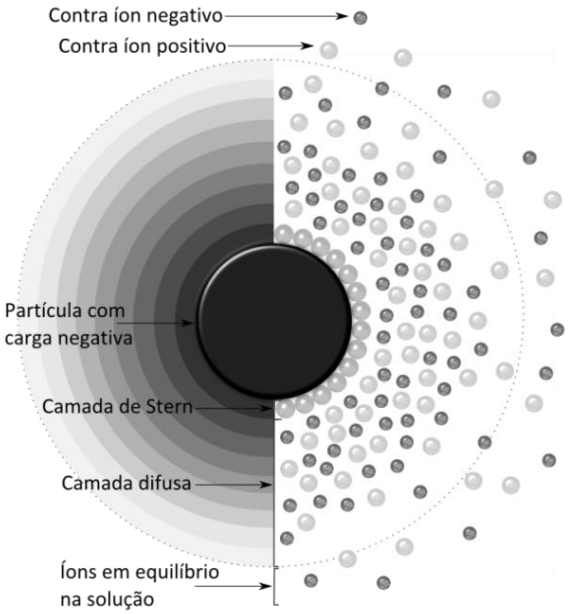
A superfície de partículas imersas em água (ou outro líquido que permita a dissociação eletrolítica) geralmente fica carregada, embora a suspensão como um todo se mantenha neutra eletricamente (OVERBEEK, 1984). A origem da carga elétrica na superfície das partículas deve-se principalmente à ionização ou por adsorção de espécies carregadas.

Uma vez carregadas, as partículas alteram a distribuição de íons da solução ao seu redor, pois os íons de carga contrária à da superfície da partícula se orientam em direção a ela, visando minimizar o aparecimento daquela carga elétrica. A distribuição espacial dos íons ao redor de uma partícula eletricamente carregada

numa solução é fisicamente explicada pelo modelo da Dupla Camada Elétrica (DCE) (DELGADO et. al., 2007).

Simplificadamente, a dupla camada elétrica consiste em duas camadas de íons ao redor da partícula eletricamente carregada, sendo a primeira camada com carga fixa e firmemente aderida à superfície da partícula, enquanto a segunda está distribuída de modo difuso entre a primeira camada e a solução em contato com a superfície. Para a maioria dos casos, porém, é necessário aplicar um modelo mais elaborado (Figura 3).

Figura 3 – Arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada em meio líquido



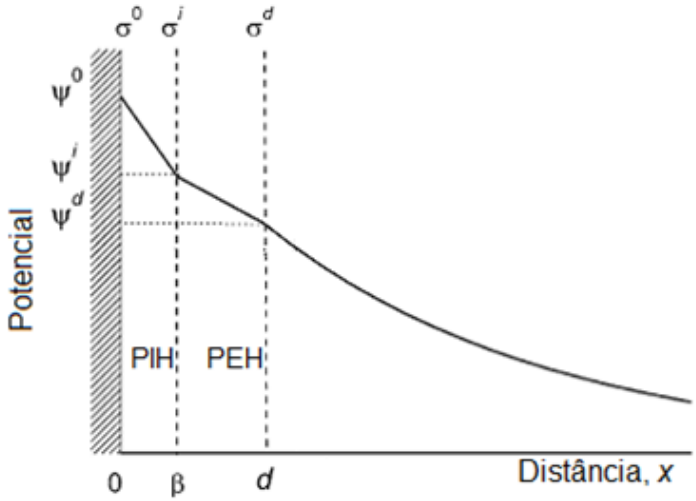
Fonte: Elaborado pela autora

A região sem carga entre a superfície e os contra íons hidratados é chamada Camada de Stern, enquanto que os íons além desta camada constituem a camada difusa ou camada de Gouy-Chapman. A camada de Stern, por sua vez, é subdividida em camada interior de Helmholtz, definida entre a superfície e o plano interior de Helmholtz (PIH), e a camada exterior de Helmholtz, localizada entre os planos interior e exterior de Helmholtz (PEH). Esses planos são uma abstração da realidade, mas esta subdivisão é necessária no caso de haver íons especificamente adsorvidos na superfície, ou seja, íons cuja interação com a superfície é de natureza química, além de eletrostática. Assim, tais íons ficam localizados no plano interior,

enquanto que o plano exterior de Helmholtz define o começo da camada difusa (DELGADO et. al., 2007).

Entre a superfície metálica e a DCE estabelece-se uma diferença de potencial, $\Delta\psi^0$. Ao longo da DCE, esse potencial decai exponencialmente (OVERBEEK, 1984) e, após o estabelecimento do equilíbrio é chamado potencial de equilíbrio (Ee). A Figura 4 mostra esquematicamente a representação da variação do potencial elétrico em função da distância da superfície do metal.

Figura 4 – Variação do potencial elétrico em função da distância da superfície metálica



Fonte: adaptado de DELGADO et. al. (2007)

O estado estacionário estabelecido através da DCE é dinâmico, ou seja, a transferência de carga do metal para o eletrólito e o contrário são contínuas e têm a mesma velocidade, a fim de manter o excesso de cargas negativas no metal e o excesso de cargas positivas no eletrólito inalterados com o tempo. A diferença de potencial estabelecida cria um campo elétrico através da interface, fazendo com que, atingido o estado de equilíbrio, cesse a saída de mais átomos do metal (PANOSSIAN, 1993). Àquela diferença de potencial dá-se o nome de potencial de eletrodo ($E_{Me^{z+}/Me}$), definido para a reação de redução (FALLEIROS, 2008).

1.2.2.2. Potencial de equilíbrio

A diferença de potencial estabelecida através da DCE formada na superfície de um eletrodo é chamada potencial de eletrodo. O potencial de equilíbrio (Ee), ou potencial reversível, é o potencial do eletrodo quando a reação eletroquímica genérica $\mathrm{Ox} + \mathrm{z}e^{-} \rightleftarrows \mathrm{Red}$ atinge as condições de equilíbrio, considerando que a DCE formada sobre o eletrodo é dependente de apenas uma reação eletroquímica, e que tal eletrodo não esteja ligado eletricamente a nenhum outro ou a uma fonte elétrica (WOLYNEC, 2003).

Na prática, poucos eletrodos são capazes de estar em equilíbrio (WOLYNEC, 2003), pois inúmeras outras reações podem ocorrer na interface metal/eletrólito (PANOSSIAN, 1993). Wolynec (2003) esclarece, então, que o conceito de potencial de equilíbrio pode ser estendido para: *potencial de equilíbrio é o potencial de eletrodo que o eletrodo assumiria se apenas uma reação fosse responsável pela formação da DCE*.

Dependendo da natureza das reações que ocorram na interface metal/eletrólito, o potencial de eletrodo receberá nomes distintos. Panossian (1993) apresenta duas classificações: potencial de equilíbrio e potencial misto. O potencial de eletrodo recebe o nome de potencial de equilíbrio quando ocorrer um dos dois tipos de reação na interface metal/eletrólito: a) a redução do íon metálico a metal ($\mathrm{Me}^{z+} + \mathrm{z}e^{-} \rightleftarrows \mathrm{Me}$) ou b) redução e oxidação de espécies presentes no eletrólito sobre a superfície do metal, que se comporta como eletrodo inerte (por exemplo, $\mathrm{O}_2 + 4e^{-} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftarrows 4\mathrm{OH}^{-}$). Para outros tipos de reação, em que as espécies químicas envolvidas nas reações de oxidação e de redução são diferentes, o potencial de eletrodo é chamado potencial misto, e se uma das reações for a oxidação de metal, será chamado potencial de corrosão.

1.2.2.3. Eletrodos de referência

Quando o potencial de eletrodo se refere ao metal puro (ou seja, com atividade unitária) e ao eletrólito com concentração 1mol/L de Me^{+z}, recebe o nome de potencial de eletrodo padrão, usualmente referido na temperatura de 25°C.

A medida do valor absoluto daquela diferença de potencial normalmente não é possível, pois qualquer sistema de medida implicará na imersão de um terminal metálico na solução, o que daria origem a outro eletrodo (WOLYNEC, 2003). A

solução, portanto, é medir uma diferença de potencial relativa a um eletrodo de referência.

Por convenção, adotou-se o eletrodo padrão de hidrogênio como eletrodo de referência padrão, cujo potencial é convencionado como zero. As medidas de potencial são referidas a ele, mas não necessariamente medidas (WOLYNEC, 2003).

Os tipos de eletrodo de referência, primário ou secundário, mais utilizados, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de eletrodo de referência

Eletrodo de referência	Descrição	Valor do potencial*
Eletrodo padrão de hidrogênio	Barra de platina platinizada (eletrodeposição de platina em forma de finas partículas, para gerar uma superfície com elevada área efetiva) imersa em solução de HCl a 1,2 mol/L. Nessa concentração, a atividade do hidrogênio é unitária. A solução é mantida a 25°C e através dela se borbulha hidrogênio purificado a 1 atm. Requer a utilização de ponte salina entre o recipiente que contém a solução ácida padrão e aquele em que se encontra o eletrodo cujo potencial se deseja medir. Pela sua complexidade, esse eletrodo raramente é utilizado.	0 V
Eletrodo de calomelano saturado (ECS)	Mercúrio coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2, imerso numa solução saturada de KCl (a rigor, o eletrólito deve conter íons cloreto e a solução de KCl é a mais utilizada).	+0,242 V
Eletrodo de prata-cloreto de prata	Fino fio de prata revestida com AgCl. Dispensa o uso de ponte salina se existir traços de íons cloreto na solução.	+0,2225 V
Eletrodo de cobre-sulfato de cobre	Barra de cobre eletrolítico imersa em solução saturada de sulfato de cobre. Bastante utilizado na medição de potencial de eletrodo de estruturas enterradas.	+0,316 V

* calculado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25°C

Fonte: Adaptado de PANOSSIAN (1993)

As medidas de potencial de eletrodo feitas em relação a um eletrodo de referência são denominadas potencial de eletrodo. É usual empregar a notação - 0,3 V(H) para indicar que o potencial de eletrodo se refere ao eletrodo padrão de hidrogênio, e - 0,5 V(ECS) para referi-lo ao eletrodo de calomelano saturado; ou seja, deve-se sempre relacionar a medida a um eletrodo de referência.

Panossian (1993) observa que a utilização do eletrodo de referência de hidrogênio não é prática, devido ao seu preparo, manuseio e à necessidade de

utilização de gás. Outros eletrodos estão disponíveis comercialmente para utilização imediata, através da imersão direta no eletrólito ou com uso de uma ponte salina.

1.2.3. Diagrama de Pourbaix

Os diagramas de potencial de equilíbrio em função do pH, E x pH, são conhecidos como diagramas de Pourbaix. Construídos a partir de conceitos termodinâmicos, esses diagramas representam as condições de equilíbrio de todas as possíveis reações, químicas e eletroquímicas, que possam ocorrer num dado sistema metal/meio (PANOSSIAN, 1993).

Esses diagramas levam em consideração todas as espécies que estão presentes no sistema, que podem reagir (química ou eletoquimicamente) entre si formando íons solúveis, produtos insolúveis ou gases. A formação de cada uma dessas espécies, prevista termodinamicamente, será determinada pelas condições do sistema, como temperatura, atividade das espécies solúveis, produto de solubilidade das espécies insolúveis, potencial de eletrodo na interface metal/água, entre outras. Assim, os domínios de estabilidade de cada espécie, em função do potencial e pH, são representados no diagrama de Pourbaix, para as demais variáveis mantidas constantes.

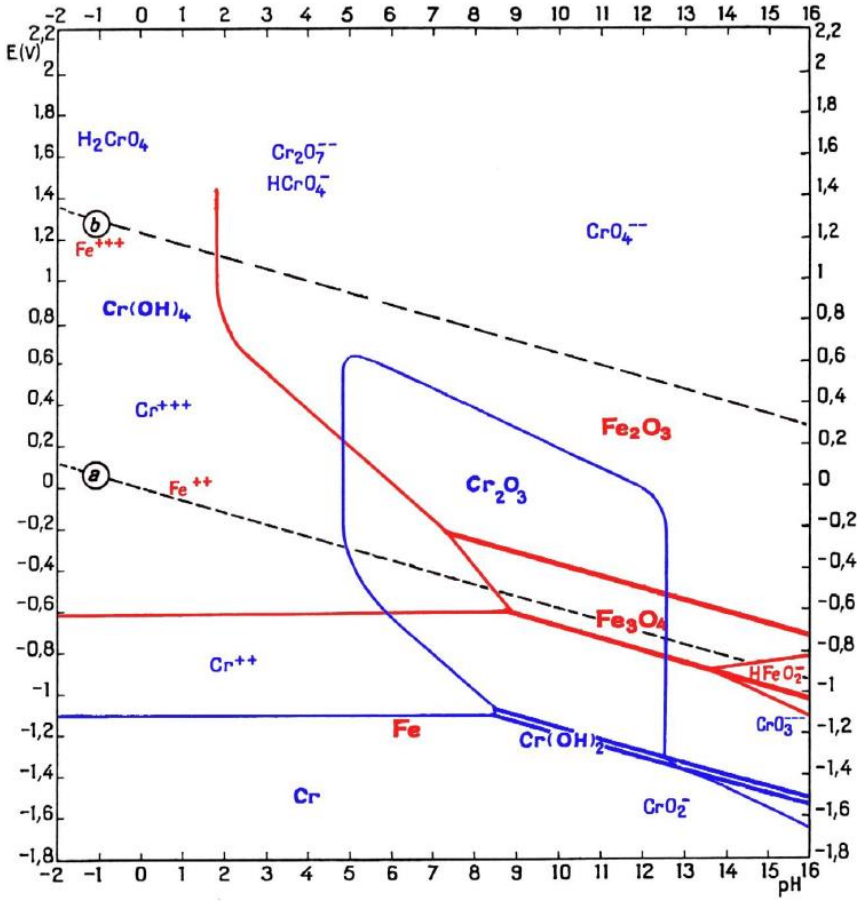
Nos diagramas dos metais, é usual encontrar a representação das linhas (a) e (b) do diagrama da água como linhas tracejadas. Na região abaixo da reta (a), com p_{H_2} = 1 atm, a água tenderá a sofrer decomposição por redução segundo $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Já na região acima da reta (b), com p_{O_2} = 1 atm, a decomposição da água tenderá a ser por oxidação de acordo com a reação $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$. Entre as retas (a) e (b), a água não se decompõe, constituindo o domínio de estabilidade da água, com tendência a ocorrer a reação $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ (PANOSSIAN, 1993).

Considere-se, agora, o diagrama de Pourbaix para os sistemas ferro-água (ilustrado em vermelho) e cromo-água (em azul), na Figura 5. O campo em que a espécie Fe é estável constitui o domínio da imunidade, ou seja, espontaneamente (e nas condições de construção do diagrama) o ferro não irá corroer. Já nos campos em que a espécie estável é Fe^{2+} ou $HFeO_2^-$ delimitam os domínios da corrosão,

enquanto que o domínio da possível passivação é apresentado nos campos em que os óxidos são as espécies estáveis.

Da mesma forma, no diagrama de Pourbaix para o cromo, representado em azul na Figura 5, a espécie Cr_2O_3 é a espécie termodinamicamente estável no domínio da passivação.

Figura 5– Diagramas de equilíbrio potencial-pH para Fe e Cr (superpostos)



Fonte: Elaborado por Franchim e Pereira, disponível em Falleiros (2008).

Conforme destaca Panossian (1993), tais diagramas representam estados de equilíbrio, baseados nas seguintes suposições, que podem não ser observadas na prática:

- porque a camada de óxidos formada sobre o metal é aderente e compacta;
- porque não se prevê a ocorrência de corrosão por pite; e
- por se tratarem de diagramas de equilíbrio, não consideram a cinética das reações, que podem modificar totalmente as condições de corrosão ou passivação.

A mesma autora conclui que os diagramas de equilíbrio não podem ser a única ferramenta utilizada para verificar como um metal se comporta no meio, devendo estar associados a informações sobre a cinética das reações.

1.2.4. Termodinâmica eletroquímica

Se os reagentes e produtos das semi reações anódica e catódica de uma reação do tipo $\mathrm{Me}^{z+} + \mathrm{z}e^{-} \rightleftarrows \mathrm{Me}$ estiverem em seu estado padrão, o potencial de equilíbrio da reação é dado pelo potencial padrão, $\mathrm{E}^{0}_{\mathrm{Me}^{z+}/\mathrm{Me}}$, que pode ser calculado pela diferença entre a energia livre padrão de formação de produtos e de reagentes, ΔG^0, o número de elétrons transferidos, n, e a constante de Faraday (F), de acordo com a equação 8 :

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} \qquad \text{Equação 8}$$

No caso mais genérico, em que as espécies presentes não estão no seu estado padrão, o potencial de equilíbrio é definido pela equação 9, conhecida como Equação de Nernst (FRANKEL E COTTIS, 2010).

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} ln a_{Me^{z+}} \qquad \text{Equação 9}$$

Em que:

E_e é o potencial de equilíbrio

E_e^0 é o potencial de equilíbrio padrão

R é a constante universal dos gases,

T é a temperatura em Kelvin

n é o número de elétrons trocados

F é a constante de Faraday (96.494 C/mol)

$a_{Me^{z+}}$ é a atividade henriana do metal

O texto de Falleiros (2008) apresenta didaticamente a dedução da Equação de Nernst. Os potencias calculados a partir dessa equação indicam em que sentido

a reação irá se deslocar: se os potenciais forem mais nobres que o potencial de equilíbrio, a reação se desloca no sentido da reação anódica; de modo análogo, se o potencial for menos nobre que o de equilíbrio, a reação se desloca para o sentido catódico (FRANKEL E COTTIS, 2010). Portanto, a análise dos potenciais de equilíbrio das duas semi-reações permite verificar a espontaneidade da célula eletroquímica se deslocar na direção necessária para corrosão: o potencial de equilíbrio para a reação catódica deve ser maior que aquele da reação anódica. (FRANKEL E COTTIS, 2010). Wolynec (2003) apresenta ainda outras aplicações da equação de Nernst, destacando a possibilidade de se determinar o potencial de equilíbrio da reação, numa dada temperatura, em função do pH (se a água estiver participando da reação).

1.2.5. Cinética eletroquímica

A cinética eletroquímica descreve a velocidade de uma reação eletroquímica como função do potencial relativo ao potencial de equilíbrio.

Como as semi reações eletroquímicas são essencialmente geradoras ou consumidoras de elétrons, pode-se assumir que suas velocidades podem ser avaliadas e medidas na forma de corrente elétrica, ou densidade de corrente quando normalizadas pela área (FRANKEL E COTTIS, 2010).

Potenciais acima ou abaixo do potencial de equilíbrio irão deslocar as reações no sentido anódico ou catódico, respectivamente. No potencial de equilíbrio, a reação ocorre em ambas as direções e à mesma velocidade, que recebe o nome de densidade de corrente de troca, i_0, na unidade de densidade de corrente.

A alteração do potencial de equilíbrio ($\mathrm{E}_{\mathrm{Me^{z+}/Me}}$) de um eletrodo, devido a um processo qualquer, recebe o nome de polarização; obviamente, quando um eletrodo metálico é polarizado as condições de equilíbrio não são mais mantidas (WOLYNEC, 2003). À medida da polarização dá-se o nome de sobretensão (η) e é a diferença entre o potencial resultante da polarização e o potencial de equilíbrio, conforme a equação 10. Quando a sobretensão é positiva, diz-se que ocorreu uma polarização anódica, e nos casos em que ela é negativa, a polarização é catódica.

$$\eta = E_{aplicado} - \mathrm{E}_{\mathrm{Me^{z+}/Me}} \qquad \text{Equação 10}$$

No estado polarizado, podem-se fazer considerações termodinâmicas que levam à equação de cinética do eletrodo, ou equação de Butler-Volmer, cuja dedução é facilmente encontrada nos textos de referência sobre eletroquímica (como em WOLYNEC, 2003 e outros). Para a finalidade deste texto, basta limitarmo-nos à sua apresentação (equação 11) e à da sua forma simplificada, válida para valores absolutos de sobretensão superiores a 0,03 V, conhecida como equação de Tafel (equação 12).

$$i = i_0 \left[exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \qquad \text{Equação 11}$$

$$E - E^{rev} = b \, log \frac{|i|}{i_0} \qquad \text{Equação 12}$$

A influência da corrente de troca sobre a sobretensão ocorre da seguinte forma: quanto maior o valor de i_o, menor será o valor da sobretensão para uma dada corrente i (Wolynec, 2003).

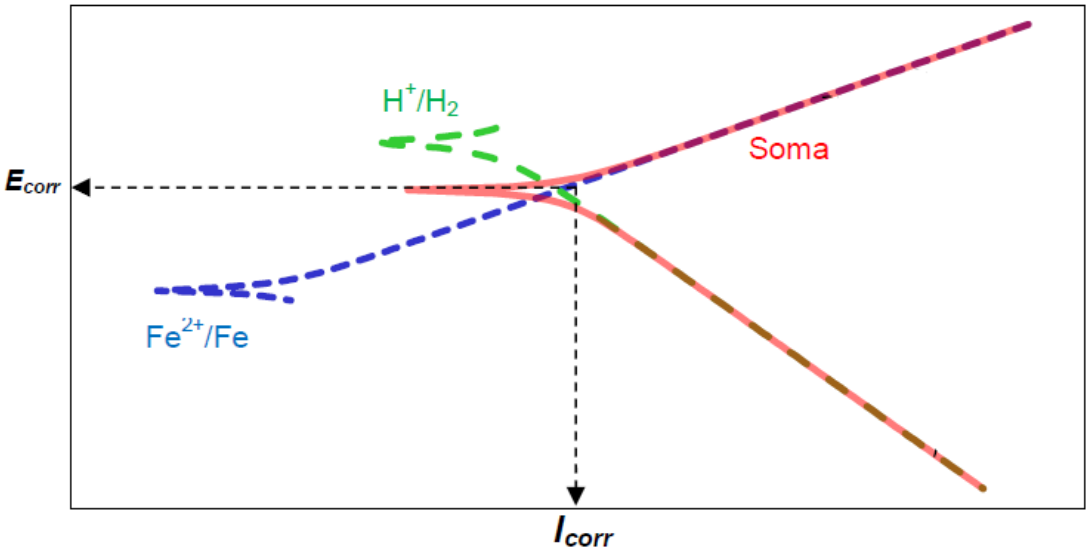
A influência da polarização sobre a densidade de corrente (i) também pode ser representada graficamente em diagramas qualitativos do tipo E x i, denominados diagramas de Evans, obtendo-se as chamadas curvas de polarização. Nesses diagramas, as densidades de corrente anódicas assumem valores positivos, enquanto que as densidades de corrente catódicas têm valores negativos; o valor nulo de corrente é assumido no potencial de equilíbrio. Outras formas usuais de representação gráfica são os diagramas E x |i| e E x log|i|.

As curvas de polarização permitem representar esquematicamente a corrosão de um metal, já que esta representa um processo em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem simultânea e espontaneamente, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra de natureza catódica (WOLYNEC, 2003). Admitindo-se que a reação anódica seja a de dissolução do metal, e a catódica seja a reação de evolução de hidrogênio, ambas ocorrendo numa solução aquosa desaerada com elevada condutividade (ou baixa resistividade) elétrica, pode-se caracterizar cada uma das reações pelo seu respectivo potencial de equilíbrio e curva de polarização, conforme a Figura 6.

.

Observa-se na Figura 6 que o potencial de equilíbrio da reação de dissolução do metal, $E_{Me^{z+}/Me}$, é menor que o potencial de equilíbrio da reação de redução de hidrogênio, E_{H^+/H_2}. A reação anódica só pode prosseguir se os elétrons produzidos forem consumidos pela reação catódica; e isso só é possível se as cargas elétricas transferidas e absorvidas forem iguais na unidade de tempo, isto é, se as densidades de corrente anódica do metal (i_a) e catódica do hidrogênio (i_c) forem iguais. Desta forma, o sistema assume um potencial de eletrodo intermediário aos potenciais de equilíbrio das duas reações, ou seja, quando ocorrem duas reações sobre um eletrodo, uma polariza a outra de modo que ambas assumem um potencial de eletrodo comum. Esse potencial, E_{corr}, corresponde à intersecção das curvas anódica e catódica, e é designado potencial de corrosão. A densidade de corrente correspondente a esse potencial é i_{corr}, denominada densidade de corrente de corrosão, ou velocidade de corrosão, expressa em A/cm^2.

Figura 6 – Representação esquemática das curvas de polarização das reações Fe^{+2}/Fe e H^+/H_2 do sistema ferro-água na condição desaerada



Fonte: Adaptado de PANOSSIAN ET AL. (2014)

No caso em que a solução aquosa for aerada, a reação catódica não é mais somente a de evolução do hidrogênio, e deve-se considerar também a de redução do oxigênio. Em condições em que a reação de redução do oxigênio se torna mais importante que a do hidrogênio, como o teor de oxigênio dissolvido normalmente é pequeno, a densidade de corrente limite i_L também o é, de tal forma que a

intersecção das curvas anódica e catódica ocorre no trecho vertical da curva catódica. Em consequência, o valor de i* nesse caso será praticamente igual a i_L, ou seja, a velocidade de corrosão em soluções aeradas depende da velocidade com que o oxigênio é transportado até a superfície do metal (WOLYNEC, 2003). Como i_L depende do teor de oxigênio dissolvido e da agitação, um aumento em qualquer desses dois parâmetros corresponderá a um aumento em i_L e na velocidade de corrosão.

1.2.5.1. Determinação experimental das curvas de polarização

O conhecimento do valor do potencial de circuito aberto pode fornecer informações valiosas para aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão, como também nas investigações de processos corrosivos. Trata-se, ainda, de um dos parâmetros eletroquímicos mais facilmente determinados experimentalmente em laboratório; para tanto, basta proceder à medida direta deste potencial em relação a um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003). A determinação do potencial de circuito aberto consiste em monitorar a variação espontânea do potencial E das amostras em relação a um eletrodo de referência em função do tempo. Dessa forma, pode-se conhecer a tendência à corrosão ou passivação do material no meio, mas não pode ser tomado como parâmetro de velocidade de corrosão sem conhecer as características eletroquímicas do material.

Para conhecer o comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de circuito aberto, é necessário proceder ao levantamento das curvas de polarização, que fornece informações da natureza cinética e termodinâmica para um processo de oxirredução de um sistema metal/solução.

Essas curvas são pares de pontos (log |I|, E) em que para cada potencial de eletrodo aplicado (E), obtém-se a corrente total I pela soma das correntes anódicas e catódicas de cada uma das reações de eletrodo que ocorrem na interface do sistema considerado (PANOSSIAN et al., 2014).

O arranjo experimental que permite o levantamento das curvas de polarização constitui-se numa célula eletroquímica de três eletrodos, incluindo o eletrodo de trabalho (o metal cujo comportamento eletroquímico se deseja conhecer), o eletrodo de referência e o contraeletrodo (ou eletrodo inerte). Os três eletrodos são

conectados a um potenciostato, equipamento eletrônico que mantém o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência através da uma corrente adequada entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo (MISCHLER, 2008).

A imposição experimental de um potencial a um eletrodo (diferente do potencial de corrosão) é obtida através de fontes externas, que devem permitir o controle do potencial aplicado. Isso é adequadamente conseguido com um potenciostato, equipamento que permite impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, além de medir e registrar a corrente resultante (WOLYNEC, 1993). Além de impor potencial, o potenciostato também varre faixas de potencial de acordo com a estabilidade eletroquímica do solvente empregado, normalmente, a própria água.

O método mais utilizado para a obtenção das curvas de polarização experimentais é o método potenciodinâmico, em que o potencial de eletrodo E é variado continuamente, assim como a variação de Δi, que é registrada. O declive da reta de variação do potencial de eletrodo com o tempo, expressa em mV/minuto, é chamado velocidade de varredura, que pode ser programada no potenciostato (WOLYNEC, 2003).

Panossian et al. (2014) atentam para o fato de o levantamento de curvas de polarização experimentais deve considerar que o metal analisado provavelmente está sujeito a outras formas de polarização que não somente a polarização de ativação, mas também devido a queda ôhmica, bloqueio da superfície de trabalho com bolhas de gás ou mesmo com produtos de corrosão. Dessa forma, Panossian et al. (2014) recomendam que a interpretação das curvas de polarização experimentais não se trata de mero tratamento matemático dos dados obtidos, mas deve-se levar em conta também observações do corpo de prova, da célula de ensaio e, se possível, do comportamento do sistema.

1.2.6. Corrosão uniforme

Metais e ligas metálicas podem corroer uniformemente em um dos seguintes estados (FRANKEL E COTTIS, 2010):

a) ativo

Neste caso, o metal está em contato direto com o meio, e a velocidade de

corrosão é controlada pela cinética das reações catódica e anódica, além da resistência da solução, devido à separação instantânea de sítios anódicos e catódicos na superfície do metal. Só é viável empregar ligas neste estado se a velocidade de evolução de hidrogênio for baixa, o que limita consideravelmente a quantidade de ligas disponíveis.

b) imune

Neste caso, o metal está no estado termodinamicamente estável e a corrosão não ocorre numa velocidade significativa. Porém, num meio isento de íons do metal, haverá uma velocidade baixíssima de corrosão para que o metal oxide até o ponto de alcançar a concentração de íons metálicos que fica em equilíbrio com o metal. Na presença de complexantes ou de espécies que produzam sais estáveis, a concentração de íon metálico pode se estabelecer abaixo do valor de equilíbrio com o metal, permitindo a ocorrência de corrosão.

c) passivo

No caso dos metais passivos, a velocidade de corrosão é controlada pelas propriedades do filme passivo. Este é formado, geralmente, por um óxido ou hidróxido, embora a passivação por filmes salinos também seja possível. A cinética da corrosão passiva tem sido estudada em detalhes nos últimos anos, mas normalmente a velocidade de corrosão passiva é tão baixa que não chega a ser significante; as várias formas de corrosão localizada tendem a constituir um problema mais sério para as ligas passivas.

1.2.6.1. Corrosão uniforme do ferro

As reações tradicionalmente usadas para descrever a corrosão do ferro em ambientes aerados estão apresentadas nas equações 13 a 16:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad \text{Equação 13}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \qquad \text{Equação 14}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad \text{Equação 15}$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4H_2O \qquad \text{Equação 16}$$

O produto final de corrosão do ferro, ferrugem, é normalmente a forma hidratada de Fe_2O_3, cuja notação usual é FeO(OH). Porém, também ocorre a formação de $Fe(OH)_2$, o que se esperaria levar a uma forma de passivação, com uma camada de $Fe(OH)_2$ coberta por Fe_2O_3. E é mais provável que a oxidação das espécies ferrosas a férricas ocorra em solução, levando à precipitação de ferrugem em solução, longe da superfície do metal, resultando num filme de produto de corrosão não-protetivo. Na ausência de oxigênio, ou seja, em meios aquosos desaerados, a reação catódica é a evolução de hidrogênio via próton ou redução da água e o produto férrico não se forma. Neste caso, a velocidade de reação é baixa em meios neutros ou alcalinos (FRANKEL E COTTIS, 2010)

O mecanismo de formação de íon ferroso foi demonstrado ser mais complicado que a equação 13 e envolve múltiplos estágios de transferência de elétrons dependentes do pH do meio, apresentadas nas equações 17 a 19.

$$Fe + H_2O \leftrightarrow FeOH + H^+ + e^- \qquad \text{Equação 17}$$

$$FeOH \rightarrow FeOH^+ + e^- \qquad \text{Equação 18}$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O \qquad \text{Equação 19}$$

A segunda etapa de transferência de elétrons é a etapa limitante da velocidade da reação e, consequentemente, a velocidade da reação global depende da concentração de FeOH na superfície do ferro e do pH. Portanto, em meios desaerados, ambas as reações catódica e anódica dependem do pH. Não é intuitivo, mas para um potencial constante, a velocidade da reação anódica decresce com o decréscimo do pH. Isso, porém, é contrariado na prática, pelo aumento na velocidade da reação catódica de evolução de hidrogênio, devido ao aumento da concentração de íons H^+, o que leva ao aumento do potencial de corrosão.

Em pH elevado, o ferro se passiva espontaneamente, formando uma fina camada de óxido. Em meios neutros ou ácidos, o ferro somente alcança o estado de passivação com a aplicação de um potencial suficientemente alto. Se o potencial for varrido, a curva de polarização irá exibir uma transição ativo-passiva. Na região ativa, a corrente pode alcançar significativos 1 A/cm^2. Em soluções ácidas, uma corrente limitante associada à dissolução limitada por transporte de massa, na presença de um filme salino sobre a superfície, pode ser observada numa ampla faixa de potencial. Entretanto, depois da transição ativo-passiva, a densidade de

corrente pode cair até quatro ordens de grandeza em função da formação de um fino filme passivo. Para o ferro, já foi determinado que este filme é uma bicamada, com uma camada interior de Fe_3O_4 e uma exterior de γ-Fe_2O_3 (FRANKEL E COTTIS, 2010).

A composição do aço apresenta C e outros elementos de liga, como Si e Mn, que normalmente têm pequena influência sobre a velocidade de corrosão, embora inclusões sulfetadas (tipicamente MnS) possam agir como fontes locais de sulfetos, acelerando a corrosão localmente. Por outro lado, elementos de liga como Cu, Cr, P e Ni adicionados em quantidades pequenas, para obter aços de baixa liga, podem resultar numa melhora considerável da resistência à corrosão do aço.

1.2.7. Passividade

O fenômeno de passivação apresenta diversas definições, embora todas elas tenham significado semelhante. Passividade é um estado de baixa velocidade de corrosão, sob elevado potencial anódico, na presença de um filme interfacial sólido, geralmente constituído por óxidos. Metais que se passivam são termodinamicamente instáveis: eles possuem estabilidade cinética, que é mantida por um filme interfacial sólido, sem o qual a corrosão ocorreria (BURSTEIN, 2010).

A passividade descreve a velocidade de corrosão relativamente baixa exibida por metais cobertos por um filme fino de óxidos ou hidróxidos, chamado filme passivo (ou apassivador).

O filme apassivador típico constitui-se de óxidos, com espessura de 1 nm a 10 nm, e é produzido pela oxidação da superfície metálica. Sem o filme apassivador, muitas estruturas metálicas iriam corroer a velocidades elevadas, cuja evidência fenomenológica são as velocidades elevadas com que a corrosão localizada se propaga quando o filme apassivador é rompido, sem que haja regeneração do filme.

Para a maioria dos metais, os filmes passivos são termodinamicamente estáveis em potenciais elevados. Como exemplo, a equação de Nernst pode ser calculada para uma reação na qual o óxido do metal é formado a partir do metal numa solução aquosa (equações 20 e 21).

$$MO_{\mathrm{n}} + 2\mathrm{n}H^{+} + 2\mathrm{n}e^{-} \rightleftharpoons M + \mathrm{n}H_2O \qquad \text{Equação 20}$$

$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} - 0{,}059\ pH \qquad \text{Equação 21}$$

A passividade normalmente ocorre numa faixa bem definida de potencial, abaixo da qual o metal pode ativar e sofrer corrosão, e acima da qual ele pode transpassivar e também sofrer corrosão. Essa faixa de potencial é característica do sistema metal-meio, e predominantemente, da reação catódica disponível.

O processo de formação do filme apassivador de óxido é anódico em sua natureza, tendo origem no aumento do potencial anódico na interface metal-ambiente. Em potenciais acima do de equilíbrio, a reação 20 tende a se deslocar para a esquerda, na direção anódica, de formação do filme de óxido metálico. Para muitos metais, este potencial está abaixo do potencial de evolução de hidrogênio associada à redução da água, e portanto, a reação de passivação irá ocorrer espontaneamente em soluções aquosas (BURSTEIN, 2010).

Os filmes passivos se formam espontaneamente sobre aços inoxidáveis e ligas de Al, Ni e Ti na maioria dos ambientes; já o ferro passiva espontaneamente em pH altos ou em potenciais elevados, enquanto que o tungstênio se passiva espontaneamente em pH baixo. Muitos metais, incluindo Al, Cu e Zn, apresentam filme passivo estável somente nas faixas de pH intermediário, e são denominados metais anfóteros.

Aços inoxidáveis são ligas de ferro e carbono contendo níquel e cromo, com boa resistência à corrosão devido à formação de um filme passivo rico em cromo. Quando o ferro se apresenta ligado com cromo em teores superiores a 13%, tal filme passivo pode se formar, de forma que se alcança uma boa proteção contra corrosão associada ao cromo, ao mesmo tempo em que mantêm as propriedades mecânicas do aço. Aços inoxidáveis comuns apresentam entre 16 e 20% de cromo, assim como outros elementos de liga como níquel e molibdênio.

Todos os processos anódicos que ocorrem no filme apassivador, incluindo o crescimento do próprio filme, são controlados por sua condutância iônica; óxidos de elevada condutividade iônica produzem filmes espessos. A espessura do filme também é controlada pela velocidade de dissolução do óxido no eletrólito. A aplicação de um potencial elevado constitui uma estratégia para aumentar a espessura do filme passivo e, assim, aumentar a resistência à corrosão – denominada anodização. Óxidos de ferro e de níquel são semi-condutores, então toleram a reação de evolução de oxigênio em

potenciais acima do reversível para aquela reação e, portanto, não podem ser anodizados em potenciais elevados. Filmes passivos ricos em cromo que se formam sobre cromo ou sobre ligas contendo cromo se dissolvem em potenciais altos, formando os íons solúveis cromato (num processo conhecido como corrosão transpassiva) e, portanto, também não podem ser anodizados.

No estado passivo, o metal é termodinamicamente muito instável. As condições do metal, da solução e do potencial ditam seu estado de passividade. Se a passividade é perdida por qualquer mecanismo (por exemplo, pela ruptura do filme), o metal reage anodicamente em alto potencial e portanto a uma velocidade elevada, e a área catódica ocorre principalmente nas cercanias da superfície passiva não danificada.

Deve-se notar que quase todos os metais e ligas metálicas que permitam a formação de um filme passivo espontaneamente são susceptíveis à corrosão localizada acelerada (como pite ou fresta) como resultado da ruptura localizada do filme passivo. A estabilidade mecânica desses filmes superficiais depende da sua aderência ao material que os originou e de sua coesividade quando sujeitos a contatos de estresse (BURSTEIN, 2010). Os óxidos de ferro, por exemplo, são pouco aderentes ao substrato e a camada por eles formada é facilmente removida por esforço mecânico. Outra forma de ruptura do filme requer a presença de espécies agressivas, como íons cloreto, e é acelerada pela alta concentração destes íons, alta temperatura e alto potencial.

1.3. Teoria do desgaste

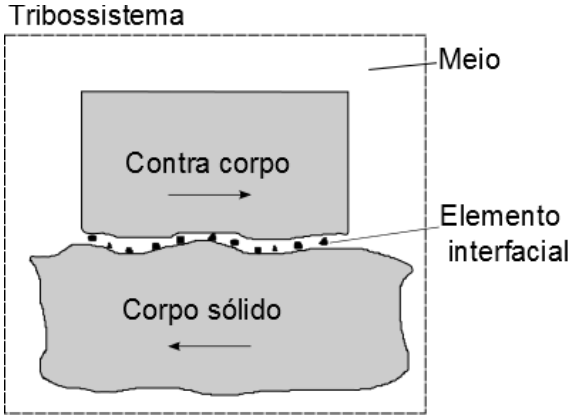
A ciência que estuda o desgaste, atrito e lubrificação é a tribologia. O termo “tribo” tem suas origens no grego, “tribos”, que significa “esfregar” (ZUM GHAR, 1987). A definição de desgaste é encontrada na norma DIN 50 320 (SIEGEL E CALLEGARI, 1997), que postula que “*desgaste é a perda progressiva de substância da superfície de um corpo sólido, causada por ação mecânica, isto é, por contato e movimento relativo de um contra corpo sólido, líquido ou gasoso*”. O termo desgaste é frequentemente utilizado para descrever tanto o processo de desgaste quanto o seu resultado.

À exceção de aplicações específicas, como polimento ou usinagem por retífica, o desgaste é normalmente indesejável e prejudicial, constituindo fonte

significativa de custos em inúmeras indústrias (TYLCZAK et al., 1999), pois, embora raramente seja catastrófico, reduz a eficiência operacional (ZUM GAHR, 1987). Na indústria mineral, ocorre desgaste principalmente em máquinas de carregamento, silos, chutes, britadores e moinhos (corpos moedores, revestimentos e *lifters*).

A susceptibilidade de um material ao desgaste depende de suas propriedades físicas e mecânicas, mas também dos fatores ambientais, isto é, das condições a que o material é exposto durante determinada solicitação (SPERO et al., 1991), ou seja, o desgaste é função do tribossistema (Figura 7). Normalmente, esse é constituído de quatro elementos, quais sejam: corpo, contra corpo, elemento interfacial e o meio. No caso particular de um moinho, pode-se dizer que tanto o corpo como o contra corpo são as bolas, o elemento interfacial são as partículas minerais e o meio é a polpa de minério (na realidade, o revestimento do moinho também constitui um contra corpo, mas que não será considerado neste estudo). A ação desses elementos e a interação entre eles pode variar significativamente.

Figura 7 – Representação esquemática dos elementos de um tribossistema.



Fonte: Adaptado de ZUM GAHR, 1987.

Nos processos de desgaste estão envolvidos quatro mecanismos básicos, que atuam de forma independente ou combinados (DIN 50 320 *apud* SIEGEL E CALLEGARI, 1997), esquematizados na Figura 8. São eles:

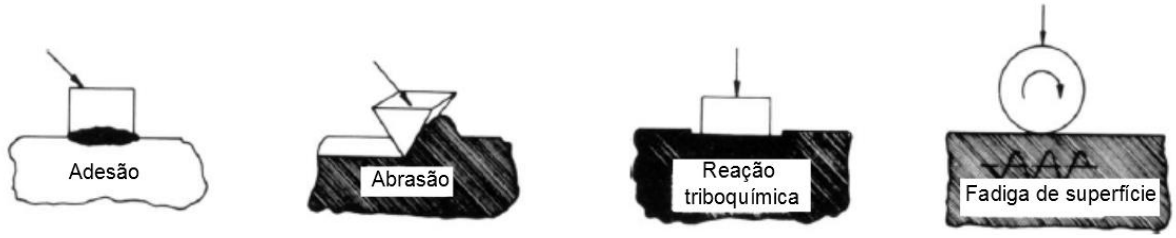
- Adesão: formação, seguida de ruptura, de união adesiva interfacial, como em junções soldadas a frio;

- Abrasão: remoção de material por riscamento ou sulcamento;

- Fadiga de superfície: fadiga e fomação de trincas em regiões da superfície devido a ciclos de tensões que resultam em destacamento de material;

- Reações triboquímicas: formação de produtos de reação química como resultado de interações químicas entre os elementos de um tribossistema, iniciados por ação tribológica.

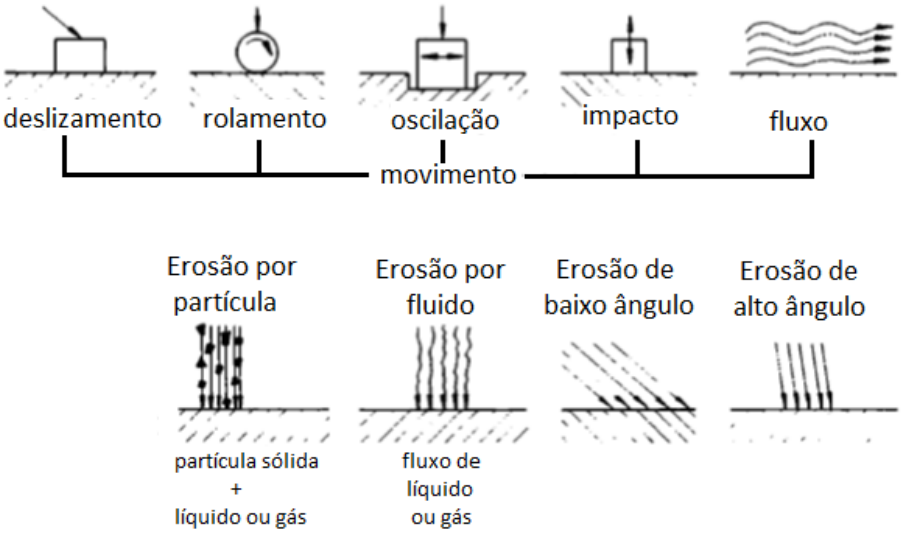
Figura 8 – Mecanismos básicos de desgaste



Fonte: Adaptado de ZUM GAHR, 1987.

Além da classificação quanto ao mecanismo de desgaste, a norma DIN 50 320 propõe ainda uma classificação de acordo com o tipo de desgaste, ou seja, de acordo com a ação tribológica, especialmente cinemática, e a estrutura do sistema, apresentada na Figura 9; outra classificação proposta pela norma é de acordo com a aparência de desgaste provocada na superfície do corpo, assim como o tipo e forma dos fragmentos gerados. Zum Gahr (1987) e Gates (1998) elencam ainda outras classificações propostas por diversos autores.

Figura 9 – Classificação dos tipos de desgaste



Fonte: Adaptado de ZUM GAHR, 1987.

1.3.1. Abrasão

A abrasão é o mecanismo de desgaste mais comum no meio industrial, sendo responsável por mais de 50% dos casos de desgaste (WOOD, 2010), estando presente nos mais diversos segmentos industriais. No que concerne à indústria mineral, a abrasão é a principal forma de desgaste, tanto na lavra quanto no beneficiamento (RENDÓN E OLSSON, 2009).

No desgaste por abrasão, ocorre remoção ou deslocamento de material de uma superfície de um sólido por partículas duras, protuberâncias ou asperezas de um contra corpo, ou incrustadas em sua superfície, e que são forçadas contra a primeira ou deslizadas ao longo dela (ZUM GAHR, 1987; GATES, 1998; WOOD, 2010). Ou ainda, na definição da ASTM G40-13, o desgaste abrasivo é “a perda de massa resultante da interação entre partículas ou asperezas duras que são forçadas contra uma superfície, ao longo da qual se movem”. Já a DIN 50 320 (SIEGEL E CALLEGARI, 1997) define abrasão como a “remoção de material mediante processo de riscamento (processo de micro corte)”.

Os abrasivos, ou partículas duras, podem advir do meio exterior (como no caso das partículas de ferro presentes na polpa de moagem), podem ser fragmentos de desgaste ou ainda produtos de oxidação.

As seguintes formas de aparência de desgaste são indicativas do desgaste por abrasão: riscos, estrias e sulcos, enquanto que os produtos de reação (como camadas e partículas) denotam a ocorrência de reações triboquímicas (SIEGEL E CALLEGARI, 1997).

De acordo com o modo com que a partícula atua, o desgaste abrasivo é tradicionalmente classificado em abrasão a dois corpos, ou abrasão por sulcamento, e abrasão a três corpos, ou abrasão por rolamento (WOOD, 2010; HUTCHINGS, 1992).

A abrasão a dois corpos refere-se ao desgaste de uma superfície metálica causado pelo deslizamento de uma superfície rugosa, ou partículas abrasivas fixas, contra ela. Na abrasão a três corpos, as partículas abrasivas estão soltas e móveis durante sua interação com as superfícies a serem desgastadas (GATES, 1998; WOOD, 2010; ZUM GAHR, 1987).

Gates (1998) critica essa classificação tradicional, em abrasão a dois e três corpos, por permitir diversas interpretações, e sugere outra, de acordo com a

severidade da abrasão, em três regimes: moderado, severo e extremo. A severidade do sistema de abrasão variaria de acordo com os níveis de tensão aplicada e com as características do abrasivo (tamanho de partícula, angulosidade e restrição ao movimento).

O sistema composto pelos corpos moedores e a polpa mineral, em um moinho tubular, deve ser caracterizado como abrasão a três corpos. Porém, observam-se riscamentos típicos do sistema de abrasão a dois corpos nos corpos moedores, o que reforça o conceito de que, numa dada situação, não ocorre apenas um tipo de mecanismo de desgaste, mas vários mecanismos atuam em conjunto.

1.3.2. Abrasão-corrosão

A interação entre efeitos tribológicos e eletroquímicos leva os materiais a se desgastarem a uma velocidade distinta daquela observada sob condições individuais. A esse fenômeno se denomina tribocorrosão, ou seja, mecanismos de degradação da superfície quando há interação de desgaste mecânico com processos eletroquímicos (WOOD, 2010). O assunto abrange a interação da corrosão com erosão, abrasão, adesão, frestas e processos de desgaste por fadiga, e normalmente está ligada à sinergia resultante do acoplamento dos efeitos mecânicos e ambientais, embora em alguns casos especiais esse acoplamento possa ser antagônico.

O desgaste acelerado por corrosão depende de dois fatores: o primeiro se relaciona à área do metal que se despassiva a cada evento de abrasão. O segundo fator se relaciona à quantidade de metal que precisa ser oxidada para que a área exposta se passive (MISCHLER et al., 2001).

Dependendo da estrutura do tribossistema, podem ocorrer interações físicas e químicas entre seus elementos que resultam em destacamento de material da superfície do contra corpo e/ou da superfície do corpo sólido (WOOD, 2010).

Mischler et al. (2001) descrevem o desgaste total verificado em tribocorrosão como função da degradação do metal e degradação da partícula. A degradação do metal pode ocorrer devido à remoção de fragmentos por um dos mecanismos de desgaste (adesão, abrasão, fadiga de baixo ciclo) ou por oxidação eletroquímica que ocorre na superfície do metal.

Já a degradação da partícula ocorre na região de contato, e inclui a oxidação

de fragmentos metálicos removidos da superfície, que podem ser reincorporados à camada de óxido formada sobre o metal, ou podem ser ejetadas do contato, constituindo-se, então, em fragmentos de desgaste. Os autores afirmam que, em princípio, partículas destacadas da superfície do metal podem ser reincorporadas e oxidadas, formando uma camada de óxido compacta e mais grossa. A reincorporação dessas partículas é afetada pela sua capacidade de deformação e por sua adesão ao metal e ambos os fenômenos são influenciados pela natureza do metal e pelos efeitos químicos de superfície.

Assim, nem toda partícula (ou fragmento) destacada da superfície do metal é ejetada para fora do contato tribológico, já que sua reincorporação e oxidação podem ocorre antes de serem lançadas ao meio.

Porém, na presença do filme passivo, a reintegração por recobrimento de partículas destacadas se torna mais difícil e, portanto, o desgaste é maior. Adicionalmente, a corrosão acelerada pelo desgaste contribui significantemente para a degradação dos materiais em potenciais passivos (MISCHLER et al., 2001).

Isto foi demonstrado pelos mesmos autores, no trabalho que investigou o efeito da passividade no desgaste de um aço-carbono DIN 34CrNiMo6 (0,34% C, 1,5% Cr, 0,2% Mo e 1,5% Ni), com dureza 395 HV, em um sistema de tribocorrosão em meio aerado. Seu trabalho verificou que a oxidação da superfície do metal desempenha um papel crucial, não somente com respeito ao aceleramento do desgaste devido à corrosão, mas também nas propriedades mecânicas da superfície: o aço-carbono passivado exibiu trincamento subsuperficial ou deformação plástica, dependendo da natureza do eletrólito. Na ausência do filme passivo, seu desgaste foi desprezível e a superfície do metal apresenta deformação plástica, independente da natureza da solução (MISCHLER et al., 2001).

Conforme já discutido em seções anteriores, uma gama de materiais resistentes à corrosão se utiliza da capacidade destes materiais formarem um filme, que constitui uma barreira à transferência de carga entre um material relativamente ativo e o meio corrosivo. Esse filme, denominado filme passivo, é formado quase que instantaneamente, tipicamente em menos de um segundo.

O filme passivo, porém, pode ser removido por desgaste mecânico e, nos locais em que isso ocorre, volta a ocorrer a transferência de cargas elétricas que caracteriza o fenômeno de corrosão até que o filme se recomponha (WOOD, 2010).

Em ligas com teor significativo de cromo, a passivação ocorre pelo seguinte

mecanismo, proposto por Mischler et al. (2001): a redução de cromato a óxido de cromo trivalente contribui para a oxidação do ferro, formando um filme óxido de proteção. Além disso, um filme de óxido misto de Cr e Fe deixa a superfície do aço menos sujeita à ruptura ou facilita a reincorporação das partículas destacadas ao próprio filme. Uma vez que esse filme passivo é formado, o processo de formação cessa, a não ser que haja ruptura do filme. Por exemplo, a remoção do filme por abrasão permite que a redução do cromato aconteça repetidamente.

Em superfícies em contato por deslizamento, ocorrem processos mecânico-eletroquímicos similares. A interação entre os filmes formados sobre duas superfícies que interagem geralmente resulta em camadas mecanicamente misturadas, da espessura de nanômetros, formadas na zona de cisalhamento entre as superfícies em contato. Tais camadas são normalmente uma mistura dos componentes de ambas as superfícies, geradas por transferência de material, produtos de corrosão, fragmentos de desgaste, e remanescentes de filmes passivos. Esta camada é geralmente referida como tribofilme (WOOD, 2010).

A resistência à corrosão-erosão de aços inoxidáveis ao nitrogênio, utilizando técnicas eletroquímica, foi investigada por López, Falleiros e Tschiptschin (2007). Curvas de polarização para dois materiais foram levantadas em meio fluido (solução de 3,5% de NaCl) nas condições estática, sob agitação, e sob agitação com adição de 10% de quartzo. Os autores verificaram que a adição de particulados tem um efeito sobre as curvas de polarização devido à ação mecânica das partículas sobre a cinética da corrosão, deslocando as curvas para potenciais menos nobres.

1.4. Desgaste de corpos moedores

Um dos principais problemas referentes a utilização de moinhos de bolas é o equilíbrio da distribuição de tamanhos dos corpos moedores no moinho, o que é determinado pela velocidade com que eles são consumidos e pela velocidade de reposição (ALDRICH, 2013), já que o desgaste das bolas exige que elas sejam repostas em intervalos regulares de tempo. O consumo da carga moedora, segundo Roveri e Chaves (2010), representa parcela expressiva dos custos da operação de moagem, que pode representar até 40% dos custos de uma unidade de beneficiamento de concentrados minerais.

Segundo Albertin (1993), os trabalhos de Moore e seus colaboradores

identificaram sete formas de desgaste de bolas de moinho, quais sejam:

- crateras de penetração: o mineral, posicionado entre duas bolas, penetra na superfície e extruda o material para os lados, produzindo uma cratera, inicialmente sem remoção do material;
- corte: partículas duras penetram no material e cortam, carregando o metal cortado na direção do seu movimento;
- sulcamento: partículas sulcam a superfície, deslocando o metal para os lados;
- deslizamento metal/metal: o contato direto das superfícies metálicas resulta em regiões desgastadas que aparecem ocasionalmente na superfície das bolas, apresentando dimensões maiores que os demais eventos de desgaste verificados no mesmo sistema, provocados por partículas abrasivas;
- corrosão induzida por deformação: pode ocorrer devido à ação de um meio corrosivo sobre o metal fortemente deformado pela ação do abrasivo;
- corrosão por pite: é um tipo de ataque localizado, resultando em pequenos furos que penetram o metal, enquanto que as outras partes de sua superfície permanecem passivas. O aparecimento do pite está relacionado à presença de certos ânions agressivos no meio;
- lascamento (*spalling*): decorre de trincamento subsuperficial por processo de fadiga.

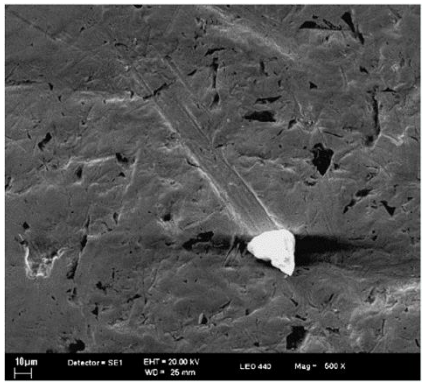
O trabalho citado considera que vários destes mecanismos poderão atuar em conjunto num mesmo sistema de moagem, mas geralmente seria possível verificar predominância de apenas um deles, dependendo das características do material e do abrasivo e das características de operação do moinho. À exceção das formas de corrosão, todas as outras formas de desgaste são por abrasão.

No desgaste abrasivo, uma partícula suficientemente dura ataca uma superfície em um ângulo favorável e atua como uma ferramenta de corte, retirando "cavacos" (micro corte); este efeito está ilustrado na Figura 10, que mostra uma partícula de quartzo sobre a superfície de uma bola de moinho de ferro fundido branco de alto cromo. A ação é geralmente acompanhada por grande deformação plástica, acumulando material deslocado à frente do sulco e lateralmente. A passagem sucessiva de grãos abrasivos repete ciclicamente estes deslocamentos, levando à remoção do material por fadiga de baixo ciclo. O primeiro mecanismo – micro corte – é muito mais eficiente e favorecido pelas seguintes características do

abrasivo: alta dureza, tamanho de grão elevado e morfologia angulosa dos grãos.

Enquanto a britagem é um processo a seco, a moagem via de regra é um processo a úmido; a moagem a seco somente é empregada quando há escassez de água ou se não há interesse em molhar o material, como o cimento Portland ou o sal de cozinha. A adição de água para a formação da polpa dissipa o calor da operação e abate as poeiras; por outro lado, o contato dos minerais com a água permite que sejam colocados íons em solução. Assim, na moagem a úmido, há uma mudança da ordem de grandeza no desgaste, a qual é frequentemente atribuída à ocorrência de corrosão, visto que tais íons podem adicionar uma componente de desgaste corrosivo, que atuará sinergicamente com a componente abrasiva (ROVERI E CHAVES, 2010; ALBERTIN, 1993; GANGOPADHYAY E MOORE, 1985).

Figura 10 – Superfície de bola de moinho arranhada por partícula de quartzo



Fonte: ALBERTIN E MORAES, 2007

De fato, a moagem a úmido tem todos os elementos necessários para a ocorrência de um processo ativo de corrosão: grande área específica dos corpos moedores, uma área específica ainda maior de minério sendo moído, um potencial de corrosão de circuito aberto da partícula mineral, mais nobre (catodo) que os corpos moedores (anodo), e abrasão contínua que remove qualquer filme protetor que possa ter se formado sobre a superfície do corpo moedor (GANGOPADHYAY E MOORE, 1985).

Bond (1964) estimou o desgaste de bolas na moagem a úmido como sete vezes maior que o verificado na moagem a seco. Iwasaki et al. (1988), porém, atentam para o fato de que os mecanismos de moagem a seco são essencialmente distintos da moagem a úmido: na moagem a seco as partículas minerais aderem fortemente às bolas, recobrindo-as e limitando a exposição contínua de sua

superfície à abrasão, enquanto que, na moagem a úmido, a polpa deve ter uma porcentagem de sólidos tal que possa recobrir as bolas, evitando o contato direto das superfícies metálicas, sem contudo amortecer o movimento dos corpos moedores, o que reduziria drasticamente a eficiência de moagem; essa porcentagem de sólidos ideal está em torno de 70% em peso. Portanto, fica claro que os dados obtidos na moagem a seco não podem ser utilizados para representar a componente abrasiva do desgaste em moagem a úmido.

Condições ácidas de moagem favorecem a corrosão (TAO et al., 2005). Esta consideração é relevante nas condições brasileiras, pois Roveri e Chaves (2010) destacam que as águas nacionais frequentemente são de caráter ácido, o que acaba valendo como regra para a região Amazônica e para o Quadrilátero Ferrífero (MG) – duas das maiores produtoras minerais, especialmente de ferro, do país.

O desgaste corrosivo tem sido descrito como a perda de metal devido a reações químicas e eletroquímicas com o ambiente, ou seja, polpa mineral e oxigênio (NATARAJAN, 1996). Na definição da ASTM, o termo geral “desgaste corrosivo” é o “desgaste em que uma reação química ou eletroquímica com o meio é significante” (ASTM G40-13).

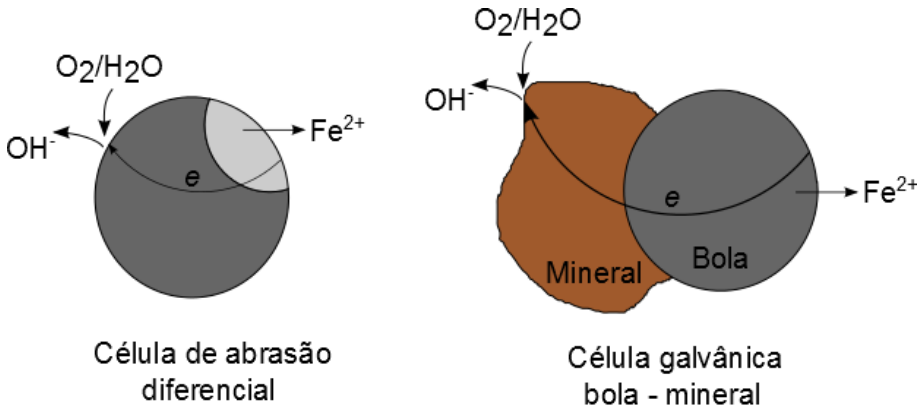
O desgaste de corpos moedores em processamento a úmido resulta de mecanismos de abrasão, corrosão e impacto, porém a contribuição relativa de cada um destes mecanismos ainda não está estabelecida (RADZISZEWSKI, 2002). O grande número de variáveis envolvidas e sua interação, conjugada à dificuldade de se observar diretamente essas variáveis, torna a quantificação do desgaste de corpos moedores um desafio apreciável (ALDRICH, 2013). Do mesmo modo, Chenje et al. (2003) afirmam que embora a ocorrência do fenômeno de corrosão durante processos de moagem a úmido seja praticamente consenso, sua importância não está bem documentada. Os resultados obtidos por alguns pesquisadores sugerem que a corrosão não é apenas importante, como pode ser o mecanismo predominante de remoção de metal durante a moagem a úmido. Em moagem de laboratório em bateladas, a corrosão pode representar entre 25% e 75% do desgaste de metal dependendo do minério, metal e condições ambientais envolvidos (CHENJE et al., 2003).

Os corpos moedores, assim como as superfícies dos minerais a serem moídos, estão sendo continuamente expostos durante a operação de moagem, o que dá oportunidade para ocorrência de interações eletroquímicas que se

estabelecem entre o meio moedor e os minerais. Assim, durante a operação de moagem uma superfície recentemente desgastada (dos corpos moedores) fica exposta à água e ocorre a formação de uma camada de óxido ou de hidróxido para recobrir esta superfície. Células galvânicas locais podem se formar entre os corpos moedores e a polpa, o que é facilitado na presença de oxigênio.

Iwasaki et al. (1988) propõem um modelo de corrosão para os corpos moedores que envolve dois tipos de células galvânicas, como mostrado na Figura 11. Na célula de abrasão diferencial, a superfície que sofreu abrasão atua como anodo enquanto que a superfície que não sofreu abrasão age como catodo, e as reações de corrosão correspondentes são a oxidação do ferro na primeira área e redução de O_2 na segunda. O segundo modelo envolve a interação galvânica entre mineral e bola. As partículas minerais (principalmente sulfetos) atuam como catodos e as bolas como anodos, e esse acoplamento galvânico acelera o desgaste.

Figura 11 – Modelos de corrosão para corpos moedores



Fonte: Adaptado de IWASAKI et al., 1988.

Para Salasi et al. (2011), o termo sinergia entre abrasão a três corpos e corrosão inclui tanto os efeitos da corrosão sobre o aumento do desgaste abrasivo quanto a influência deste na aceleração da corrosão. A corrosão pode, por exemplo, elevar a velocidade de desgaste de um metal quando gerar produtos fracamente aderidos à superfície e que podem ser facilmente removidos por abrasão. Por sua vez, a abrasão pode acelerar a corrosão pontualmente ao romper o frágil filme superficial apassivador que protege ligas metálicas contra corrosão. Neste caso, o aceleramento do processo corrosivo irá depender da velocidade da repassivação e

da severidade do desgaste sofrido (LANDOLT et al., 2001).

Magne et al. (2001) investigaram o efeito dos ânions presentes em águas industriais na corrosão de corpos moedores através do levantamento de curvas de polarização. Em seus experimentos, foram preparadas soluções em laboratório com concentrações diversas dos íons de interesse (como cloretos, carbonatos, entre outros) a fim de simular águas industriais. Os autores afirmam que a principal reação catódica é a de redução do oxigênio, e que outras reações podem ocorrer como a redução de cátions ao potencial misto de corrosão. Os resultados obtidos sugerem que o íon cloreto provocaria maior dano aos corpos moedores durante a moagem a úmido.

1.4.1. Ensaios para avaliação do desgaste de corpos moedores

Rendón e Olsson (2009) observam que rochas e minerais sujeitam os equipamentos de mineração a condições severas de desgaste, o que tem levado a indústria mineral a consumir quantidades crescentes de materiais resistentes ao desgaste, devido aos aumentos de produção. Porém, nas operações de manuseio e transporte frequentemente é possível reduzir o desgaste dos componentes através de modificações nos equipamentos que reduzam a intensidade das interações entre abrasivos e metal; mas nas operações de cominuição tais modificações são praticamente inexequíveis, pois a cominuição depende diretamente destas interações (GATES et al., 2008). Portanto, os operadores de plantas de cominuição devem selecionar a melhor liga resistente ao desgaste abrasivo como forma de maximizar a vida dos componentes de desgaste.

Entretanto, a colocação em prática de desenvolvimentos relativos a materiais resistentes ao desgaste é dificultada, pois nos ensaios de laboratório as condições de interação abrasivo/metal diferem muito daquelas encontradas na prática (RENDÓN E OLSSON, 2009), motivo pelo qual os resultados de tais ensaios tendem a ser pouco aceitos pela indústria.

Dentre os ensaios de laboratório, destacam-se os ensaios de pino contra lixa, roda de borracha ou trilha com abrasivo, que são de fácil realização e de baixo custo e permitem varrer parâmetros relativos aos materiais resistentes ao desgaste, ao mesmo tempo em que se verificam os efeitos devidos a variáveis operacionais, como dureza e granulometria dos abrasivos, bem como cargas e velocidades

(CASSOLA et al., 2004). Esses ensaios tendem a ser pouco aceitos como indicadores do desempenho destes materiais nos equipamentos de moagem industrial, devido à diferença considerável dos sistemas tribológicos (TYLCZAK et al., 1999; CASSOLA et al., 2004), porém a maioria dos resultados encontrados na literatura relativos à resistência ao desgaste dos ferros fundidos brancos e aços foram obtidos dessa forma (CASSOLA et al., 2004).

Iwasaki et al. (1988) relatam que as primeiras tentativas de desenvolver ensaios de desgaste de bolas em moinhos datam da década de 1940. Ellis propôs, em 1942, acompanhar o desgaste de algumas bolas, que receberam uma marcação para diferenciá-las das demais que compõe a carga do moinho; realizando seus experimentos inicialmente num moinho de porcelana em bateladas, passando depois para um moinho contínuo de 305 mm de diâmetro e bolas de uma polegada. Mais tarde, em 1948, Norman e Loeb introduziram bolas marcadas nos moinhos industriais.

Porém, os ensaios de corpos moedores em condições de produção industrial são demorados e onerosos, tanto para os fornecedores desses componentes como para os usuários. Além disto, do ponto de vista metodológico, apresentam sérios problemas, no que se refere ao controle das condições experimentais, já que não há a possibilidade prática de priorizar a manutenção de condições constantes da operação – essenciais para uma efetiva comparação de desempenho – em detrimento das necessidades da produção. É praticamente inviável, nestas condições, manter sob controle todas as variáveis que podem afetar os resultados: temperatura, umidade, velocidade, tamanho da partícula de abrasivo, características do minério, entre outras, que limitam a validade de um teste industrial para as condições específicas em que esse foi realizado (TYLCZAK et al., 1999; CASSOLA et al., 2004; GATES et al., 2008). Ainda, só podem ser realizados em um estágio avançado da negociação entre fornecedor e consumidor dos componentes, sendo mais utilizados para aprovação ou não de um fornecedor potencial (CASSOLA et al., 2004).

Cassola et al. (2004) sugerem que um bom ensaio de desgaste deve atender a três requisitos: reprodutibilidade; capacidade de estabelecer uma hierarquia de desempenho (*ranking*); e transferibilidade para a prática, verificada através dos resultados em serviço.

A disponibilidade de um ensaio relativamente barato e rápido, capaz de

reproduzir, pelo menos parcialmente, as condições de um moinho de bolas industrial, pode contribuir para o desenvolvimento dos materiais para corpos moedores, bem como dotar os usuários de uma ferramenta eficiente para o controle de qualidade desse insumo essencial.

Desse modo, o uso de moinhos de laboratório constitui a melhor maneira de realizar os ensaios de desgaste de corpos moedores. Neste tipo de ensaio, empregam-se moinhos com até cerca de 1 m de diâmetro, em que se consegue reproduzir o tipo de interação entre corpos e meio abrasivo encontrada na prática, à exceção da intensidade dos impactos. Além da maior rapidez na realização do ensaio, comparado com o teste industrial, ainda é possível introduzir e controlar variáveis de operação (como tipo e tamanho de grão dos abrasivos, porcentagem de sólidos na polpa, etc.) e relativas ao material resistente ao desgaste, possibilitando, portanto, o uso destes ensaios para o desenvolvimento dos materiais.

Os trabalhos desenvolvidos no IPT por Cassola et al. (2004) e Albertin (1993) descrevem um método para avaliar o desgaste de corpos moedores, tipo bola, em moinho de laboratório. Os autores realizaram seus experimentos numa planta piloto de moagem contínua a úmido constituída por um moinho de bolas com 40 cm de diâmetro e ciclone para classificação, utilizando bolas marcadas. Os resultados obtidos naqueles trabalhos permitiram organizar *rankings* de desempenho dos materiais, que foram validados em ensaio industrial.

Gates et al. (2008) corroboram a validade dos resultados obtidos em moinhos de laboratório para avaliar a resistência ao desgaste de corpos moedores. Esse trabalho utilizou um moinho com 300 mm de diâmetro, em bateladas de 45 minutos de duração, variando o material a ser moído: escória, areia de fundição, granada, estaurolita e ilmenita. Cabe uma ressalva, porém, ao fato de que os autores adicionaram blocos de 7 cm de aresta à carga do moinho de bolas, como forma de identificar as espécies cujo desgaste se acompanhou. A experiência acumulada na realização de ensaios nos moinhos do IPT mostra que esse tipo de formato do corpo moedor está mais sujeito a lascamentos que as bolas, podendo distorcer os resultados do ensaio.

A realização de ensaios de desgaste realizados com bolas marcadas em moinho industrial, para a moagem de minério de ferro, é descrita por Amorim (2010). O teste foi conduzido durante 3.000 h, e as bolas marcadas foram coletadas a cada 1.000 h de operação do moinho. As ligas avaliadas apresentaram teores de cromo

que variaram de “baixo” (possivelmente, bolas de aço) até 30%. Tomando como referência a liga de baixo cromo, o trabalho mostrou que as bolas com 30% Cr resistem até quatro vezes mais ao desgaste, porém seus resultados não mostram uma correlação linear entre o teor de cromo e a resistência ao desgaste, nas condições avaliadas pelo autor. Outra ressalva ao trabalho de Amorim (2010) é que em todos os ensaios realizados pelo autor a carga do moinho foi composta por bolas com 12% Cr; assim, a adição de bolas a serem testadas com ligas distintas daquela que compõe a carga leva à formação de pares galvânicos, e que certamente irão afetar a velocidade de desgaste das bolas.

Tolley, Nichols e Huiatt (1984) tentaram determinar o quanto a corrosão contribui para o consumo dos corpos moedores. Eles levantaram curvas de polarização para diferentes ligas utilizadas em corpos moedores, incluindo aços e FFBAC (com 31% de Cr). O eletrólito constituiu em uma solução para simular a água utilizada em moinhos, com 2,17 g/L NaCl, além de concentrações menores de KCl, $MgCl_2$ e $CaSO_4$. O pH inicial foi mantido em 8,3 e 5g de alumina em pó foi adicionada à solução. O potencial de corrosão do FFBAC foi de -264 mV,ECS e dos aços entre – 437 mV,ECS e - 463 mV,ECS. O trabalho deles concluiu que é provável que a corrosão represente apenas 5 a 10% do desgaste de corpos moedores em operações típicas de moagem industrial. Porém, o eletrólito em que os experimentos foram realizados por Tolley, Nichols e Huiatt et al. (1984) não representa o que é observado no moinho industrial, em que as bolas ficam em contato com a polpa mineral.

O tratamento matemático dos dados obtidos em ensaios em moinhos de laboratório é citado por Roveri e Chaves (2010), e podem considerar a variação volumétrica ou a superficial. Estas teorias são apresentadas a seguir.

A teoria volumétrica do desgaste de bolas afirma que a velocidade de desgaste de uma bola é proporcional à sua massa e, portanto, também é proporcional ao cubo do seu diâmetro (ou seja, ao volume). A origem desta teoria considera que a maioria dos eventos de cominuição decorra dos mecanismos de impacto – o que não ocorre em moinhos de laboratório, dado seu diâmetro reduzido frente aos moinhos industriais. De modo geral ela seria melhor aplicável a processos de moagem em cuja alimentação ocorra predominância de material mais grosso.

Já a teoria linear do desgaste (ou superficial) considera que a maioria dos eventos de cominuição ocorra pelo mecanismo de abrasão bola-partícula-bola; neste

caso, a velocidade de desgaste deverá ser proporcional à superfície da bola, ou seja, ao quadrado do diâmetro. Esta é a teoria mais amplamente aceita atualmente para caracterizar o consumo constante, embora lento, de corpos moedores em moinhos rotativos.

Em seu trabalho, Sepulveda (2004) discorre sobre a teoria linear do desgaste e demonstra que, a cada instante "t" após o corpo moedor ser arremessado contra a carga do moinho, sua velocidade de perda de massa será diretamente proporcional à área superficial exposta aos mecanismos graduais de abrasão e/ou corrosão, matematicamente expresso na equação 22:

$$\Omega_t = d(m)/d(t) = -k_m A_b \qquad \text{Equação 22}$$

Onde:

Ω_t = Velocidade média de consumo (kg/h)

M = Massa de bola (kg), após t horas no moinho

A_b = Área superficial da bola exposta ao desgaste (m^2)

k_m = Constante da velocidade de desgaste de massa ($kg/(h.m^2)$)

De modo equivalente, levando em consideração a geometria do corpo moedor (esférico ou cilíndrico), a equação 22 pode ser reescrita na forma da equação 23.

$$d(d) / d(t) = -2k_m / \rho_b = -k_d \qquad \text{Equação 23}$$

onde:

d = diâmetro (mm) do corpo moedor, após t horas na carga do moinho

ρ_b = peso específico do corpo moedor (t/m^3)

k_d = constante da velocidade de desgaste linear

A equação diferencial de primeira ordem apresentada na equação 23 pode ser integrada para o caso particular mais frequente (Equação 24), em que k_d se mantém constante ao longo do tempo, ou seja, k_d não é função do diâmetro instantâneo da bola, e que o moinho é continuamente recarregado com corpos moedores de diâmetro d^R. Em tal situação,:

$$d = d^R - k_d t \qquad \text{Equação 24}$$

indicando que a velocidade à qual o corpo moedor perde diâmetro é constante ao longo do tempo. Em outras palavras, se uma bola perder 1,0 mm em diâmetro nas primeiras 100 h de moagem, deverá ter a mesma variação de diâmetro em período seguinte de moagem de igual duração.

1.4.2. Custo do corpo moedor

A cominuição apresenta baixa eficiência energética, pois cerca de apenas 10% da energia aplicada é efetivamente utilizada na quebra das partículas, constituindo-se geralmente na operação de maior custo no tratamento de minérios (KELLY E SPOTTISWOOD, 1982). O trabalho de Radziszewski (2002) relata que os custos de operação típicos da mineração podem ser divididos entre extração (30% a 70%), separação (5% a 20%) e cominuição (30% a 50%), sendo estes últimos estimados em 50% devido ao consumo energético e 50% devido ao consumo dos *lifters* e da carga moedora. Aldrich (2013) corrobora estes dados, e adiciona que em casos especiais o consumo de corpos moedores pode representar de 40% a 45% dos custos de cominuição, enquanto Sayadi et al. (2014) verificaram que a cominuição representa de 40% a 50% do custo total de operação, e que o desgaste constitui 62% dos custos relativos a moinhos de bolas. Gates e colaboradores (2008) destacam a importância (também econômica) de maximizar a vida útil não somente dos corpos moedores, mas dos revestimentos e dos levantadores da carga - *lifters* -dos moinhos.

Os moinhos mais utilizados são os moinhos tubulares, que consistem basicamente em uma carcaça cilíndrica parcialmente preenchida por minério, água e corpos moedores, que gira em torno de seu eixo horizontal. Os corpos moedores podem ser o próprio minério (moagem autógena), barras, bolas, ou *cylpebs* ou ainda pelo próprio minério auxiliado por uma pequena quantidade de bolas (semi-autógena). Numa pesquisa conduzida por Wei e Craig (2009), constatou-se que cerca de 53% dos circuitos de moagem ao redor do mundo utilizam moinhos de bolas e 38% moagem autógena ou semi-autógena, totalizando perto de 90% das minerações como usuárias de corpos moedores tipo bola.

O trabalho de Bond (1964) relata que já em 1948, Norman e Loeb afirmavam que a seleção de corpos moedores para uma determinada aplicação deve considerar os seguintes fatores: qualidade, ou seja, resistência ao desgaste, impacto

e outros; possíveis fornecedores e custo de entrega; e características de moagem ou eficiência no moinho de bolas. A despeito de se tratar de um trabalho muito antigo, esses fatores ainda regem a escolha de corpos moedores atualmente.

De acordo com Sepúlveda (2004), o custo associado a este insumo depende principalmente de dois fatores: preço do produto entregue e durabilidade (ou qualidade) do corpo moedor. Quando ocorrem mudanças nas condições operacionais, seja por variações do minério ou por mudança de fornecedor (ou simplesmente, um teste de novo produto do fornecedor usual), pode-se lançar uso de um critério denominado Custo Efetivo de Moagem (*Effective Grinding Cost*) para avaliar o quanto tais mudanças impactam no custo dos corpos moedores. Assim, o custo-benefício de uma dada condição operacional deve analisar se há alguma redução no custo unitário do corpo moedor em relação à uma situação nominal de referência.

Portanto, de acordo com este critério, um corpo moedor alternativo, com preço elevado, pode apresentar custo-benefício adequado se sua velocidade de consumo for suficientemente menor que a do corpo moedor de referência, ou seja, resultando em um custo menor. O uso deste critério, porém, só faz sentido quando a mineração mantém um banco de dados atualizado com indicadores representativos de desempenho de todos os tipos de corpos moedores utilizados.

Custo corpo moedor	=	Preço da bola	X	Consumo de bolas
(unidade monetária / tonelada minério moído)		(unidade monetária / tonelada de bola)		(tonelada de bola / tonelada minério moído)

Amorim (2010) apresenta o custo de corpos moedores com diferentes teores de cromo, em relação à bola de aço (identificada como “baixo cromo”). A bola com 30% de cromo pode alcançar o dobro do custo da bola de aço, conforme se verifica na Tabela 2.

Tabela 2 - Custo relativo de corpos moedores com diferentes teores de cromo

Corpo moedor	Preço relativo
Baixo cromo	X
12% Cr	1,60 X
20% Cr	1,77 X
24% Cr	1,83 X
30% Cr	1,97 X

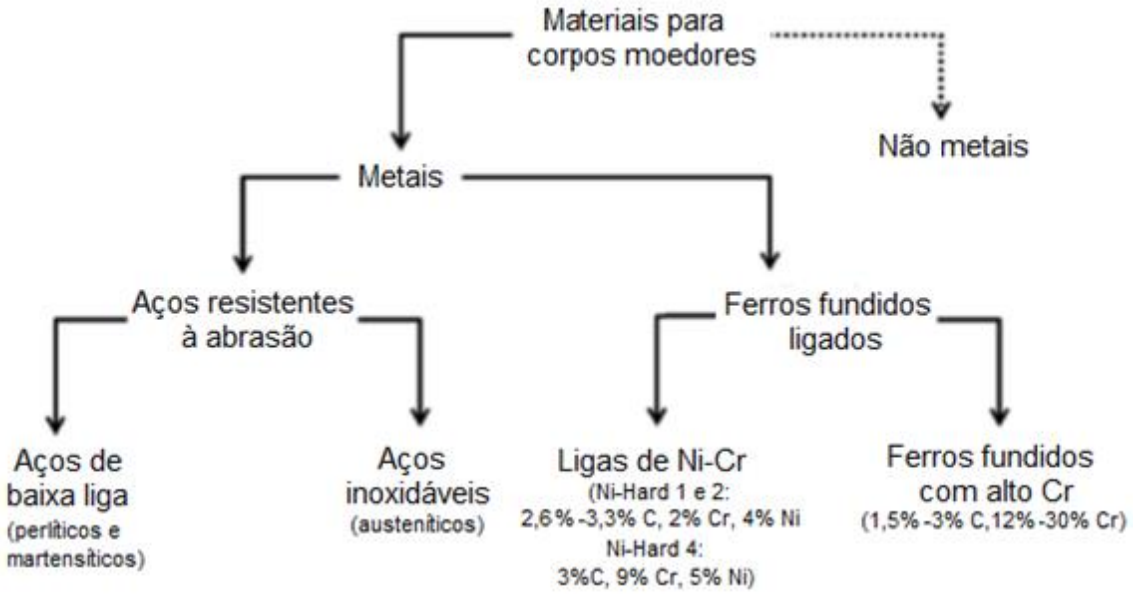
Fonte: Amorim (2010)

1.4.3. Materiais usados na fabricação de corpos moedores

Uma ampla gama de materiais é utilizada para resistir ao desgaste em processos de cominuição (ALDRICH, 2013). O fator que mais influencia a velocidade de desgaste absoluta de um corpo moedor é a abrasividade do minério, mas a seleção de material utilizado no corpo moedor deve balancear características tão conflitantes quanto alta dureza, que maximiza a resistência ao desgaste abrasivo, e ductibilidade adequada, para evitar rupturas bruscas e lascamentos.

Os materiais desenvolvidos para esse fim estão esquematizados na Figura 12 e, nas seções a seguir, são apresentadas, com algum detalhamento, as características dos principais materiais utilizados nos corpos moedores em uso nas minerações de ferro brasileiras: aço e ferro fundido branco de alto cromo.

Figura 12 – Materiais utilizados em corpos moedores



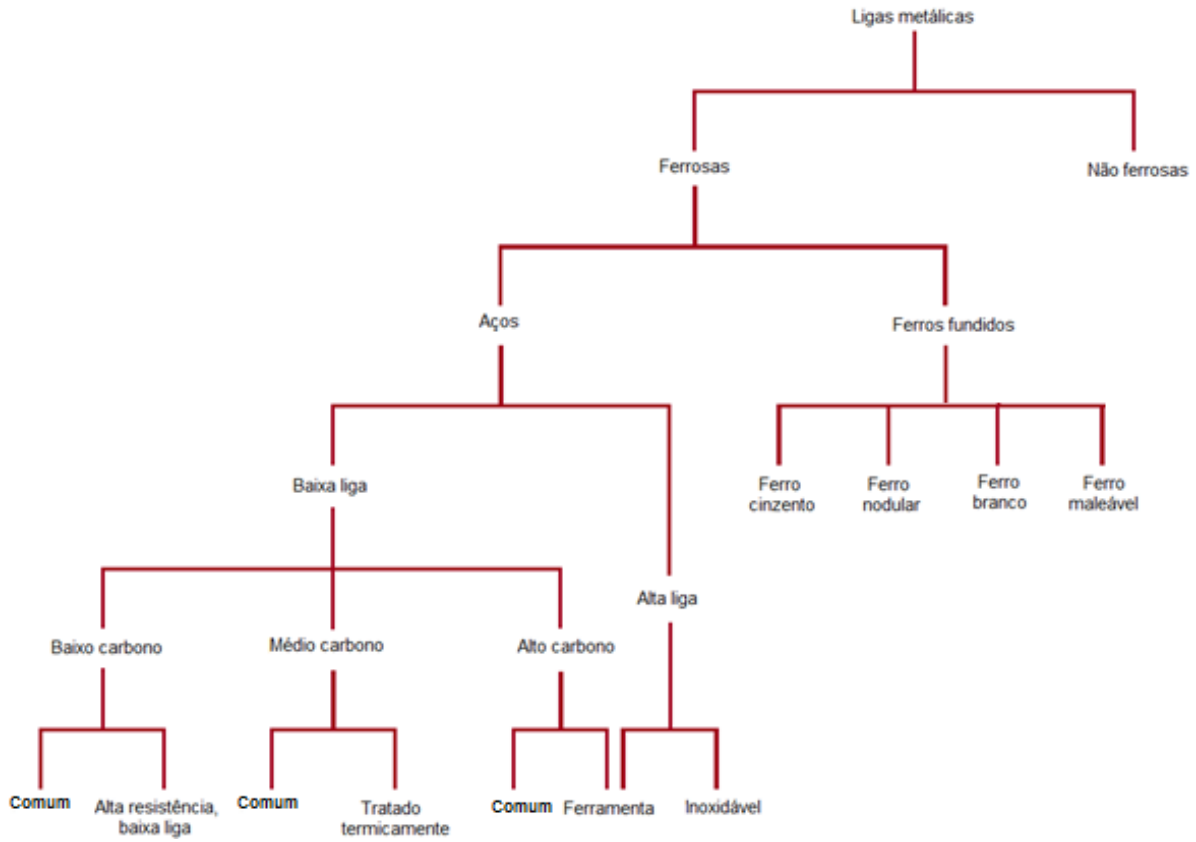
Fonte: Adaptado de ALDRICH (2013)

1.4.3.1. Aço

Os aços são ligas de ferro-carbono cujas propriedades mecânicas estão intrinsicamente ligadas ao teor de carbono, normalmente menor que 1%, tanto é que os aços mais comuns são classificados de acordo com esse teor, recebendo a denominação de aços de baixo, médio ou alto carbono.

Enquanto que nos aços-carbono outros elementos estejam presentes como impurezas em concentrações residuais (máximo de 0,04% P, 0,05% S e 0,30% Si), além de um baixo teor de manganês, no caso dos aços ligados esses elementos são adicionados propositalmente em concentrações específicas, para modular características desejáveis do aço. Portanto, uma subclassificação é feita de acordo com a presença e quantidade de elementos de liga adicionados, como esquematizado na Figura 13.

Figura 13 – Classificação das ligas metálicas



Fonte: Adaptado de CALLISTER (2007)

Os aços de baixo carbono, ligados ou não, são os aços produzidos comercialmente em maior quantidade. Contêm menos que 0,25% C (em massa) e não respondem a tratamentos térmicos com fins de formação da martensita, por isso o endurecimento se dá a frio, por encruamento. Sua microestrutura consiste de ferrita e perlita. Em consequência, são ligas relativamente macias e fracas, com excelente ductibilidade, usináveis, soldáveis e são os que apresentam o menor custo de fabricação. Os aços de baixo carbono ligados podem apresentar até 10% de

elementos de liga como cobre, vanádio, níquel e molibdênio. Aplicações típicas incluem carrocerias de automóveis e caixilharia para construção civil.

Quando o teor de carbono varia entre 0,25% e 0,60%, os aços recebem a denominação de médio carbono. São ligas que podem ser tratadas termicamente por austenização, resfriamento e têmpera, embora o tratamento térmico desses aços não-ligados só seja bem sucedido em seções finas; assim, adições de cromo, níquel ou molibdênio aumentam a capacidade dessas ligas responderem satisfatoriamente ao tratamento térmico. Como sua utilização mais frequente é após a têmpera, sua microestrutura típica é de martensita. Tais ligas encontram aplicação em situações que exigem combinação de elevada resistência mecânica, resistência ao desgaste e ductibilidade.

Finalmente, os aços de alto carbono (0,60% a 1,4% C) são os mais duros, fortes, e menos dúcteis dentre os aços. São geralmente utilizados na forma endurecida e temperada, o que lhes confere acentuada resistência ao desgaste abrasivo quando comparado com outros aços. Os aços ferramenta são os aços de alto carbono ligados com cromo, vanádio, tungstênio ou molibdênio, em que a combinação do elemento de liga com o carbono resulta na formação de carbetos duros resistentes ao desgaste.

Já os aços inoxidáveis são aços especiais extremamente resistentes à corrosão, devido à adição de pelo menos 11% de cromo, que pode ainda ser melhorada com a adição de níquel e molibdênio. Eles são classificados de acordo com seu principal microconstituinte (martensita, ferrita ou perlita), que influencia suas propriedades mecânicas; essas propriedades, combinadas à resistência à corrosão, os torna bastante versáteis.

1.4.3.2. Ferro fundido branco de alto cromo

Os ferros fundidos são ligas à base de ferro e silício cujo teor de carbono está acima de 2,14%. Na prática, entretanto, observa-se que a maioria dos ferros fundidos têm entre 3,0% e 4,5% de C, além de outros elementos de liga (CALLISTER, 2007). Trata-se de um material com baixa temperatura de fusão (entre 1150 C e 1300°C), menor que a do aço. Cinco tipos de ligas são definidas como ferros fundidos: cinzento, branco, mesclado, maleável e nodular.

Normalmente, o ferro fundido é considerado uma liga ternária Fe-C-Si, pois o

silício está frequentemente presente em teores superiores ao do próprio carbono (CHIAVERINI, 1988).

A presença de silício desloca o eutético para teores mais baixos de carbono, além de ter tendência grafitizante, ou seja, promove a decomposição do Fe_3C em ferro e carbono, este na forma de grafita lamelar. Essa decomposição depende da velocidade de resfriamento e da presença de determinados elementos de liga. Já o carbono determina a quantidade de grafita que pode se formar. O manganês, adicionado como dessulfurante, ocorre em excesso e estabiliza a cementita, contrabalançando o efeito do silício (CHIAVERINI, 1988).

Quanto à velocidade de resfriamento, trata-se de um fator relacionado à espessura da peça moldada: seções espessas estão associadas a velocidades lentas de resfriamento, enquanto que seções mais finas e regiões adjacentes às paredes do molde estão associadas a velocidades rápidas.

Nas regiões com resfriamento lento, observa-se apreciável grafitização (dependente do teor de silício), constituindo uma estrutura essencialmente perlítica e grafítica. Diminuindo mais ainda a velocidade de resfriamento, nota-se que a cementita da perlita também sofre decomposição parcial, originando a estrutura constituída de veios de grafita, perlita e ferrita, que confere ao ferro fundido as características de baixa dureza e excelente usinabilidade, e razoável resistência mecânica.

Por outro lado, quando a velocidade de resfriamento é elevada, não há tempo suficiente para decomposição da cementita, de forma que ocorre pouca ou nenhuma grafitização, dependendo dos teores de carbono e silício. Há tendência da formação do ferro fundido branco, produzindo o que se chama, na prática, de zonas coquilhadas.

Para ferros fundidos com baixo silício (menos que 1%) e velocidades rápidas de resfriamento, praticamente todo o carbono se apresenta como cementita. A superfície de fratura dessa liga tem aparência branca, e portanto é denominada ferro fundido branco (CALLISTER, 2007; CHIAVERINI, 1988).

Devido à grande quantidade de cementita, o ferro branco é extremamente duro mas também muito frágil ao ponto de ser extremamente difícil usiná-lo. Seu uso limita-se a aplicações que necessitam de dureza e superfícies resistentes ao desgaste, sem ductibilidade (CALLISTER, 2007).

A produção industrial do ferro fundido branco exige a combinação de dois

fatores: teores de carbono e silício e velocidade de resfriamento elevada. Para tanto, utiliza-se o sistema de coquilha, em que o metal líquido é derramado em moldes metálicos, de elevada capacidade térmica, de modo que o metal resfria rapidamente, em condições tais que permitem praticamente a eliminação da grafitização, e o carbono fica retido na forma combinada. A profundidade de coquilhamento, que é a profundidade de formação do ferro fundido branco, é determinada principalmente pelo teor de silício da liga, entre outros fatores, e pode ser controlada.

Ao ferro fundido branco podem ser adicionados elementos de liga como níquel, cromo e molibdênio com o objetivo de aumentar a resistência ao desgaste. Em teores de 1% a 4%, o cromo aumenta a dureza e a resistência ao desgaste, através da estabilização da cementita e impede a formação de grafita. Em teores de 12% a 35%, confere resistência à corrosão e à abrasão a altas temperaturas, além de aumentar a resistência à abrasão (CHIAVERINI, 1988). Nesse último caso, denomina-se ferro fundido branco de alto cromo, cujas características e propriedades serão discutidas em maior detalhe.

As ligas classificadas como ferros fundidos brancos de alto cromo (FFBAC) são baseadas no sistema ternário Fe-Cr-C, em que os teores de cromo variam de 12% a 30% e os de carbono entre 1,8% e 4%; nas ligas comerciais também se adicionam de 0,3% a 1,2% de silício, além de manganês (ALBERTIN et al., 2011).

Tratam-se de ligas resistentes ao desgaste amplamente utilizadas na indústria de mineração, tanto na lavra quanto nos processos de beneficiamento mineral, com destaque na manufatura de bolas de moinho (ALBERTIN et al., 2011; FERNANDÉZ E BELZUNCE, 2008; CHIAVERINI, 1988).

Atribui-se a resistência ao desgaste dessas ligas à presença de carbetos do tipo M_7C_3 em sua microestrutura, pois dificultam o riscamento do material, ou seja, dificultam o desgaste abrasivo (ALBERTIN et al., 2011; FERNANDÉZ E BELZUNCE, 2008). Esse carbeto representa de 10% a 40% do volume das ligas e tem dureza entre 1.400 HV a 1.800 HV, superior a do quartzo (1.000 HV a 1.200 HV), que é o principal responsável pelo desgaste em mineração.

A microestrutura bruta de fundição dos FFBAC é normalmente bastante heterogênea, de acordo com a composição química da liga, segregação de elementos durante a solidificação e velocidade de resfriamento. A homogeneização dessa estrutura pode ser promovida por tratamentos térmicos, que propiciem a formação do microconstituinte mais resistente ao desgaste. Para a maior parte das

aplicações, isso é alcançado por um tratamento de desestabilização da austenita, seguido de têmpera (ALBERTIN et al., 2011).

Os FFBAC constituem uma família de materiais que pode apresentar características diversas, dependendo da composição química e do tratamento térmico. Tais variáveis podem ser manipuladas para se obter diferentes frações de carbetos em matrizes metálicas completamente distintas. Ainda, podem-se adicionar elementos de liga e controlar a velocidade de resfriamento, mas essas alterações resultam em diferenças mais sutis nas características do material (ALBERTIN E SINATORA, 2001).

A influência do teor de carbono está ligada à formação dos carbetos M_7C_3 e, dessa forma, os FFBAC com maior teor de carbono apresentam resistência ao desgaste superior à exibida pelos FFBAC com menos carbono (FERNANDÉZ E BELZUNCE, 2008).

O trabalho de Albertin e Sinatora (2001) verificou a resistência ao desgaste em bolas de moinho de FFBAC, em função do tipo de matriz metálica (martensítica, austenítica e perlítica) e do abrasivo (rocha fosfática, minério de ferro e quartzo). Os autores verificaram que a matriz martensítica é dura o suficiente para suportar os carbetos, ao contrário das matrizes austenítica e perlítica que, permitem que eles sejam trincados subsuperficialmente. Quanto aos abrasivos, os autores observaram que o uso do quartzo levou a velocidades crescentes de desgaste conforme o aumento da porcentagem de carbetos na matriz, devido à rápida remoção da matriz metálica seguida pelo microfraturamento dos carbetos; no caso dos abrasivos mais brandos, a presença dos carbetos é efetiva em proteger a matriz contra o desgaste abrasivo, pois a velocidade de desgaste diminui com o aumento da porcentagem de carbetos. Os mesmos autores destacam que a resistência ao desgaste dos FFBAC somente será atingida se a matriz metálica sustentar adequadamente os carbetos; do contrário, eles podem ser fraturados e removidos da matriz pela ação dos abrasivos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental relativo ao desenvolvimento desta tese foi conduzido nos Laboratório de Processos Metalúrgicos (LPM) e no Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP), ambos do IPT.

2.1. Etapas de caracterização

O sistema tribológico avaliado durante a moagem é constituído pela polpa de minério e os corpos moedores; portanto, foi necessário caracterizar os elementos que o constituem, quais sejam: água, abrasivo e os corpos moedores.

2.1.1. Minério de ferro

O minério de ferro foi fornecido por uma empresa mineradora e amostrado da sua produção. O minério recebido estava acondicionado em *big bags*, foi homogeneizado em pilhas prismáticas alongadas com retomada e redistribuição das pontas e posteriormente devolvido aos *big bags*, para facilitar o manuseio das amostras durante os ensaios de desgaste.

A amostra de minério de ferro foi caracterizada por determinação da mineralogia (composição mineralógica e morfologia das partículas), composição química, distribuição granulométrica e dureza.

A composição química do minério de ferro foi determinada por fluorescência de raios X, pelo LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica da EPUSP. Os teores de óxidos foram determinados por análise quantitativa em amostra fundida com tetraborato de lítio anidro, por comparação com materiais certificados de referência na calibração Min Fe, em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical. A perda ao fogo foi efetuada a 1.050°C por 1h.

A determinação da assembleia mineralógica por difração de raios X foi realizada pelo mesmo laboratório, através do método do pó, empregando o difratômetro de raios X PANalytical X'PertPRO. A textura das partículas minerais foi observada em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), no Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT.

A distribuição granulométrica foi determinada por meio de análise

granulométrica por peneiramento a úmido (antes e após os ensaios de desgaste).

A microdureza foi determinada pelo Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT.

2.1.2. Água

A água utilizada nos ensaios de desgaste foi a de abastecimento público, caracterizada através de análise química (realizada pelo LAQ – Laboratório de Análises Químicas do IPT) quanto aos seguintes parâmetros:

- determinação de cloretos e fluoretos por cromatografia de íons;
- determinação de cálcio e magnésio por espectrometria de plasma (ICP);
- determinação de alcalinidade.

2.1.3. Corpos moedores

Os corpos moedores utilizados nos ensaios constituem-se de bolas com diâmetro 30 mm, de ligas de aço e de ferro fundido branco de alto cromo (FFBAC), disponíveis comercialmente.

Cerca de 40 bolas de cada tipo foram amostradas aleatoriamente do lote de bolas recebido, para os ensaios de caracterização e para os ensaios de desgaste. Dessas 40 bolas, 30 receberam uma marcação individual, por eletroerosão, com marcas facilmente reconhecíveis para permitir identificar e recuperar essas bolas dentre as bolas da carga do moinho, de modo que pudessem ser acompanhadas durante os ensaios de desgaste.

Os ensaios de caracterização dos corpos moedores foram realizados pela equipe de Metalografia do LPM - Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT.

A composição química dos corpos moedores consistiu na determinação dos teores de cromo, carbono, silício, manganês, molibdênio, fósforo e enxofre, de acordo com as seguintes técnicas:

- Cr: espectrometria de raios X;
- C e S: método de combustão;
- Si, Mn, Mo, P, S: absorção atômica.

A análise macroestrutural das bolas consistiu na avaliação de seu aspecto superficial após o período de *run in*, em busca de possíveis defeitos superficiais

decorrentes do processo de fabricação, e na análise da seção diametral, visando a identificação de eventuais ocorrências internas que poderiam afetar seu desempenho em serviço, tais como estrutura heterogênea ou excessivamente grosseira, trincas e dobras de óxidos sub-superficiais ou porosidades.

A análise microestrutural visou à identificação dos microconstituintes e da dureza dos corpos moedores. Para a identificação dos microconstituintes, foram tomadas três bolas de cada um dos tipos de corpos moedores, que foram designadas A, B e C. Para cada peça examinada, foram obtidos registros com dois níveis de aumento (em torno de 100 X ou 500 X) para permitir uma visão geral e outra de detalhe das microestruturas dos materiais, nas posições “superfície” (região até de 1 mm da superfície) e “5 mm” (região próxima à distância de 5 mm radialmente a partir da superfície). Esta última posição corresponde ao tamanho que a bola teria depois da remoção de 70% de sua massa inicial.

A determinação da dureza Rockwell (HRC) corresponde à média das durezas de três bolas, tendo sido realizadas cinco impressões de dureza em cada bola.

2.2. Avaliação do desgaste

2.2.1. *Run in*

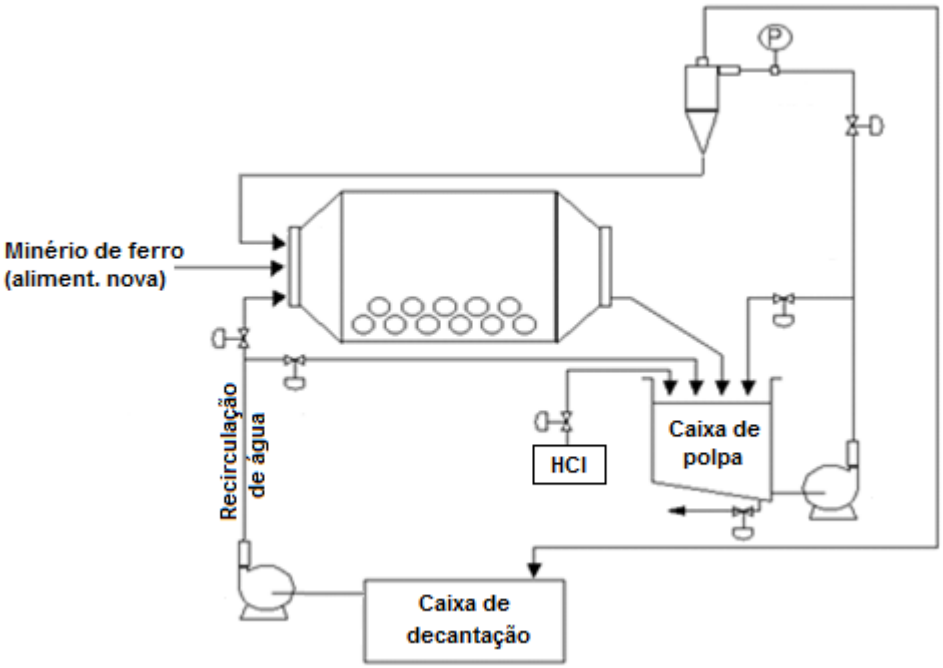
Anterior aos ensaios de desgaste propriamente ditos, foi realizado o *run in* ou período preliminar de moagem, visando remover heterogeneidades superficiais das bolas decorrentes dos processos de fundição e tratamento térmico, além de remover a estrutura coquilhada presente nas regiões próximas à superfície nas bolas de FFBAC. Tal procedimento é essencial para garantir a transferibilidade dos resultados, pois em muitos casos o desgaste observado durante os ensaios em laboratório poderia ocorrer somente naquelas regiões, cujas características não são as mais representativas de cada material.

O *run in* foi realizado em planta piloto de moagem a úmido, durante 50 h com areia e 16 h com minério de ferro, preparando a superfície das bolas para os ensaios de desgaste.

2.2.2. Ensaios de desgaste

Os ensaios de desgaste foram realizados em planta piloto de moagem, constituída por um moinho Denver (0,4 m de diâmetro e 0,4 m de comprimento) com velocidade 53 rpm (70% da velocidade crítica), revestido internamente com manta de borracha com 1 cm de espessura, um alimentador vibratório, caixa de polpa, bombas e ciclone para fechamento do circuito e classificação em 325# Tyler (0,044 mm), conforme ilustrado na Figura 14. A porcentagem de sólidos da polpa na saída do moinho foi mantida em 75%. O overflow do ciclone é enviado para reservatórios que funcionam como caixa de decantação, permitindo que o material sólido decante e que a água seja recirculada ao processo.

Figura 14 - Fluxograma esquemático da planta de moagem de laboratório



Fonte: Adaptado de IPT (2005)

Um ensaio típico de desgaste constitui-se de períodos de moagem em que bolas marcadas e não marcadas são carregadas ao moinho, efetuando-se a pesagem individual das bolas marcadas previamente ao carregamento e após um determinado período de moagem.

O moinho é então preenchido com água, para permitir a partida, quando se inicia a alimentação do minério, estabelecida em 74 kg/h (base seca). Observou-se que cerca de meia hora é suficiente para permitir o estabelecimento do equilíbrio do

sistema de moagem e recirculação. Nos ensaios em que o pH foi controlado, adicionou-se HCl puro ao material na caixa de polpa, mantendo-o em 5. Como há recirculação da água do overflow do ciclone ao sistema, em pouco tempo o pH se estabiliza.

Como controle do processo, foram realizadas amostragens por interceptação total de fluxo da alimentação nova, saída do moinho, e dos fluxos do ciclone, além dos fluxos de água.

Nos diversos ensaios, o procedimento[3] para determinar as velocidades de desgaste foi o seguinte:

a) As bolas foram alimentadas ao moinho após o procedimento de marcação por eletroerosão e de desgaste preliminar (*run in*);
b) Buscou-se realizar pelo menos três períodos de moagem para cada ensaio, nos casos em que foi possível;
c) A cada parada do moinho, as bolas foram retiradas, lavadas em água corrente e em seguida em acetona no aparelho de ultrassom, seguindo para secagem sob lâmpada infravermelha. A seguir, as bolas foram separadas por tipos (aço ou FFBAC) e pesadas individualmente em balança eletrônica, com resolução de até centésimo de grama;
d) A massa de cada bola no início do ensaio e ao final de cada período de moagem foi convertida para diâmetro equivalente, obtendo-se em seguida a reta melhor ajustada “diâmetro x tempo”. A inclinação dessa reta corresponde à velocidade de desgaste individual da bola;
e) Para cada amostra de bolas, foi obtido o valor médio do diâmetro para cada tempo de ensaio. A reta média “diâmetro x tempo” e a respectiva velocidade de desgaste média para a amostra foram obtidas com esses dados. Alternativamente, pode-se construir o gráfico de “variação do diâmetro x tempo”, para normalizar os dados e facilitar a comparação entre bolas com diâmetros iniciais diferentes;
f) Com os valores das velocidades de desgaste individuais de cada bola foram construídos os respectivos histogramas (distribuição de frequências das velocidades de desgaste na amostra). Durante o acompanhamento dos ensaios, a verificação da distribuição de frequências das velocidades de

[3] Procedimento adotado pelo Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT

desgaste permite detectar problemas com as amostras, como a ocorrência de lascamentos, bem como eventuais erros de procedimento na determinação dessas velocidades. Adicionalmente, a distribuição de frequências das velocidades de desgaste ao final dos ensaios fornece informações sobre o grau de heterogeneidade do produto. Como são obtidos os valores individuais das velocidades de desgaste, se considerarmos a amostra com cerca de 20 bolas como representativa da produção de bolas do respectivo tipo, é possível calcular o intervalo de confiança para a média da velocidade de desgaste da população de bolas correspondente.

O desgaste das bolas de FFBAC e de aço em planta piloto foi realizado com a polpa em duas condições: no pH natural da polpa de minério de ferro (ao redor de 8,0), e em pH levemente ácido, (5,0), conseguido com a adição de HCl ao sistema. Essa condição foi avaliada para verificar o efeito do pH da polpa no desgaste das bolas, pois condições ácidas poderiam favorecer a corrosão.

Em ambas as condições, foram realizados ensaios de desgaste com a carga de bolas constituída totalmente por um único tipo de bola, FFBAC ou aço, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Ensaios de desgaste realizados em planta piloto de moagem

pH da polpa	**Composição da carga de bolas**	
	Aço	**FFBAC**
pH ácido (5,0)	100%	--
	--	100%
pH natural (~8)	100%	--
	--	100%

Fonte: Elaborado pela autora

2.3. Avaliação da corrosão

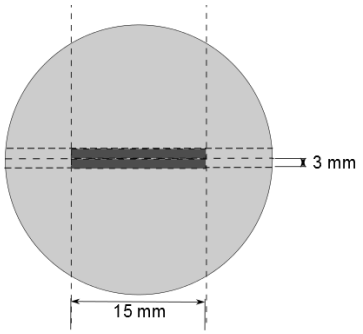
Os ensaios referentes à avaliação da corrosão foram realizados no Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP) do IPT, em um potenciostato Solartron modelo 1287, com interface para o microcomputador e a aquisição dos dados feita pelo programa CorrWare e CorrView.

2.3.1. Confecção dos corpos de prova

Para a confecção dos eletrodos de trabalho, foi retirado um cilindro com diâmetro 15 mm das bolas de FFBAC e de aço. Dos cilindros, a partir da região correspondente à seção diametral das bolas, foram cortados dois corpos de prova com 3 mm de altura cada, conforme o esquema da Figura 15.

Os corpos de prova foram embutidos individualmente em resina baquelite e, na parte posterior da resina, foi feito um furo com rosca até o corpo de prova, de modo a permitir seu contato elétrico com o potenciostato. O acabamento superficial dos corpos de prova foi feito por lixamento com lixas d'água até grana 1.200, seguido de polimento com pasta de diamante de 1,0 μm.

Figura 15 – Esquema da retirada dos corpos de prova a partir das bolas



Fonte: Elaborado pela autora

2.3.2. Ensaios eletroquímicos

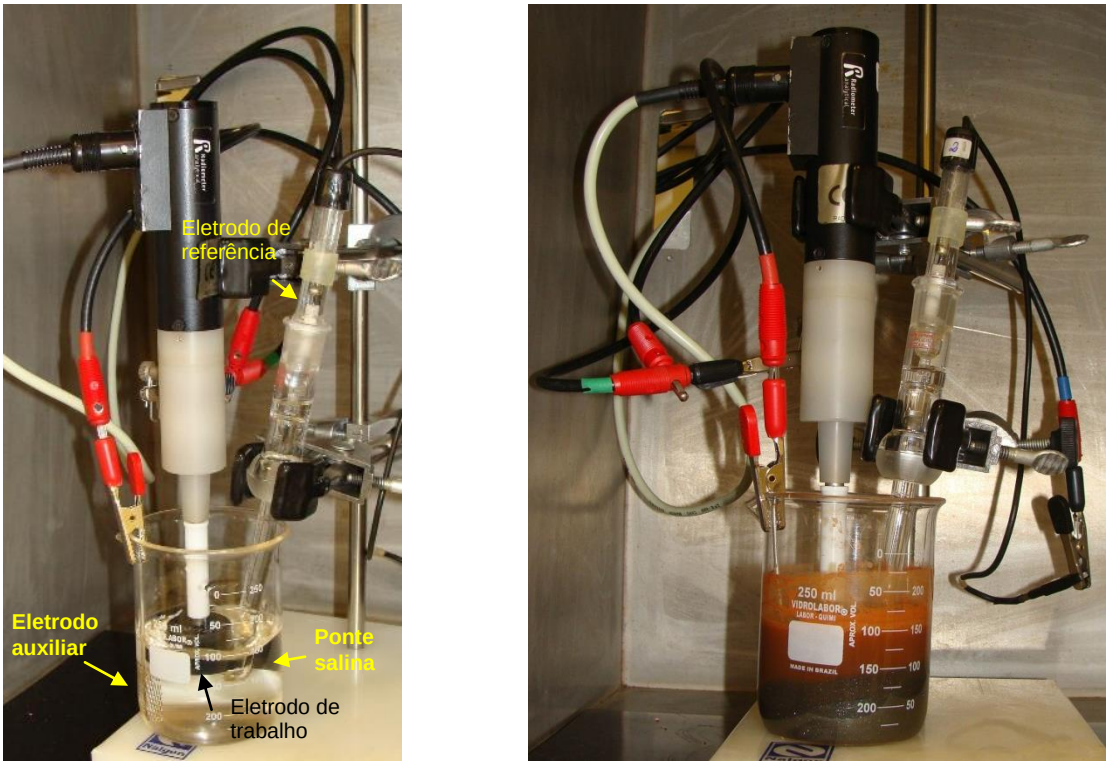
Cada um dos ensaios eletroquímicos consistiu em realizar levantamento do potencial E em função do tempo durante 60 minutos, determinando o potencial de circuito aberto (PCA). Decorrido esse período, foi iniciada a polarização anódica potenciodinâmica[4], varrendo os potenciais de - 0,03 V em relação ao potencial de circuito aberto até + 0,70 V em relação ao eletrodo de referência. Ao final da varredura, o sistema foi desligado e o corpo de prova foi removido do sistema, enxaguado com água destilada e etanol P.A., e seco com ar quente.

Além do eletrodo de trabalho, metal que se deseja investigar, foram utilizados um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um

[4] A partir deste ponto do texto, a polarização anódica potenciodinâmica será referida apenas como "polarização".

eletrodo de platina como eletrodo auxiliar. A célula eletroquímica com os três eletrodos foi posicionada dentro de uma gaiola de Faraday, a fim de garantir o isolamento elétrico do sistema. Antes de cada ensaio, foi checado o contato elétrico do corpo de prova com a haste metálica que o conecta ao sistema, com o uso de um multímetro. Além disso, a célula eletroquímica e os eletrodos foram enxaguados com água destilada e, a seguir, com o eletrólito de suporte de cada condição, em temperatura ambiente. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. O arranjo experimental montado para a realização dos ensaios eletroquímicos está ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Aparato experimental para realização dos ensaios eletroquímicos



Fonte: Elaborado pela autora

Embora os ensaios clássicos eletroquímicos considerem apenas a utilização de eletrólitos na ausência de particulados, para a finalidade desta tese era absolutamente necessário realizar os ensaios utilizando polpa de minério de ferro no eletrólito, para observar o comportamento eletroquímico do FFBAC e do aço em condições mais próximas às observadas num moinho – ainda que não sejam exatamente as mesmas.

Sabe-se que a densidade do minério de ferro é tal que o minério presente na

polpa decanta rapidamente se não houver agitação. Por essa razão, nos ensaios eletroquímicos em que foi utilizada a polpa de minério optou-se pelo uso do eletrodo de disco rotativo, pois a rotação imposta pelo eletrodo poderia permitir a agitação de pelo menos parte da polpa de minério. Dessa forma, as partículas minerais em suspensão também poderiam influir de alguma forma na abrasão dos corpos de prova.

Após algumas tentativas preliminares, decidiu-se adotar como condições de ensaio a polpa com 70% de sólidos em peso e rotação de 1.500 rpm do eletrodo (rotações baixas como as observadas no moinho industrial simplesmente não agitavam a polpa, e o corpo de prova ficava em contato apenas com a água sobrenadante). Tais condições de ensaio - principalmente a quantidade de sólidos em suspensão no eletrólito - não constituem a prática dos ensaios eletroquímicos, tampouco foram localizados trabalhos na literatura reportando tal situação, de forma que as condições de ensaio adotadas neste trabalho constituem uma inovação.

Os ensaios foram divididos em dois grupos, de acordo com o material ensaiado (FFBAC ou aço) e com a condição do eletrólito (água ou polpa de minério de ferro) e pH. Essas condições estão elencadas na Tabela 4

Tabela 4 – Ensaios eletroquímicos

Tipo de eletrodo	Material	Eletrólito	pH
Eletrodo de disco rotativo (1.500 rpm)	FFBAC	Polpa de minério de ferro (70% w/w)	5
			8
		Água	5
			8
	Aço	Polpa de minério de ferro (70% w/w)	5
			8
		Água	5
			8

Fonte: Elaborado pela autora

2.3.3. Ensaios de microscopia

Para complementar a compreensão das curvas de polarização, foram realizados ensaios de microscopia em microscópio eletrônico de varredura (MEV), associado à ferramenta *Focused Ion Beam* (FIB) quando necessário.

Os ensaios de microscopia foram realizados antes dos ensaios eletroquímicos (ou seja, imediatamente após a preparação dos corpos de prova) para constatar a ausência de defeitos superficiais que pudessem interferir nos resultados, e também após o levantamento das curvas de polarização.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização dos constituintes do sistema de moagem

3.1.1. Minério de ferro

A composição química do minério de ferro, determinada por fluorescência de raios X, é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Determinação da composição química do minério de ferro

	%
Fe	65,8
SiO_2	3,30
Al_2O_3	0,38
P	0,03
Mn	<0,10
CaO	<0,10
MgO	<0,10
K_2O	<0,10
Perda ao fogo	1,15

Fonte: Elaborado pela autora

A determinação da assembleia mineralógica por difração de raios determinou (Tabela 6) que a amostra de minério de ferro é composta predominantemente pelos seguintes minerais: hematita, quartzo, goethita, com possível presença de magnetita.

Tabela 6– Composição mineralógica do minério de ferro

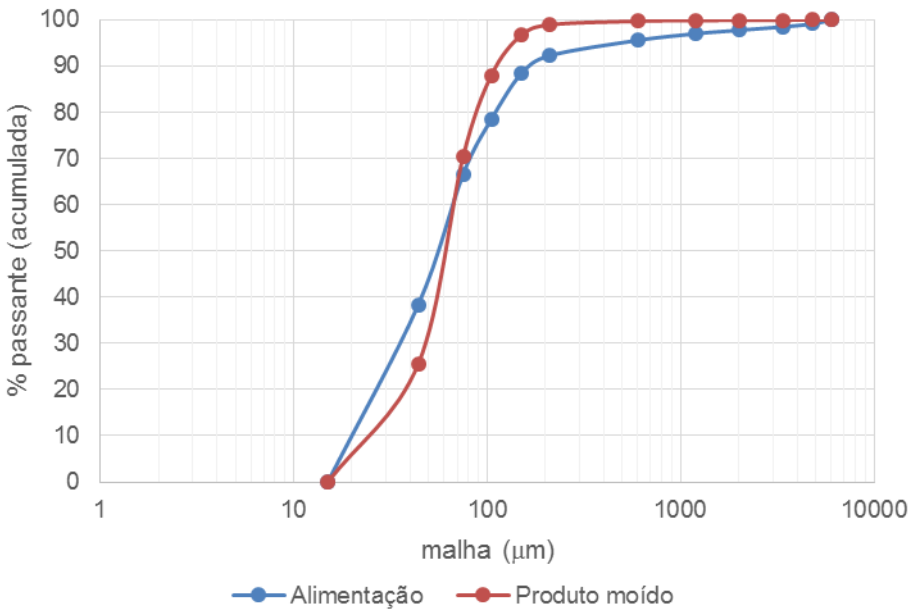
Mineral	Composição química
Hematita	Fe_2O_3
Goethita	FeO(OH)
Quartzo	SiO_2
Magnetita	Fe_3O_4

Fonte: Elaborado pela autora

Analisando os resultados da análise química e mineralógica em conjunto, pode-se afirmar que o teor de quartzo no minério de ferro é ligeiramente inferior a 3,30%, visto que SiO_2 está distribuído entre as fases quartzo e caulinita presentes no minério de ferro.

A distribuição granulométrica do minério de ferro foi determinada por peneiramento a úmido e é apresentada na Figura 17. O minério da alimentação apresenta 98% das partículas menores que 9# Tyler (2 mm) e 80% menor que 150# Tyler (0,105 mm). Após a moagem, 98% está abaixo de 100# Tyler (0,150 mm) e 80% está abaixo de 0,085 mm.

Figura 17 - Distribuição granulométrica obtida por peneiramento a úmido

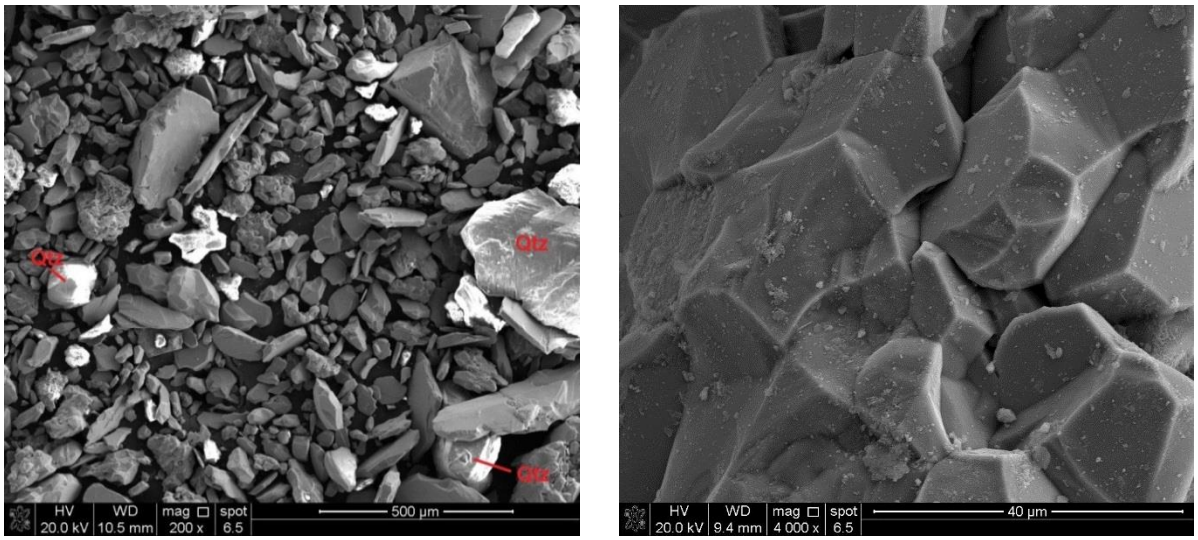


Fonte: Elaborado pela autora

A análise do minério por microscopia eletrônica de varredura foi realizada no IPT, em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo Quanta 650 FEG - FEI. A observação da amostra de minério de ferro (Figura 18) mostra a presença de grãos angulosos de quartzo, hematita especular e confirmou a presença de magnetita no minério, identificada pelo hábito octaédrico. As maiores partículas são principalmente de quartzo, embora algumas partículas de minerais de ferro tenham tamanho comparável. Os grãos de quartzo são de tamanho comparável às maiores partículas de hematita. A identificação da composição química provável dessas fases foi realizada por EDS.

A determinação da microdureza do minério de ferro forneceu o valor de 57,1 HRC (equivalente a 665,6 HV).

Figura 18 – Micrografia do minério de ferro – alimentação dos ensaios de desgaste



Fonte: Elaborado pela autora

3.1.2. Água

Os resultados de análise da água de abastecimento, utilizada nos ensaios, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7– Análise da água de abastecimento

parâmetro	mg/L
Fluoreto (F^-)	0,66 ± 0,03
Cloreto (Cl^-)	5,79 ± 0,04
Cálcio (Ca)	81 ± 1
Magnésio (Mg)	0,37 ± 0,01
Alcalinidade total (mg $CaCO_3$/L)	16,9 ± 0,7
Bicarbonato (mg HCO_3^-/L)	20,7 ± 0,9
pH	8,4 ± 0,1

Fonte: Elaborado pela autora

3.1.3. Corpos moedores

A Figura 19 mostra o aspecto dos lotes de corpos moedores como recebidos. Os corpos moedores foram marcados por eletroerosão, recebendo a marca de furo redondo com 5 mm de diâmetro (bolas de aço) ou quadrado (FFBAC).

Figura 19 - Aspecto dos lotes de bola como recebidos

Fonte: Elaborado pela autora

A composição química dos materiais constituintes dos corpos moedores está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição química dos corpos moedores

Corpo moedor	Composição química						
	%Cr	%C	%Si	%Mn	%Ni	%P	%S
Aço	0,32	0,76	0,19	0,76	0,10	0,02	0,03
FFBAC	30,1	2,22	0,63	0,50	0,25	0,02	0,01

Fonte: Elaborado pela autora

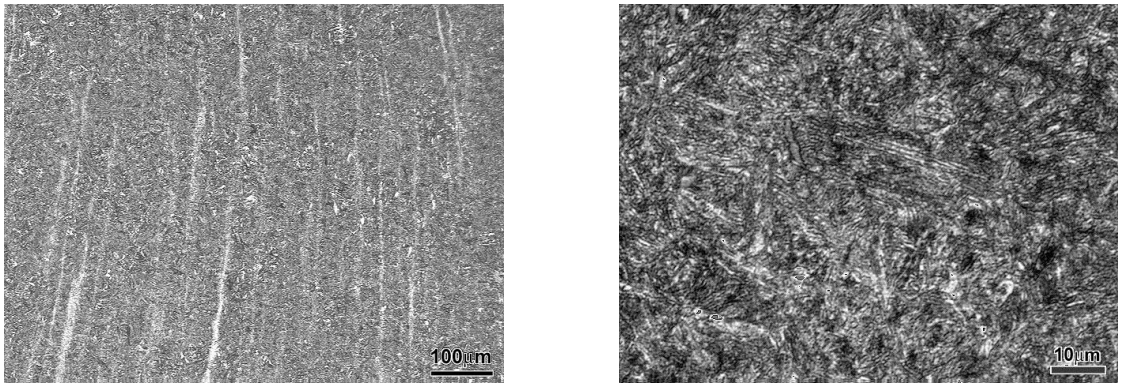
A medida de dureza Rockwell das bolas corresponde à média das durezas de três bolas de cada composição, tendo sido realizadas cinco impressões de dureza em cada bola. A dureza das bolas de FFBAC é de 63,0 HRC (815 HV), com pequena dispersão de valores, enquanto que para as bolas de aço esse valor variou de 49 HRC a 56 HRC (490 HV a 640 HV).

A Figura 20 mostra a microestrutura das bolas de aço, de martensita revenida, em que é possível observar a intensa precipitação de carbetos na matriz. Também há evidências de deformação plástica superficial decorrente do processo

de fabricação. Assim, pode-se afirmar que se trata de aço de alto carbono conformado mecanicamente (forjado) e submetido a tratamento de têmpera, com teores significativos de austenita retida, que elevam a dureza do material.

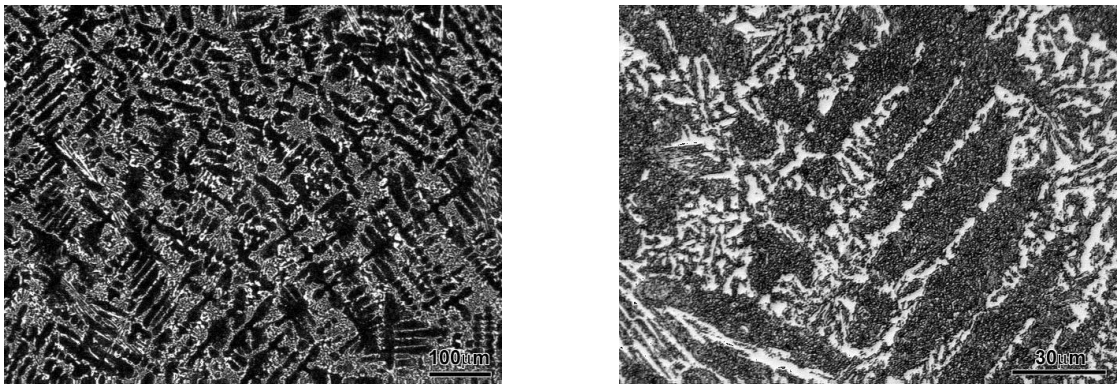
Já na microestrutura do FFBAC (Figura 21), observa-se a presença de carbetos formados na solidificação (carbetos eutéticos, em branco nas micrografias) em matriz de martensita contendo carbetos secundários, precipitados durante o tratamento térmico. Trata-se de um FFBAC hipereutético, que possivelmente foi submetido a tratamento térmico em temperaturas superiores a 1.000°C.

Figura 20 – Microestrutura das bolas de aço (ataque metalográfico com Nital).



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 21 – Microestrutura das bolas de FFBAC (ataque metalográfico com reagente de Marble).



Fonte: Elaborado pela autora

3.2. Avaliação do desgaste

3.2.1. *Run in*

O *run in* consistiu numa etapa de preparação dos corpos moedores para os ensaios de desgaste, não tendo sido gerados resultados nessa etapa, apenas a Figura 22 e a Figura 23 mostram os aspectos das bolas antes e após o *run in*.

Figura 22 – Bolas de aço

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 23 – Bolas de FFBAC

Fonte: Elaborado pela autora

3.2.2. Ensaios de desgaste em planta piloto

3.2.2.1. Ensaios com polpa no pH natural

Os ensaios de desgaste realizados no pH natural da polpa de minério de ferro, em torno de 8. O desgaste das bolas foi verificado nas bolas marcadas, e o enchimento foi feito com bolas sem marcação, completando a carga de 70,9 kg de bolas. As condições de realização dos ensaios e o tipo de bola avaliada estão descritos na Tabela 9. Durante os ensaios, o pH foi monitorado e variou entre 7,9 e 8,3.

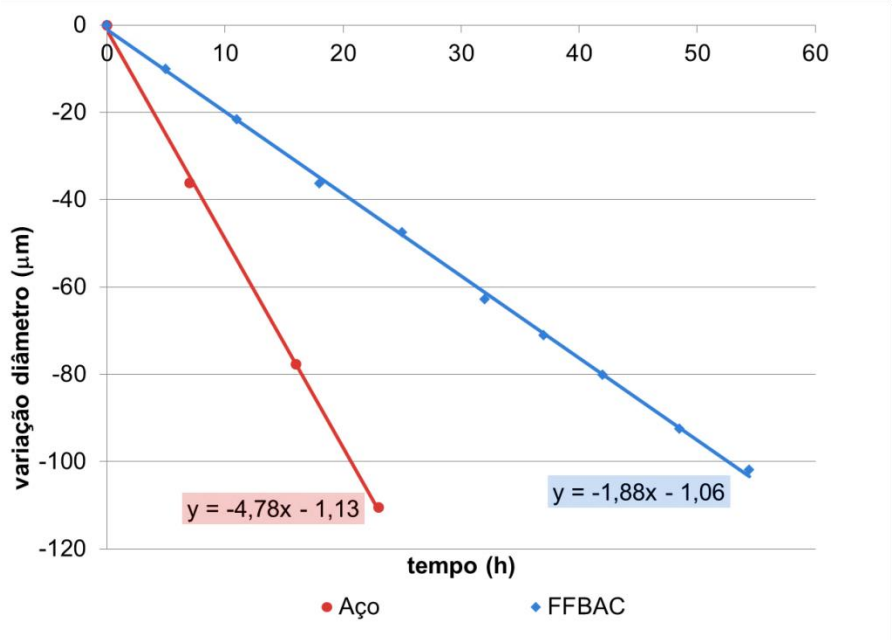
Tabela 9 – Ensaios de desgaste em planta piloto com polpa no pH natural (~8)

Ensaio	Tipo bola	Carga bolas (kg)		Carga total de bolas		Tempo de ensaio (h)
		marcada	não marcada	kg	%	
pH 8	Aço	3,70	67,20	70,9	100	23
	FFBAC	2,70	68,20	70,9	100	54

Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 24 mostra a evolução da redução do diâmetro médio das bolas com o tempo, em que a inclinação da reta corresponde à respectiva velocidade de desgaste. A Tabela 10 apresenta as velocidades de desgaste médias das bolas ao final de cada ensaio.

Figura 24 – Variação do diâmetro médio das bolas com o tempo nos ensaios em pH 8.



Fonte: Elaborado pela autora

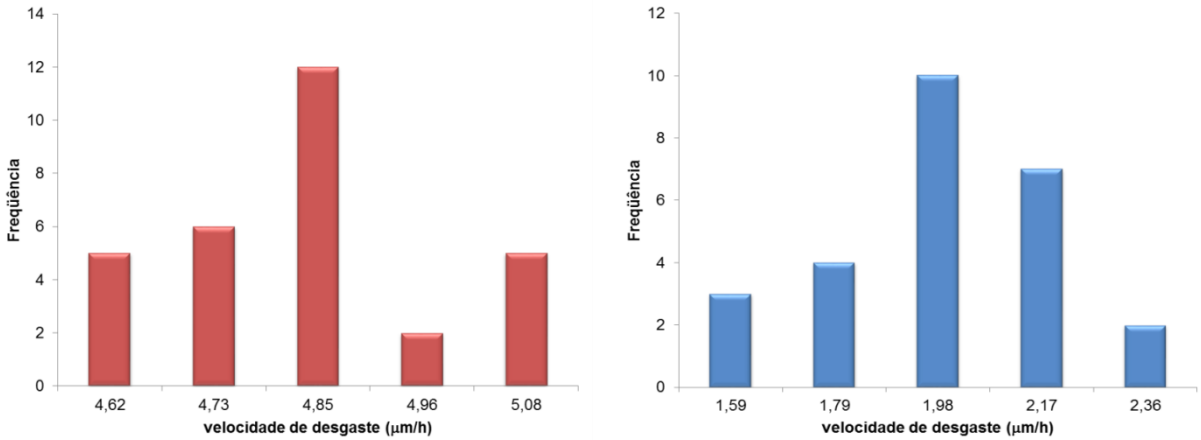
Tabela 10 – Velocidade de desgaste – bolas de aço e FFBAC – ensaios em pH 8

Ensaio	Bola	N° bolas ensaiadas	Velocidade de desgaste média (µm/h)	Desvio padrão	Cv (desvio/média)	Intervalo de confiança 95% para a média
A	Aço	30	4,78	0,16	3,25%	0,005
B	FFBAC	26	1,88	0,22	11,6%	0,014

Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 25 apresenta os histogramas correspondentes às velocidades de desgaste individuais das bolas nos ensaios de desgaste em pH 8.

Figura 25 – Distribuições de frequências das velocidades de desgaste em pH 8



A – bolas de aço B – bolas de FFBAC

Fonte: Elaborado pela autora

3.2.2.2. Ensaios com polpa no pH 5

Esses ensaios de desgaste foram realizados com correção do pH da polpa para 5, através da adição de HCl. O desgaste das bolas foi verificado nas bolas marcadas, e o enchimento foi feito com bolas sem marcação, completando a carga de 70,9 kg de bolas. As condições de realização dos ensaios e o tipo de bola avaliada estão descritos na Tabela 11.

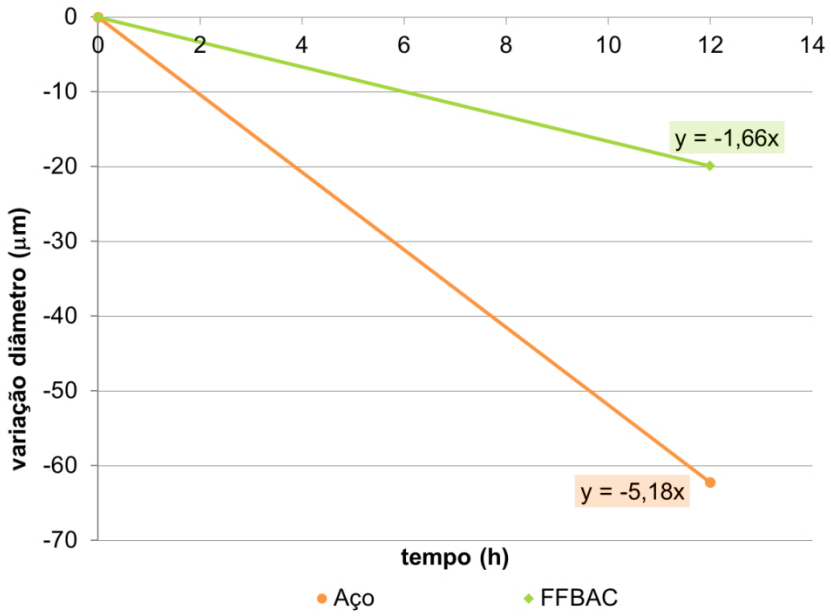
Tabela 11 – Ensaios de desgaste em planta piloto com polpa no pH 5

Ensaio	Tipo bola	Carga bolas (kg)		Carga total de bolas		Tempo de ensaio (h)
		marcada	não marcada	kg	%	
pH 5	Aço	4,01	66,89	70,9	100	12
	FFBAC	2,79	68,11	70,9	100	12

Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 26 mostra a evolução da redução do diâmetro médio das bolas com o tempo, para todos os ensaios em pH 5, em que a inclinação da reta corresponde à respectiva velocidade de desgaste em μm/h. A Tabela 12 apresenta as velocidades de desgaste médias das bolas ao final de cada ensaio.

Figura 26 – Variação do diâmetro médio das bolas com o tempo nos ensaios em pH 5



Fonte: Elaborado pela autora

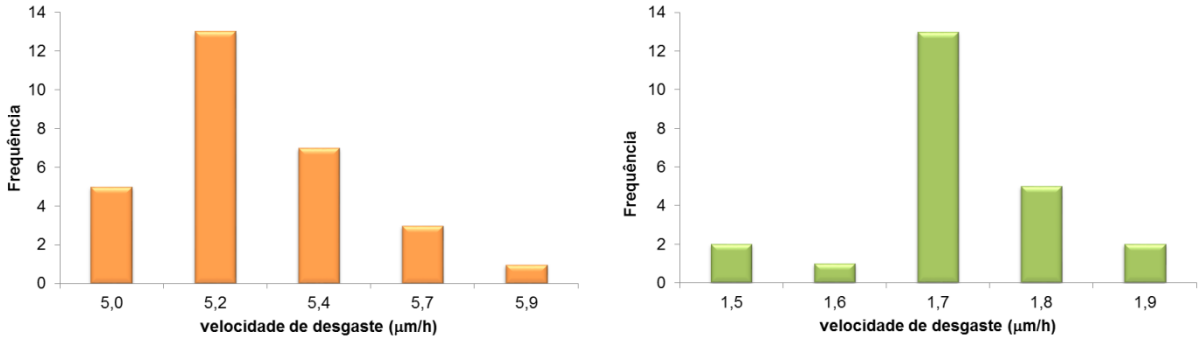
Tabela 12 – Velocidades de desgaste – bolas de aço e FFBAC – ensaios em pH 5

Ensaio	Bola	N° bolas ensaiadas	Velocidade de desgaste média (µm/h)	Desvio padrão	Cv (desvio/média)	Intervalo de confiança 95% para a média
pH 5	Aço	29	5,18	0,27	5,21 %	0,008
	FFBAC	23	1,66	0,12	7,10 %	0,007

Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 27 apresenta os histogramas correspondentes às velocidades de desgaste individuais das bolas em cada ensaio em pH 5.

Figura 27 – Distribuições de frequências das velocidades de desgaste em pH 5



A – bolas de aço

B – bolas de FFBAC

Fonte: Elaborado pela autora

3.2.3. Caracterização da superfície das bolas após o desgaste

Após a realização dos ensaios de desgaste, a superfície das bolas foi analisada por inspeção visual e por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 28 e a Figura 29 mostram, respectivamente, o aspecto das bolas de aço e de FFBAC ao final dos ensaios de desgaste.

Figura 28 – Bolas de aço após ensaios de desgaste

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 29 – Bolas de FFBAC após ensaios de desgaste

Fonte: Elaborado pela autora

Quando se considera a condição após os ensaios de desgaste, é possível observar a presença de óxidos de coloração avermelhada sobre as bolas de aço, que evidenciam a ocorrência de corrosão. Não se detectam alterações superficiais a olho desarmado nas bolas de FFBAC (já que as manchas que aparecem na imagem no quadrante superior esquerdo das bolas devem-se à sombra no momento em que

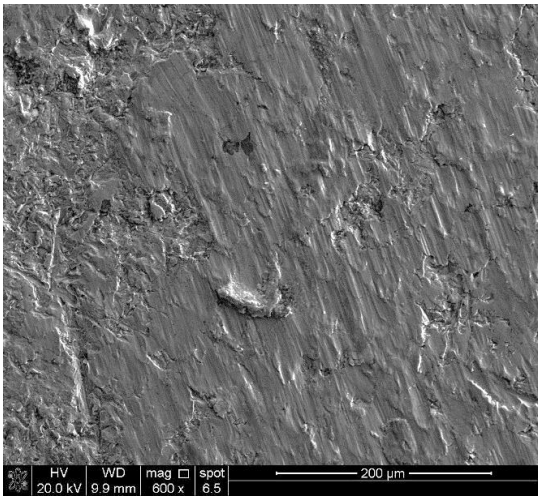
a fotografia foi obtida).

A observação ao MEV da superfície de ambos os tipos de bola após os ensaios de desgaste evidencia a ocorrência dos eventos de desgaste abrasivo. Na Figura 30, é possível observar a ocorrência de sulcos e cortes sobre a superfície das bolas de aço, provocados pelo minério. Também se notam alguns lascamentos. No interior das crateras de lascamento, ocorre o acúmulo de material, pois se trata de uma região em que o abrasivo não consegue remover o material depositado. As duas imagens obtidas pelo detector de elétrons retroespalhados (à direita, em C e D) mostram que, além da presença de óxidos nessa região, há a disseminação de pontos oxidados na superfície metálica (região mais escura na imagem à direita em C e D, Figura 31), característico da corrosão generalizada. A análise química dessas áreas escuras, realizada por EDS, indica uma composição aproximada de 65% Fe, 19,5% O, 1,0% Si e 14,5% C.

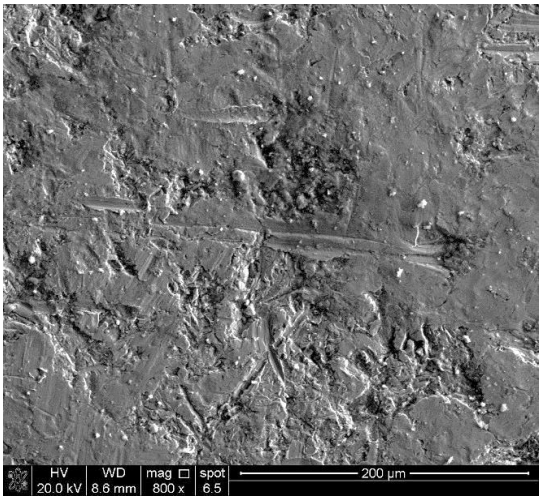
Existe a possibilidade de que o óxido encontrado nessas áreas escuras seja produto de corrosão. Porém, como o produto de corrosão do aço é Fe_2O_3, que também é a composição da hematita, principal constituinte do minério, não se pode afirmar tal suposição.

A Figura 31 apresenta as micrografias (com detector de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados) da superfície das bolas de FFBAC. Notam-se a presença de cortes e de sulcamentos, além de algumas impressões (*indentation*). Não foram detectados lascamentos, nem evidências de corrosão. A última imagem (E e F) mostra a presença de trincamentos ao longo dos carbetos (fase mais escura, com 62% Cr analisado por EDS), evidenciando a fragilidade dessa fase em relação à matriz (fase mais clara, com 23% Cr analisado por EDS), e que pode ser um ponto mais susceptível ao desgaste provocado por ação mecânica.

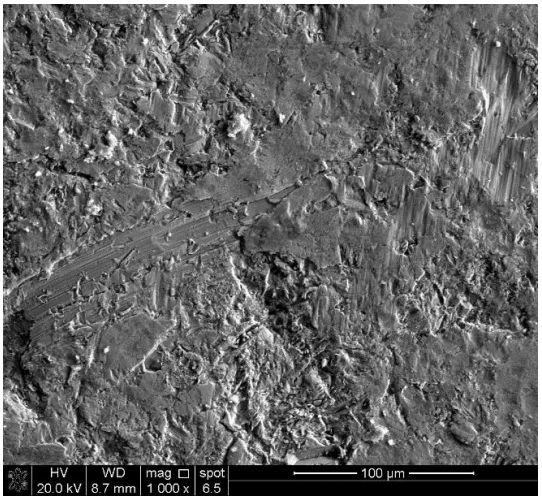
Figura 30 – Micrografias da superfície das bolas de aço

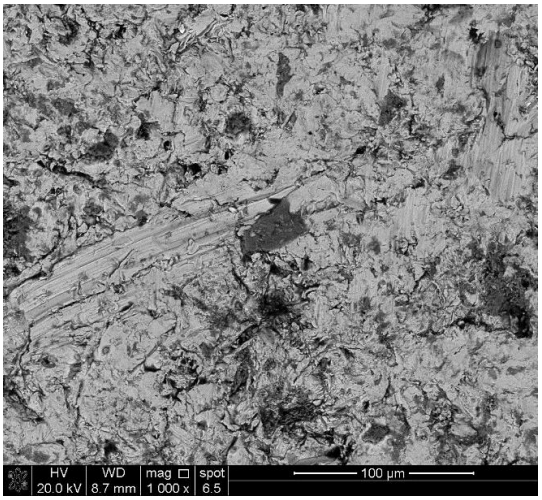


A – cortes sobre bola de aço

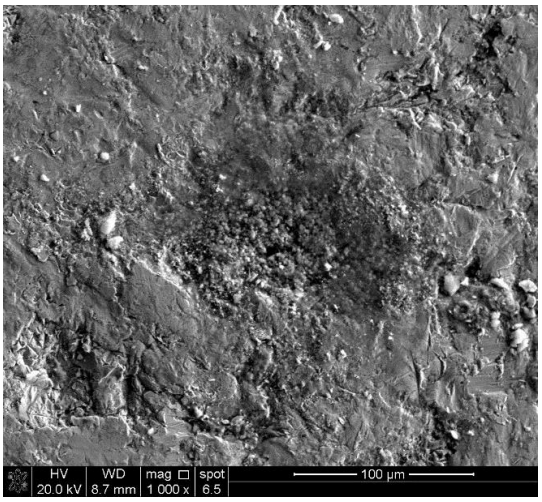


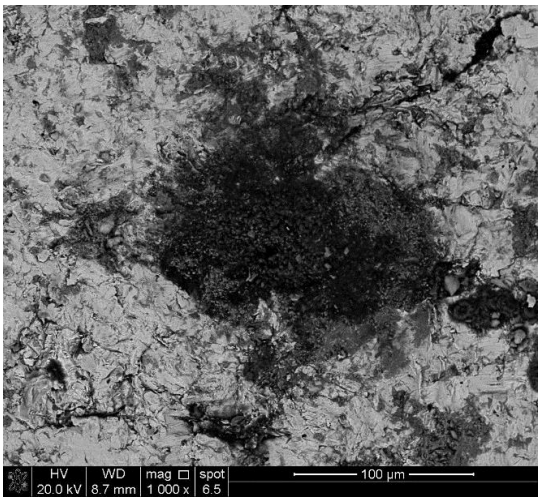
B – sulcamento sobre bola de aço





C – cortes e lascamentos sobre bola de aço (detector de elétrons secundários à esquerda, e de elétrons retroespalhados à direita)

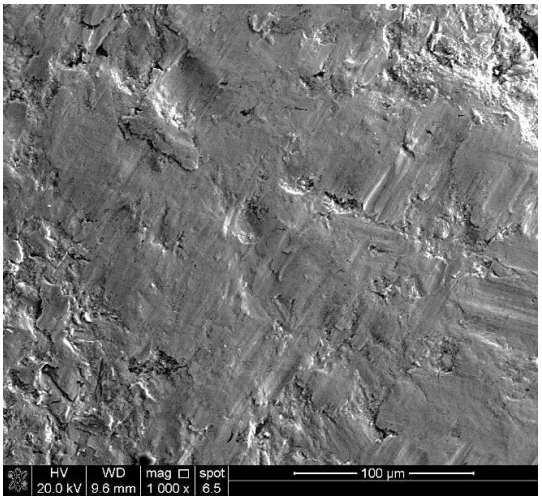




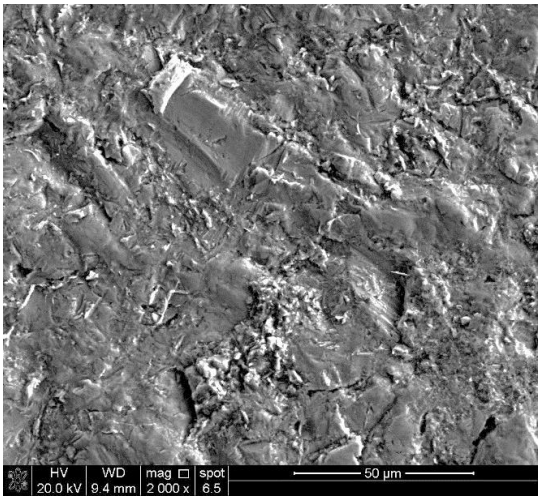
D - óxidos no interior de cratera de lascamento (detector de elétrons secundários à esquerda, e de elétrons retroespalhados à direita)

Fonte: Elaborado pela autora

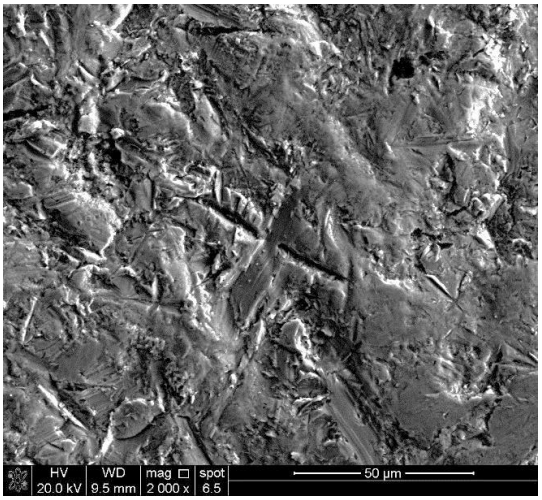
Figura 31 – Micrografias da superfície das bolas de FFBAC

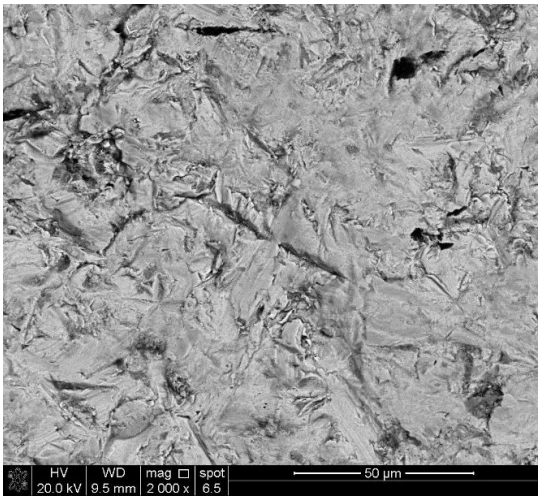


A – impressões e sulcos sobre bola de FFBAC

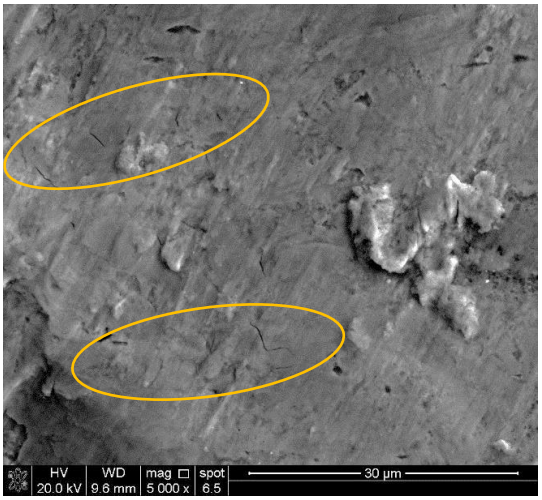


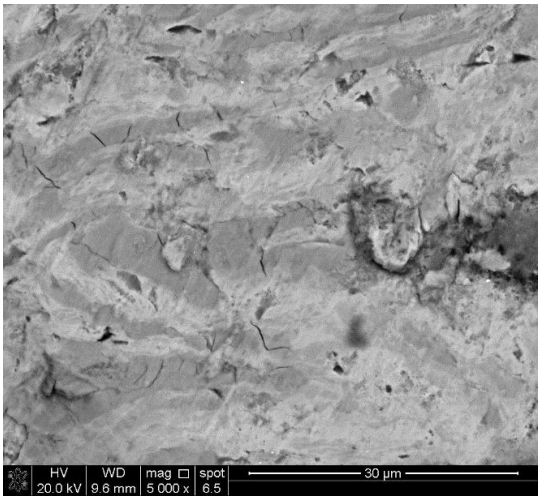
B – cortes e lascamentos sobre bola de FFBAC





C – cortes e sulcos em bolas de FFBAC (elétrons secundários à esquerda, elétrons retroespalhados à direita)





D – Microfraturas ao longo de carbeto em bola de FFBAC (elétrons secundários à esquerda, elétrons retroespalhados à direita)

Fonte: Elaborado pela autora

3.3. Avaliação da corrosão

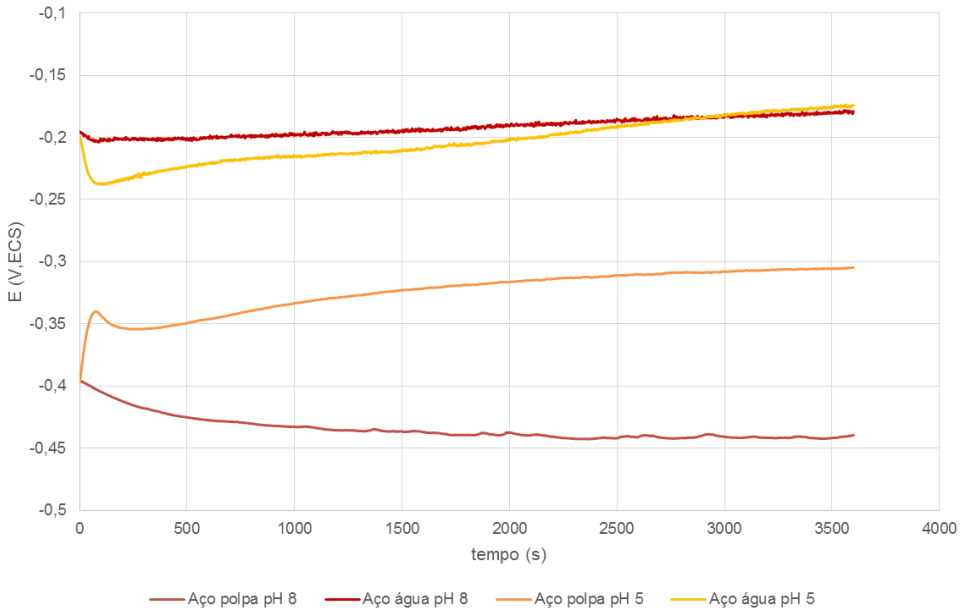
3.3.1. Determinação do potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto foi monitorado após a imersão do eletrodo de trabalho por 60 min no eletrólito (água destilada com pH modificado ou polpa de minério). O valor do potencial de circuito aberto considerado foi aquele obtido após a estabilização do potencial. As curvas da Figura 32 e Figura 33 apresentam a variação do potencial do aço e do FFBAC ao longo do tempo (E x t).

As curvas E x t para o aço (Figura 32) mostram que, quando colocado em contato com água destilada, o metal assume o mesmo valor de potencial, independente do pH.

Quando se consideram os ensaios realizados em água destilada, nos primeiros 60 s se observa uma queda de potencial, mais acentuada em pH 5. Tal diminuição no potencial pode ser interpretada como a dissolução de uma camada de óxido pré-existente sobre a superfície do corpo de prova, formada espontaneamente em contato com o ar. A partir dos 60 s, porém, ambas as curvas indicam ligeiro aumento no valor do potencial para valores cada vez mais positivos, o que pode indicar um possível recobrimento da superfície por camada de óxido; e, embora as curvas apresentem inclinações diferentes, ambas convergem para o mesmo valor de potencial (aproximadamente -0,17 V, ECS).

Figura 32 – Variação do potencial do aço ao longo do tempo



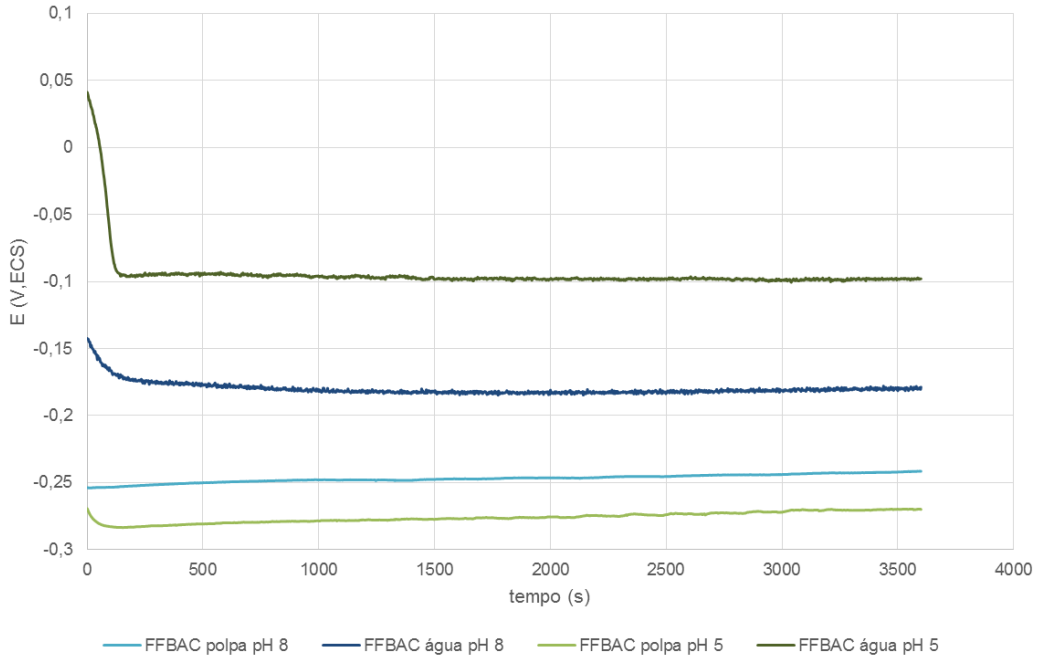
Fonte: Elaborado pela autora

Embora a presença do minério de ferro torne o metal mais ativo, ou seja, diminua o valor de potencial do aço em relação às curvas E x t em água destilada no mesmo pH, o comportamento das curvas na presença da polpa é distinto nos valores de pH considerados.

Em polpa no pH 5, nos primeiros 60 s há um aumento do valor de potencial (formação de camada de óxido), seguido por ligeira queda e novo aumento, com tendência de estabilização em torno de -0,30 V,ECS aos 3.000 s. Em pH 8, a diminuição do potencial é constante até os 2.000 s, quando então o potencial se estabiliza para valores em torno de -0,45 V,ECS. O comportamento distinto das curvas E x t em polpa em diferentes pHs sugere que o óxido formado sobre a superfície é diferente, ou que ele está sendo removido pelas partículas de minério da polpa.

Já as curvas E x t para o FFBAC (Figura 33) apresentam comportamentos distintos nas quatro condições avaliadas.

Figura 33 – Variação do potencial do FFBAC ao longo do tempo



Fonte: Elaborado pela autora

Cada curva parte de um potencial diferente, e todas, à exceção daquela obtida em polpa com pH 8, apresentam uma queda de potencial antes da estabilização, que ocorre rapidamente (antes dos primeiros 10 min) em todos os

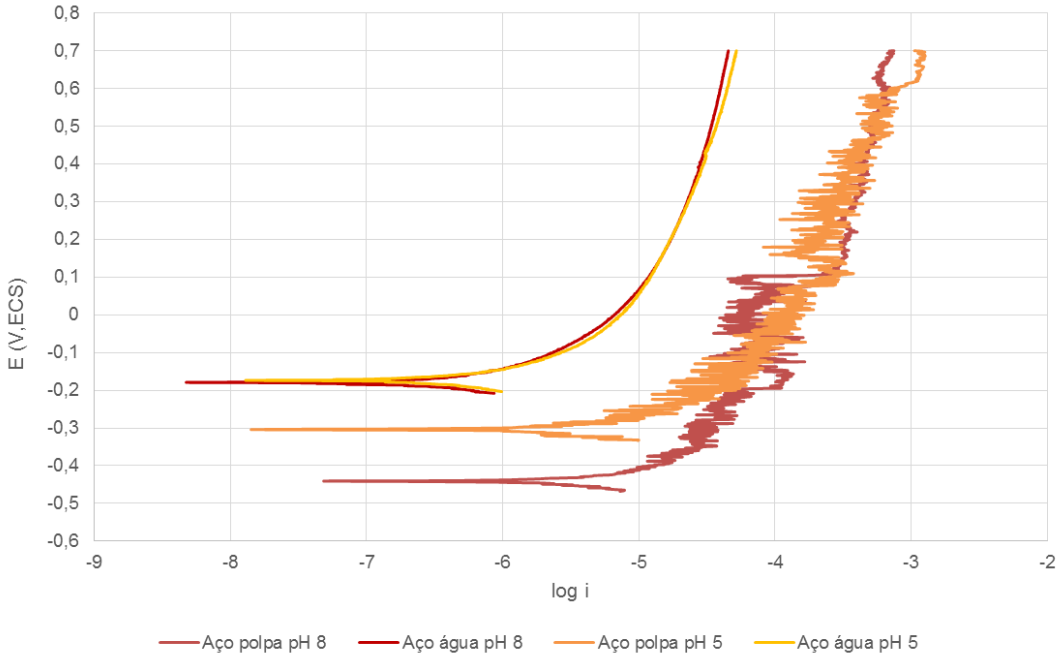
casos. Essa queda é um indicativo da dissolução de uma camada de óxido que possa ter se formado espontaneamente sobre a superfície metálica, pelo contato com o ar. Na polpa em pH 8, a suave elevação da curva indica a formação de uma camada de óxido sobre a superfície do eletrodo de trabalho que, novamente, pode ser creditado à formação de camada passiva conforme os motivos anteriormente explicados.

À semelhança do que foi verificado para o aço, a adição de minério diminui o valor de potencial em relação às curvas referentes ao eletrólito água destilada, o que pode ser atribuído aos danos mecânicos à camada passiva promovidos pela agitação da polpa. Para o FFBAC, o menor potencial é alcançado em polpa no pH 5, situação em que o metal está mais ativo.

3.3.2. Curvas de polarização

A polarização foi realizada imediatamente após a determinação do potencial de circuito aberto. O levantamento das curvas de polarização para ambos os materiais – aço e FFBAC – resultou nas curvas apresentadas na Figura 34 e na Figura 36.

Figura 34– Curvas de polarização para o aço



Fonte: Elaborado pela autora

As curvas de polarização para o aço (Figura 34) mostram que, no eletrólito de suporte (água destilada), o comportamento desse material independe do pH: em pH 5 e pH 8, as duas curvas são praticamente idênticas. Embora a corrente chegue a valores ordem de 10^{-4} A/cm^2, indicativa de corrosão significativa, tais valores são alcançados apenas em polarizações elevadas. Em baixas polarizações, as correntes são da ordem de 10^{-6} A, sugerindo a passivação do aço (que, para pH 8, já era esperada). O comportamento idêntico das curvas em pH 5 e 8, no eletrólito suporte, decorre do fato da corrosão do aço, nas condições de ensaio, estar sendo controlada pela disponibilidade de oxigênio, ou seja, a participação do hidrogênio não é relevante. Nessas condições, a taxa de corrosão é praticamente igual à densidade de corrente limite de oxigênio. Como em ambos os casos o nível de agitação foi mantido, então a disponibilidade de oxigênio é a mesma.

A adição de minério de ferro ao eletrólito suporte, formando a polpa, provoca o deslocamento das curvas para valores mais baixos de potencial, com maior queda no ensaio em pH 8, e para correntes maiores (da ordem de uma década, alcançando 10^{-3} A/cm^2), pois a presença de sólidos em suspensão continuamente remove a camada de óxido que possa estar formada sobre o aço, como observado por López, Falleiros e Tschiptschin (2007). Em baixas polarizações, as curvas referentes à polpa atingem correntes características de corrosão, da ordem de 10^{-4} A/cm^2, com correntes ainda mais elevadas para polarizações mais altas.

Não se pode afirmar que o aço em polpa no pH 5 tenha comportamento à corrosão destacadamente melhor que em pH 8, visto que, para baixas polarizações, as curvas nessas duas situações são muito semelhantes, estando deslocadas apenas pelo OCP.

A observação dos corpos de prova após o levantamento das curvas de polarização mostrou que, nos ensaios realizados no eletrólito suporte, não houve alteração da superfície do aço perceptível a olho desarmado. Porém, nos ensaios realizados em polpa, em ambos os valores de pH, foi possível verificar a presença de uma camada de material de coloração vermelho-alaranjada, desenhando um padrão congruente com o vórtice do fluxo de polpa provocado pela rotação do eletrodo. Duas hipóteses podem ser levantadas para explicar tal fenômeno: ou ele se deve ao material particulado da polpa que aderiu à superfície do eletrodo de trabalho, pois tanto o minério de ferro quanto o aço apresentam durezas semelhantes; ou os corpos de prova sofreram corrosão.

No ensaio com polpa em pH 5, nas regiões em que não houve aderência do minério, verificou-se a presença de inúmeros pontos oxidados, que recobriu todo o corpo de prova, e que pode ser uma camada de produto de corrosão. Em pH 8, ao contrário, a presença de algumas regiões com brilho metálico era claramente perceptível, indicando a proteção do aço, conforme pode ser visto na Figura 35, que apresenta a aparência dos substratos após a polarização.

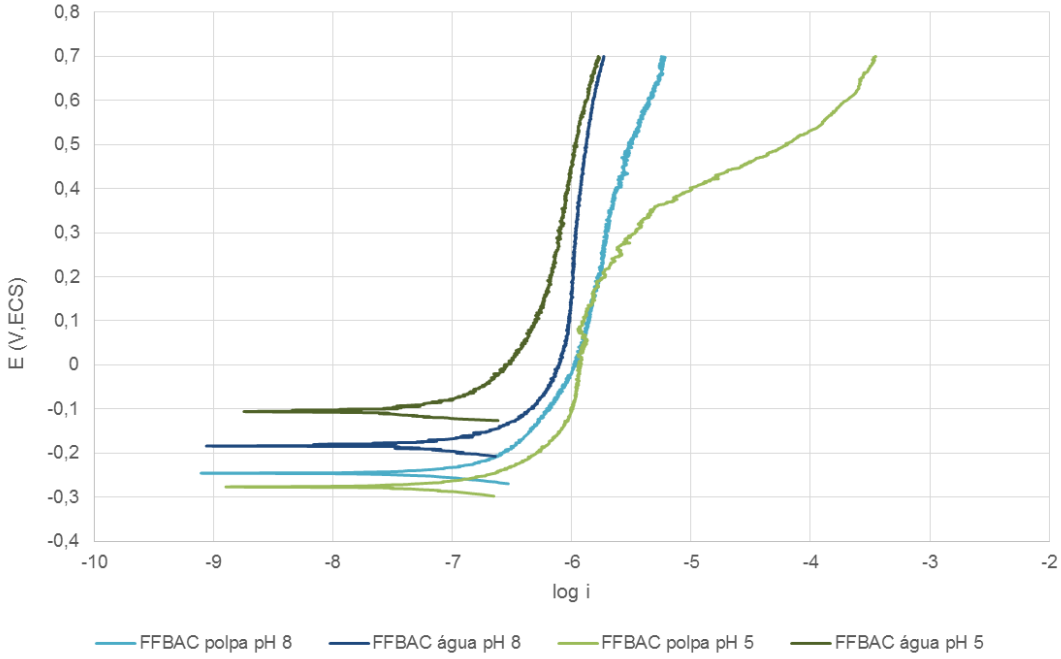
Figura 35 – Aparência dos corpos de prova de aço após a polarização em polpa

A - polpa pH 5 B - polpa pH 8

Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 36 apresenta as curvas de polarização para o FFBAC.

Figura 36 - Curvas de polarização para o FFBAC



Fonte: Elaborado pela autora

No eletrólito suporte, o potencial de circuito aberto do FFBAC é maior em pH 5 que em pH 8, porém, ambas as curvas atingem densidade de corrente da mesma ordem de grandeza (entre 10^{-7} A/cm^2 e 10^{-6} A/cm^2), considerada baixa e indicativa de passivação. Assim como para o aço, a adição de minério para formar a polpa despolariza as curvas, pois os sólidos em suspensão provocam danos mecânicos à camada passiva. Porém, este processo é mais significativo em pH 5 que em pH 8.

A natureza das curvas de polarização para o FFBAC sugere que o material passivou em todas as condições de ensaio, verificado pelo trecho aproximadamente vertical das curvas de polarização, e pelas baixas densidades de corrente (da ordem de 10^{-6} A/cm^2). Entretanto, nas duas curvas referentes aos ensaios com polpa de minério de ferro, esse trecho apresenta uma inclinação positiva, ainda que bastante suave. Isso pode ser creditado ao fato de que ocorre dissolução do filme passivo (menos relevante em polpa no pH 8), associado ao dano mecânico provocado pelas partículas minerais em suspensão.

Na condição em polpa no pH 5, o filme passivo sobre o FFBAC é rompido completamente em potencial superior a 0,65 V,ECS.

Ao final dos ensaios, não foram identificadas quaisquer alterações significativas das superfícies do FFBAC a olho desarmado; apenas na condição polpa pH 5 surgiram algumas nódoas discretas na superfície metálica, mas que não foi possível captar com a câmera fotográfica.

3.3.3. Diagrama de Pourbaix

A Tabela 13 resume os parâmetros obtidos nos ensaios de polarização para ambos os materiais: o valor do potencial de circuito aberto (OCP), valores inicial e final do pH do meio em que o ensaio foi realizado, e apresenta o aspecto de todos os corpos de prova após os ensaios de polarização.

Todos os ensaios conduzidos em pH 5 apresentaram pH final superior a este valor, entre 5,6 e 6,2. Já os ensaios conduzidos em pH 8 tiveram um decréscimo no valor do pH final, entre 6,5 e 7,7.

Na Figura 37, localizam-se os pontos (OCP, pH inicial) nos diagramas de Pourbaix do ferro e do cromo para todos os ensaios realizados. Ressalta-se que essa figura é apenas uma orientação sobre o comportamento das ligas dos corpos de prova, pelos seguintes motivos: o diagrama de Pourbaix é obtido para metais

puros, em condições padrão, e os pontos que a autora localizou são para ligas, referentes a situações distantes das condições padrão de construção do diagrama de Pourbaix.

Tabela 13 – Parâmetros determinados nos ensaios de polarização

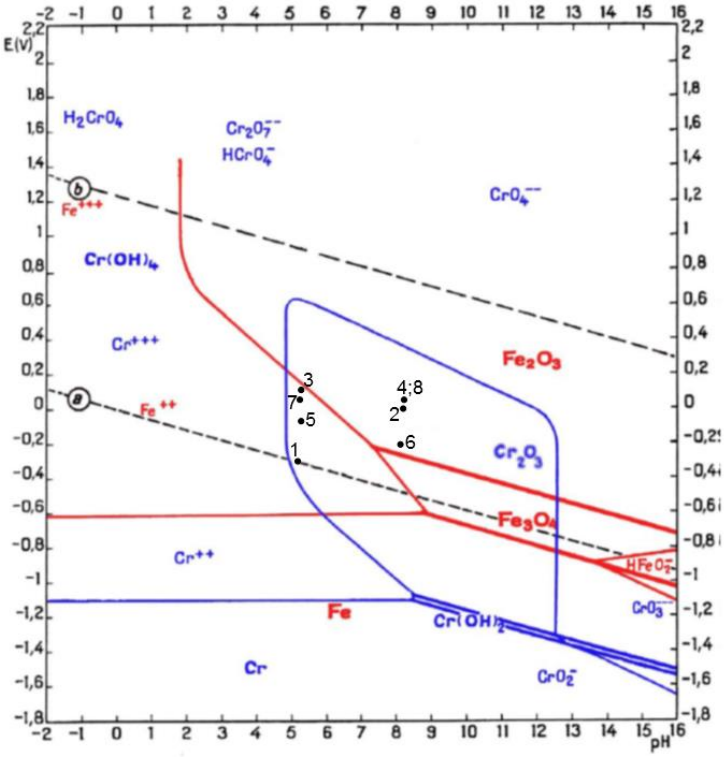
Material	Eletrólito	pH		PCA (V,ECS)	PCA (V,H)	Aspecto final dos corpos de prova
		inicial	final			
Aço	Polpa de minério de ferro (70% w/w)	5,12	5,92	-0,3047	-0,0627	
		8,05	7,70	-0,4394	-0,1974	
	Água destilada	5,15	6,18	-0,1743	0,0677	
		8,13	6,55	-0,1794	0,0626	
FFBAC	Polpa de minério de ferro (70% w/w)	5,06	5,63	-0,2699	-0,0279	
		8,08	7,71	-0,2415	0,00049	
	Água destilada	5,15	6,08	-0,0983	0,1437	
		8,13	6,60	-0,1783	0,0636	

Fonte: Elaborado pela autora

Os ensaios em pH 5 localizam-se no domínio da corrosão ativa do ferro e no domínio da passividade do cromo, enquanto que os ensaios em pH 8 estão no domínio da passividade de ambos os metais.

Dessa forma, todos os pontos referentes aos ensaios com FFBAC localizam-se no domínio de passividade do cromo. Embora os ensaios com pH 5 estejam no domínio da corrosão ativa do ferro (que também compõe a liga FFBAC), a quantidade de cromo na liga é suficiente para a formação do filme apassivador, o que foi verificado pelo comportamento das curvas de polarização referentes a esse material. Quanto aos pontos referentes ao aço, como o teor de cromo nessa liga é muito pequeno, não provoca nenhum efeito sobre a passividade, sendo o efeito da corrosão do ferro predominante nesse material.

Figura 37 - Identificação dos pares de pontos (OCP, pH final) dos ensaios eletroquímicos nos digramas de Pourbaix sobrepostos do ferro e do cromo



Legenda

1 – FFBAC em polpa pH 5

2 – FFBAC em polpa pH 8

3 – FFBAC em água pH 5

4 – FFBAC em água pH 8

5 – Aço em polpa pH 5

6 – Aço em polpa pH 8

7 – Aço em água pH 5

8 – Aço em água pH 8

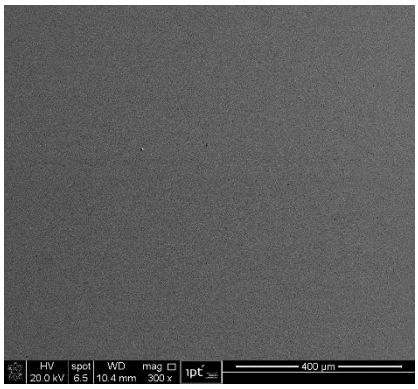
Fonte: Adaptado a partir de Franchim e Iama, disponível em Falleiros (2008)

3.3.4. Ensaios de microscopia

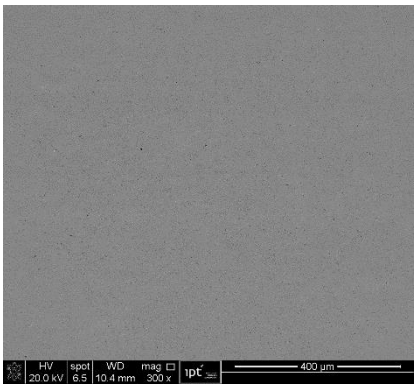
Os ensaios de microscopia foram realizados com a finalidade de dar suporte aos resultados obtidos nos ensaios de polarização.

A Figura 38 e a Figura 39 apresentam as micrografias dos corpos de prova de aço, respectivamente, antes e após os ensaios de polarização.

Figura 38 – Micrografias dos corpos de prova de aço antes dos ensaios de polarização



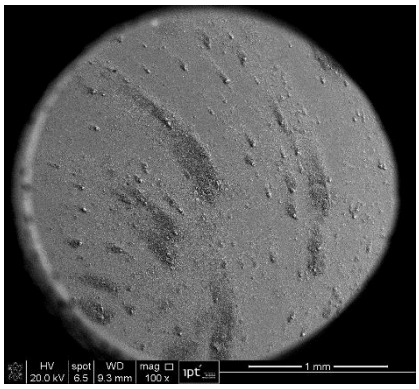
A – detector de elétrons secundários



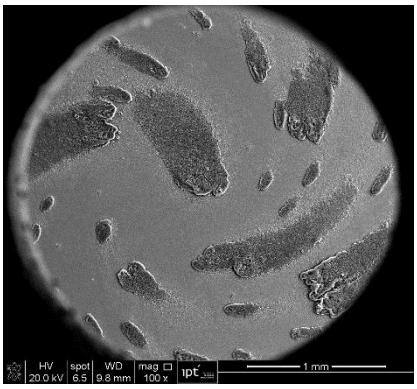
B – detector de elétrons retroespalhados

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 39 – Micrografias dos corpos de prova de aço, após ensaios de polarização em pH 5 (à esquerda) e pH 8 (à direita)

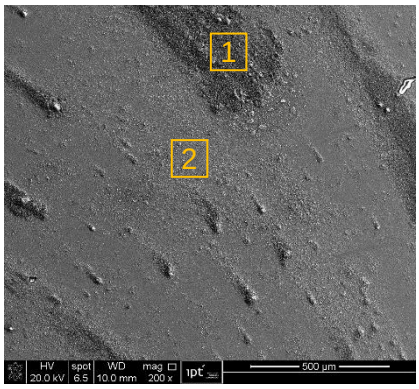


A – aço em polpa pH 5

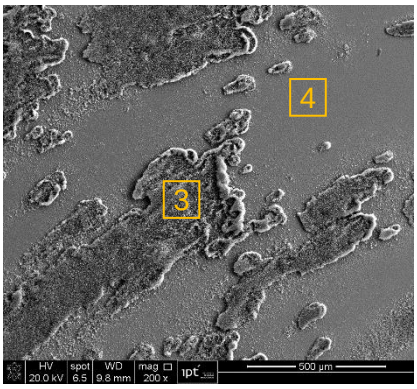


B – aço em polpa pH 8

Figura 39 – Micrografias dos corpos de prova de aço, após ensaios de polarização em pH 5 (à esquerda) e pH 8 (à direita) (continuação)



C – aço em polpa pH 5



D – aço em polpa pH 8

Fonte: Elaborado pela autora

As micrografias da Figura 39 evidenciam o recobrimento da superfície do aço por uma camada de óxido fina após a polarização, que não está presente na micrografia da Figura 38. Porém, a camada de material apresenta certa continuidade em pH 5, o que não ocorre em pH 8.

Conforme já foi observado no item 3.3.2, a proximidade dos valores de dureza do minério de ferro utilizado e do aço pode ter provocado a aderência do primeiro sobre o último. Especialmente na micrografia D da Figura 39, essa hipótese está evidenciada, pois é possível notar a camada espessa depositada sobre a superfície metálica, incomum em processos de corrosão sob erosão, como o verificado no sistema experimental utilizado.

A Tabela 14 apresenta a composição química do óxido (áreas 1 e 3 da Figura 39) comparando com a do aço antes da polarização e com a composição das áreas não recobertas, ou com menor espessura de óxido (áreas 2 e 4 da Figura 39). Tais composições foram determinadas por análise química por dispersão de energia (EDS) durante os ensaios de microscopia.

A composição do óxido das áreas 1 e 3 é bastante próxima à composição química do minério de ferro, constituindo-se em mais um fator que corrobora a hipótese de aderência do minério na superfície do aço. Na área 2, o teor de oxigênio é o dobro do encontrado na superfície do aço antes da polarização, e provavelmente se deve a algum processo corrosivo naquela região. Já na área 4, a composição química é praticamente a mesma observada antes da polarização, sugerindo que não houve formação de produto de corrosão; de fato, se trata da região que

apresentou brilho metálico após a polarização do corpo de prova em polpa com pH 8.

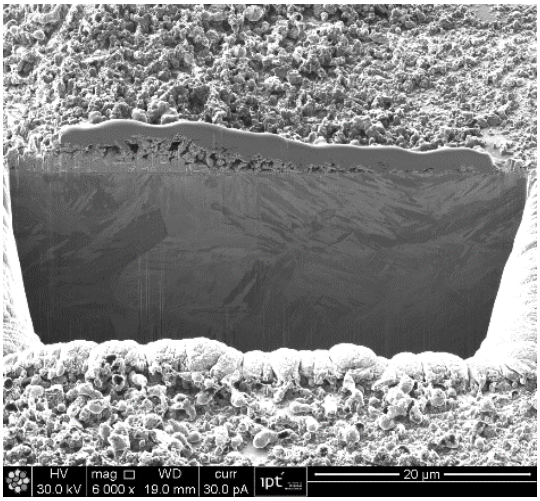
Tabela 14 – Análise química realizada por EDS nos corpos de prova de aço

Condição		Teor (%)			
		Fe	O	Al	Si
Antes da polarização		98,23	1,77	--	--
Polpa 5	Área 1	77,58	17,37	2,16	2,89
	Área 2	95,23	3,49	0,73	0,55
Polpa 8	Área 3	71,20	22,86	3,29	2,64
	Área 4	98,84	1,16	--	--

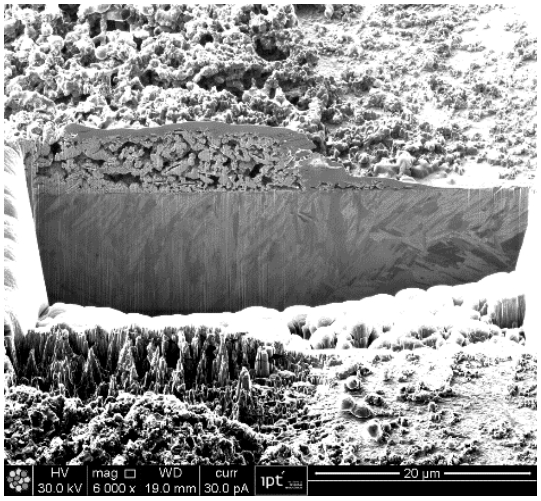
Fonte: Elaborado pela autora

A associação da microscopia com a ferramenta FIB permitiu realizar cortes nos corpos de prova, a fim de determinar a espessura da camada de óxido sobre o metal. As micrografias obtidas são apresentadas na Figura 40, e evidenciam a aderência de material sobre a superfície metálica, já que não se verificam rugosidades desta e que poderiam denotar a ocorrência do processo de corrosão. Ao contrário, a superfície do metal está plana. Também foi possível medir a espessura da camada de material, que chega a 3,2 μm em pH 5 e em 6 μm em pH 8.

Figura 40 – Corte dos corpos de prova de aço, realizado por FIB



A – pH 5

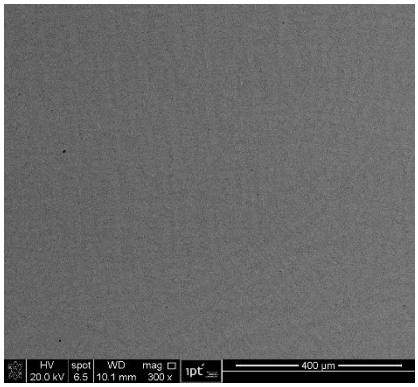


B – pH 8

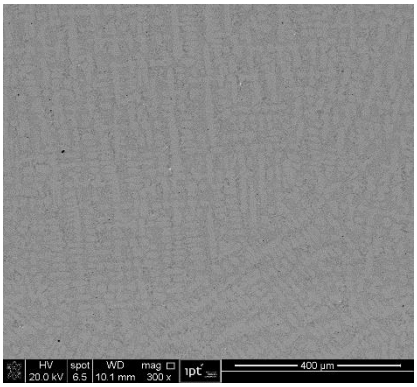
Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 41 e a Figura 42 apresentam as micrografias dos corpos de prova de FFBAC, respectivamente, antes e após os ensaios de polarização.

Figura 41– Micrografias dos corpos de prova de FFBAC antes dos ensaios de polarização



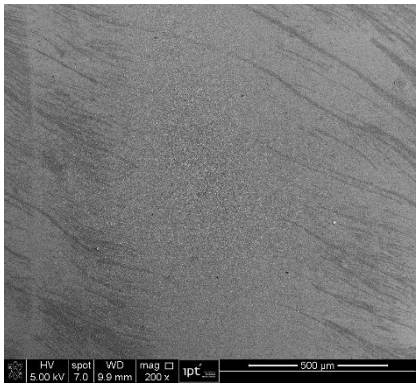
A – detector de elétrons secundários



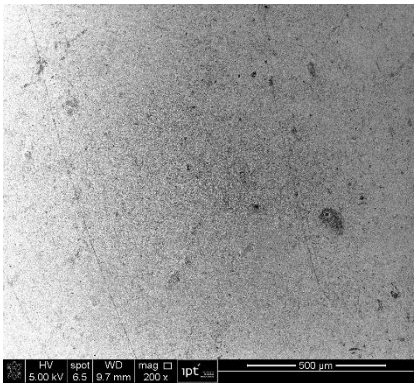
B – detector de elétrons retroespalhados

Fonte: Elaborado pela autora

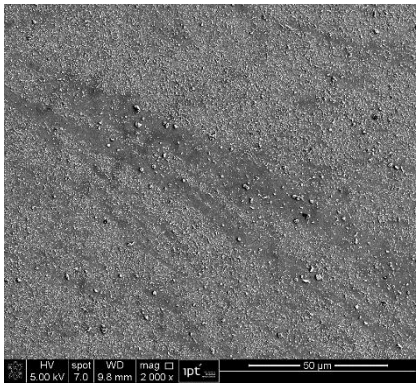
Figura 42 – Micrografias dos corpos de prova de FFBAC, após ensaios de polarização em pH 5 (à esquerda) e pH 8 (à direita).



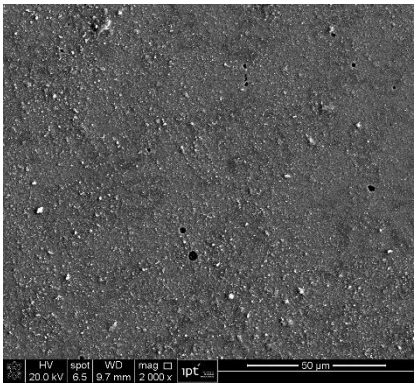
A – FFBAC em polpa pH 5



B - FFBAC em polpa pH 8



C - FFBAC em polpa pH 5



D - FFBAC em polpa pH 8

Fonte: Elaborado pela autora

Antes da polarização, não se observam alterações relevantes na superfície do FFBAC. Nas micrografias após a polarização, porém, consegue-se perceber na Figura 43-C que uma camada de óxido muito fina recobre praticamente toda a superfície do FFBAC, além da presença de alguns riscos nessa camada, possivelmente provocados pelas partículas duras do minério.

A composição do corpo de prova após a polarização foi estimada por EDS, conforme apresentado na Tabela 15. Não se verifica alteração da composição química dos corpos de prova entre os ensaios com pH 5 e pH 8, o que se repete quando eles são comparados ao corpo de prova antes da polarização, que também está apresentado na mesma tabela. Isso pode indicar que há a formação de uma camada de óxido muito fina, apassivadora da superfície, pré-existente aos ensaios, formada espontaneamente em contato com o ar.

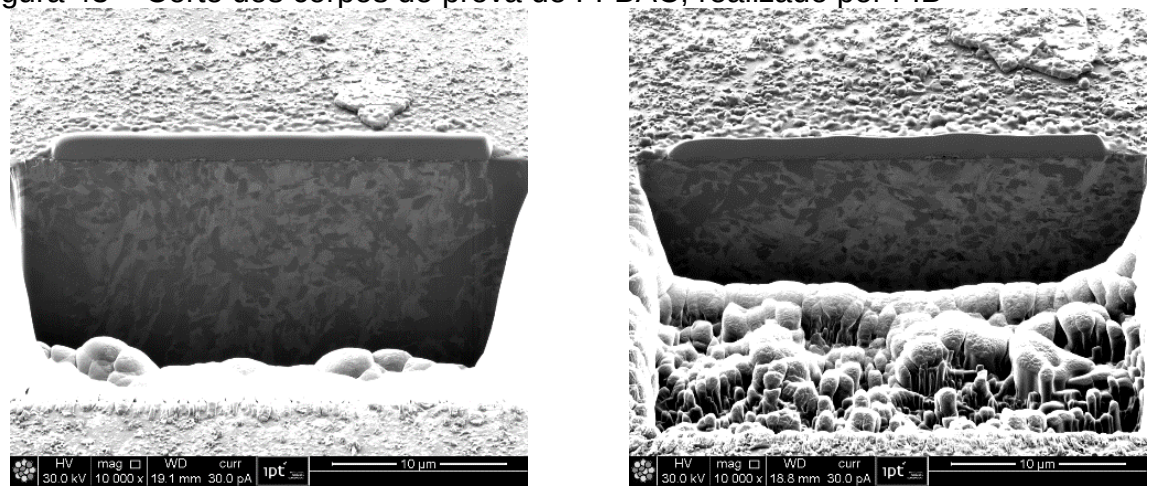
O corte dos corpos de prova de FFBAC pela ferramenta FIB são apresentados na Figura 43. A espessura da camada de óxido é realmente muito fina, não ultrapassando 50 nm.

Tabela 15 – Análise química realizada por EDS nos corpos de prova de FFBAC

Condição	Teor (%)			
	Fe	O	Cr	Si
Antes polarização	65,14	1,32	30,76	0,47
Polpa pH 5	66,77	1,54	31,26	0,43
Polpa pH 8	66,46	1,77	31,13	0,65

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 43 – Corte dos corpos de prova de FFBAC, realizado por FIB



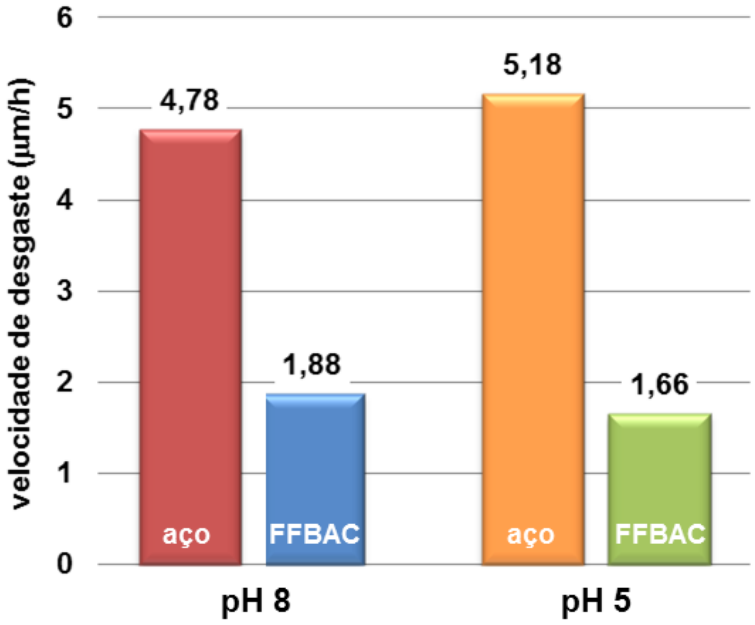
A – pH 5 B – pH 8

Fonte: Elaborado pela autora

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

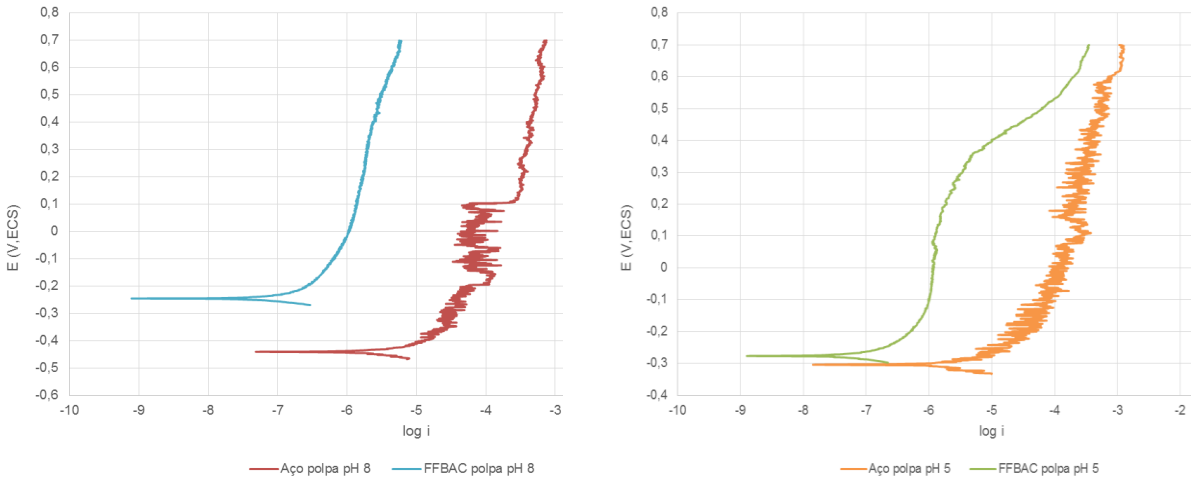
A Figura 44 apresenta as velocidades de desgaste verificadas nas bolas de aço e de FFBAC nas diferentes condições avaliadas durante os ensaios de desgaste realizados em planta piloto de moagem, e a Figura 45 reapresenta as curvas de polarização para ambos os materiais, em polpa, agrupadas de acordo com a condição de processo (pH 5 ou 8).

Figura 44 – Comparação das velocidades de desgaste (μm/h) para aço e FFBAC



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 45 – Curvas de polarização para aço e FFBAC, em polpa de minério de ferro



Fonte: Elaborado pela autora

Deve-se ficar claro, para a análise dos resultados, que os ensaios de polarização impõem um potencial ao metal, o que não é, de fato, verificado numa operação de moagem. Em tal situação, os potenciais efetivamente atingidos pelo metal devem estar próximos ao potencial de circuito aberto; correntes da ordem de 10^{-4} A/cm^2 são indicativas de corrosão, enquanto que baixas correntes sugerem a passivação do metal. Do mesmo modo, para uma mesma corrente, potenciais mais positivos (mais nobres) indicam maior resistência à corrosão.

Através da comparação das curvas de polarização dos materiais, confirma-se que o aço é um material mais susceptível à corrosão que o FFBAC em ambas as situações, atingindo valores de correntes maiores que este. Em pH 8, o aço é espontaneamente mais ativo que o FFBAC, enquanto que no pH 5 a atividade é semelhante, mas com correntes diferentes por duas ordens de grandeza. Ou seja, na polpa em pH 8 o aço está mais sujeito à corrosão que em pH 5.

Conforme foi verificado nos ensaios eletroquímicos, as curvas de polarização em pH 5 e pH 8 do aço apresentam o mesmo comportamento, indicativo de corrosão, estando deslocadas pelo potencial de circuito aberto. Em outras palavras, apesar da tendência à corrosão, em pH 8 o aço está menos nobre. Em pH 5, a velocidade de desgaste é apenas 8,4% superior à velocidade de desgaste desse material em pH 8. Isto porque a ação da abrasão da polpa de minério durante a moagem se sobrepõe a qualquer diferença no comportamento à corrosão que o aço possa apresentar, possivelmente devido à dureza da bola e baixa aderência do produto de corrosão do aço ao substrato. Considerando a teoria de Mischler et al. (2001), a corrosão acelerada pela abrasão é mais significativa em pH 5 que em pH 8, para o aço.

No caso do FFBAC, a maior velocidade de desgaste foi verificada em pH 8. Embora em ambas as condições de pH o FFBAC esteja passivado, em pH 8 o metal está menos ativo que em pH 5. É provável que, em pH 5, a natureza da camada de óxido formada permita uma maior reincorporação de partículas destacadas da superfície da bola por desgaste, comparando ao pH 8, se refletindo em uma velocidade de desgaste 11,7% menor. Assim, há indícios de que a diminuição do pH contribui para a diminuição da degradação do FFBAC, corroborando o que foi proposto por Mischler et al. (2001), de que a presença do filme passivo sobre a superfície metálica acelera o desgaste.

As curvas de polarização referentes às condições aço em polpa com pH 8 e

FFBAC em polpa com pH 5 indicam se tratar das condições em que a superfície dos metais está menos nobre, ou seja, mais favoráveis à corrosão. Porém, essas também foram as condições em que se verificaram as menores velocidades de desgaste para o aço e para o FFBAC, determinadas nos ensaios de moagem em planta piloto. Essa constatação é coerente com a teoria de Mischler et al. (2001), de que a presença do filme passivo sobre a superfície metálica acelera o desgaste, por alterar as propriedades mecânicas de superfície do metal. Em outras palavras, quanto mais ativo o metal, menor é o desgaste total do material, numa situação de tribocorrosão.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho buscou identificar o papel da corrosão no mecanismo de desgaste de bolas de aço e de FFBAC durante a moagem de minério de ferro. Os fenômenos envolvidos – abrasão, corrosão, e passivação – duram frações de segundo, mas são suficientes para afetar o desgaste das ligas metálicas.

Os ensaios realizados em planta piloto de moagem permitiram a determinação da redução do diâmetro das bolas com o tempo, com coeficientes de determinação R^2, entre 0,999 e 1 para as retas de regressão correlacionando o diâmetro com tempo de ensaio. As velocidades de desgaste, portanto, foram expressas como µm/h. A análise estatística das velocidades de desgaste de 20 bolas de cada material mostrou que a dispersão de valores dessas velocidades em torno da média foi relativamente pequena, obtendo-se coeficientes de variação inferiores a 10%.

A metodologia utilizada para o levantamento das curvas de polarização não é tradicional, pois se considerou a adição de partículas de minério ao eletrólito, formando uma polpa com 70% de sólidos em peso e que foi movimentada pela rotação do eletrodo a 1.500 rpm. Tal abordagem visou se aproximar, tanto quanto possível, da condição verificada num moinho, ainda que a interação entre o abrasivo e o metal não tenha sido exatamente a mesma, tampouco foi reproduzida a interação metal-metal. Já a utilização do eletrodo de disco rotativo garantiu que a polpa estivesse adequadamente aerada, pois a agitação causada pelo movimento do moinho força a entrada de ar (e, portanto, de oxigênio) na polpa. O excesso de oxigênio favorece tanto o processo de corrosão quanto o da formação da camada passiva, nos metais que espontaneamente apresentam tendência a um ou a outro processo, pois a cinética não fica limitada à disponibilidade de oxigênio.

Desta forma, do ponto de vista eletroquímico, os ensaios realizados deste modo foram consistentes, já que a adição de minério de ferro despolarizou as curvas, devido à ação mecânica das partículas minerais sobre a superfície dos eletrodos de trabalho.

Considera-se, portanto, que os ensaios de polarização, tal como realizados, forneceram indícios satisfatórios do comportamento do metal imerso numa polpa de minério, coerentes com as velocidades de desgaste determinadas nos ensaios piloto de moagem: o metal que apresenta o comportamento mais ativo é o que apresenta

também a menor velocidade de desgaste. Porém, não se descarta a necessidade de realização dos ensaios de desgaste em planta piloto, pois é uma ferramenta valiosa para avaliar o desgaste de ligas metálicas num sistema tão complexo quanto a moagem a úmido de minérios em moinhos tubulares.

No que se refere ao efeito da corrosão sobre as bolas, nas condições avaliadas, os resultados obtidos mostram que, para as bolas de aço, a ação da abrasão da polpa de minério durante a moagem se sobrepõe a qualquer diferença no comportamento à corrosão que o aço possa apresentar, possivelmente devido à dureza da bola e à baixa aderência do produto de corrosão do aço ao substrato. Para as bolas de FFBAC, a formação da camada passiva influiu efetivamente na velocidade de desgaste de modo que, em pH 5, esse valor foi 11,7% menor que em pH 8. Como em ambas as condições o FFBAC está passivado, isto pode ser devido a alguma alteração mecânica da superfície do metal, decorrente de diferenças entre os filmes passivos formados nas duas condições de processo, já que as condições abrasivas foram mantidas. Além disso, considerando que as curvas de polarização mostram que em pH 5 o FFBAC está mais ativo que em pH 8, a menor velocidade de desgaste observada na primeira condição sugere que, ao contrário do que se poderia esperar, os efeitos da abrasão e da corrosão foram antagônicos, ou seja, não ocorreu sinergismo entre os dois mecanismos de desgaste.

Portanto, os resultados experimentais obtidos indicam que, nas condições avaliadas, a corrosão não representa parcela significativa no desgaste das bolas de aço e de FFBAC, embora para estas últimas, as condições eletroquímicas afetem de modo significativo as velocidades de desgaste.

REFERÊNCIAS

ALBERTIN, E. **Efeito da porcentagem de carbetos e da microestrutura da matriz metálica sobre a resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos de alto cromo:** ensaios em moinhos de bolas. 1993. 297 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

ALBERTIN, E.; MORAES, S.L. Maximizing wear resistance of balls for grinding of coal. **Wear**, v. 263, p. 43-47, 2007.

ALBERTIN, E.; SINATORA, A. Effect of carbide fraction and matrix microstructure on the wear of cast iron balls tested in a laboratory ball mill. **Wear,** v. 250, p. 492-501, 2001.

ALBERTIN, E.; BENEDUCE NETO, F.; TEIXEIRA, I.O. Adequação da composição química e do tratamento de ferros fundidos de alto cromo utilizando termodinâmica computacional. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 8, n. 4, p. 223-229, 2011.

ALDRICH, C. Comsumption of steel grinding media in mills: a review. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 77-91, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G40-13:** Standard terminology relating to wear and erosion. West Conshohocken, PA, 2013.

AMORIM, L.L.C. **Definição da melhor liga metálica para os corpos moedores da usina de pelotização de fábrica.** 2010. 25 p. Monografia (Especialização) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

BERALDO, J.L. **Moagem de minérios em moinhos tubulares**. São Paulo: Edgard Blücher, 1987. 143 p.

BERGERMAN, M.G. **Modelagem e simulação do circuito de moagem do Sossego**. 2009. 207 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BOND, F.C. Metal wear in crushing and grinding. **Chemical Engineering Progress**, 60 (2) : 90, 1964.

BURSTEIN, G.T. Passivity and localized corrosion. In: COTTIS, R.A. et al.. (Ed.). **Shreir's corrosion**. 4th. ed. Amsterdam; London: Elsevier, 2010. v. 2, p. 731-752.

CALLISTER JR., W.D. **Materials science and engineering**: an introduction. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CASSOLA, M.S.; MORAES, S.L.; ALBERTIN, E. Ensaio de moagem piloto: referência para avaliação da velocidade de desgaste de corpos moedores. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.1, n. 2, p. 28-33, 2004.

CHAVES, A.P.; PERES, A.E.C. **Teoria e prática do tratamento de minérios:** britagem, peneiramento e moagem. São Paulo, Signus Editora, 1999.

CHENJE, T.W.; SIMBI, D.J.; NAVARA, E. The role of corrosive wear during laboratory milling. **Minerals Engineering,** v. 16, p. 619–624, 2003.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos.** 6. ed. São Paulo: ABM, 1988. 576 p.

DELGADO, A.V.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; HUNTER, R.J.; KOOPAL, L. K.; LYKLEMA, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 2, p. 194-224, Mar. 2007.

FALLEIROS, N.A. **Mecanismos de corrosão de materiais metálicos**. São Paulo: EPUSP/PMT, 2008. Apostila para disciplina de Graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PMT 2507 - Corrosão e Proteção dos Materiais.

FERNÁNDEZ, I.; BELZUNCE, F.J. Wear and oxidation behavior of high-chromium white cast irons. **Materials Characterization,** v. 59, p. 669-674, 2008.

FRANKEL, G.S.; COTTIS, R.A. Principles of corrosion in liquids. In: COTTIS, R.A. et al.. (Ed.). **Shreir's corrosion.** 4th. ed. Amsterdam; London: Elsevier, 2010. v. 2, p. 725-730.

GANGOPADHYAY, A.K.; MOORE, J.J. The role of abrasion and corrosion in grinding media wear. **Wear,** v. 104, p. 49- 64, 1985.

GATES, J.D. Two-body and three-body abrasion: a critical discussion. **Wear,** v. 214, p. 139-146, 1998.

GATES, J.D.; DARGUSCH, M.S.; WALSH, J.J.; FIELD, S.L.; HERMAND, M.J.P.; DELAUP, B.G.; SAAD, J.R. Effect of abrasive mineral on alloy performance in the ball mill abrasion test. **Wear**, v. 265, p. 865–870, 2008.

HUTCHINGS, I.M. **Tribology:** friction and wear of engineering materials. London: Edward Arnold, 1992.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Desgaste de corpos moedores para moagem de minério de ferro para produção de pelotas:** desenvolvimento, avaliação de desempenho e seleção de produtos. São Paulo, 2009. (Relatório Técnico nº 112139-205). Documento restrito, com acesso mediante autorização da Instituição.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Desgaste de corpos moedores em moinho de bolas. São Paulo, 2005.** (Relatório Técnico nº 74638-205). Documento restrito, com acesso mediante autorização da Instituição.

IWASAKI, I.; POZZO, R.L.; NATARAJAN, K.A.; ADAM, K.; ORLICH, J.N. Nature of corrosive and abrasive wear in ball mill grinding. **International Journal of Mineral Processing,** v. 22, p. 345-360, 1988.

KELLY, E.G.; SPOTTISWOOD, D.J. **Introduction to mineral processing**. New York: John Wiley & Sons, 1982. 491 p.

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3913-3929, 2001.

LÓPEZ, D.; FALLEIROS, N. A.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Corrosion-erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels. **Wear**, v. 263, p. 347-354, 2007.

MAGNE, L.; NAVARRO, P.; VARGAS, C.; CARRASCO, S. Corrosión electroquimica de medios de molienda y efecto de aniones presentes en aguas industriales. **Revista de Metalurgia,** Madrid, v. 37, n. 1, p. 3-9, Jan. 2001.

MISCHLER, S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation. **Tribology International,** v. 41, p. 573-583, 2008.

MISCHLER, S.; SPIEGEL, A.; STEMP, M.; LANDOLT, D. Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions. **Wear**, v. 251, p. 1295-1307, 2001.

MUSA, F.; MORRISON, R. A more sustainable approach to assessing comminution efficiency. **Minerals Engineering**, v. 22, p. 593-601, 2009.

NATARAJAN, K.A. Laboratory studies on ball wear in the grinding of a chalcopyrite ore. **International Journal of Mineral Processing,** v. 46, p. 205-213, 1996.

OVERBEEK, J.T.G. Interparticle forces in colloid science. **Powder Technology**, v. 37, n. 1, p. 195-208, Jan.1984.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Graphium Publicidade e Editora Ltda, 1993. v. 1. (280 p.).

PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C.A.L.; CARDOSO, J.L.; SILVA, A.L.N.; CAMARGO, R.A. **Interpretação de curvas de polarização**. In: INTERCORR 2014, 2014, Fortaleza. Anais.... Rio de Janeiro: ABRACO, 2014.

RADZISZEWSKI, P. Exploring total media wear. **Minerals Engineering,** v. 15, p. 1073-1087, 2002.

RENDÓN, J.; OLSSON, M. Abrasive wear resistance of some commercial abrasion resistant steels evaluated by laboratory test methods. **Wear**, v. 267, p. 2055-2061, 2009.

ROVERI, E.; CHAVES, A.P. Mecanismos de desgaste de corpos moedores em moinhos de bolas. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 261-266, out./dez. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2011.041>.

SALASI, M.; STACHOWIAK, G.B.; STACHOWIAK, G.W. Three-body tribocorrosion of high-chromium cast irons in neutral and alkaline environments. **Wear,** v. 271, p. 1385-1396, 2011.

SAYADI, A.R.; KHALESI, M.R.; BORJI, M.K. A parametric cost model for mineral grinding mills. **Minerals Engineering**, v 55, p. 96-102, 2014.

SEPULVEDA, J.E. Methodologies for the evaluation of grinding media consumption rates at full plant scale. **Minerals Engineering,** v. 17, p. 1269-1279, 2004.

SIEGEL, M.; CALEGARI, M.L. Norma DIN 50320: análise sistemática dos processos de desgaste. Classificação dos fenômenos de desgaste. **Metalurgia & Materiais,** São Paulo, v. 53, p. 619-622, out.1997.

SPERO, C.; HARGREAVES, D.J.; KIRKCAIDIE, R.K.; FLIT, H.J. Review of test methods for abrasive wear in ore grinding. **Wear,** v. 146, p. 389-408, 1991.

TAO, D.; CHEN, G.L.; PAREKH, B.K. Corrosion protection of mild carbon steel media in phosphate grinding mill using impressed current technology. **Minerals Engineering,** v. 18, p. 481-488, 2005.

TYLCZAK, J.H.; JEFFERY, A.H.; WILSON R.D. A comparison of laboratory abrasion and field wear results. **Wear**, v. 255, p. 1059-1069, 1999.

TOLLEY, W.K.; NICHOLS, I.L.; HUIATT, J.L. **Corrosion rates of grinding media in mill water.** Washington, D.C.: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1984. (Report of Investigations, n. 8882).

WEI, D.; CRAIG, I.K. Grinding mill circuits: a survey of control and economic concerns. **International Journal of Mineral Processing,** v. 50, p. 56-66, 2009.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

WOOD, R.J.K. Tribocorrosion. In: COTTIS, R.A. et al.. (Ed.). **Shreir's corrosion.** 4th. ed. Amsterdam; London: Elsevier, 2010. v. 2, p. 1007-1050.

ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and wear of materials**. New York: Elsevier, 1987. 560 p. (Tribology series, 10).