

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA DE PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS**

ELIANE ENGEL GOGOLA

**ESTUDO DA CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E DUPLEX SAF
2205 EM PLANTA DO TRATAMENTO DE EFLUENTES EM INDÚSTRIA DE
CELULOSE E PAPEL**

PONTA GROSSA - PR

2014

ELIANE ENGEL GOGOLA

**ESTUDO DA CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E DUPLEX SAF
2205 EM PLANTA DO TRATAMENTO DE EFLUENTES EM INDÚSTRIA DE
CELULOSE E PAPEL**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Degradação de Materiais e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara.

PONTA GROSSA

2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

G613 Gogola, Eliane Engel
Estudo da corrosão dos aços AISI 1020, 304L, 316L e duplex SAF 2205 em planta do tratamento de efluentes em indústria de celulose e papel/ Eliane Engel Gogola. Ponta Grossa, 2014.
142f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara.

1. Corrosão. 2. Aços inoxidáveis. 3. Efluente. 4. Papel e celulose. I. Zara, Alfredo José. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 620.112.23

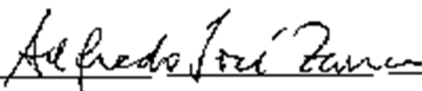
TERMO DE APROVAÇÃO

ELIANE ENGEL GOGOLA

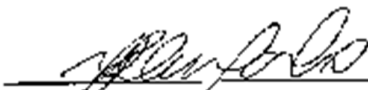
**ESTUDO DA CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E DUPLEX SAF
2205 EM PLANTA DO TRATAMENTO DE EFLUENTES EM INDÚSTRIA DE
CELULOSE E PAPEL**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Área de Degradação de Materiais e Meio Ambiente. .

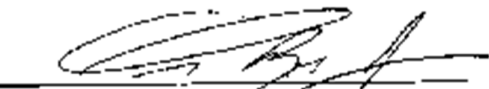
Ponta Grossa, 28 de agosto de 2014.



Prof. Dr. Alfredo José Zara – Orientador
Doutor em Química – USP – São Carlos
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo
Doutor em Engenharia Metalúrgica – Universidade de São Paulo
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Oscar Régis Júnior
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais – Universidade Federal do Paraná
Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa

Ao Único que é digno de receber a
honra e a glória, a força e o poder...

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida que se renova a cada manhã, por seu sustento e proteção.

Agradeço a meus pais, Helga e Adilson Engel, pelos cuidados e atenção e por seu imprescindível papel em minha formação.

Agradeço a meu esposo, Rafael Luiz Gogola, pelo apoio incondicional, por seu amor e dedicação.

Agradeço a meu filho, Augusto que, mesmo sem entender minha tarefa, sempre me prestou sua ajuda.

Agradeço a meus irmãos e familiares pelo estímulo dado.

Agradeço ao meu orientador, professor Doutor Alfredo José Zara, pelos ensinamentos e apoio.

Agradeço ao Senai – Telêmaco Borba nas pessoas do gerente de Unidade Carlos Alberto Jakovac e do Coordenador de Educação José Luís Lino Andrioni por me oportunizar a participação nesse programa de Mestrado.

Agradeço aos colegas de trabalho, Roger Rubik, Walter de Almeida, Lauro Adil de Oliveira e Dalton Aparecido Heitkoeter de Melo pelo apoio, principalmente em minhas ausências, e ao senhor Álvaro Bahena pela construção do aparato para o teste de corrosão dinâmica e ao Geraldo de Aguiar Coelho pelas fotos e sugestões.

Agradeço à Empresa de Papel e Celulose por abrir suas portas ao meu estudo, pelas informações e material fornecido, em especial, a Rosilda Borges Mainardes, Marcelo Gasparim, Pedro Osni Barbosa, Alvaro Paolo Diaz Rojas, Henrique Luvison Gomes da Silva, Elder Dettenborn, Márcio Luiz Martins e Maria Cristina Debas.

Agradeço ao amigo Selauc Vurobi Júnior pela ajuda nas metalografias e aos demais professores e funcionários do Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG, àqueles, que mesmo aqui não sendo nominados, mas que deram opiniões, dicas e incentivo durante esse estudo.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a influência dos produtos químicos utilizados na lavagem da membrana da planta de ultrafiltração da estação de tratamento de efluentes de uma empresa de celulose e papel do interior do Paraná – Brasil sobre o processo corrosivo apresentado na planta. Foram determinados os parâmetros de corrosão através de método eletroquímico segundo a norma ASTM G 59-97. Para as determinações foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30. Como eletrólitos foram utilizados o próprio efluente tratado na planta, soluções de NaOH 500mg/L, H₂SO₄ 0,012 mol/L e 0,1mol/L e H₂O₂ 5,0 g/L e 10g/L a 25°C. As taxas de corrosão mais altas foram em ácido sulfúrico, sendo que para concentração de 0,012 mol/L, foi de 1,26 mm/ano para o AISI 1020, 0,54 mm/ano para o AISI 304L, 0,00229 mm/ano para o SAF 2205. Para o aço AISI 316L houve variação entre as taxas medidas para os eletrodos retirados da região do metal base, da zona afetada pelo calor e da zona fundida, sendo 0,0055, 0,0033 e 0,0038 mm/ano, respectivamente. Para a solução de ácido a 0,1 mol/L houve aumento nas taxas de corrosão de todos os metais, sendo mais acentuado esse aumento para o AISI 304L, indo para 0,94 mm/ano. Já para o aço duplex SAF 2205 o aumento foi menor que 5%. O efluente apresenta uma corrosão elevada apenas para o aço AISI 1020, de 0,18 mm/ano, com taxas menores que 0,004 mm/ano para os demais eletrodos. Nesse meio, o aço com melhor desempenho foi o AISI 304L com uma taxa de 0,0016mm/ano. Na solução de hidróxido de sódio todos os metais tiveram taxas de corrosão similares, sendo a mínima para o AISI 304L, de 0,0012 mm/ano e a máxima para a zona fundida do AISI 316L, com 0,0018 mm/ano. A variação de concentração das soluções de peróxido de hidrogênio de 5,0 g/L para 10,0 g/L não teve efeito significativo nas taxas de corrosão para os aços AISI 316L e SAF 2205. Para o AISI 304L a taxa de corrosão dobra, indo de 0,014 mm/ano para 0,032 mm/ano, para o dobro de concentração de H₂O₂. Para o aço AISI 1020 observou-se o efeito contrário, a taxa de corrosão caiu praticamente à metade indo de 0,072 mm/ano para 0,037 mm/ano, com o aumento da concentração, sendo essas taxas intermediárias entre as observadas para meio ácido, mais agressivo, e para o meio alcalino, menos agressivo. Com os resultados obtidos foi proposta uma sequência de lavagem da membrana com objetivo de minimizar a corrosão através da passivação dos metais pelo meio alcalino.

Palavras-chave: corrosão, aços inoxidáveis, efluente, papel e celulose.

ABSTRACT

In this work were studied of the chemical product's influence once used through the membrane's cleaning process of the ultrafiltration plant in the effluent treatment station, in a pulp and paper company, located in Paraná State – Brazil on the corrosive process presented in the plant. It was determined the electrochemical parameters through electrochemical methods, according to the norm ASTM G 59-97. It was used for the determinations a potentiostat/galvanostat AUTOLAB, model PGSTAT 30. As the electrolyte, it was used the effluent itself to be treated in the plant, and solutions of NaOH 500 mg/L, H₂SO₄ 0,012 mol/L and 0,1 mol/L and H₂O₂ 5,0g/L and 10,0g/L at 25°C. The corrosion rates highest were in sulfuric acid, being that for concentration of 0,012 mol/L, was 1,26 mm/year for the steel AISI 1020, 0,54 mm/year for the AISI 304L, 0,00229 mm/year for the SAF 2205. For the steel AISI 316L there was variation between the rates measured for the electrodes removed from regions of the base metal, of the heat effected zone and of the cast zone, being 0,0055, 0,0033 and 0,0038 mm/year, respectively. For the solution of acid at 0,1 mol/L was increased the corrosion rates to all those studied metals, being more pronounced this increase to the AISI 304L, going to 0,94mm/year. Now to the duplex steel SAF 2205 the increase was lower than 5%. The effluent has a high corrosion only for steel AISI 1020, of 0,18mm/year, with lesser rates 0,004 mm/year. In this mean, the material that have had better performance was AISI 304L with values of 0,0016 mm/year. In the sodium hydroxide solution all metals had corrosion rates similar, being the least to the AISI 304L, of 0,0012 mm/year, and at most to cast zone of AISI 316L, with 0,0018 mm/year. The variation in the concentration of the solutions of hydrogen peroxide from 5,0 g/L to 10,0 g/L had no significant effect in the corrosion rates for steels AISI 316L e SAF 2205. For the steel AISI 304L the corrosion rate doubles, going from 0,014 mm/year to 0,032 mm/year, to twice the concentration. For the steel AISI 1020 was observed the opposite effect, the corrosion rate dropped almost in half, going from 0,072 mm/year to 0,037 mm/year, to increase the concentration, being intermediates between as rates observed for acid mean, more aggressive, and for alkaline mean, less aggressive. As a results of this study, it's been possible to suggest doing a sequence to cleaning plant with objective to minimize the corrosion through the passivation of metals in alkaline mean.

Keywords: corrosion, stainless steel, effluent, pulp and paper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Fluxograma simplificado da fabricação de celulose e papel	26
Figura 3.2 - Curva de drenagem em uma máquina de papel	29
Figura 3.3 - Vista da planta de ultrafiltração	35
Figura 3.4 - Fotografia interna de um cartucho de membrana	36
Figura 3.5 - Detalhes da planta de ultrafiltração	36
Figura 3.6 - Fotografias da planta de Ultrafiltração: (a) <i>Containers</i> de produtos químicos de lavagem e (b) bombas de dosagem e recirculação para lavagens químicas.....	38
Figura 3.7 – <i>Sorting demon</i> de Maxwell	41
Figura 3.8 - Comparativo de tamanho de partículas retidas nos processos de separação por membranas.....	42
Figura 3.9 - Mecanismos de entupimento de uma membrana aumentando a resistência ao fluxo.....	44
Figura 3.10 – Polarização anódica e catódica das reações de meia célula para metal zinco em solução ácida para um dado potencial de corrosão, E_{corr} , e uma taxa de corrosão (densidade de corrente), i_{corr}	60
Figura 3.11 – Dados de polarização catódica mostrando comportamento de Tafel em temperatura ambiente para aço carbono em solução H_2SO_4 1N desaerada	64
Figura 3.12 - Diagrama de uma célula para medição da taxa de corrosão	65
Figura 3.13 - Movimento laminar e turbulento de um fluido em uma tubulação.	65
Figura 4.1 - Célula eletroquímica conectada ao Potenciostato/galvanostato utilizados nos estudos de corrosão.	70
Figura 4.2 - Desenho esquemático do aparato para teste de corrosão dinâmica	73
Figura 4.3 - Cotovelo de aço 316L usado para teste de corrosão dinâmico.....	74
Figura 4.4 - Fluxograma de análise de DQO.....	76
Figura 4.5 - Fluxograma de análise de DBO.	77
Figura 4.6 – Ensaio de sólidos sedimentáveis utilizando cones de Imhoff.	79
Figura 5.1 - Metalografia para aço AISI 1020.....	81
Figura 5.2 - Metalografia para aço AISI 304L.....	82

Figura 5.3 - Metalografias do aço AISI 316L para região do metal base do tubo onde em (a) observa-se um arco causado pela deformação para a formação do tubo, com aumento de 100X – DF e em (b) as bandas de deformação no interior dos grãos, com aumento de 1000X – BF.	83
Figura 5.4 - Metalografias da zona termicamente afetada do tubo de aço AISI 316L da planta de UF.	84
Figura 5.5 - Metalografia da zona fundida do tubo em aço AISI 316L.....	85
Figura 5.6 - Metalografias para aço duplex SAF 2205, onde em (a) se tem o aspecto geral da microestrutura polifásica e em (b) se vê em detalhe as lamelas alternadas.....	86
Figura 5.7 - Curvas de potencial de corrosão para: (a) aço AISI 1020, 304L, aço 316L (metal base) e aço SAF 2205 em efluente a 25°C; (b) em aço AISI 316L – metal base, zona afetada pelo calor (ZAC) e zona fundida (ZF) no efluente a 25°C.	87
Figura 5.8 - Resultados da polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) aços AISI 304L, 316L (MB) e SAF 2205 e (c) o aço AISI 316L – MB, ZF e ZAC em efluente da empresa a 25°C.....	89
Figura 5.9 – Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020, (b) aços AISI 304L, 316L (MB) e SAF 2205, (c) o aço AISI 316L – MB, ZF e (d) aço AISI 316L- ZAC em efluente da empresa a 25°C.....	90
Figura 5.10 - Curvas de potencial de corrosão (a) para aço AISI 1020, 304L, 316L (metal base) e SAF 2205 e (b) para aço AISI 316L – MB, ZAC e ZF em H ₂ SO ₄ 0,012 mol/L a 25°C.	95
Figura 5.11 - Curvas de polarização linear (a) para aço AISI 1020, (b) AISI 304L e (c) AISI 316L – MB e (d) AISI 316L - ZAC e ZF e aço SAF 2205 em H ₂ SO ₄ 0,012 mol/L a 25°C.	96
Figura 5.12 - Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020 e 304L, (b) aço 316L – MB, ZAC e ZF e (c) aço SAF 2205 em H ₂ SO ₄ 0,012 mol/L a 25°C....	98
Figura 5.13 - Curvas de potencial de corrosão (a) para aço AISI 1020, 304L, 316L – MB e SAF 2205 e (b) para AISI 316L – MB, ZAC E ZF em NaOH 500 mg/L a 25°C.....	103

Figura 5.14 - Curvas de polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 304L, (c) AISI 316L - MB e SAF 2205 e (b) para AISI 316L – MB, ZF e ZAC em NaOH 500 mg/L a 25°C.....	104
Figura 5.15 - Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020; (b) aço AISI 304L e SAF 2205 e (c) aço AISI 316L – MB, ZAC e ZF em NaOH 500 mg/L a 25°C.	105
Figura 5.16 - Curvas de potencial de corrosão para (a) aço AISI 1020, 304L, 316L - MB e SAF 2205 e (b) AISI 316L – MB, ZAC e ZF em H ₂ O ₂ 5,0g/L a 25°C.....	108
Figura 5.17 - Curvas de polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 304L e (c) AISI 316L – MB, ZAC e ZF e SAF 2205 em H ₂ O ₂ 5,0g/L a 25°C.	110
Figura 5.18 - Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 304L, (c) AISI 316L – MB, ZAC E ZF e (d) SAF 2205 em H ₂ O ₂ 5,0g/L a 25°C.	111
Figura 5.19 - Curvas de potencial de corrosão para (a) aço AISI 1020 e 316L – MB, ZAC e ZF, em H ₂ SO ₄ 0,012 mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.....	116
Figura 5.20 - Curvas de polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) AISI AISI 316L – MB, ZAC e ZF, em H ₂ SO ₄ 0,012 mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.....	117
Figura 5.21- Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020, (b) AISI AISI 316L – MB, ZAC e ZF, em H ₂ SO ₄ 0,012 mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.....	118
Figura 5.22 - Curvas de potencial de corrosão para (a) aço AISI 1020, 316L, ZAC e ZF - em efluente a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.....	121
Figura 5.23 - Curvas de polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) AISI AISI 316L – MB, ZAC e ZF, em efluente a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.....	122
Figura 5.24 - Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020, (b) AISI AISI 316L – MB, ZAC e ZF, em efluente a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.....	123

Figura 5.25 - Fotografia comparativa do aspecto superficial de corrosão de tubo de aço 316L, sendo que o tubo da esquerda foi submetido a ensaio de corrosão dinâmica em efluente por 665 horas e o tubo da direita não.	127
Figura 5.26 – Estereomicroscopia de tubo em aço 316L com aumento de 150X: (a) do tubo sem corrosão; (b) do tubo após 665 horas de ensaio dinâmico de corrosão em efluente da empresa.....	127
Figura 5.27 – Efluente antes e após a Ultrafiltração.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Estimativa de eficiência esperada nos diversos níveis de tratamento da ETE	32
Tabela 3.2 - Composições químicas dos aços AISI 304-L e 316-L	53
Tabela 3.3 - Composição química do aço duplex SAF 2205.....	56
Tabela 4.1 - Concentrações das soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos.	70
Tabela 4.2 - Valores de peso atômico, densidade e área dos eletrodos usados para os cálculos das taxas de corrosão por metal	71
Tabela 5.1 - Composição química do material da tubulação da UF (% em peso).....	80
Tabela 5.2 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em efluente da empresa a 25°C	92
Tabela 5.3 – Resultados para ensaios eletroquímicos dos metais em H ₂ SO ₄ 0,012mol/L a 25°C.....	99
Tabela 5.4 - Resultados para ensaios eletroquímicos dos metais em H ₂ SO ₄ 0,1mol/L a 25°C.....	100
Tabela 5.5 – Resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em NaOH 500 mg/L a 25°C.	107
Tabela 5.6 - Resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em H ₂ O ₂ 5,0 g/L a 25°C.	112
Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em H ₂ O ₂ 10,0 g/L a 25°C.	113
Tabela 5.8 – Resultados das taxas de corrosão para os aços estudados em função dos eletrólitos em mm/ano.....	114
Tabela 5.9 - Resultados dos ensaios eletroquímicos para o aço AISI 1020 e AISI 316-L - MB, ZAC e ZF, em H ₂ SO ₄ 0,012mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500mg/L por 15 e 30 minutos.....	119
Tabela 5.10 - Resultados dos ensaios eletroquímicos para o aço AISI 1020 e aço AISI 316-L - MB, ZAC e ZF, em efluente da empresa a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500mg/L por 15 e 30 minutos.	124
Tabela 5.11 - Resultados do ensaio dinâmico.....	125
Tabela 5.12 - Características do efluente da empresa, durante o ano de 2013.....	129

Tabela 5.13 - Dados comparativos de características do efluente de saída do clarificador secundário e da ultrafiltração.....	130
--	-----

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1 – Comparativo entre as taxas de corrosão para os aços AISI1020, 304L, 316L (metal base, ZAC e ZF) e SAF 2205 em efluente a 25°C.	93
Gráfico 5.2 - Comparativo entre as taxas de corrosão em H_2SO_4 0,012mol/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L - MB, ZAC e ZF e SAF 2205.	100
Gráfico 5.3 - Comparativo entre as taxas de corrosão em H_2SO_4 0,1mol/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L - MB, ZAC e ZF e SAF 2205. ...	101
Gráfico 5.4 - Comparativo entre as taxas de corrosão em NaOH 500 mg/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L – MB, ZAC e ZF e SAF 2205.	107
Gráfico 5.5 - Comparativo entre as taxas de corrosão em H_2O_2 5,0g/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L (MB, ZAC e ZF) e SAF 2205....	113
Gráfico 5.6 - Comparativo entre as taxas de corrosão em H_2O_2 10,0g/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L (MB, ZAC e ZF) e SAF 2205....	113
Gráfico 5.7 - Comparativo entre as taxas de corrosão para aço AISI 1020 e aço AIAI 316L - MB, ZAC e ZF, em H_2SO_4 0,012mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 e 30 minutos.....	120
Gráfico 5.8 - Comparativo entre as taxas de corrosão para aço AISI 1020 e aço AISI 316L - MB, ZAC e ZF, em efluente a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 e 30 minutos.....	124

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Fatores que influenciam o entupimento da membrana com material orgânico natural.....	46
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Angstrom – unidade que corresponde a 10^{-10} metros
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABTCP	Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel
A/cm ²	Àmpere por centímetro quadrado (unidade de densidade de corrente)
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
aq	Solução aquosa
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BaSO ₄	Sulfato de bário
BF	Campo claro (do inglês <i>bright field</i>)
BW	Operação de contralavagem
°C	Graus Celsius (unidade de temperatura)
C	Carbono
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CE	Contra eletrodo
CEB	Operação de limpeza química
CFC	Cúbica de face centrada (estrutura cristalina)
Cl ₂	Molécula de cloro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Polarização de concentração
Cr	Cromo
CV	Cavalo-vapor (unidade de potência)
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DF	Campo escuro (do inglês <i>dark field</i>)
DQO	Demanda química de oxigênio
e ⁻	elétron
ECS	Eletrodo de referência tipo calomelano saturado
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EDX	Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva
ETE	Estação de tratamento de efluentes

F	constante de Faraday
Fe _(s)	Ferro metálico sólido
Fe ²⁺ / Fe ³⁺	Íons ferroso (ferro II) e férrico (ferro III), respectivamente
Fe(OH) ₂	Hidróxido de ferro (II) ou hidróxido ferroso
H ⁺	Íon hidrogênio com uma carga positiva
H ₂ O	Água (fórmula molecular)
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
I	Corrente elétrica
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KCl	Cloreto de potássio
Kg/m ³	Quilograma por metro cúbico (unidade de densidade)
K ₂ S ₂ O ₅	Metabissulfito de potássio
KΩ	quiloohms ou 1.000 ohms (unidade de resistividade elétrica)
m	Metro (unidade de medida de comprimento)
m ²	Metro quadrado (unidade de medida de área)
M	Molar (concentração molar)
MB	Metal base – região do tubo não afetado pelo processo de soldagem
MBBR	<i>Moving bed biofilm reactor</i> (reator de leito móvel com biofilme)
MF	Microfiltração
mg de O ₂ /L	Miligramas de oxigênio por litro
mg/L	Miligramas por litro (unidade de medida de concentração)
m ³ /h	Metros cúbicos por hora
mm	Milímetro – corresponde a 10 ⁻³ metros
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
mol/L	Mol por litro
MP	Máquina de papel
MPa	Mega pascal, unidade equivalente a 1 newton por milímetro quadrado
m ³ /ton	Metro cúbico por tonelada (unidade de medida de umidade no papel)
m ³ /tsa	Metro cúbico por tonelada seca ao ar (unidade de medida de umidade na celulose)
m/v	Massa por volume

Na ⁺	Sódio na forma iônica com uma carga positiva – cátion de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaOCl	Hipoclorito de sódio
NH ₄ -N	Amônia
(NH ₄)HF ₂	Bifluoreto de amônio
Ni	Níquel
NPT	<i>National Pipe Taper</i> – padrão de rosca para tubulações
nm	Nanômetro – corresponde a 10 ⁻⁹ metros
NOM	Material orgânico natural
NO ₂ -N	Nitrito
NO ₃ -N	Nitrato
NTU	Unidade nefelométrica ¹ de turbidez
O ₂	Fórmula molecular para o oxigênio
OH ⁻	Íon hidróxido com uma carga negativa
P	Fósforo
P.A.	Para análise (grau de pureza de reagentes químicos)
PAC	Carvão ativado em pó
PACl	Policloreto de alumínio
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm Pt	Unidade de cor correspondente a cor produzida por 1 mg de platina dissolvida em 1 litro de água destilada na forma de cloroplatinato de cobalto “ <i>hazen</i> ” (BERNARDO; DANTAS, 2005, p.3-10)
PRE	<i>Pitting resistance equivalent</i> (Equivalente de resistência à corrosão)
Ra	Retenção por adsorção dentro dos poros da membrana
Rc	Retenção por formação de camada espessa (<i>cake</i>)
Rcc	Retenção por compressão da camada espessa
Rcp	Retenção por concentração de polarização
REF	Eletrodo de referência
Rm	Resistência de uma membrana ao fluxo
Rp	Retenção por bloqueio dos poros da membrana
S	Enxofre

¹ Nefelométrica – fotômetro para medições da luz difundida por substâncias translúcidas com objetivo de se determinar a quantidade de substâncias em suspensão (BERNARDO; DANTAS, 2005. p. 3-10)

SDS	Sulfato dodecil de sódio
Si	Silício
SST	Sólidos sedimentáveis totais
SSTA	Sólidos suspensos no tanque de aeração
UF	Ultrafiltração
V	Volt – unidade de medida de potencial elétrico
V/dec	Volt por década
WE	Eletrodo de trabalho
tsa	Tonelada seca ao ar
ZAC	Zona afetada pelo calor
ZF	Zona fundida, corresponde a região de metal depositado na soldagem
W	Tungstênio
μm	Micrômetro – corresponde a 10^{-6} metros
γ	Fase austenita
α	Fase ferrita
α'	Fase rica em cromo presente no aço duplex SAF 2205
σ	Fase intermetálica presente no aço duplex SAF 2205
χ	Precipitado presente no aço duplex SAF 2205

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE E PAPEL	26
3.1.1	PROCESSO DE OBTENÇÃO DA CELULOSE	26
3.1.2	PRODUÇÃO DO PAPEL KRAFT	28
3.2	UTILIZAÇÃO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL	29
3.3	SISTEMA DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES.....	31
3.4	DESCRIÇÃO DA PLANTA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	32
3.4.1	TRATAMENTO PRIMÁRIO	33
3.4.2	TRATAMENTO SECUNDÁRIO	34
3.4.3	TRATAMENTO TERCIÁRIO.....	34
3.5	PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA	38
3.6	USO DE MEMBRANAS EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	40
3.6.1	TERMINOLOGIA PARA MEMBRANAS.....	41
3.6.2	O ENTUPIMENTO DA MEMBRANA	43
3.6.3	PROCESSOS DE LAVAGEM DA MEMBRANA	45
3.7	AGENTES DE LIMPEZA UTILIZADOS NA PLANTA DE ULTRAFILTRAÇÃO	50
3.7.1	HIDRÓXIDO DE SÓDIO	50
3.7.2	ÁCIDO SULFÚRICO	51
3.7.3	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	51
3.8	OS METAIS UTILIZADOS	53
3.8.1	OS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304L E 316L.....	53
3.8.2	O AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2205.....	55
3.9	CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM ELETROQUÍMICA	57
3.10	LEI DE FARADAY	58
3.10.1	DENSIDADE DE CORRENTE TROCADA E POTENCIAL DE ELETRODO	59
3.11	POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	62

3.11.1	EXTRAPOLAÇÃO DE TAFEL	63
3.12	MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO	64
3.13	CORROSÃO INDUZIDA POR FLUXO	65
4	MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316 L E SAF 2205.....	67
4.1.1	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 316L DA TUBULAÇÃO PROVENIENTE DA PLANTA DE UF.....	67
4.1.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205	67
4.2	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205	69
4.2.1	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205 NO EFLUENTE E NAS SOLUÇÕES DE NaOH, H ₂ SO ₄ E H ₂ O ₂ EM CONDIÇÕES ESTACIONÁRIAS	69
4.2.2	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020 E 316L NO EFLUENTE E EM H ₂ SO ₄ 0,012 MOL/L APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM NaOH 500 MG/L	72
4.3	AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM TESTE DINÂMICO	72
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	74
4.4.1	MEDIÇÃO DE pH	74
4.4.2	MEDIÇÃO DE TEMPERATURA	75
4.4.3	DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	75
4.4.4	DETERMINAÇÃO DE DEMANDA BIOLÓGICA DE OXIGÊNIO (DBO).76	
4.4.5	DETERMINAÇÃO DA TURBIDEZ	78
4.4.6	DETERMINAÇÃO DE COR	79
4.4.7	DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS	79
5	RESUTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316 L E SAF 2205.....	80
5.1.1	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 316L DE TUBO PROVENIENTE DA PLANTA DE UF.....	80
5.1.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205	81
5.2	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205	87

5.2.1	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA PARA OS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205 NO EFLUENTE E NAS SOLUÇÕES DE NaOH, H ₂ SO ₄ E H ₂ O ₂ EM CONDIÇÕES ESTACIONÁRIAS...	87
5.2.2	DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020 E 316L NO EFLUENTE E EM ÁCIDO SULFÚRICO 0,012 MOL/L APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 500 MG/L	115
5.2.3	ENSAIO DE CORROSÃO EM CONDIÇÕES DINÂMICAS.....	125
5.3	VERIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CONTROLE DO EFLUENTE ..	128
6	CONCLUSÕES	132
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
8	REFERÊNCIAS.....	134

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da sua história o homem tem utilizado de diferentes materiais para fabricar seus utensílios e suas máquinas. A utilização dos metais propiciou ao homem o avanço de sua tecnologia. O desenvolvimento da siderurgia e o domínio da fabricação do ferro fundido e, mais tarde, do aço, possibilitou a fabricação de máquinas, ferramentas e utensílios que revolucionaram nosso mundo.

Porém, em toda a história do uso dos metais, a natureza desse material sempre levou o homem a enfrentar os problemas da corrosão.

O estado metálico é um estado de maior energia livre que aquele dos elementos metálicos em seus minerais. A corrosão é o processo em que o metal reage com os elementos do meio ambiente, retornando a um estado não-metálico, sendo esta reação espontânea.

A corrosão pode ocorrer de diferentes formas, assim temos a corrosão uniforme, a corrosão por pite, a corrosão-erosão, corrosão intergranular, corrosão transgranular, corrosão seletiva, cavitação, entre outras.

A corrosão também se manifesta em diferentes metais e em diferentes meios, sendo que essa interação metal-meio depende de diversos fatores.

Nas indústrias atuais, a corrosão continua a se manifestar, algumas vezes em pequena intensidade, em outras, gerando grandes prejuízos. Uma dessas indústrias é a de Celulose e Papel, onde processos e equipamentos têm sido estudados e melhorados para reduzir suas perdas por processos corrosivos seja na seleção de materiais para construção, revestimentos ou pela utilização de métodos que possam minimizar ou monitorar a corrosão.

Esse trabalho teve como foco a planta de ultrafiltração de uma indústria de celulose e papel. A planta de ultrafiltração é o processo terciário em uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) e foi instalada na planta em um projeto de ampliação com o intuito de permitir o melhor reaproveitamento do efluente tratado.

Nessa planta, as tubulações metálicas, além do contato contínuo com o efluente líquido a ser tratado, são expostas a banhos químicos de soda cáustica, ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio usados para a limpeza da membrana de ultrafiltração. Apesar das baixas concentrações dos reagentes químicos utilizados nesses banhos, essa planta apresentou problemas de corrosão das tubulações e, por isso, tornou-se objeto desse estudo.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o potencial corrosivo do efluente de uma indústria de papel e celulose do interior do Paraná, e dos reagentes químicos utilizados na planta de ultrafiltração da mesma, em aços AISI 1020, 304L, 316L e SAF 2205 buscando o aço mais adequado para construção da planta.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

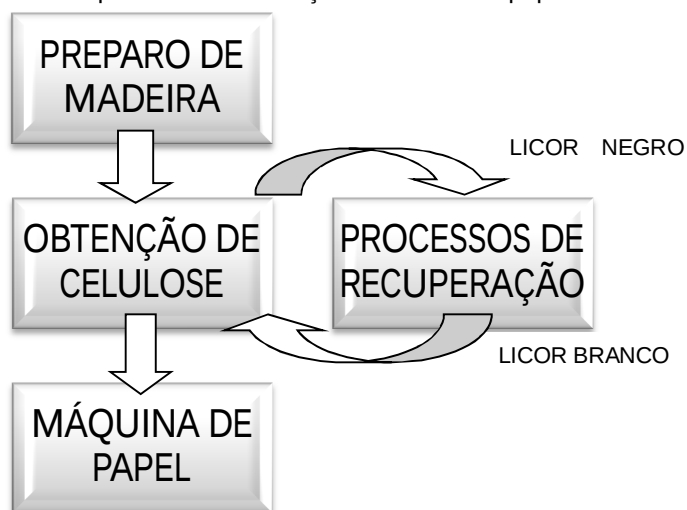
- Verificar através de dados de monitoramento da empresa as características do efluente tratado e sua variabilidade;
- Verificar as características metalográficas dos aços AISI 1020, 304L e SAF 2205 e do aço 316L da tubulação da planta de UF nas regiões do metal base, da zona fundida e da zona afetada pelo calor;
- Utilizar métodos eletroquímicos para determinar dados de potencial de corrosão, resistência à polarização e constantes de Tafel para os aços AISI 1020, 304L, 316L e SAF 2205 tendo como eletrólitos o efluente da indústria de celulose e papel e hidróxido de sódio 500 mg/L, ácido sulfúrico 0,012mol/L e 0,1 mol/L e peróxido de hidrogênio 5,0 g/L e 10,0 g/L;
- Utilizar métodos eletroquímicos para determinar variações nos dados de corrosão eletroquímica e nas taxas de corrosão dos aços AISI 1020 e 316L após pré-tratamento em hidróxido de sódio 500 mg/L;
- Determinar as taxas de corrosão dos materiais das tubulações da planta de ultrafiltração no efluente a ser tratado pela planta e nos eletrólitos dos meios de lavagem química através dos dados eletroquímicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CELULOSE E PAPEL

A indústria de fabricação de papel e celulose tem seu processo composto pelos processos de preparo de madeira, cozimento da madeira (digestão) seguida de sua lavagem e branqueamento, sistema de recuperação de produtos químicos, preparo da polpa e fabricação do papel. A figura 3.1 ilustra o fluxograma simplificado de uma fábrica de celulose e papel pelo processo *Kraft*.

Figura 3.1 - Fluxograma simplificado da fabricação de celulose e papel



Fonte: O Autor.

3.1.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA CELULOSE

A madeira utilizada na indústria de celulose e papel vem de florestas plantadas para esse fim, com espécies selecionadas tanto pela facilidade do manuseio da silvicultura quanto pelas suas características no processo de produção e no produto final.

No seu preparo a madeira é recebida e reduzida em pedaços de dimensões adequadas ao processo de cozimento, denominados cavacos (GRANDE, 2004). Esta operação condiciona a dosagem de madeira ao digestor estimulando também a

impregnação de produtos químicos para que ocorra o cozimento. (MODESTO; MORAES, 2008).

No cozimento ou polpação as fibras de celuloses presentes na madeira são separadas dos demais componentes da madeira, em especial da lignina, que na madeira tem a função de ligante, conferindo rigidez a esta. (SMOOK, 2002)

A preparação da pasta celulósica pode ser feita de diversas formas, com procedimentos mecânicos ou químicos (COSTA, 2006).

Um dos processos para o cozimento da madeira é o processo de polpação *Kraft*. A denominação polpa *Kraft* tem origem na palavra alemã *Kraft* que significa forte e no fato da polpa obtida por esse processo ter características de resistência superiores às obtidas pelos processos soda e sulfito, pouco utilizados atualmente. (D'ALMEIDA, 1988)

O processo de polpação *Kraft* foi desenvolvido por C.J.Dahl e patenteado em 1884. O primeiro sistema comercial foi utilizado na Suécia em 1885. Foram importantes para a grande aceitação e utilização desse processo pelas indústrias a qualidade da polpa obtida, a possibilidade da recuperação econômica dos produtos químicos utilizados através da utilização do sistema de recuperação de Tomlinson e o desenvolvimento do branqueamento com dióxido de cloro por H. Rapson possibilitando a obtenção de níveis de alvura comparáveis aos conseguidos com polpa sulfito. (SILVA, 2009; D'ALMEIDA, 1988; CHANDRA *et al*, 2002)

No processo *Kraft* os cavacos de madeira são cozidos em um licor de cozimento que consiste de uma solução aquosa de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio, em um digestor pressurizado, por um tempo que varia de 50 a 90 minutos em uma temperatura em torno de 170°C. (D'ALMEIDA, 1988)

Após o cozimento, que pode ser contínuo ou descontínuo, a madeira cozida é separada do licor. O licor irá para um setor de recuperação química e a polpa celulósica obtida irá para os desfibradores e lavagem. A polpa assim obtida terá uma coloração marrom. Quando se deseja polpa branca, é necessário passar pelos processos de branqueamento.

Os branqueamentos químicos dividem-se em duas formas de ação: aqueles que destroem grupos cromóforos, porém não atacam materialmente a lignina, e os que atacam a lignina residual de forma a eliminá-la quase totalmente. Entre os reagentes normalmente utilizados no branqueamento estão o hidróxido de sódio

(extração alcalina), o hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, oxigênio e ozônio. (SMOOK, 2002)

3.1.2 PRODUÇÃO DO PAPEL KRAFT

A máquina de papel (MP) tem o objetivo de produzir um conjunto de fibras entrelaçadas, espalhadas em três direções conforme a configuração da própria MP, que são: direção da máquina, direção transversal e a direção correspondente à espessura do papel. (SILVA, 2010).

Esta configuração é adquirida através de uma distribuição aleatória das fibras celulósicas, aditivos químicos e cargas minerais sob uma tela formadora. Para que ocorra a formação dessa estrutura é necessário um veículo de locomoção, e a água tem sido o elemento escolhido para essa finalidade. (SILVA, 2010).

A máquina de papel opera de forma contínua e é constituída de quatro setores em sequência: a seção de formação da folha, a prensagem, a secagem e o acabamento final.

Na seção de formação da folha, a massa celulósica é alimentada sobre uma tela para que ocorra sua drenagem. No conceito tradicional de produção de papel, utilizavam-se mesas planas formadas por telas de polietileno, contornando uma estrutura desenvolvida para promover o desaguamento da massa, que costuma ser alimentada com consistência entre 0,3 e 1,5% sobre este dispositivo. (SILVA, 2000)

No interior da tela existem os elementos desaguadores como a régua de formação, os rolos desaguadores, os *foils* ou *hidrofoils*, as caixas de baixo e alto vácuo e o rolo de sucção. As máquinas com tecnologia *Dual Former* possuem duas telas, uma inferior e uma superior e a água é drenada pelos dois lados da folha. (ANDRIONI, 2009)

A água drenada constitui a água branca que é, em parte, reaproveitada no próprio sistema.

A seção de formação deve garantir uma boa retenção de material fibroso e produtos químicos, agregar valor ao papel no que se referem as suas propriedades físicas e de impressão e possibilitar o bom andamento do sistema. (SOUZA, 2007)

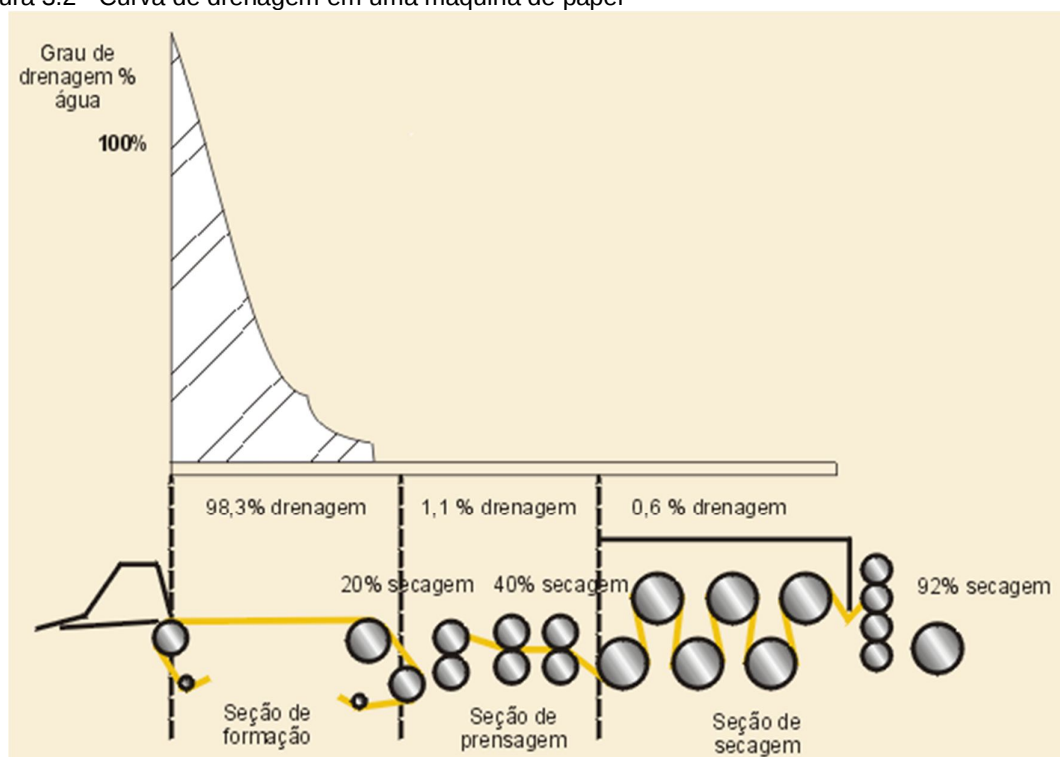
Essa folha em formação passa em seguida para a seção de prensagem.

Na seção de prensagem a folha de papel é conduzida através de feltros passando pelo *nip* formado por dois rolos onde a ação de esmagamento mecânico promove a retirada de água, permitindo que a folha alcance um teor seco de 40%. (ANDRIONI, 2009)

Na seção de secagem, a remoção de água passa a ser por evaporação, para promover a saída da água que resta entre as fibras de papel. Ao deixar essa etapa o papel estará com cerca de 8% de umidade. (ANDRIONI, 2009)

Uma curva típica de drenagem pode ser visualizada na figura 3.2.

Figura 3.2 - Curva de drenagem em uma máquina de papel



Fonte: ANDRIONI, J.L.L.(organizador), **Fabricação de Papel – Máquina de papel**. 2. ed., Senai: Curitiba, 2009.

3.2 UTILIZAÇÃO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

A água é um elemento fundamental para o processo de fabricação tanto da polpa celulósica como para a formação da folha de papel.

Na fabricação da celulose a água participa como solvente no licor de cozimento, como agente de lavagem, na formação da polpa fibrosa para adequação

da consistência para processos de refinação e branqueamento, sendo que este consumo pode variar em função do tipo de polpa, condições de processos e equipamentos utilizados.

Para o processo de fabricação de papel o volume adicionado à massa é tal que o teor seco de massa fique entre 0,5 e 1,5%. Esse teor proporciona uma melhor formação da folha de papel. Na massa celulósica, a água deve proporcionar os deslocamentos de massas necessários aos outros elementos presentes na suspensão assim como possibilitar as interações entre todos os elementos presentes na suspensão. (FARDIM, 2002)

Em pesquisa da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP) sobre o consumo de água nas indústrias papeleras brasileiras, os valores de consumo de água para a produção de papel ficaram entre 18,6 a 48,3m³/ton, para papel cartão, enquanto para papéis de embalagem foram encontrados valores entre 3,4 a 91,3m³/ton. Para a produção de celulose tem sido encontrados valores de consumo específico de água de 19,5 a 47,3 m³/tsa, com média de 29,1m³/tsa, sendo que as melhores práticas estabelecem para unidades de processo *Kraft* de 40 a 55 m³/tsa. (BACHMANN, 2009)

Devido ao uso intensivo de água exigido pelo processo de fabricação de celulose e papel e as exigências para lançamento desses efluentes hídricos, as indústrias do ramo buscam há várias décadas reutilizar essa água. Porém, essa água contém elevadas concentrações de polieletrólitos, ácidos graxos e finos, na forma sólida, dissolvida e coloidal, os quais ao serem recirculados afetam negativamente os processos.

Todas as partículas que não são retidas durante a formação da folha contribuem para o aumento de concentração da água branca. Com isto, a possibilidade do sistema apresentar problemas operacionais é alta. Dentre os problemas observados no reuso da água tem-se (SILVA, 2000):

- Formação de deposições nas linhas e equipamentos;
- Desenvolvimento de incrustações nas linhas e nos equipamentos;
- Geração de espuma em tanques e reservatórios;
- Variações de nível de tanques e reservatórios, ocasionados pela presença de espuma;

- Aumento da presença de microrganismos em todo o sistema, condição agravada pelas características de umidade, calor e quantidade de matéria orgânica encontrada no circuito da máquina de papel;
- Perda de qualidade em todas as propriedades do papel.

3.3 SISTEMA DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES

O sistema de tratamento de efluentes tem a função de tratar o efluente proveniente do processo produtivo de maneira a adequá-lo às exigências de lançamento.

Os efluentes gerados durante a produção de celulose são formados por uma mistura complexa, onde estão presentes a lignina, os carboidratos e os extrativos derivados da madeira. Esta composição independe do processo de polpação utilizado. (RABELO, 2005)

Também os efluentes provenientes da máquina de papel, ou água branca, possuem teores consideráveis de matéria orgânica, sólidos dissolvidos e coloides.

De forma geral, os contaminantes presentes em um efluente podem ser classificados em quatro categorias:

- Orgânicos residuais, coloides inorgânicos e sólidos suspensos;
- Constituintes orgânicos dissolvidos;
- Constituintes inorgânicos dissolvidos;
- Constituintes biológicos. (LAUTENSCHLAGER, 2006):

Para a remoção desses contaminantes várias técnicas têm sido utilizadas. Para a remoção de orgânicos residuais e colóides inorgânicos e sólidos suspensos são usadas diversas técnicas de filtração, como filtros de dupla camada, areia-antracito, filtração por membrana, se necessário à combinação com coagulação e floculação. Para constituintes orgânicos dissolvidos são mais indicadas às técnicas de adsorção como carvão ativado, troca iônica e osmose reversa, enquanto os constituintes inorgânicos podem ser removidos por precipitação química, troca iônica e ultrafiltração. (METCALF; EDDY, 2003; MUJEIRIGO; ASANO, 1999)

As técnicas de cloração, ozonização, desinfecção por ultravioleta e filtração por membranas são utilizadas onde se deseja a remoção de constituintes biológicos. (KIRKPATRICK; ASANO, 1986 *apud* LAUTENSCHLAGER, 2006)

Nas indústrias de celulose e papel normalmente as estações de tratamento de efluentes (ETE) trabalham até o nível secundário, utilizando tecnologias convencionais de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, bem como tratamentos com biológicos com lodo ativado e lagoas. Porém seja por exigências da legislação ambiental ou adequação da água para reuso, há uma tendência na implantação de um nível terciário.

Enquanto o sistema secundário é responsável pela remoção de matéria orgânica dissolvida e também em suspensão, o sistema terciário tem o objetivo de retirar poluentes específicos ou que não foram suficientemente eliminados na etapa anterior. (SANTI, 2012)

No sistema terciário tem sido utilizadas técnicas de floculação e técnicas de tratamento por membranas (osmose reversa, nanofiltração e ultrafiltração) e ozonização.

Na tabela 3.1 é mostrada a estimativa de eficiência para os diversos níveis de tratamento.

Tabela 3.1 - Estimativa de eficiência esperada nos diversos níveis de tratamento da ETE

<i>Tipo de Tratamento</i>	<i>Matéria Orgânica (% remoção de DBO)</i>	<i>Sólidos em suspensão (% remoção)</i>	<i>Nutrientes (% remoção)</i>	<i>Bactérias (% remoção)</i>
Preliminar	5 - 10	5 - 20	Não remove	10 - 20
Primário	25 - 50	40 - 70	Não remove	25 - 75
Secundário	80 - 95	65 - 95	Pode remover	70 - 99
Terciário	40 - 99	80 - 99	Até 99	Até 99,999

Fonte: MORAES, P. B. de – CESET/Unicamp *apud* SANTI, T. **Etapa final das águas no processo.** Série Seminário Meio Ambiente, cap. 4. O Papel v. 73, n.3, p. 28-29: 2013.

3.4 DESCRIÇÃO DA PLANTA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

A empresa possui hoje uma planta para tratamento de efluentes com capacidade de 4.000m³/h, composta por tratamento preliminar, decantador primário, tratamento secundário de lodos ativados e tratamento terciário de ultrafiltração.

3.4.1 TRATAMENTO PRIMÁRIO

No tratamento primário da ETE é removida grande parte das fibras de celulose, as quais podem retornar ao processo de fabricação de papel, sendo denominadas fibras recuperadas, e o líquido segue para decantação.

No tratamento primário, o efluente chega a planta e passa por uma calha *parschall* que indica a vazão do efluente bruto, o efluente passa por uma grade grossa com espaçamento de 75 mm para retenção de materiais grosseiros e vai para as peneiras automáticas. (MANUAL DE OPERAÇÃO, 2007)

As peneiras automáticas com espaçamento de 6 mm efetuam a remoção de sólidos de menor tamanho. Cada uma tem capacidade para a vazão de pico de efluente. Podem funcionar em paralelo ou individualmente. Por fim se tem a caixa de areia onde ocorre a raspagem, o bombeio e a separação da areia.

O efluente líquido passa pela caixa de equípartição onde a vazão é dividida entre os dois decantadores primários, através de comportas de acionamento manual.

Os decantadores ou clarificadores primários são tanques de 50 m de diâmetro cada, onde ocorre a separação do lodo primário, saindo o efluente clarificado com teor de sólidos suspensos menor de 100 mg/L. As canaletas de clarificado são interligadas por um canal de concreto, por onde seguem para a câmara de mistura. (MANUAL DE OPERAÇÃO, 2007)

O lodo, com concentração entre 2 e 3% de sólido seco, é desaguado, seguindo o filtrado para a caixa de mistura na saída dos clarificadores primários.

Na câmara de mistura ocorre a neutralização do pH do efluente, através da adição de ácido sulfúrico e soda cáustica, e através de bombas centrífugas o bombeio para as torres de resfriamento. A vazão excedente vai por transbordo para a entrada do tratamento biológico.

As torres de resfriamento efetuam o resfriamento do efluente, cuja temperatura de saída deve ser no máximo 35°C, desde que a de entrada não seja superior a 60°C. (MANUAL DE OPERAÇÃO, 2007)

3.4.2 TRATAMENTO SECUNDÁRIO

O tratamento secundário trabalha com degradação biológica do efluente em um sistema *Moving Bed Biofilm Reactor* (reator de leito móvel com biofilme - MBBR) em paralelo com um Seletor Aeróbio. Nestes dois estágios bactérias causam a degradação das substâncias biodegradáveis e a ruptura de substâncias de biodegradação mais lenta e difícil, preparando-as à posterior degradação, atingindo cerca de 50% da degradação da carga orgânica do efluente. (MANUAL DE OPERAÇÃO, 2007)

3.4.2.1 Tanques de Aeração

Os efluentes provenientes do MBBR e do seletor aeróbio têm a sua degradação biológica final nos tanques de aeração, que funcionam em série.

Aqui o teor de oxigênio dissolvido é mantido em 2,0 mg/L.

Nos tanques de aeração ocorre a nitrificação, ou seja, a transformação microbial (oxidação) da amônia ($\text{NH}_4\text{-N}$), em nitrito ($\text{NO}_2\text{-N}$) até nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$). (MANUAL DE OPERAÇÃO, 2007)

3.4.2.2 Clarificadores Secundários

Há dois tanques, um com 60 m e outro com 70 m de diâmetro. Nestes tanques ocorre a separação do lodo biológico - secundário, saindo o efluente clarificado com baixo teor de sólidos.

Para retirada do lodo do fundo do clarificador esses possuem pontes removedoras que succionam o lodo por sistema de sifão.

3.4.3 TRATAMENTO TERCIÁRIO

Para o tratamento terciário foi instalada em 2007 a Unidade de ultrafiltração (UF) dimensionada para tratar $1.800\text{m}^3/\text{h}$ de efluente, ou seja, 40% do total gerado pela empresa.

Esse sistema tem como objetivo reduzir os parâmetros de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e os sólidos sedimentáveis.

A figura 3.3 apresenta uma vista externa da planta de UF.

Figura 3.3 - Vista da planta de ultrafiltração



Fonte: Imagem cedida pela empresa (2010)

Na chegada do efluente a partir do decantador secundário ele passa por um pré-filtro com orifícios de $300\mu\text{m}$ para impedir a entrada de sólidos agressivos às membranas da UF. As membranas da UF possuem uma porosidade de 25 nanômetros de modo a remover os sólidos suspensos presentes no efluente, assim como vírus e bactérias. Sais e substâncias coloidais de dimensões menores que 25nm não são retidos na UF.

Na figura 3.4 são mostrados os tubos internos de polietileno que compõe as membranas dos cartuchos da UF.

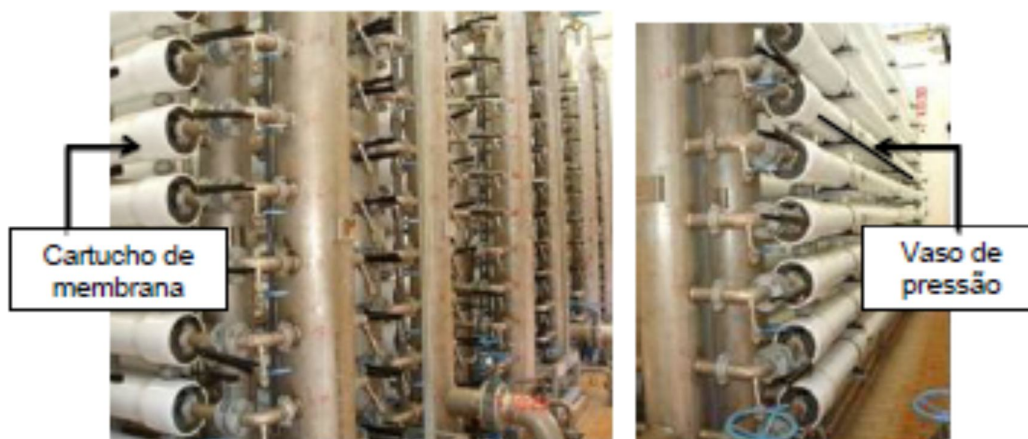
Figura 3.4 - Fotografia interna de um cartucho de membrana



Fonte: Imagem cedida pela empresa (2010).

A planta de UF é formada por um conjunto de quatro *skids*. Cada *skid* possui quarenta vasos de pressão, dispostos em colunas de dez tubos horizontais cada. Cada vaso de pressão contém quatro cartuchos de membranas, cada cartucho com 1,5m de comprimento e uma área de 40m². A figura 3.5 mostra os cartuchos e vasos de pressão que formam os *skids*.

Figura 3.5 - Detalhes da planta de ultrafiltração



Fonte: Imagem cedida pela empresa (2010)

Os quatro *skids* de ultrafiltração recebem 1.644 m³/h de efluente secundário tratado e fornece 1.440 m³/h de efluente tratado. A diferença entre estas vazões, são o rejeito e o consumo das limpezas automáticas, que retornam para a entrada do MBBR e seletor aeróbio.

Além do retorno de rejeito da UF, a água das limpezas automáticas dos filtros retorna para o tratamento secundário, na entrada do MBBR / seletor aeróbio.

O efluente é bombeado para a ultrafiltração por uma bomba a partir do tanque de efluente secundário, e passa por filtros autolimpantes. O motor desta bomba tem inversor de frequência para ajuste de vazão.

Para melhorar o processo da ultrafiltração, o efluente é coagulado com policloreto de alumínio (PACl), havendo a possibilidade de correção de pH para melhorar a eficiência da coagulação. A dosagem é feita na tubulação de sucção da bomba de alimentação da UF, e uma vez ajustada, é proporcional à vazão de efluente.

A água tratada (permeado) do sistema de UF é enviada diretamente à saída do Clarificador Secundário existente, à caixa 22, e desta para o Rio Tibagi. Uma parte deste permeado é utilizado para limpeza de membrana durante os ciclos de contralavagem regular (BW) e contralavagem química (CEB).

O tanque de permeado tem uma válvula bóia que permite a entrada de permeado no tanque sempre que o nível abaixar.

3.4.3.1 *Contralavagem (BW)*

Durante a operação de contra-lavagem, as membranas são limpas com permeado da UF, do lado externo para o lado interno, removendo incrustações acumuladas na superfície da membrana. Isso acontece porque a filtração ocorre do lado de dentro para fora. (MANUAL DE OPERAÇÃO, 2007)

As contralavagens podem ser iniciadas tanto em função do volume de filtração, do tempo de filtração ou, do alto diferencial de pressão nas membranas, o que ocorrer primeiro. A contralavagem de cada *skid* é feita automaticamente a intervalos de 20 a 30 minutos.

Na contralavagem não é utilizado nenhum produto químico.

3.4.3.2 *Limpeza química (CEB)*

Periodicamente, o sistema de UF deve ser quimicamente limpo para que materiais acumulados na superfície da membrana sejam removidos. A limpeza química é feita automaticamente, em cada *skid*, um por vez.

Durante a CEB são feitos ciclos alternados, uma vez com ácido sulfúrico e outra com hidróxido de sódio, sendo o intervalo entre os ciclos de aproximadamente 12 horas.

A CEB começa com uma contralavagem regular que dura cerca de 40 segundos, depois da qual os produtos químicos são adicionados, durante o período de 1 minuto com uma vazão controlada reduzida.

Quando o sistema estiver cheio, pára-se a bomba de contralavagem e a bomba de dosagem de produto químico e as membranas ficam imersas na solução química por um período de tempo de cerca de 10 minutos. Depois da imersão, os produtos químicos são escoados para fora por meio de outra contralavagem regular, que dura cerca de 40 segundos. (MANUAL DE OPERAÇÃO, 2007)

Durante o processo de CEB, toda a água de contralavagem e resíduos químicos são coletados no tanque de retorno da contralavagem, a partir do qual são bombeados para a entrada do Seletor / MBBR.

Na figura 3.6 podem ser vistos os *containers* de produtos químicos e as bombas de contralavagem.

Figura 3.6 - Fotografias da planta de Ultrafiltração: (a) *Containers* de produtos químicos de lavagem e (b) bombas de dosagem e recirculação para lavagens químicas.



(a)



(b)

Fonte: O Autor (2013)

3.5 PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

Os parâmetros de qualidade dos efluentes hídricos a serem lançados em corpos de água receptores são determinados pelo Conselho Nacional do Meio

Ambiente (CONAMA) através da Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Segundo o CONAMA, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e finais, do seu enquadramento. O artigo 16, da seção II, do capítulo II da Resolução CONAMA nº 430 define como condições e padrões para os efluentes de qualquer fonte poluidora:

- pH entre 5 a 9;
- Temperatura inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- Materiais sedimentáveis: até 1mL/L de sólidos sedimentáveis em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*;
- Regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- Óleos e graxas: óleos minerais até 20 mg/L e óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L;
- Ausência de materiais flutuantes;
- Demanda bioquímica de oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento das metas do enquadramento do corpo receptor. (BRASIL, 2011)

Além dos parâmetros definidos acima, ainda há outros utilizados pelas empresas tanto para controle do seu processo de tratamento como para adequação do efluente para reuso. Entre esses podemos citar a cor, a turbidez, a condutividade e a dureza.

A cor é a capacidade de absorver certas radiações de forma visível. Afeta esteticamente a potabilidade das águas, pode representar um potencial colorante de certos produtos quando se utiliza como material de processo, e um potencial espumante no uso em caldeiras. Não pode ser atribuída a nenhum constituinte em exclusivo, ainda que certas cores em águas naturais são indicativas de presença de certos contaminantes. (PIVELI, 20--)

A turbidez é a dificuldade da água para transmitir a luz, devido aos materiais insolúveis em suspensão, coloidais ou particulados muito finos, que se apresentam principalmente em águas superficiais. Águas com alta turbidez são difíceis de decantar e filtrar e podem ocasionar a formação de depósitos em tubulações equipamentos de processo, etc. A turbidez também interfere na maioria dos processos a que a água é destinada. (CONCEITOS, 2013)

A condutividade elétrica é a medida da capacidade da água para conduzir a eletricidade. É indicativa da matéria ionizável total presente na água. A dureza, devido à presença de sais dissolvidos de cálcio e magnésio, mede a capacidade de uma água para produzir incrustações. (CONCEITOS, 2013)

3.6 USO DE MEMBRANAS EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

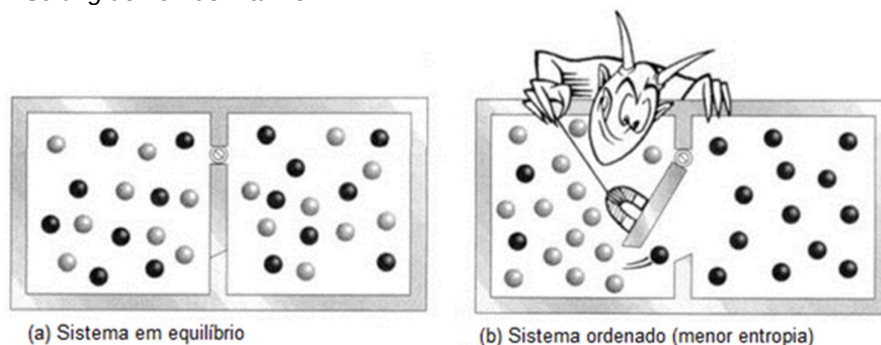
Uma membrana é uma estrutura de dimensões laterais muito maiores que sua espessura através da qual pode ocorrer transferência de massa sob ação de diferentes forças atuantes. Uma membrana é uma barreira semipermeável capaz de discriminar entre dois tipos de moléculas devido a suas diferenças em tamanho, forma ou estrutura química.

Os fenômenos relacionados às membranas foram observados e começaram a ser estudados a partir da 2ª metade do século 18. Nessa época os estudos se voltaram a entender as propriedades de barreira e os fenômenos relacionados. (STRATHMANN *et al.*, 2006)

No início dos estudos sobre as membranas esse fenômeno de separação de moléculas intrigava os cientistas, pois é contrário à 2ª Lei da Termodinâmica pela qual um sistema tende a maximizar sua entropia, isto é, quando sozinho tende a uma situação de máxima desordem.

Uma das primeiras explicações dadas para separação de moléculas foi o *sorting demon*, na qual uma criatura microscópica seria responsável por assegurar que uma situação randômica fosse transformada em uma situação ordenada. Esse *sorting demon* realizaria essa separação sem gasto de energia. Essa teoria pode ser ilustrada pela figura 3.7. (MULDER, 1996)

Figura 3.7 – *Sorting demon* de Maxwell



Fonte: REVIEW OF THE UNIVERSE, **Information, SMI and entropy** – Maxwell's Demon. Disponível em: <<http://universe-review.ca/r01-02-z1-information.htm>> Acesso em 15, fevereiro 2013.

Pela termodinâmica também é mostrado que, para que um processo não espontâneo ocorra é preciso que haja um gasto de energia. No caso dos processos de separação por membranas as forças motrizes podem ser gradientes de concentração, de pressão, de temperatura ou de potencial elétrico.

Após a I Guerra Mundial, as primeiras membranas comerciais para aplicações práticas foram produzidas na Alemanha por Sartorius, um pioneiro que, utilizou-se de uma tecnologia desenvolvida por Zsigmondy. Zsigmondy desenvolveu a base das membranas porosas de nitrato de celulose ou acetato de celulose que, na época, foram usadas somente em escala laboratorial e que foram aplicadas a membranas mais densas de ultrafiltração, desenvolvidas também na mesma época. (MULDER, 1996; STRATHMANN, 2006)

3.6.1 TERMINOLOGIA PARA MEMBRANAS

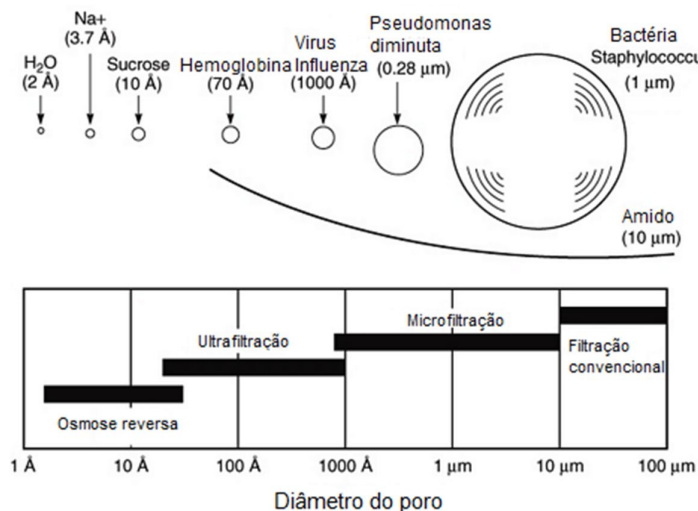
A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), publicou em 1996 recomendações a respeito da nomenclatura utilizada para membranas e processos de membranas. Alguns processos definidos na terminologia estão a seguir (KOROS, 1996):

- **Diálise:** processo de membrana na qual o transporte é primariamente dirigido por diferenças de concentração, em vez de diferenças de pressão ou potencial elétrico, através da espessura de uma membrana;
- **Microfiltração:** processo de separação baseado em membrana, movido por pressão, no qual as partículas e macromoléculas dissolvidas maiores de $0,1\mu\text{m}$ são rejeitadas;

- **Ultrafiltração:** processo de separação baseado em membrana, movido por pressão, no qual as partículas e macromoléculas dissolvidas menores de $0,1\mu\text{m}$ e maiores que 2nm são rejeitadas;
- **Nanofiltração:** processo de separação baseado em membrana, movido por pressão, no qual as partículas e macromoléculas dissolvidas menores de 2nm são rejeitadas;
- **Pervaporação:** processo baseado em membrana no qual as correntes de alimentação e retidos são ambas fases líquidas enquanto o permeado emerge na face à jusante da membrana como vapor;
- **Osmose reversa:** processo de separação na fase líquida, movida por pressão, no qual a pressão transmembrana aplicada causa movimento do solvente contrário a sua diferença de pressão osmótica.

Uma comparação entre os diferentes tamanhos de partículas retidas nos diferentes processos de separação pode ser vista na figura 3.8.

Figura 3.8 - Comparativo de tamanho de partículas retidas nos processos de separação por membranas



Fonte: BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 2. ed. John Wiley & Sons. Chichester: 2004.

As membranas são capazes de fazer a separação não apenas com base nas diferenças de tamanho, mas por diferenças na pressão de vapor, afinidade, carga ou natureza química das moléculas, o que faz com que esses processos possam ser aplicados em numerosas situações.

A tecnologia de membranas é uma tecnologia emergente e devido ao seu caráter multidisciplinar pode ser usado em um grande número de processos de separação. No entanto, a comparação entre os diferentes processos de separação é difícil. Segundo Mulder, 1996 os benefícios da tecnologia de membranas podem ser resumidos em:

- Separação pode ser conduzida continuamente;
- Consumo de energia é geralmente baixo;
- Processos de membrana podem facilmente ser combinados com outros processos de separação (processo híbrido);
- Separação pode ser conduzida sob condições moderadas;
- Propriedades da membrana são variáveis e podem ser ajustadas;
- Não são requeridos aditivos.

Porém, também devem ser mencionadas algumas desvantagens como a ocorrência de polarização da concentração e *fouling* da membrana; o curto tempo de vida da membrana – de 3 a 5 anos para membranas poliméricas e acima de 10 anos para membranas cerâmicas (OWEN *et al.*, 1995) e escolha entre baixa seletividade ou fluxo.

3.6.2 O ENTUPIMENTO DA MEMBRANA

O entupimento da membrana, em inglês, *fouling* é um processo que resulta na perda de desempenho de uma membrana devido à deposição de substâncias suspensas ou dissolvidas sobre suas superfícies externas, nas aberturas de seus poros ou dentro de seus poros. (KOROS *et al.*, 1996)

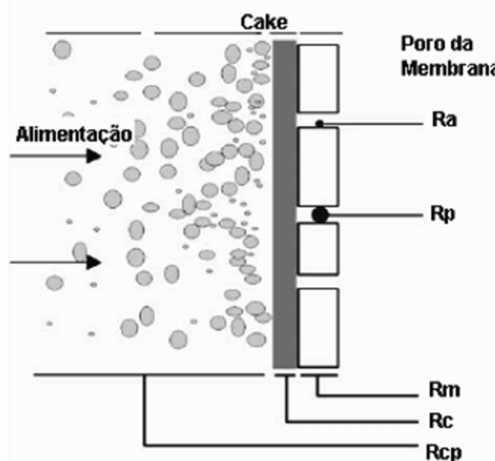
Os constituintes da água de alimentação que são retidos podem ser encontrados em diversos lugares próximos à superfície da membrana. Essencialmente podem ser definidos cinco mecanismos de retenção (LAUTENSCHLAGER, 2006):

- Adsorção dentro dos poros da membrana (R_a);
- Bloqueio dos poros da membrana (R_p);
- Alta concentração de poluente próximo à membrana, concentração de polarização (R_{cp});

- Deposição sobre a superfície da membrana formando uma camada espessa (R_c);
- Compressão da camada espessa (R_{cc}) – não apresentado na figura 3.9.

Estes mecanismos são apresentados esquematicamente na figura 3.9.

Figura 3.9 - Mecanismos de entupimento de uma membrana aumentando a resistência ao fluxo.



Fonte: VAN DER BERG, 1988 – *apud* LAUTENSCHLAGER, S. R. **Otimização do processo de ultrafiltração no tratamento avançado de efluentes e águas superficiais**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: 2006.

Durante o processo de filtração estes mecanismos podem ocorrer simultaneamente. A resistência inicial da membrana (R_m) é determinada pela média do diâmetro médio e a porosidade da membrana. Segundo Roorda e Graff, 2000, a resistência total pode exceder a resistência da membrana mais do que três vezes em certas condições.

Al-Amoudi, 2007, em estudo sobre o entupimento de membranas de nanofiltração classifica em três os tipos de materiais que podem ser encontrados nos depósitos: os inorgânicos, os orgânicos e os biológicos.

Os depósitos de inorgânicos ocorrem devido à deposição na superfície da membrana de escamas inorgânicas, principalmente $BaSO_4$, $CaSO_4$, $CaCO_3$; os depósitos orgânicos se devem a material orgânico natural (NOM) encontrado na corrente do processo como ácidos húmicos, proteínas e carboidratos e, por fim, os depósitos biológicos que ocorrem devido à deposição microbiológica (bactérias e outros microrganismos) na superfície da membrana seguida de seu crescimento e multiplicação na presença de suprimento adequado de nutrientes no fluxo de

alimentação ou nutrientes que se depositam na superfície das membranas. (AL-AMOUDI, 2007)

Os processos como formação de bolos, *cake*, e camadas gelatinosas tem efeitos reversíveis, enquanto processos como a adsorção, fechamento de poros e compactação da membrana são efeitos irreversíveis. A polarização de concentração causa uma redução no fluxo pela membrana, mas é um processo que ocorre em solução e não deve ser considerado como depósito. No entanto, quando se trata de declínio de fluxo reversível, ou resistência hidráulica reversível, a polarização de concentração será classificada com as camadas de *cake* e gel, visto que seus efeitos podem ser revertidos pela contralavagem da membrana.

O declínio do fluxo de forma irreversível é causado primariamente pela adsorção de material orgânico natural (NOM) na superfície ou dentro dos poros da membrana. (CHERYAN, 1986). Embora algum desse entupimento possa ser revertido por tratamento químico, não é considerado “reversível” visto que não pode ser reduzido por processos físicos padrão. O entupimento irreversível é extremamente prejudicial ao tratamento de membrana, uma vez que a substituição da membrana é necessária quando se torna muito entupida. Várias técnicas de pré-tratamento tem sido projetadas para remover o NOM e preservar a vida da membrana, entre elas o uso de carvão ativado em pó (PAC) tem sido alvo de vários estudos.

3.6.3 PROCESSOS DE LAVAGEM DA MEMBRANA

Para reverter os efeitos causados pelas diferentes formas de entupimento várias técnicas são utilizadas, com eficiência variada. Em geral, muito do declínio no desempenho da membrana pode ser corrigido pela limpeza da membrana. A limpeza pode ser definida como “um processo onde o material é solto de uma substância, da qual não é uma parte integral do material” (TRAGARDH, 1989).

Para a limpeza das membranas podem ser utilizados métodos físicos, físico-químicos ou lavagem química.

Os métodos físicos de limpeza incluem, por exemplo: lavagem hidrodinâmica ou contralavagem, pressão de retorno do permeado, bolhas de ar e limpeza automática com bolas de esponja. Estes métodos dependem de um tratamento

mecânico de deslocamento e remoção dos agentes de entupimento da superfície da membrana. A aplicação destes métodos usualmente resulta em um controle mais complexo e projeto do equipamento (EBRAHIM, 1994).

Os métodos de limpeza físico-químicos usam métodos de limpeza mecânica com a adição de agentes químicos para alcançar a efetividade da limpeza (EBRAHIM, 1994).

A lavagem química envolve a dissolução do material a partir da superfície da membrana e vários fatores como temperatura, pH, concentração dos agentes de limpeza, tempo de contato entre a solução e a membrana e as condições operacionais como velocidade do fluxo e pressão podem afetar o processo de limpeza (MOHAMMADI, 2003).

Vários parâmetros físicos e químicos como temperatura, pH, velocidade de fluxo, taxa de permeação, tipos de pré-tratamento, concentração de sais e polarização de concentração, tipo de membrana, materiais e íons metálicos afetam o processo de cristalização dentro da membrana, seja por alterações na solubilidade, supersaturação ou outros.

Em soluções mistas são ainda mais complicadas as interações entre os diversos fatores e como estes alteram substancialmente o produto de solubilidade, resistência e morfologia dos precipitados em relação àqueles do estado puro.

Além dos fatores acima, o NOM é outro fator considerado como formador de escamas. O entupimento por material orgânico pode ser reversível ou irreversível. A redução reversível do fluxo, devido a entupimento por NOM pode ser restaurada parcialmente ou totalmente por limpeza química. Enquanto a redução de fluxo irreversível não pode ser restaurada mesmo por rigorosa limpeza química aplicada para remover NOM. (ROUDMAN, 2000) Vários são os fatores que afetam o entupimento da membrana por material orgânico, os quais são apresentados no quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Fatores que influenciam o entupimento da membrana com material orgânico natural.

<i>Fator</i>	<i>Valor</i>	<i>Taxa de entupimento</i>	<i>Causa</i>
Concentração de força iônica	Aumento	Aumenta	Repulsão eletrostática
pH	Alto	Aumenta	Forças hidrofóbicas
	Baixo	Aumenta	Repulsão eletrostática
Cátions divalentes	Presença	Aumenta	Repulsão eletrostática e formação de pontes entre NOM e superfície da membrana
Fração de NOM	Hidrofóbica	Aumenta	Hidrofobicidade
	Hidrofílica	Diminui	
Carga da molécula da membrana	Carga alta	Aumenta	Repulsão eletrostática
Polarização da concentração	Alta	Aumenta	
Morfologia superficial	Maior	Aumenta	Bloqueio de vales
Fluxo de permeado	Maior	Aumenta	Hidrofobicidade
Pressão	Maior	Aumenta	Compactação

Fonte: KASPER, D.R.; Pre- and posttreatment processes for membrane water treatment system. In: **Membrane technology conference proceeding**, Baltimor, 1993.

O entupimento biológico pode ser controlado pela remoção dos componentes degradáveis da água de alimentação, assegurando a pureza relativa dos químicos dosados e realizando procedimentos de limpeza efetivos. Também há relatos de que

procedimentos de limpeza aplicados enquanto o entupimento ainda não é um problema parecem retardar a formação de Biofilme. (Al-AMOUDI, 2007)

O processo de limpeza ideal não deve apenas ser eficiente contra uma série de agentes de entupimento, mas suave com a membrana de modo a manter e restaurar suas características. A escolha ótima (menor dano à membrana e máxima eficiência de limpeza) do agente de limpeza depende do material da membrana e dos agentes de entupimento. (Al-AMOUDI, 2007)

Há um grande número de agentes químicos de limpeza disponíveis comercialmente, que podem ser classificados em seis categorias: alcalinos, ácidos, agentes quelantes, surfactantes, agentes oxidantes e enzimas (LEE *et al.*, 2001; MOREL, 1997).

A escolha do produto de limpeza preferido depende das características da alimentação. Por exemplo, limpeza ácida é útil para remover sais precipitados, tais como CaCO_3 , enquanto limpeza alcalina é usada para remover orgânicos adsorvidos.

O uso de surfactante na superfície da membrana para restaurar o fluxo na membrana afeta as cargas superficiais da membrana e sua interação com os contaminantes. Apesar de aumentar a repulsão eletrostática entre a membrana carregada negativamente e o surfactante aniônico, mesmo baixas concentrações de surfactante podem adsorver na superfície carregada negativamente devido a mecanismos de troca iônica levando a uma maior concentração de surfactante próximo à superfície da membrana em comparação a do volume da solução, o que pode induzir a um processo de micelização na interface solução membrana (SEUNGKWAN; ELIMELECH, 1997). Por outro lado, surfactante catiônico pode levar a uma redução na permeabilidade da membrana devido à modificação superficial da membrana (CHO *et al.*, 1998).

Em geral, lavagem alcalina recupera o fluxo enquanto a introdução de agentes quelantes alcalinos consegue, além disso, aumentar o fluxo. Liikanen, Yli-Kuivila e Liikanen, 1995, relatam que quelante alcalino tal como EDTA aumenta o fluxo mais do que a limpeza alcalina comum (NaOH) devido à carga da membrana aumentar em ambiente alcalino com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético), o que torna a membrana mais aberta, assim, os agentes de limpeza alcalinos e quelantes aumentam o fluxo da membrana, mas reduzem a retenção de íons,

enquanto que limpeza ácida pode ser usada em sequência para recuperar a retenção de íons da membrana. Em outro estudo, Xiufen *et al.*, 2005 relataram que processos simultâneos combinados de NaOH com sulfato dodecil de sódio (SDS) demonstram maior poder de limpeza e eficiência de limpeza em mais de 100% comparado aquela de uma simples limpeza com NaOH ou SDS sozinhos. Isto é verdadeiro utilizando um método em dois passos no qual a etapa de limpeza com SDS foi realizada após tratamento cáustico. Jacques *et al.*, 1998, relataram que a limpeza com ácido clorídrico mostrou melhores resultados do que ácido cítrico na remoção de depósitos de ferro da superfície da membrana. Song *et al.*, 2004, relataram que o uso sequencial de ambos, limpeza cáustica e ácida foi mais efetiva, em termos de recuperação de fluxo do que qualquer uma sozinha na remoção de frações ácidas e básicas de NOM, e ainda, que a limpeza cáustica foi mais efetiva que a ácida na remoção de depósitos de NOM, enquanto a limpeza ácida é efetiva na remoção de precipitados salinos (escamas) a partir da superfície da membrana e dos poros.

O uso de agentes oxidantes fortes normalmente causa danos irreversíveis às membranas e por isso os mesmos são evitados na regeneração das membranas. No entanto, há um procedimento baseado em um agente de limpeza patenteado usando NaOCl onde uma concentração conhecida é preparada e recirculada através das células da membrana por 20 minutos em $\text{pH} > 10$, enquanto os efeitos da oxidação do cloro são quase negligenciáveis. Este procedimento em elevado pH foi efetivo para remover os materiais orgânicos depositados na superfície da membrana. Peróxido de hidrogênio também é usado como agente de limpeza oxidante em alto pH para limpar a membrana de NOM. Uma combinação de Cl_2 e H_2O_2 em alto pH foi responsável por um aumento notável no fluxo de produto (FAROOQUE; AL-AMOUDI; HASSAN, 2002 *apud* AL-AMOUDI, 2007).

3.7 AGENTES DE LIMPEZA UTILIZADOS NA PLANTA DE ULTRAFILTRAÇÃO

Da instalação da planta de Ultrafiltração a Estação de Tratamento de Efluentes recebeu o procedimento padronizado de limpeza desenvolvido no projeto da mesma, o qual consiste de contra lavagens e limpezas químicas, conforme descrito no item 3.4.3.1 e 3.4.3.2. Na recomendação inicial os produtos a serem utilizados eram H_2SO_4 com concentração 1.200 mg/L e NaOCl, concentração 200 mg/L, que seriam realizadas alternadamente por aproximadamente 10 minutos, a intervalos de cerca de 12 horas.

Para evitar o uso de composto clorado, o NaOCl foi substituído por solução de NaOH com concentração 500 mg/L. A partir de outubro de 2010 foi iniciado também o uso de peróxido de hidrogênio, com concentração de 5,0 g/L a 10g/L, porém os tempos utilizados foram ampliados, deixando-se a planta de “molho” por dias e assim a planta passou a ter baixa disponibilidade.

As principais características dos produtos utilizados na limpeza química são apresentadas a seguir.

3.7.1 HIDRÓXIDO DE SÓDIO

O hidróxido de sódio é um sólido iônico formado por cátions sódio (Na^+) e por ânions hidróxido (OH^-) disposto numa rede cristalina.

O hidróxido de sódio puro e seco apresenta-se como um sólido branco quebradiço, mas a menor absorção de umidade transforma-se num sólido translúcido esbranquiçado. É comercializado na forma de escamas, lentilhas pérolas ou micropérolas.

O hidróxido de sódio forma uma forte solução alcalina quando dissolvido em um solvente tal como a água. A reação com água é exotérmica pela sua elevada dissociação iônica.

Por sua alta reatividade, grande disponibilidade e baixo custo o hidróxido de sódio é amplamente utilizado em reações químicas, tanto em escala laboratorial quanto industrial.

O hidróxido de sódio é frequentemente usado como um agente de limpeza em cervejarias, maltarias e vinícolas, onde é simplesmente chamada “soda cáustica”. Ela é adicionada a água, aquecida, e então usada para limpar os grandes tanques

de aço inoxidável onde a cerveja ou o vinho são fermentados, e onde o produto resultante é estocado antes do engarrafamento. O NaOH dissolve óleos e depósitos formados por proteínas, e o controle de seus resíduos é fácil pelo seu pH alcalino e a neutralização é fácil pela adição de ácido clorídrico diluído, resultando em cloreto de sódio inofensivo e facilmente lavável com água pura. Uma solução de hidróxido de sódio é usada como um desengraxante poderoso nos equipamentos de panificação de aço inoxidável, cerâmica e de vidro. É igualmente o ingrediente mais comum em líquidos de limpeza de fornos. (FRANCISCO, 2014)

3.7.2 ÁCIDO SULFÚRICO

O ácido sulfúrico apresenta-se como um líquido incolor, viscoso e oxidante de densidade de $1,84\text{g/cm}^3$. Pode ser comercializado em diferentes concentrações, sendo o concentrado comercializado a 98%.

Uma característica peculiar ao ácido sulfúrico é quanto ao seu comportamento relacionado à concentração. Quando diluído (abaixo de concentrações molares de 90%), a solução assume caráter de ácido forte e não apresenta poder desidratante. Por outro lado, quando é concentrado (acima de 90%), deixa de ter caráter ácido e acentua-se o seu poder desidratante.

É utilizado na produção de corantes, explosivos nitrados, detergentes sintéticos, bactericidas sulfonados, pesticidas, adoçantes artificiais, nas indústrias petroquímicas, de papel, porém, o maior consumo, 60%, se dá na fabricação de fertilizantes, como os superfosfatos e o sulfato de amônio. (CAMPOS, 2011)

3.7.3 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio é um líquido transparente, possui aparência da água e tem odor característico. Não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é, geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v). Por exemplo, uma solução a 35% (m/v) apresenta 35% de H_2O_2 e 65% de H_2O em massa. O conteúdo ativo de oxigênio nesta solução é igual a 16,5% (m/v). (SCHUMB; SATTERFIELD; WENTWORTH, 1955)

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise, H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) com reatividade inferior apenas ao flúor. (MATTOS *et al.* 2003)

Listando-se os oxidantes mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão tem-se: flúor (3,0V), radical hidroxila (2,8V), ozônio (2,1V), peróxido de hidrogênio (1,77V), permanganato de potássio (1,7V), dióxido de cloro (1,5V) e cloro (1,4V). O peróxido de hidrogênio, além de agente oxidante, segundo a equação 1, também pode ser empregado como agente redutor, segundo a equação 2 (SCHUMB; SATTERFIELD; WENTWORTH, 1955; EVERSE; GRISHAM, 1991).



Em temperatura ambiente, o peróxido de hidrogênio é estável, se devidamente armazenado. Pequenas perdas, de até 1% (m/v) ao ano, podem ocorrer no armazenamento em grandes tanques. A sua decomposição libera oxigênio molecular e calor; em soluções diluídas, o calor é facilmente absorvido pela água presente e, em soluções mais concentradas, o calor aumenta a temperatura e acelera a taxa de decomposição do reagente. Estabilizadores especiais são adicionados durante a produção do mesmo e inibem a decomposição catalítica causada pelo efeito de metais, luz ultra violeta, e outras impurezas que podem acidentalmente contaminar o reagente durante estocagem ou manuseio.

Dependendo da concentração, o peróxido de hidrogênio não queima de forma espontânea, porém sua decomposição libera oxigênio o qual alimenta uma combustão. Incêndios envolvendo peróxido de hidrogênio são melhores controlados empregando-se grandes quantidades de água. (KLAIS, 1993)

Segundo Gentil, 1982, o mecanismo de corrosão do peróxido de hidrogênio ocorre segundo as equações 3 e 4 que representam as reações de decomposição do peróxido de hidrogênio e de formação do hidróxido ferroso, ou seja, o peróxido de hidrogênio ataca o ferro formando uma camada de hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), que sofre oxidação devido à presença do oxigênio no meio.



3.8 OS METAIS UTILIZADOS

A planta de UF da empresa tem seus tanques e tubulações construídas em aço inoxidável AISI 316L, que é o aço utilizado em outros equipamentos da ETE. Nesse estudo, além de avaliar as taxas de corrosão no próprio AISI 316L, foram avaliadas as taxas de corrosão em aço inoxidável AISI 304L, também bastante utilizado na indústria de celulose e papel e em aço duplex SAF 2205, que tem se mostrado uma alternativa aos aços inoxidáveis. Neste tópico é apresentado um resumo das características dos aços AISI 304L, AISI 316L e do aço duplex SAF 2205.

3.8.1 OS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304L E 316L

Os aços AISI 304L e 316L fazem parte da família dos aços inoxidáveis austeníticos, os quais são os mais comuns entre os aços inoxidáveis. Estes aços são caracterizados por sua resistência à corrosão muito boa, elevada tenacidade e boa soldabilidade (SILVA; MEI, 2006). Os dados de composição química dos aços AISI 304L e 316L utilizados nesse estudo são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composições químicas dos aços AISI 304-L e 316-L.

Composição Química (% em peso)									
	% C Máx.	% Cr	% Ni	% Mn Máx.	% P Máx.	% Si Máx.	% S Máx.	% Mo	%Fe
AISI 304L	0,03	18 - 20	8 - 10	2,0	0,045	1,0	0,03	-	Res-tante
AISI 316L	0,03	16 - 18	10 - 14	2,0	0,045	1,0	0,03	2 – 3	Res-tante

Fonte: STEEL HANDBOOK. Kesri Steels Limited. Disponível em: < <http://www.ksl.in/handbook.pdf> >
Acesso em 22 setembro, 2014.

A diferença na composição química entre os aços AISI 304 e 304L, assim como entre o AISI 316 e o 316L é o teor de carbono. Nos aços AISI 304 e 316 esse teor é de 0,08% máximo enquanto para os aços AISI 304L e 316L esse teor é reduzido para 0,03% máximo, melhorando a soldabilidade dos mesmos e reduzindo a formação de carbonetos. O principal problema associado à formação de carbonetos de cromo em aços inoxidáveis é o empobrecimento em cromo das regiões vizinhas ao carboneto, reduzindo localmente a resistência à corrosão do material. (PADILHA, 2004) Para o aço inoxidável 316L a adição de molibdênio lhe assegura uma maior resistência a corrosão, principalmente à corrosão localizada (pites) (BRESCIANI FILHO, 1991)

A estrutura austenítica, cúbica de face centrada (CFC), é estabilizada à temperatura ambiente pela adição de níquel e outros estabilizadores desta estrutura, como manganês, por exemplo, tornando esse material útil tanto em aplicações criogênicas quanto em aplicações à temperatura elevada.

Apesar de sua boa resistência à corrosão, o AISI 316L em determinadas condições, pode sofrer corrosão o que tem sido relatado em indústrias de plásticos, químicas e petroquímicas, celulose, entre outras.

De modo geral, as principais formas observadas na corrosão de aços inoxidáveis são relacionadas à corrosão localizada: pite, intergranular, fresta, corrosão sob fadiga e corrosão sob tensão. (SEDRIKS, 1996).

Assim, muitos estudos têm sido realizados na adequação do melhor material a cada situação. Segundo Carbó, 2008, “quando falamos de corrosão, nos referimos sempre a um material em um determinado meio e em determinadas condições. O material resiste ou não ao meio, é adequado ou não para uma determinada utilização”.

Um exemplo é a construção de tanques para meios ácidos. Em geral, em meios ácidos o AISI 316/316L apresenta melhor comportamento que os aços AISI 304/304L, porém, para aplicações na presença de ácido nítrico, o uso do aço AISI 304/304L é mais recomendado que do aço AISI 316L. (CARBÓ, 2008)

Como parte dos problemas de corrosão observados são em meio ácido, é importante lembrar que há diferenças de comportamento dos aços inoxidáveis nesse meio. Por um lado, os meios ácidos oxidantes, como ácidos nítrico e fosfórico, ajudam a formar ou conservar o filme passivo. Por outro lado, os meios ácidos

redutores não permitem a formação do filme ou o destroem. Assim para uso em ácidos como o clorídrico e o fluorídrico não podem ser especificados aços inoxidáveis.

Em ácido sulfúrico, um ácido bastante redutor, aços inoxidáveis como o AISI 304 e o 316 resistem somente em soluções muito diluídas ou muito concentradas e em baixas temperaturas. (CARBÓ, 2008)

3.8.2 O AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2205

Para Martins, 2013, os aços inoxidáveis duplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo, contendo até 0,30% em peso de nitrogênio na forma atômica, que apresentam microestruturas bifásicas compostas por uma matriz ferrítica e pela fase austenítica precipitada com morfologia arredondada e alongada.

Porém, o modo de processamento mais comum dos aços inoxidáveis duplex trabalhados são a conformação a quente entre 1200°C e 900°C, obtendo uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita (POTGIETER *et al.*, 1991), seguido de tratamento isotérmico de solubilização entre 1020°C e 1120°C com posterior resfriamento em água (VAROL; BAESLACK III, 1989), para obter-se o balanço volumétrico desejado entre as fases.

Esses aços foram desenvolvidos na década de 70 na Europa e no Estados Unidos e a partir da década de 90 tem sido usados no Brasil, em substituição aos aços inoxidáveis onde esses não apresentam uma correta combinação de resistência à corrosão e resistência mecânica.

Um dos aços duplex mais utilizados na indústria de celulose e que será estudado neste trabalho é o SAF 2205, que corresponde ao UNS S322305, que é um melhoramento do UNS S31803 para melhorar a resistência a corrosão por pite.

A resistência a corrosão por pite é medida pelo valor de *Pitting Resistance Equivalent* – PRE, que é obtido através da equação 5.

$$PRE = \%Cr + (3,3 \times \%Mo) + (16 \times \%N) \quad (5)$$

Onde %Cr é a percentagem em peso de cromo, %Mo é a percentagem em peso de molibdênio e %N é a percentagem em peso de nitrogênio.

Além da composição química os processos de fabricação, por exemplo, soldagem, também são de suma importância para o real desempenho em trabalho.

O valor de PRE para o aço SAF 2205 é de 35, para o aço AISI 304L de 18 e para o 316L de 24. (SENATORE, 20--) A composição química para o aço duplex SAF 2205 é apresentada na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química do aço duplex SAF 2205.

Composto	Percentagem (% em peso)
Carbono	0,30 máx
Silício	1,0
Manganês	2,0
Cromo	22
Níquel	5,5
Molibdênio	3,2
Nitrogênio	0,18

Fonte: SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**. Disponível em: <<http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox06/028.pdf>>. Acesso em: 11 abril, 2013.

O aço duplex SAF 2205, é frequentemente utilizado em aplicações *offshore*, na indústria de óleo e gás, nas indústrias químicas em geral e de geração de eletricidade; na indústria de papel e celulose, e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos. (MAGNABOSCO, 2001)

A resistência mecânica do aço duplex SAF 2205 pode ser medida por seu limite de resistência à tração de 770 MPa, com um limite de escoamento próximo a 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316) (ECKENROD; PINNOW, 1984 *apud* MAGNABOSCO, 2001) e alongamento em 50 mm superior a 32% (AGARWAL, 1988 *apud* MAGNABOSCO, 2001).

3.8.2.1 Microestrutura do SAF 2205

A estrutura típica de um aço SAF 2205 é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco (NILSSON,1992).

Basicamente quatro fases sólidas são encontradas no ternário Fe-Cr-Ni, a saber: austenita (γ), de estrutura cristalina cúbica de faces centradas; ferrita (α), cúbica de corpo centrado e, α' também cúbico de corpo centrado, porém rica em cromo. A quarta fase sólida é um intermetálico denominado sigma (σ), de estrutura tetragonal, extremamente duro, frágil e não magnético (RAYNOR; RIVLIN, 1988).

A adição de cromo (Cr), molibdênio (Mo), tungstênio (W) e nitrogênio (N) resultam em ligas com melhor resistência a corrosão por pite, no entanto o nível de adição é limitado pela solubilidade do nitrogênio na matriz e pela exclusão do Cr, Mo e W pela fase ferrita. Isto promove a formação de vários tipos de precipitados, por exemplo, σ e χ que se formam quando há exposição a temperaturas maiores (550 – 1.000°C), enquanto α' se forma em temperaturas na faixa de 290 a 500° C, a chamada fragilização 475°C. A formação dessas fases resulta em um esgotamento de elementos de liga em solução sólida o que é prejudicial à dureza e a resistência a corrosão. (LI, 2002)

3.9 CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM ELETROQUÍMICA

A corrosão tem sido definida como uma reação do metal com os elementos do seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico. Nos casos de corrosão aquosa, na grande maioria das vezes, a reação é de natureza eletroquímica, ou seja, há um fluxo de eletricidade conduzido pela solução. Nesses casos, tem-se uma região anódica que fornece os elétrons para a formação de íons, de onde parte a corrente e uma região catódica que recebe os íons metálicos. Na região anódica ocorre a reação de dissolução responsável pela corrosão do metal, na região catódica ocorrem reações de redução onde os íons são “consumidos”. (RAMANATHAN, 1988)

A reação anódica para corrosão de um metal possui a forma geral:



Segundo Jones, 1992, as reações catódicas possíveis e mais comuns são:

1. A evolução do H_2 para soluções ácidas ou soluções neutras:



2. Redução do oxigênio dissolvido em soluções ácidas ou neutras:



3. Redução de um oxidante dissolvido em uma reação redox tais como:



3.10 LEI DE FARADAY

As reações eletroquímicas produzem ou consomem elétrons. Assim, a taxa do fluxo de elétrons saindo ou chegando à interface reativa é a medida da taxa de reação. O fluxo de elétrons é convenientemente medido como corrente, I , em ampères, onde 1 ampère é igual a 1 Coulomb de carga ($6,2 \cdot 10^{18}$ elétrons) por segundo. A proporcionalidade entre a corrente, I , e a massa reagida, m , em uma reação eletroquímica é dada pela Lei de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot a}{n \cdot F} \quad (12)$$

Onde: t é o tempo em segundos, a é o peso atômico do elemento metálico, n é o número de elétrons envolvidos no processo de transferência de carga e F é a constante de Faraday ($96.487 \text{ Coulomb/mol}$).

Dividindo a equação (12) por tempo t , e pela área superficial, A , tem-se a taxa de corrosão, r :

$$r = \frac{m}{t \cdot A} = \frac{i \cdot a}{n \cdot F} \quad (13)$$

Onde i é definido como densidade de corrente, igual a I/A . Essa equação (13) indica uma proporcionalidade entre a perda de massa por unidade de área por unidade de tempo, por exemplo, $\text{mg/dm}^2/\text{dia}$, e densidade de corrente (por exemplo, $\mu\text{A/cm}^2$). A constante de proporcionalidade inclui a/nF e qualquer outro fator para conversão de unidades. A densidade de corrente mais do que a corrente é proporcional à taxa de corrosão, pois a mesma corrente concentrada em uma menor área superficial resulta em uma maior taxa de corrosão.

A densidade de corrente pode ser rotineira e precisamente medida em valores tão baixos quanto 10^{-9}A/cm^2 até vários A/cm^2 . Deste modo, as medições eletroquímicas são ferramentas sensíveis e convenientes para estudo da corrosão. (JONES, 1992)

3.10.1 DENSIDADE DE CORRENTE TROCADA E POTENCIAL DE ELETRODO

Para uma reação em equilíbrio, à taxa de reação anódica ou a catódica são iguais. Assim:

$$r_a = r_c = \frac{i_0 \cdot a}{n \cdot F} \quad (14)$$

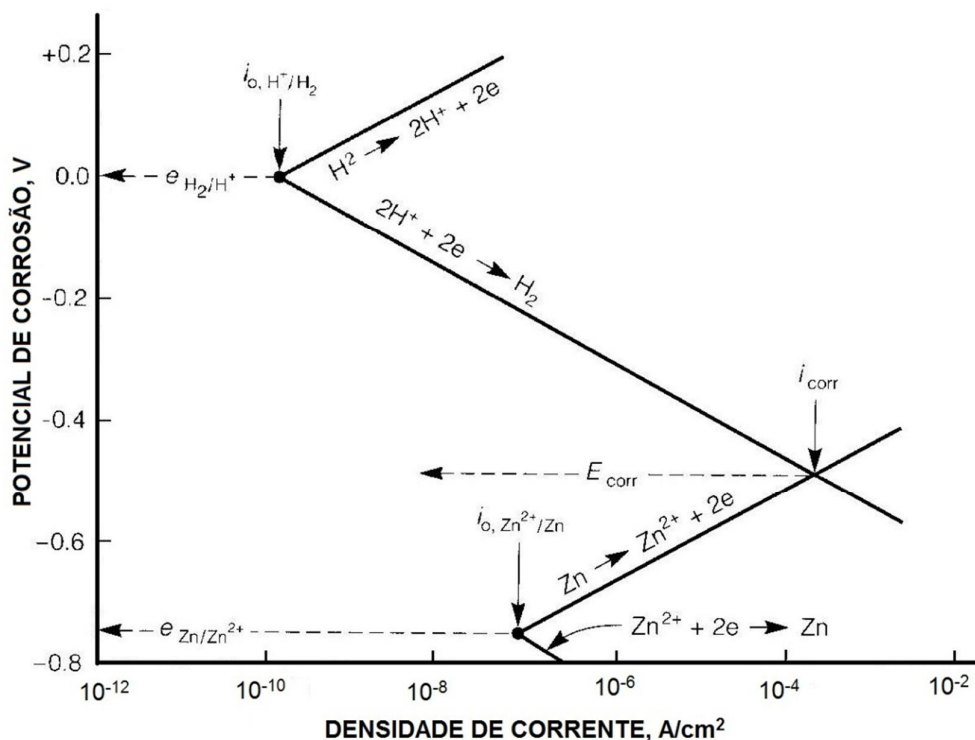
Onde i_0 é a densidade de corrente trocada equivalente para a taxa reversível no equilíbrio, r_a é a taxa para a reação anódica e r_c é a taxa para a reação catódica. Portanto, energia livre ou potencial de eletrodo de meia célula é um parâmetro termodinâmico fundamental característico de uma reação eletroquímica, i_0 é o parâmetro cinético fundamental análogo. (JONES, 1992)

O potencial padrão ou potencial de corrosão é a quantidade de energia liberada durante a corrosão. A corrente é proporcional ao potencial para um dado valor de resistência. A corrente produzida é maior se a diferença de potencial ânodo/cátodo é maior. (RAMANATHAN, 1988)

Quando um metal é corroído as reações anódicas e catódicas ocorrem simultaneamente na superfície, e cada uma tem seu potencial de eletrodo e densidade de corrente trocada. No entanto os dois potenciais $e_{M/M^{2+}}$ e e_{H^+/H_2} não podem coexistir separadamente, mas devem polarizar ou mudar o potencial para um

valor intermediário comum, E_{corr} , chamado potencial de corrosão, que é um potencial “misto”. (JONES, 1992). A figura 3.10 ilustra os potenciais de meia célula e a polarização para um potencial de corrosão E_{corr} para o metal zinco em meio ácido.

Figura 3.10 – Polarização anódica e catódica das reações de meia célula para metal zinco em solução ácida para um dado potencial de corrosão, E_{corr} , e uma taxa de corrosão (densidade de corrente), i_{corr} .



Fonte: FONTANA, M.G, 1986 *apud* JONES, D.A. **Principles and Prevention of Corrosion**. MacMillan, New York: 1992.

Ambos, a energia livre (potencial do eletrodo) e a densidade de corrente de troca (i_0) não podem ser calculados a partir dos princípios fundamentais, ambos devem ser determinados experimentalmente. Detalhe, a superfície na qual a reação ocorre não tem efeito no potencial do eletrodo, mas a i_0 é fortemente afetada pela superfície, ou seja, o ΔG , ou a mudança de energia livre dada pela termodinâmica não é afetada pela superfície, mas pela cinética de reação (JONES,1992).

Skold e Larsen,1957, observaram que existia uma relação linear entre o potencial e as densidades de corrente anódicas e catódicas aplicadas, desde que essas se apresentem baixas. Stern, 1955, usou o termo polarização linear para

descrever a linearidade da curva η - i (sobrepotencial versus corrente). A inclinação desta curva linear é chamada “resistência à polarização”. (GOFF e SMITH, 1970)

Stern e Geary, 1957, derivaram a expressão:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\Delta i}{\Delta E} E_{corr} = 2,3 \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \cdot \beta_c} i_{corr} \quad (15)$$

ou:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot R_p \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (16)$$

Onde: R_p = resistência à polarização;

E_{corr} = potencial de corrosão;

ΔE e Δi = desvios no potencial e o desvio correspondente na densidade de corrente;

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão;

β_a e β_c = inclinações de Tafel anódicas e catódicas (BUCK, 1975)

A partir das equações (16) e (13) é possível determinar a taxa de corrosão do material em perda dimensional por tempo (mm/ano), aplicando a equação abaixo:

$$x = \frac{10 \cdot i_{corr} \cdot a \cdot t}{n \cdot F \cdot d \cdot A} \quad (17)$$

Onde: x = a taxa de corrosão ou perda dimensional do material ensaiado em mm/ano;

a = peso atômico do elemento metálico (g/mol) - quando se trata de ligas, utiliza-se a média ponderada dos principais elementos constituintes da liga,

A = área do eletrodo metálico ensaiado (cm²),

d = densidade do material metálico que sofre a corrosão (g/cm³) e

t = tempo total em segundos para um ano, isto é, 60x60x24x365, 25 = 31.557.600,0 segundos.

3.11 POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A polarização, η , é dada como o potencial aplicado ao eletrodo menos o potencial de equilíbrio do eletrodo em uma meia célula. Para a polarização catódica, η_c , são fornecidos elétrons para superfície do eletrodo que gera um acúmulo de elétrons no metal, tornando a superfície negativa por definição. Para polarização anódica, η_a , são removidos elétrons do metal, a lenta liberação de elétrons pela reação da superfície causa uma deficiência de elétrons que resulta em uma mudança para potencial positivo.

A polarização pode ocorrer por ativação ou por concentração.

A **polarização por ativação** se dá quando a reação é controlada pela taxa de fluxo de carga (elétrons). A relação entre polarização por ativação ou sobrepotencial, η , e a taxa de reação representada pela densidade de corrente, i_a ou i_c , é:

$$\eta_a = \beta_a \cdot \log \frac{i_a}{i_0} \quad \text{para polarização anódica} \quad (18)$$

e

$$\eta_c = \beta_c \cdot \log \frac{i_c}{i_0} \quad \text{para polarização catódica} \quad (19)$$

A densidade das correntes i_a e i_c fluem em direções opostas, assim, para sobrepotencial anódico, η_a é positivo e β_a deve ser positivo, para sobrepotencial catódico, η_c é negativo e β_c será negativo.

As equações 18 e 19 mostram que representar o sobrepotencial, η_{act} , versus $\log i$ é linear para polarização anódica e catódica, e as inclinações são dadas pelas constantes de Tafel.

A presença de um sobrepotencial leva a dedução de que deve haver a presença de barreiras de energia e a densidade de corrente trocada é uma função da energia de ativação.

A **polarização por concentração** ocorre pela variação de concentração das espécies a partir da superfície do metal para o interior da solução. Ela é dada em função da densidade de corrente por:

$$\eta_{conc} = \frac{2,3 R.T}{n.F} \log \left[1 - \frac{i_c}{i_L} \right] \quad (20)$$

Onde: i_L é a densidade de corrente limítrofe. As constantes de Tafel normalmente variam de 0,03 a 0,2V e muitas vezes são estimadas como $\pm 0,1V$.

A **polarização combinada** é a soma da polarização por ativação e da polarização por concentração.

A polarização por concentração é significativa para processo de redução catódica, mas para oxidação anódica normalmente pode ser ignorada devido a um ilimitado suprimento de átomos de metal estar disponível na interface.

3.11.1 EXTRAPOLAÇÃO DE TAFEL

Em uma curva de polarização, quando representados os valores de sobrepotencial versus $\log i_{app}$ observa-se uma forma curva em baixo sobrepotencial, que em sobrepotencial mais alto torna-se linear. Quando ocorre essa linearidade em um gráfico semilog diz-se que há um de comportamento de Tafel. (JONES, 1992)

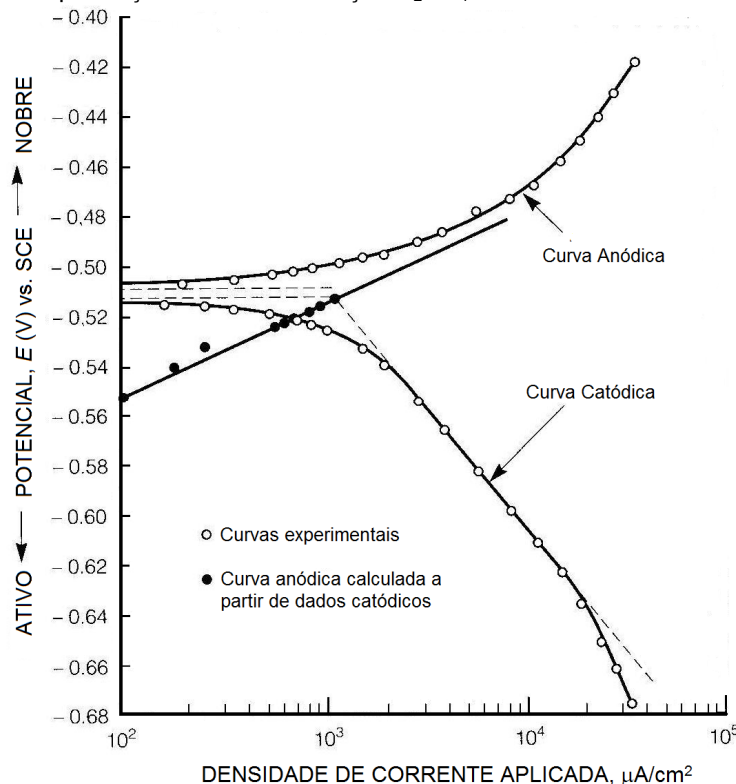
A extrapolação de Tafel catódica válida requer um processo de redução simples que é controlado pela ativação. Esta condição é muitas vezes encontrada em soluções de ácidos fortes desaeradas nas quais a reação de redução é:



A figura 3.11 mostra dados típicos de polarização catódica para ferro em uma solução ácida com extrapolação da inclinação de Tafel catódica para o potencial de corrosão, E_{corr} . A intersecção dá a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão, i_{corr} . O comportamento de Tafel também pode ser observado em eletrólitos neutros desaerados. Na ausência de quaisquer outras reações de redução, a polarização catódica será controlada pela reação 21:



Figura 3.11 – Dados de polarização catódica mostrando comportamento de Tafel em temperatura ambiente para aço carbono em solução H_2SO_4 1N desaerada



Fonte: JONES, D.A., **Principles and Prevention of Corrosion**. MacMillan, New York: 1992.

3.12 MÉTODOS PARA MEDIÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO

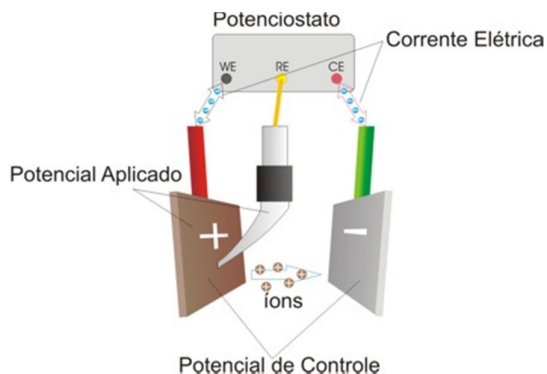
Os métodos de polarização eletroquímica podem ser classificados em **galvanostático** – controlados pela corrente e **potenciostático** – controlado pelo potencial.

Os procedimentos galvanostáticos foram os primeiros a serem usados e são relativamente simples instrumentalmente, porém são inadequados para definir a curva ativa-passiva propriamente devido ao potencial não ser uma função simples da corrente. No entanto, a corrente é uma função simples do potencial e os procedimentos de potencial controlado são mais efetivos no estudo do comportamento de ligas ativa-passiva.

Um potenciostato ajusta automaticamente a corrente de polarização aplicada para controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência em qualquer valor prescrito. A figura 3.12 mostra o diagrama de uma célula eletroquímica ligada a um potenciostato. A corrente I polariza o eletrodo de trabalho

(WE) para o potencial prescrito com relação ao eletrodo de referência (RE), o qual permanece em potencial constante com pequena ou nenhuma corrente passando através do circuito de medição do potencial.

Figura 3.12 - Diagrama de uma célula para medição da taxa de corrosão

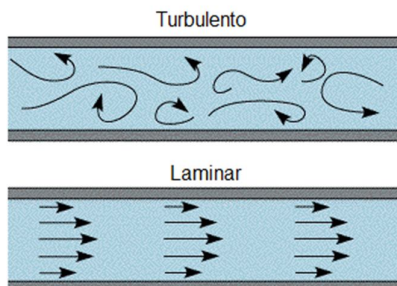


Fonte: POTENCIOSTATO. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato>> acesso em 27 jun, 2014.

3.13 CORROSÃO INDUZIDA POR FLUXO

Os líquidos ao escoarem por tubulações podem apresentar fluxos laminares ou turbulentos. Um fluxo laminar é caracterizado por possuir camadas em diferentes velocidades, sendo menor próximo à superfície metálica, onde as forças de atrito e colisões moleculares nas irregularidades da superfície são maiores, e maior velocidade no interior do fluido onde o atrito se dá apenas entre as moléculas presentes no próprio líquido. A figura 3.13 mostra uma representação esquemática do fluxo turbulento e laminar de um fluido em uma tubulação.

Figura 3.13 - Movimento laminar e turbulento de um fluido em uma tubulação.



Fonte: CUERVA, J. de la. **Turbulencias**. Disponível em: <<http://juandelacuerva.blogspot.com.br/2007/03/turbulencias.html>> Acesso em: 22 mar, 2014.

Nos fluxos turbulentos ocorrem perturbações e o líquido apresenta fluxos em velocidades e direções variadas. Os fluxos turbulentos podem aparecer em mudanças de diâmetro ou de direção, em descontinuidades na superfície como juntas ou uniões, em fendas ou aberturas que geram fluxos laterais (secundários) para fora do corpo de fluido ou, ainda, pela presença de depósitos nas superfícies das tubulações.

O fluxo pode causar um tipo de corrosão conhecida como corrosão induzida por fluxo, a qual é facilmente reconhecida devido aos efeitos criados, caracterizados por sulcos, furos arredondados ou gargantas.

Segundo Trethewey e Chamberlain, 1995, relacionam ao fluxo ao fluxo quatro efeitos. O primeiro é o não estabelecimento do equilíbrio químico, pois os íons de metal corroído são removidos do sistema pelo fluxo de eletrólito aumentando a taxa de dissolução.

O segundo efeito é o reabastecimento de oxigênio. Em fluxos lentos, a reposição de oxigênio evita células de aeração diferencial, mantém os filmes de óxidos protetivos e previne o desenvolvimento de pite críticos.

Terceiro: reabastecimento de íons. Nesse caso, as taxas de fluxo podem causar a reposição de íons agressivos como cloretos e sulfetos (efeito negativo) ou de inibidores de corrosão (efeito positivo).

Por último, camadas protetivas podem ser lavadas – se houver partículas sólidas no fluido, as camadas protetivas podem ser arrancadas e aumentar a corrosão. Por outro lado, o fluxo pode ser suficiente para prevenir a deposição de lodo ou sujeira que do contrário causariam células de aeração diferencial em trincas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316 L E SAF 2205

4.1.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 316L DA TUBULAÇÃO PROVENIENTE DA PLANTA DE UF

Para avaliar se há variação química entre as regiões de metal base, zona fundida e zona termicamente afetada na amostra de tubulação de AISI 316L retirada da planta de ultrafiltração foi avaliada a composição química por ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

Foram cortadas tiras do tubo com 4 x 10 x 3 mm (largura x comprimento x espessura corresponde a espessura da parede do tubo), usando uma serra fita. As amostras de metais estudados neste trabalho foram analisadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Shimadzu, modelo EDX 700. Para que se minimizasse a influência das regiões vizinhas foi utilizado um raio incidente de 1 mm centralizado na amostra.

Foi realizada essa análise apenas para o aço AISI 316L, pois sendo proveniente da planta e não se conhecendo o histórico do processo de soldagem utilizado desconhecia-se a composição do metal de adição usado. Não foram feitas análises da composição química das demais amostras de metais que foram cedidas de material sem uso (do estoque de manutenção).

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205

As metalografias foram realizadas com objetivo de revelar as microestruturas dos materiais trabalhados. Para facilitar a identificação de fases nos aços inoxidáveis e duplex optou por utilizar metalografia colorida. Para isso utilizou-se uma solução ácida de metabissulfito de potássio $K_2S_2O_5$ com bifluoreto de amônio $(NH_4)HF_2$.

Essa técnica, porém, apresenta suas dificuldades como a grande exigência na preparação das superfícies e o controle do tempo de exposição ao reagente.

A preparação da amostra deve ser cuidadosa, pois o filme depositado na superfície é sensível aos danos que não foram removidos pela preparação

metalográfica. (FUKUGAUCHI, 2010). A metalografia utilizada baseia-se na deposição de um filme de sulfetos nas áreas anódicas com espessuras de 40 a 500nm, que são formados pela reação química entre a superfície da amostra e o reagente. Conforme a espessura aumenta, a interferência produz diferentes cores na seguinte sequência: amarela, vermelha, violeta, azul e verde (VUROBI JÚNIOR, 2007).

Os filmes são sensíveis ainda à orientação cristalográfica preferencial devido às tensões residuais. (FUKUGAUCHI, 2010)

Para análise metalográfica foram feitos corpos de prova de todos os metais estudados. As amostras de metal foram serradas em pedaços de aproximadamente 5 x 10 x 3 mm, os quais foram embutidos em resina de poliéster insaturada de marca RHA[®], sendo adicionadas 20 gotas de catalisador para 100 ml da resina e um tempo de cura de 24 horas formando tarugos circulares com 20 mm de diâmetro por 20 mm de altura. Logo após, as amostras foram polidas com lixas de granulometria de números 320, 400, 600 e 1200 mesh respectivamente; segunda por polimento em politriz de marca Arotec, modelo APL-4, em pano de polimento de marca Fortel e finalmente, polimento com pasta diamantada de 0,1 μm .

Para visualização das microestruturas foi preparada solução contendo 2,4 g de bifluoreto de amônio - $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ e 0,6 g de metabissulfito de potássio - $(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5)$ dissolvidos em 20 mL de ácido clorídrico e completados até 100 mL.

Após o polimento os corpos de prova foram atacados na solução ácida preparada, inicialmente 5 segundos cada, lavados em água para retirada do excesso de solução e secados com álcool e sopro de ar quente. Para cada corpo de prova foi observada a efetividade do ataque e, caso necessário, atacado novamente, repetindo o processo de lavagem, secagem e observação até a boa revelação da microestrutura.

As imagens foram obtidas em microscópio Olympus BX-51 com câmera digital QColor 3 acoplada e processadas com o programa ImagePro-Plus, com a ferramenta *Extended Field*.

Foram feitas micrografias com aumentos de 100x, 500x e 1000x.

4.2 DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205

4.2.1 DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205 NO EFLUENTE E NAS SOLUÇÕES DE NaOH, H₂SO₄ E H₂O₂ EM CONDIÇÕES ESTACIONÁRIAS

No estudo foram ensaiados aços AISI 1020, 304L e SAF 2205 cedidos pela empresa, retirados de material de estoque para manutenção e de aço AISI 316L proveniente de amostra da tubulação da planta de ultrafiltração.

Para confecção dos eletrodos foram cortados corpos de prova de cada metal em pedaços de cerca de 5 x 10 x 3 mm. As regiões de metal base, zona fundida e zona termicamente afetada foram separadas a partir do tubo de aço 316L, sendo delimitadas visualmente. Cada corpo de prova foi medido utilizando um micrômetro para determinação das áreas superficiais de cada eletrodo. Na face oposta foi feito um corte para fixar o fio de cobre responsável pela conexão na célula eletroquímica. Em seguida os corpos de prova foram embutidos em resina epóxi (LOCTITE®-DUREPÓXI) ou em resina de poliéster insaturada de marca RHAI®, sendo adicionadas 20 gotas de catalisador para 100 ml da resina e um tempo de cura de 24 horas, configurando-se como os eletrodos de trabalho.

Os eletrodos foram ensaiados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo utilizado como contra-eletródo um fio de platina na forma de espiral cuja área geométrica foi de 6,28 cm²; um eletrodo de referência do tipo calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho. Quando utilizadas soluções de peróxido de hidrogênio como eletrólito, o contra-eletródo de platina foi substituído por um contra-eletródo de grafite.

Para cada ensaio a célula eletroquímica, com capacidade de 30 mL, foi preenchida com um eletrólito e os três eletrodos foram mergulhados nas soluções, em condições estacionárias, a 25⁰C e aeradas. Foram utilizados como eletrólitos o próprio efluente a ser tratado na planta de UF fornecido pela empresa, e soluções dos compostos utilizados como soluções de limpeza, sendo o NaOH e o H₂SO₄ preparados a partir de reagente grau P.A. e o peróxido de hidrogênio preparado a partir de amostra de reagente para uso industrial fornecido pela empresa a uma concentração de 35%. As concentrações das soluções utilizadas nos ensaios são mostradas na tabela 4.1. As concentrações usadas para as soluções de NaOH,

H_2SO_4 e H_2O_2 foram empregadas na planta de ultrafiltração durante os procedimentos de lavagem, exceto para o H_2SO_4 0,1 mol/L que foi utilizado como padrão de comparação. A temperatura dos eletrólitos foi mantida constante em 25°C pela circulação de água por uma camisa de termostatização da célula eletroquímica, através de um banho termostaticante da marca Brookfield, modelo TC 501.

Tabela 4.1 - Concentrações das soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos.

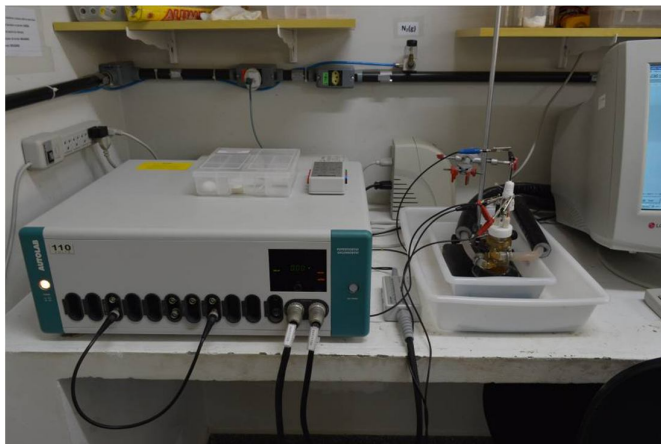
Soluções	Concentrações
Efluente	Conforme fornecido pela empresa
H_2SO_4	0,012 mol/L
H_2SO_4	0,1 mol/L
NaOH	500 mg/L
H_2O_2	5,0 g/L
H_2O_2	10,0 g/L

Fonte: O Autor.

Para cada ensaio o eletrodo a ser usado foi lixado com lixa 600, lavados com água destilada e seca em papel macio e neutro e imediatamente colocado na célula eletroquímica e conectado para o início do ensaio. Esse procedimento foi repetido para cada eletrodo em estudo nos diferentes eletrólitos citados na tabela 4.1.

A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT30, como pode ser visto na figura 4.1.

Figura 4.1 - Célula eletroquímica conectada ao Potenciostato/galvanostato utilizados nos estudos de corrosão.



Fonte: O Autor.

Para a determinação das taxas de corrosão foi utilizado o método eletroquímico, seguindo a norma ASTM G 59-97. Isto é, inicialmente era determinado o potencial de corrosão do eletrodo em função do tempo em determinado eletrólito. Logo após, era efetuada a polarização linear de +/- 10 mV, em torno do potencial de corrosão (E_{corr}), através do potenciostato/galvanostato, sendo determinada a resistência de polarização do sistema ensaiado (R_p). Em seguida eram efetuadas as polarizações anódicas e catódicas de +/- 150 mV, para determinação das constantes de Tafel, anódicas e catódicas (β_a e β_c) respectivamente. Esse procedimento foi repetido para cada eletrodo em estudo nos diferentes eletrólitos.

Com os parâmetros determinados nos ensaios eletroquímicos e utilizando as equações (13), (16) e (17) foram calculadas as taxas de corrosão em mm/ano dos materiais metálicos submersos na fase líquida dos eletrólitos.

Para a utilização da equação 17, é necessário conhecer o peso atômico, a densidade do material e a área superficial do eletrodo ensaiado. Como os aços são ligas metálicas, foi determinado um peso atômico ponderado para os principais elementos formadores da liga. Esses dados constam na tabela 4.2:

Tabela 4.2 - Valores de peso atômico, densidade e área dos eletrodos usados para os cálculos das taxas de corrosão por metal

Metal	Peso		Área do eletrodo cm ²
	atômico (ponderado) g/mol	Densidade g/cm ³	
Aço AISI 1020 ^[2]	55,36	7,86	0,089
Aço AISI 304L ^[2]	55,59	7,90	0,084
Aço AISI 316L ^[1] (metal base)	56,26	8,0	0,131
Aço AISI 316L ^[1] (ZAC)	56,26	8,0	0,192
Aço AISI 316L ^[1] (zona fundida)	56,29	8,0	0,103
Aço duplex ^[2] SAF 2205	56,84	8,0	0,140

Fonte: O Autor.

Notas: ^[1] calculados a partir dos valores da Tabela 5.1.

^[2] calculados a partir dos valores de: SILVA, A.B.M. da. Estudo de corrosão dos aços 1020, inoxidáveis e duplex SAF 2205 em planta de evaporação do licor de cozimento do processo Kraft em indústria de celulose e papel. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), UEPG: 2013.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020 E 316L NO EFLUENTE E EM H_2SO_4 0,012 MOL/L APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM NaOH 500 MG/L

O pré-tratamento foi realizado mergulhando o eletrodo lixado em lixa 600 mesh, lavado com água destilada e seco, em um copo de béquer com solução de NaOH 500 mg/L em temperatura ambiente. Foram estipulados para o pré-tratamento os tempos de 15 e 30 minutos, com base nos tempos médios de lavagem química na planta de UF. Completado este tempo, o eletrodo foi retirado da solução, lavado com água destilada e seco usando papel macio e neutro para ser introduzido na célula eletroquímica para as medições dos parâmetros eletroquímicos da corrosão, conforme descrito no item 4.2.

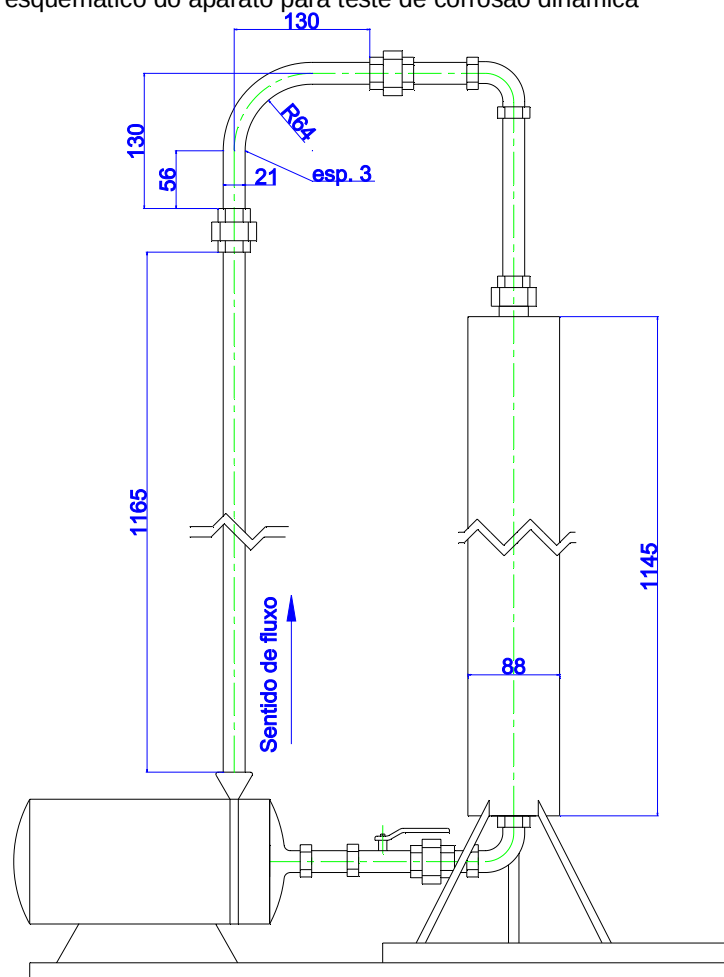
Foram utilizados como eletrólitos na célula eletroquímica o efluente cedido pela empresa e a solução de H_2SO_4 0,012mol/L, isoladamente.

4.3 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM TESTE DINÂMICO

Para ensaiar o aço 316L atualmente utilizado na planta de UF foi montado um aparato de circulação de líquido, conforme o desenho mostrado na figura 4.2, no laboratório do Senai-Telêmaco Borba. Para montagem do aparato foi solicitado à empresa um tubo de aço AISI 316-L ½" NPT, semelhante ao utilizado na planta da UF, mas com diâmetro menor para que a velocidade do fluxo fosse ampliada.

Foi utilizada uma motobomba centrífuga de potência ¾ CV, vazão máxima 10,3m³/h, modelo SHX1-P que proporcionou uma velocidade média de fluxo de 12m/s. Para montagem do cotovelo superior esquerdo foram utilizadas conexões de forma que essa região fosse facilmente removível e pudesse ser retirada para observações e pesagem.

Figura 4.2 - Desenho esquemático do aparato para teste de corrosão dinâmica



Fonte: O Autor.

Foi mantida a circulação de efluente fornecido pela empresa por um período de 8 a 10 horas/dia, não sendo deixado por mais tempo devido ao aquecimento observado. A amostra de efluente foi trocada uma vez por mês.

Para pesagem do cotovelo o mesmo foi removido do sistema, lavado em água corrente, seco em estufa a 105°C por 1 hora, resfriado ao ar e pesado em balança com aproximação de 0,1g. Foi utilizada balança de marca Gehaka, modelo BK 4001 II. Uma fotografia do tubo utilizado pode ser vista na figura 4.3.

Figura 4.3 - Cotovelo de aço 316L usado para teste de corrosão dinâmico



Fonte: O Autor.

Ao final de 665 horas o tubo foi cortado para observação interna. Foram feitas imagens com em tamanho natural máquina digital e ampliadas utilizando estereomicroscópio Collmann com câmera digital DG Color acoplada, conectada ao computador. As imagens são captadas utilizando o programa IS 500. O jogo de lentes usado no estereomicroscópio permitiu um aumento de 150 vezes.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Para caracterização dos efluentes foram utilizados os parâmetros de controle usados no monitoramento da empresa, a saber: turbidez, cor, sólidos sedimentáveis totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH e temperatura. Os dados do monitoramento diário referentes ao ano de 2013 foram fornecidos pela empresa e tratados estatisticamente de forma a se ter as médias e os desvios padrão.

As características dos efluentes foram determinadas no laboratório de controle da planta de efluentes da empresa, seguindo os procedimentos padronizados de análise descritos a seguir.

4.4.1 MEDIÇÃO DE pH

O pH foi determinado pelo método eletrométrico, segundo a ABNT NBR 14339:1999.

Foi utilizado o medidor de pH Yokogawa model PH82, cujo eletrodo deve ser mantido em solução de cloreto de potássio (KCl) 3M.

A amostra deve ser coletada seguindo os procedimentos de amostragem e homogeneizada, e então transferida para um recipiente de 100 mL ou 250mL.

4.4.2 MEDIÇÃO DE TEMPERATURA

Para medição da temperatura foi utilizado termômetro de mercúrio com escala em grau Celsius.

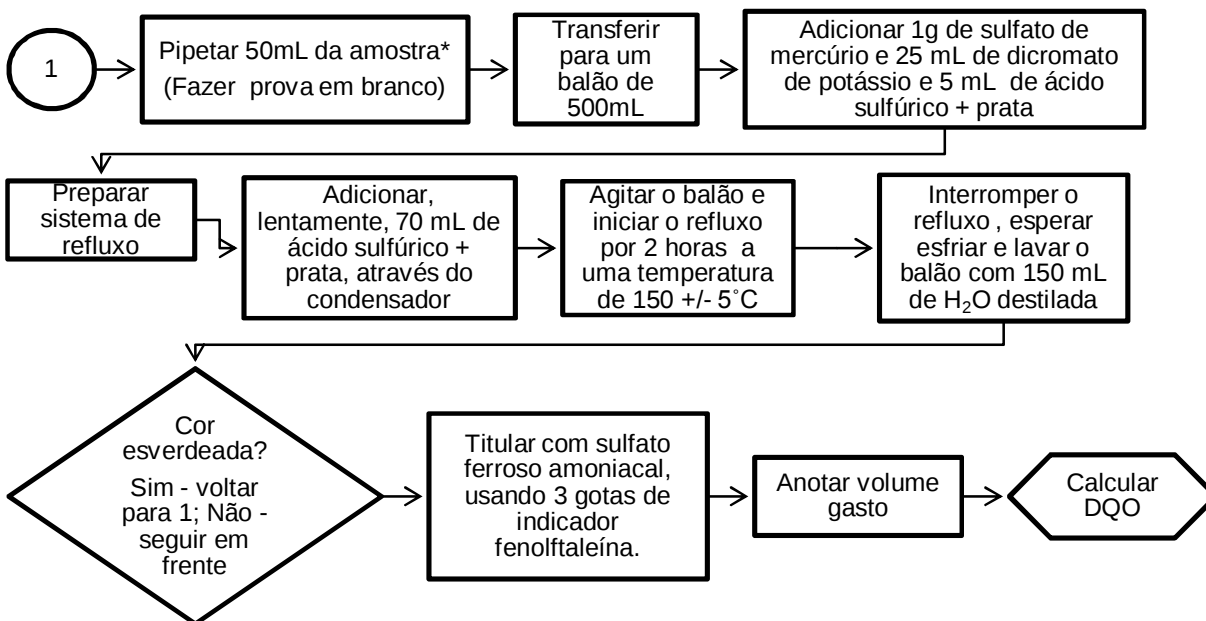
O termômetro foi mergulhado na amostra homogeneizada até o nível em que se detém o mercúrio, deixado imerso no líquido por 1 minuto, e então feita a leitura e anotado o valor no boletim de controle.

4.4.3 DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é a medida da quantidade consumida de um agente oxidante forte, necessário para oxidar a matéria orgânica de uma amostra. É expressa em unidades de equivalentes de mg de O₂/L .

O ensaio foi realizado por método de refluxo segundo a norma NBR 10357:1988. O procedimento de análise é mostrado no fluxograma da figura 4.4.:

Figura 4.4 - Fluxograma de análise de DQO



Fonte: Adaptado de procedimentos da empresa.

A DQO é calculada utilizando a equação 23:

$$DQO = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 8 \times 1.000}{A} \quad (23)$$

Onde:

DQO = demanda química de oxigênio, em mg O₂/L;

V₁ = volume de sulfato ferroso amoniacal (SFA) gasto na amostra, em mL;

V₂ = volume de SFA gasto na prova em branco, em mL;

N = normalidade da solução de SFA;

8 = equivalente grama do oxigênio, em g;

A = alíquota, em mL.

4.4.4 DETERMINAÇÃO DE DEMANDA BIOLÓGICA DE OXIGÊNIO (DBO)

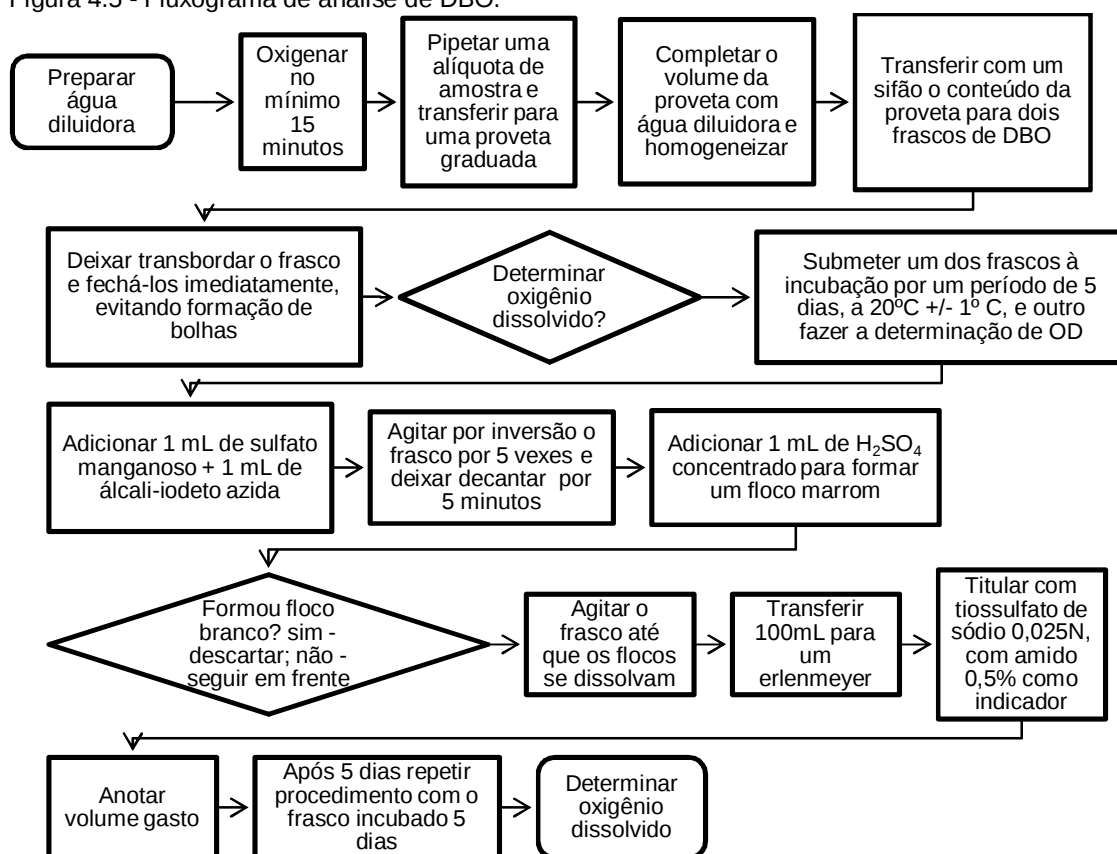
A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é um teste empírico no qual procedimentos padronizados de laboratórios são usados para determinar a

necessidade relativa de oxigênio requerido para oxidação da matéria orgânica, pela via bioquímica, presente em águas.

A determinação da DBO solúvel é feita sobre amostra decantada retirando-se uma alíquota do sobrenadante. As diluições sugeridas para análise de DBO são: efluente industriais: 0,1 a 1,0%; esgoto bruto e sedimentado de 1,0 a 5,0%, efluentes oxidados de 5,0 a 25% e águas naturais 25 a 100%.

A análise foi realizada segundo a norma ABNT NBR 12614:1992, resumida no fluxograma mostrado na figura 4.5.

Figura 4.5 - Fluxograma de análise de DBO.



Fonte: Adaptado de procedimentos da empresa.

Para o cálculo do oxigênio dissolvido utiliza-se as equações 24 e 25.

$$OD = \frac{G \times f \times N \times 8 \times 1.000}{F \times V} \quad (24)$$

$$F = \frac{VF}{(VF-2)} \quad (25)$$

Onde:

OD = oxigênio dissolvido, mg O_2/L ;

F = fator de correção do volume do frasco;

VF = volume do frasco;

G = volume gasto do tiossulfato de sódio, mL;

f = fator da solução de tiossulfato de sódio;

N = normalidade da solução de tiossulfato de sódio;

8 = Equivalente grama do oxigênio, g;

V = volume titulado, mL.

Para o cálculo da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) utiliza-se a equação 26.

$$DBO5 = \frac{OD1 - OD5}{P} \quad (26)$$

Onde:

$DBO5$ = demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias, mg O_2/L ;

$OD1$ = oxigênio dissolvido no frasco 1;

$OD5$ = oxigênio dissolvido no frasco incubado 5 dias;

P = fração volumétrica decimal da amostra = $P = \frac{Va}{1.000}$;

Va = alíquota da amostra original, mL.

4.4.5 DETERMINAÇÃO DA TURBIDEZ

Mede-se a turbidez do efluente com o uso do turbidímetro da marca Hach, modelo 2100 P, utilizando o método nefelométrico, que segue o *Standard Methods for the examination of Water & Wastewater 22th – APHA-AWWA-WEF – method 2130 – B*.

O aparelho deve ser apoiado em superfície plana e rígida e ligado. Insere-se a cubeta com a amostra no compartimento de forma que o losango de orientação fique alinhado com a marca indicadora saliente à frente do compartimento. Fecha-se a tampa. Feita a leitura a medida indicará a leitura em unidades NTU.

4.4.6 DETERMINAÇÃO DE COR

A cor pode ser expressa como cor “aparente” ou “verdadeira”. A cor aparente inclui inclusive a cor de materiais dissolvidos mais a cor das substâncias em suspensão. A cor aparente é determinada medindo a amostra sem filtrar. A cor verdadeira pode ser determinada filtrando ou centrifugando as substâncias em suspensão.

Na empresa foi utilizada a cor verdadeira, nesse caso a amostra foi filtrada para então ser colocada no espectrofotômetro para medição da cor. Para a medição de cor utilizou-se o aparelho de medição de cor em líquidos, marca Hach, modelo DR4000, de acordo com o método espectrofotométrico descrito por *Standard Methods for the examination of Water & Wastewater 22th – APHA-AWWA-WEF – method 2130 – B*.

4.4.7 DETERMINAÇÃO DE SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS

A medida de sólidos sedimentáveis foi feita pelo método do cone de *Imhoff*, normalizada pela NBR 10561:1988. Os cones em seu suporte são mostrados na figura 4.6.

Figura 4.6 – Ensaio de sólidos sedimentáveis utilizando cones de Imhoff.



Fonte: Imagem cedida pela empresa(2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316 L E SAF 2205

5.1.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO AISI 316L DE TUBO PROVENIENTE DA PLANTA DE UF

A composição química da amostra de AISI 316L do tubo retirado da planta de UF foi avaliada através de ensaio de espectrometria - EDX usando feixe incidente de 1 mm, em corpos de prova cortados das regiões de metal base, zona fundida e zona termicamente afetada (ZAC). Os resultados quantitativos obtidos são apresentados na Tabela 5.1 com aproximação de três para duas casas e completado para 100%.

Tabela 5.1 - Composição química do material da tubulação da UF (% em peso).

Elementos	Metal Base (%)	Zona fundida (%)	ZAC (%)
Fe	69,47	69,48	69,72
Cr	17,12	16,50	17,04
Ni	10,09	10,83	10,03
Mo	2,17	2,00	2,10
Mn	1,15	1,19	1,11

Fonte: O Autor

Percebe-se que há pequenas variações na composição entre as três regiões analisadas. Em relação ao cromo, entre a zona fundida e o metal base tem-se na solda uma diferença $\Delta Cr = 0,62\%$ a menos de cromo do que no metal base, e entre metal base e ZAC $0,08\%$.

A diferença entre a solda e o metal base em relação ao Ni é de $\Delta Ni = 0,74\%$ a mais de níquel na zona fundida do que no metal base e entre a ZAC e o metal base o $\Delta Ni = 0,06\%$ a mais no metal base.

Para os teores de molibdênio a diferença fica em $0,17\%$ a mais no metal base que na zona fundida e de $0,07\%$ a mais no metal base do que na ZAC.

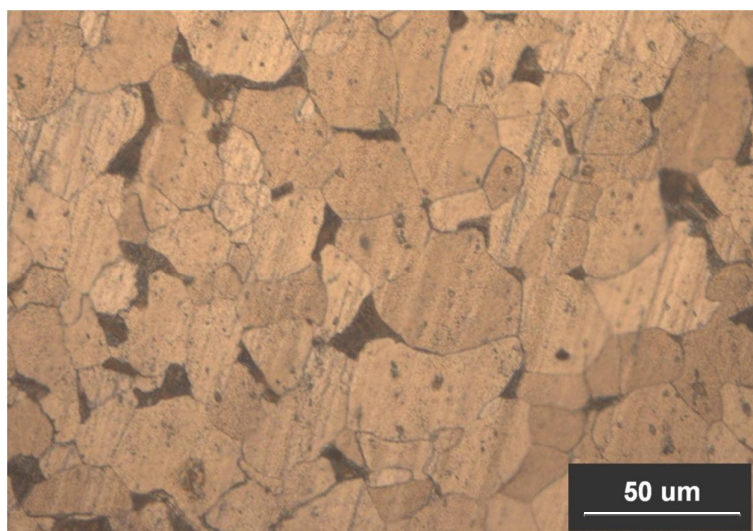
Para o manganês as diferenças são de $0,04\%$ em ordem decrescente entre zona fundida e metal base, e entre metal base e ZAC.

Essas diferenças não são significativas, pois, segundo apresentado no quadro 3.2, o teor de cromo no aço AISI 316L pode ir de 16 a 18%, e de níquel de 10 a 14%. Os teores dos demais elementos também estão de acordo com a composição normalizada.

5.1.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205

Para o aço 1020 a coloração ficou entre em diferentes tons de marrom, como pode ser visto na figura 5.1. Os grãos são equiaxiais, com uma pequena variação de tamanhos.

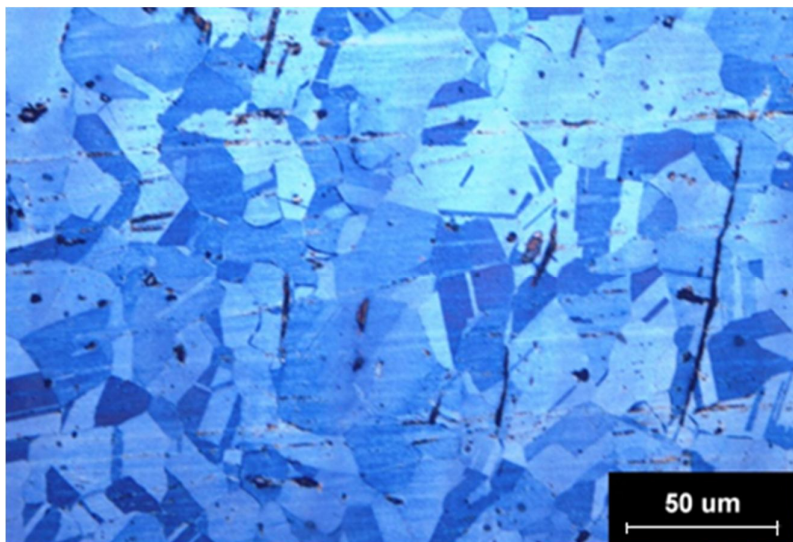
Figura 5.1 - Metalografia para aço AISI 1020.



Fonte: O Autor.

O aço AISI 304L é um aço inoxidável da classe dos austeníticos. Nas metalografias, apresentadas na figura 5.2, apresentou coloração azul e grãos regulares. É possível visualizar maclas de recozimento, que são como faixas que aparecem no interior, com laterais retas e paralelas. Em função da variação de direção cristalográfica aparecem alguns grãos com tonalidades mais claras e mais escuras de azul. As linhas pretas são de ferrita delta residual e indicam a direção de laminação do material.

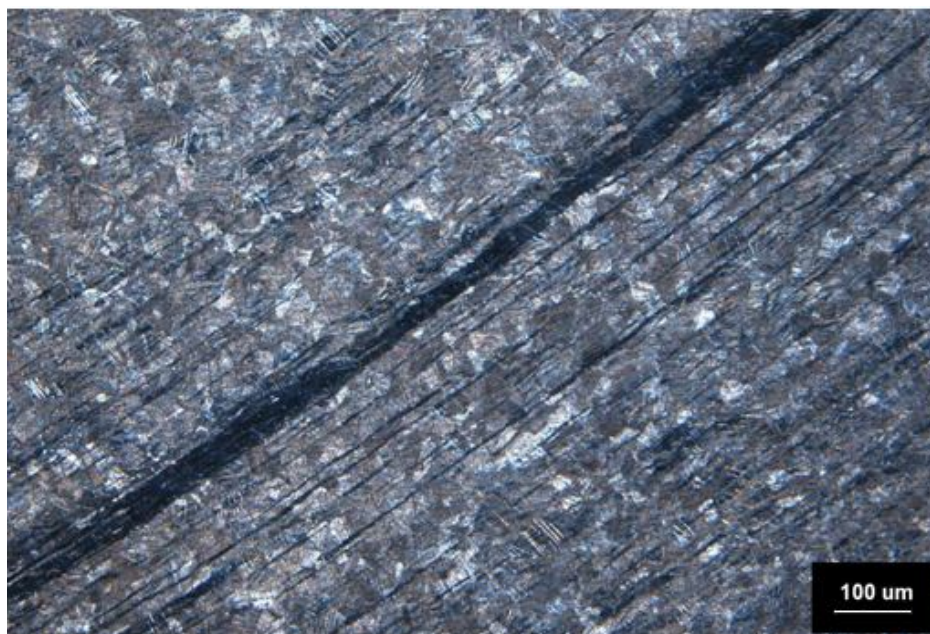
Figura 5.2 - Metalografia para aço AISI 304L.



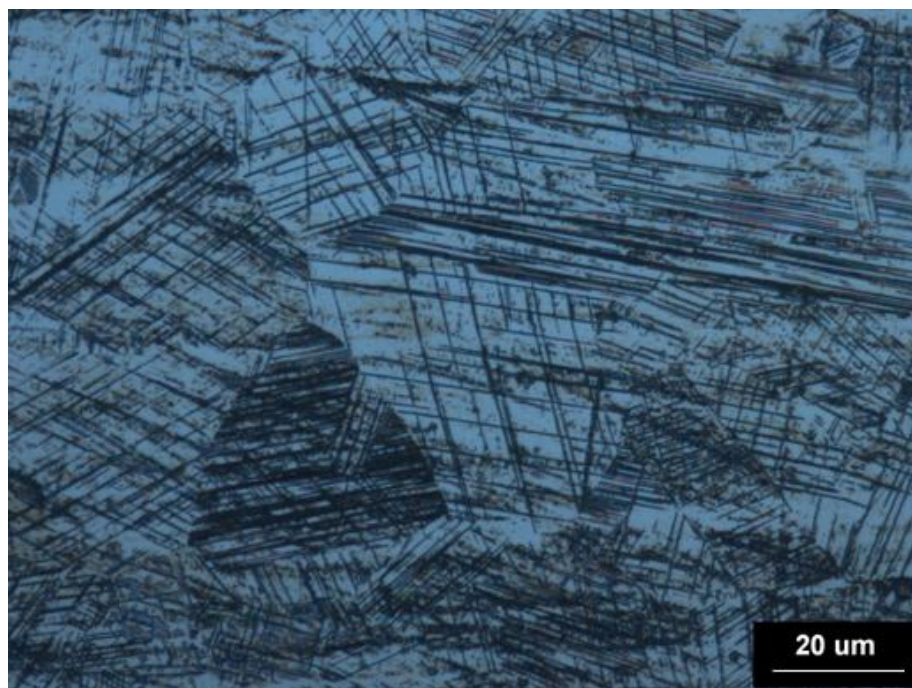
Fonte: O Autor

Para o aço AISI 316L foi retirada uma amostra da tubulação da planta de Ultrafiltração, tendo sido cortados desse tubo corpos-de-prova da região do metal base, da zona fundida e da região afetada pelo calor – ZAC. Nas metalografias do metal base podem ser observadas as linhas de escorregamento que estão associadas com a deformação mecânica para o curvamento do material. Notou-se uma linha escura na metade da espessura do corpo de prova e que segue a curvatura do tubo, vista na figura 5.3 a, onde se pode a microestrutura formada por martensita induzida por deformação. Para a região do metal base foram feitas imagens em campo claro e campo escuro. Nas imagens em campo escuro as bandas de deformação apresentam-se bastante visíveis, conforme pode ser observado na figura 5.3 b. Essa excessiva deformação da microestrutura pode estar levando a uma maior corrosão das tubulações.

Figura 5.3 - Metalografias do aço AISI 316L para região do metal base do tubo onde em (a) observa-se um arco causado pela deformação para a formação do tubo, com aumento de 100X – DF e em (b) as bandas de deformação no interior dos grãos, com aumento de 1000X – BF.



(a)



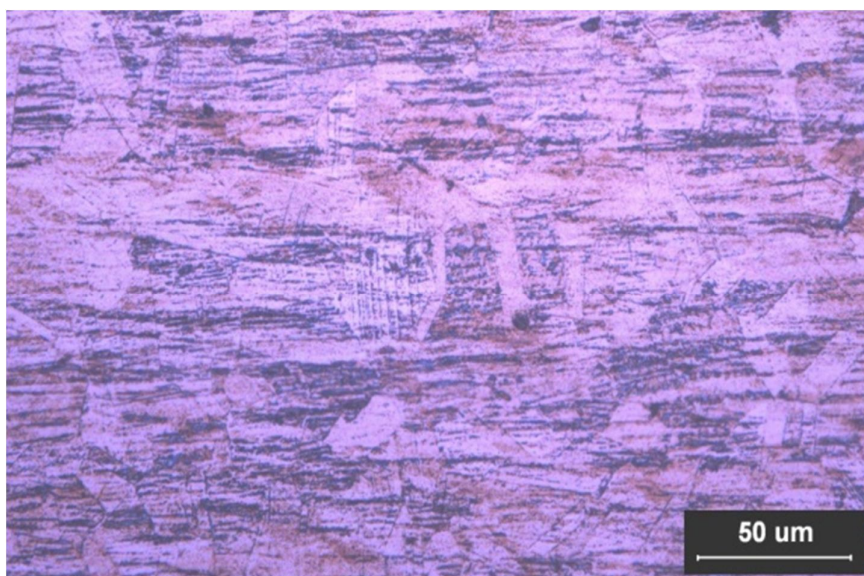
(b)

Fonte: O Autor.

Nas metalografias puderam ser observadas as diferenças microestruturais entre as três regiões estudadas do aço AISI 316L proveniente da tubulação da UF.

A microestrutura da ZAC não apresenta o fibramento notado no metal base, inclusive não é mais visível a linha central vista antes. As linhas das bandas de deslocamento também foram suavizadas. Para as imagens da ZAC foi usado apenas campo claro, como pode ser visto na figura 5.4.

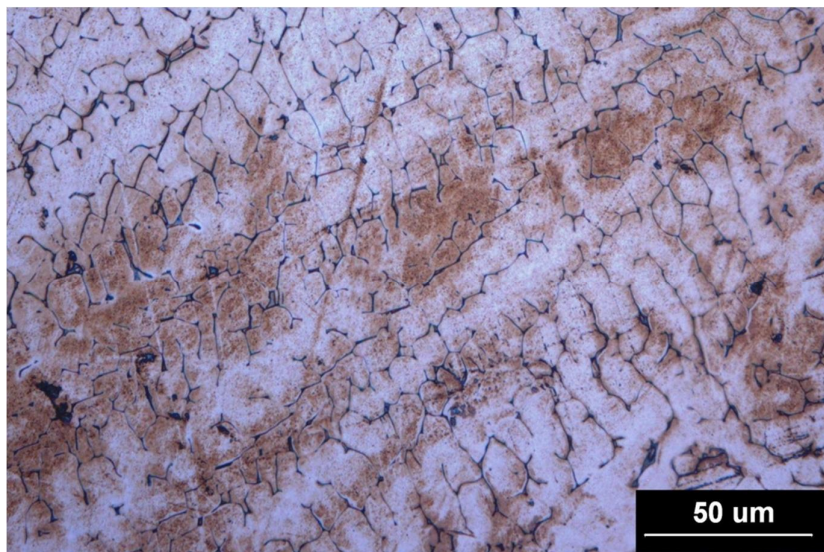
Figura 5.4 - Metalografias da zona termicamente afetada do tubo de aço AISI 316L da planta de UF.



Fonte: O Autor

A zona fundida apresentou microestrutura dendrítica típica, bastante distinta do metal base e da ZAC. Nas imagens apresentadas na figura 5.5 pode-se ver a estrutura de solidificação e o esqueleto de ferrita (linhas pretas).

Figura 5.5 - Metalografia da zona fundida do tubo em aço AISI 316L.

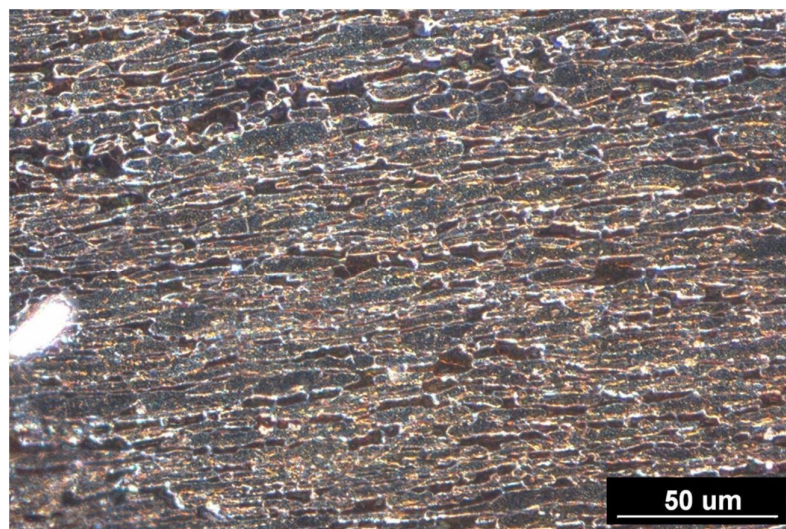


Fonte: O Autor.

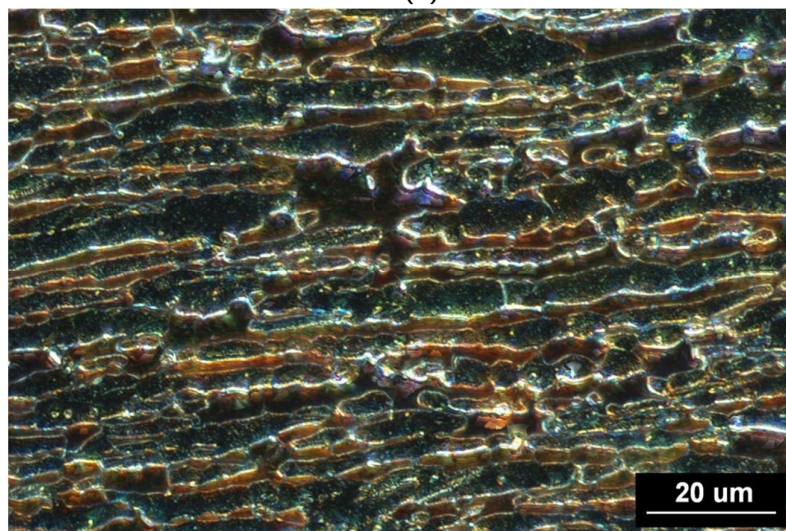
As metalografias para o aço SAF 2205 são apresentadas na figura 5.6. Com aumento de 500X já é possível distinguir a microestrutura polifásica de um aço duplex. Com o aumento de 1000X é possível diferenciar a fase ferrita com coloração marrom formando lamelas alternadas na matriz austenítica de coloração cinza escuro. Essa microestrutura é resultado do processo de laminação a quente.

Associada à ferrita ocorre a fase sigma, que permanece branca, pois não é atacada pelo reativo usado.

Figura 5.6 - Metalografias para aço duplex SAF 2205, onde em (a) se tem o aspecto geral da microestrutura polifásica e em (b) se vê em detalhe as lamelas alternadas.



(a)



(b)

Fonte: O autor.

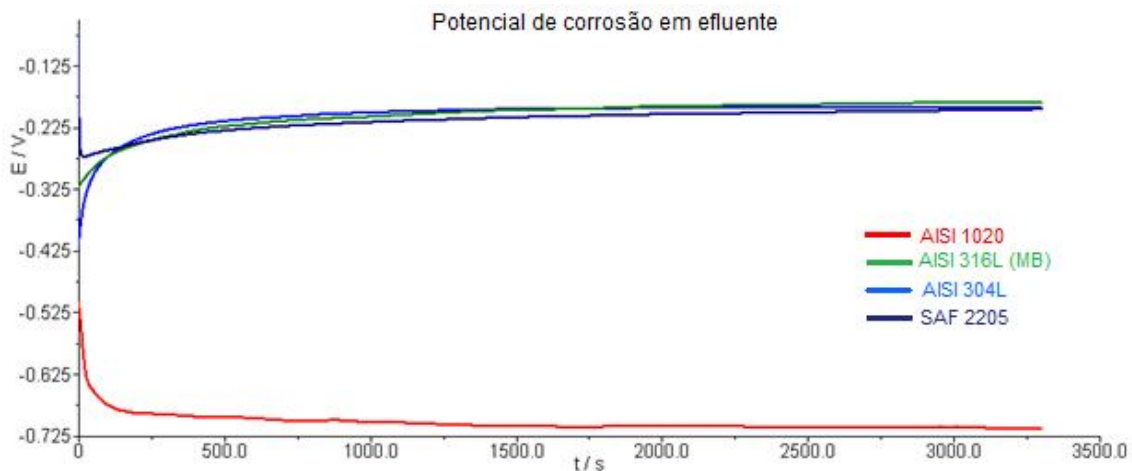
5.2 DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205

5.2.1 DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA PARA OS AÇOS AISI 1020, 304L, 316L E SAF 2205 NO EFLUENTE E NAS SOLUÇÕES DE NaOH, H₂SO₄ E H₂O₂ EM CONDIÇÕES ESTACIONÁRIAS

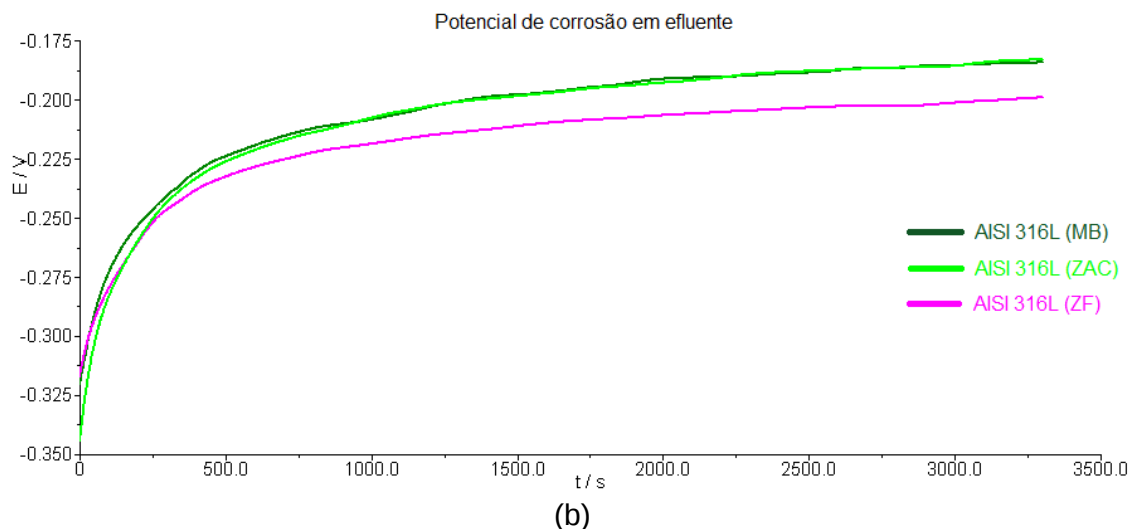
5.2.1.1 Determinação das taxas de corrosão eletroquímica para os aços AISI 1020, 304L, 316L e SAF 2205 no efluente a 25°C

Para caracterização eletroquímica foram determinados os potenciais de corrosão (ou de equilíbrio), a resistência de polarização através da polarização linear e, por fim, os coeficientes de Tafel anódicos e catódicos através das curvas de polarização. A figura 5.7 (a) apresenta o comportamento do potencial de equilíbrio dos aços AISI 1020, 304L, 316L (região metal base) e SAF 2205 tendo como eletrólito o efluente da empresa. Na figura 5.7 (b) apresenta os resultados para o AISI 316L comparando as regiões do metal base, zona fundida (ZF) e zona afetada pelo calor.

Figura 5.7 - Curvas de potencial de corrosão para: (a) aço AISI 1020, 304L, aço 316L (metal base) e aço SAF 2205 em efluente a 25°C; (b) em aço AISI 316L – metal base, zona afetada pelo calor (ZAC) e zona fundida (ZF) no efluente a 25°C.



(a)

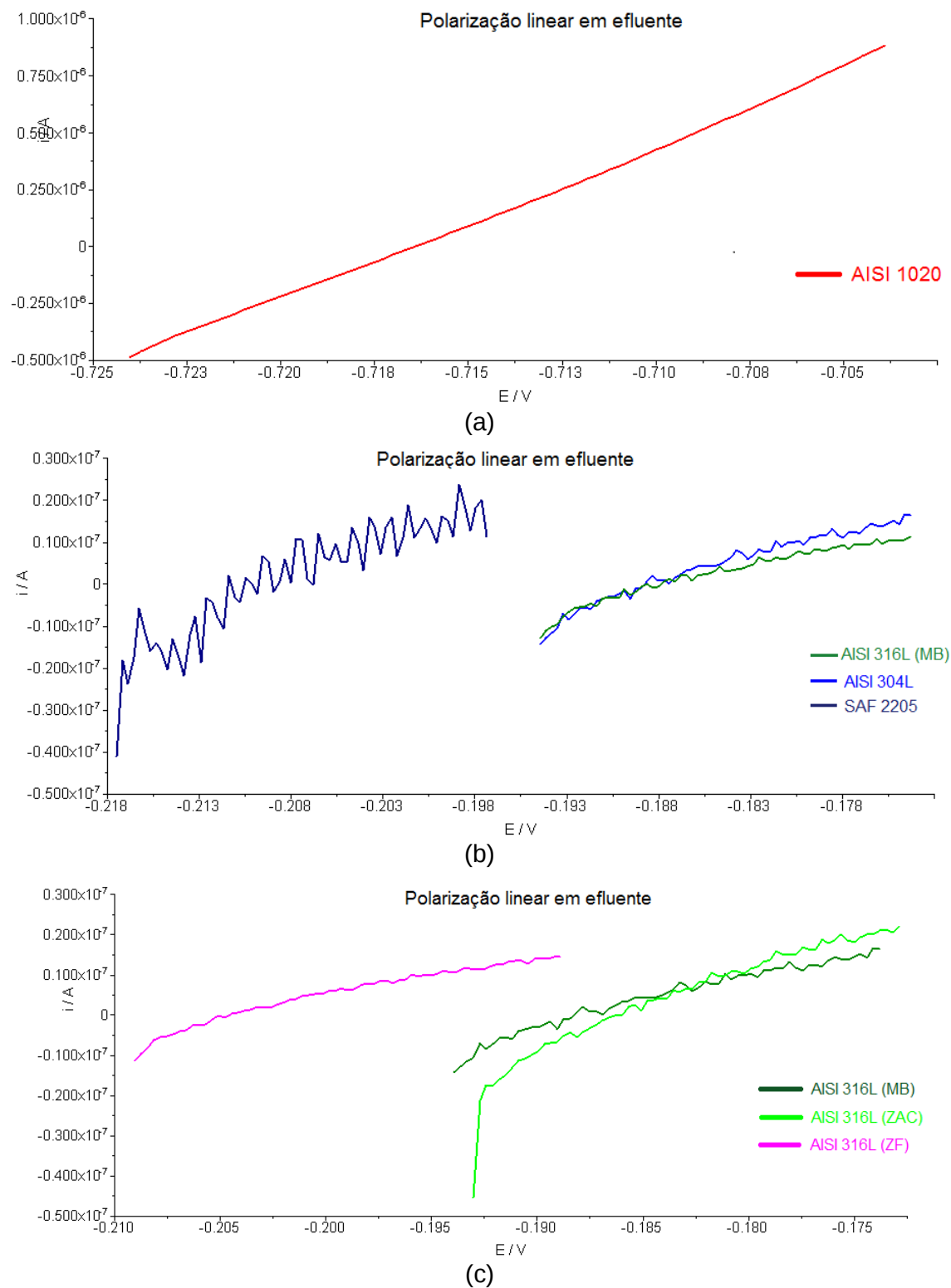


Fonte: O Autor.

Observa-se que os potenciais de corrosão determinados após 55 minutos, convergem para valores muito próximos a -0,200 V versus ECS. Por outro lado, o aço AISI 1020 apresentou um potencial de corrosão de -0,714 V, mais catódico do que os demais aços inoxidáveis, indicando que a reação de oxidação do ferro no aço 1020 ocorre a potenciais mais negativos, deslocando o potencial de corrosão para mais catódicos. Entre as três regiões do aço AISI 316L separadas a partir do tubo da planta de UF, observa-se que as curvas para a região de metal base e ZAC se sobrepõem em -0,183 V e para a região ZF se manteve em -0,200 V.

As figuras 5.8 e 5.9 apresentam o comportamento dos materiais ensaiados quando submetidos a polarizações lineares de ± 10 mV em torno do potencial de corrosão e das polarizações anódicas e catódicas em ± 150 mV, respectivamente. Devido a grande dispersão nos resultados para o aço AISI 1020, os resultados foram plotados em (a) para o aço AISI 1020, em (b) para os aços AISI 304L, 316L (MB) e SAF 2205 e em (c) para o aço AISI 316L – MB, ZF e ZAC.

Figura 5.8 - Resultados da polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) aços AISI 304L, 316L (MB) e SAF 2205 e (c) o aço AISI 316L – MB, ZF e ZAC em efluente da empresa a 25°C.

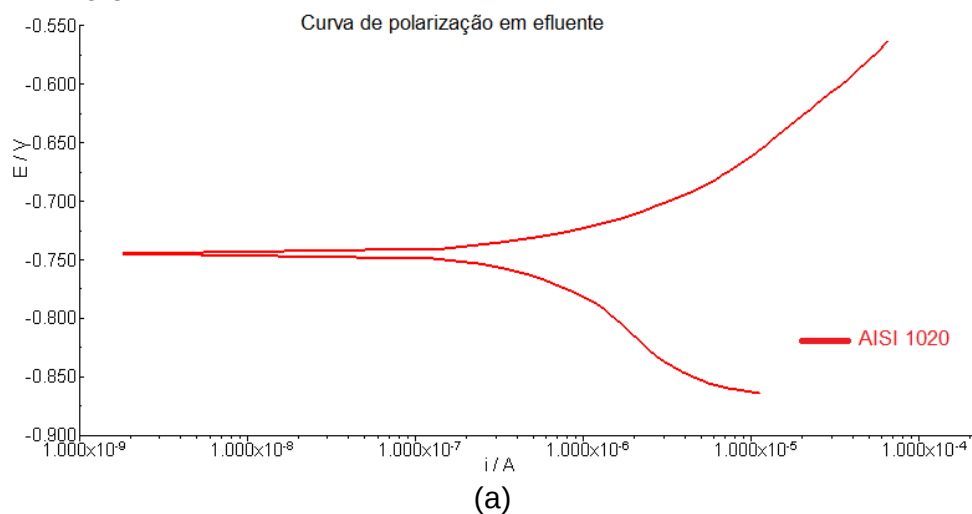


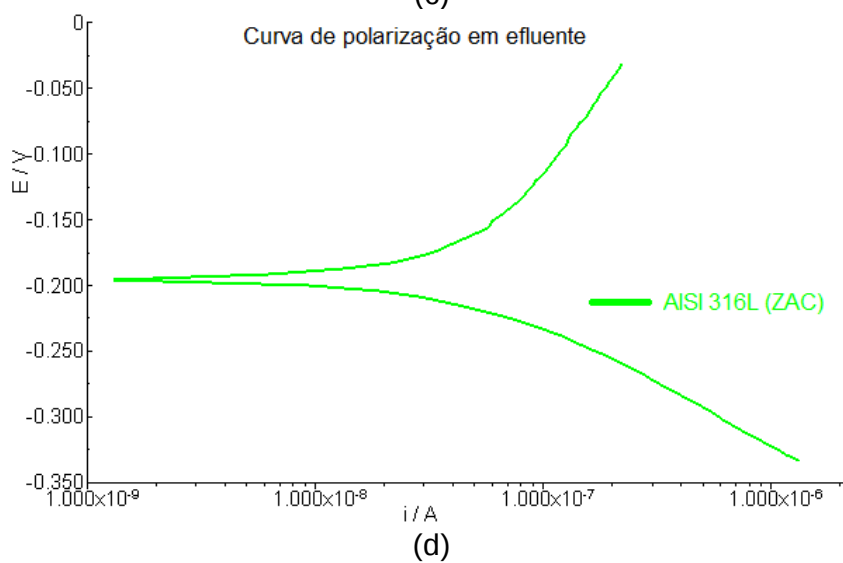
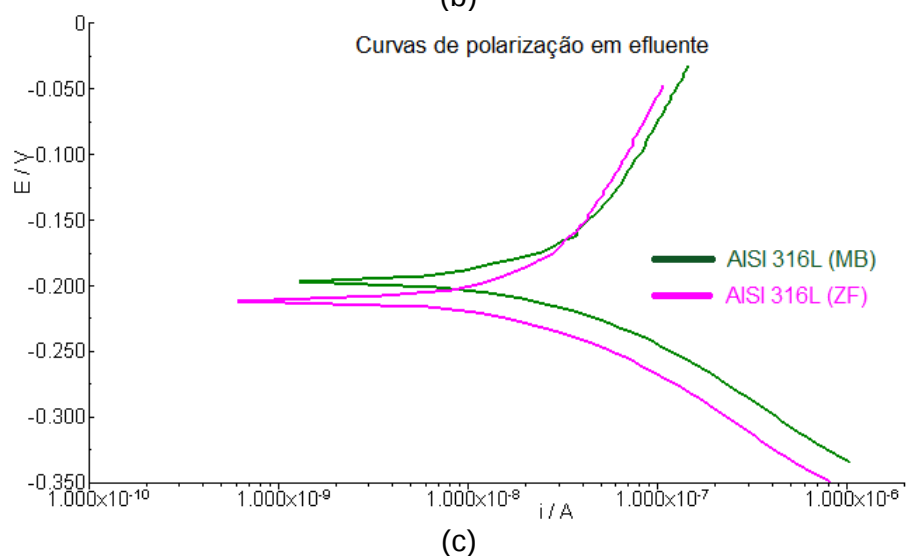
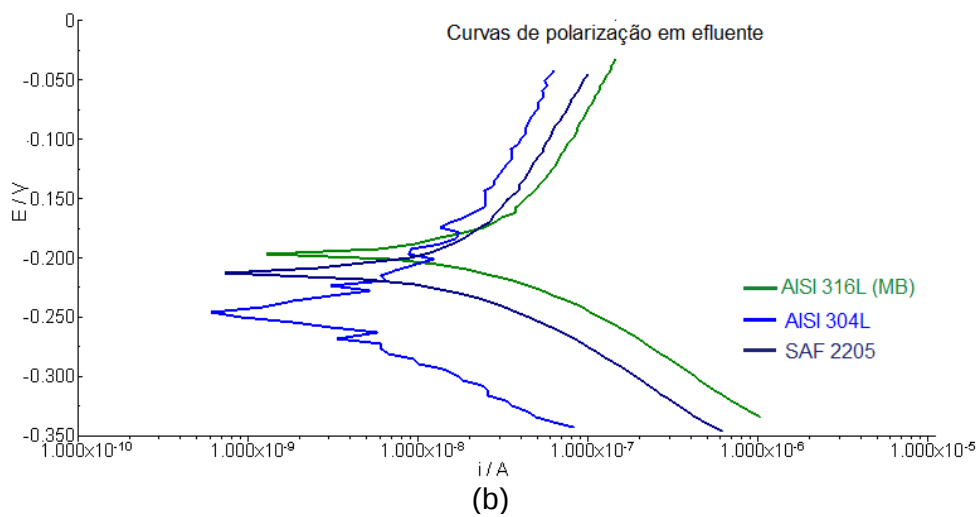
Fonte: O Autor.

A resistência à polarização tem uma variação significativa entre os aços. O valor encontrado para o aço AISI 1020 chega a ser 100 vezes inferior ao valor encontrado para o AISI 304L, o que faz com que a densidade de corrente (i_{corr}) para o aço AISI 1020 seja de $1,54 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ enquanto para os demais eletrodos os valores de i_{corr} são da ordem de 10^{-7} A/cm^2 . Percebe-se na figura 5.8 (b) um comportamento semelhante para os aços AISI 304L e 316L, enquanto a curva para o SAF 2205 foi mais irregular. Porém, os valores de densidades de correntes foram mais próximos entre o AISI 304L e o SAF 2205 de $1,38 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ e $1,87 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, respectivamente. Para o aço AISI 316L o menor valor de resistência a polarização foi para a ZF, o que resultou em uma diferença de 12% entre o valor da região do metal base de $2,90 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ para os $3,26 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ da ZF.

Como a resistência à polarização contribui reduzindo a densidade de corrente e, conseqüentemente, a taxa de corrosão, esses valores foram significativos para as baixas taxas de corrosão apresentadas pelo AISI 304L e SAF 2205 apresentadas na tabela 5.2 e no gráfico 5.1.

Figura 5.9 – Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020, (b) aços AISI 304L, 316L (MB) e SAF 2205, (c) o aço AISI 316L – MB, ZF e (d) aço AISI 316L- ZAC em efluente da empresa a 25°C.





Fonte: O Autor.

Os parâmetros eletroquímicos associados aos processos de transferência de carga e da cinética de oxidação e da redução sobre os eletrodos de trabalho, no efluente, podem ser vistos na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados para os ensaios eletroquímicos dos metais em efluente da empresa a 25°C

Metais	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	-0,714	15,4	0,082	0,120	1,54 E-5	1,77 E-1
AISI 304L	-0,193	1.490	0,107	0,063	1,38 E-7	1,59 E-3
AISI 316-L MB ^[1]	-0,184	806	0,097	0,258	2,90 E-7	3,33 E-3
AISI 316-L ZAC ^[2]	-0,183	986	0,097	0,246	2,97 E-7	3,41 E-3
AISI 316-L ZF ^[3]	-0,199	530	0,101	0,276	3,26 E-7	3,75 E-3
SAF 2205	-0,196	1.170	0,100	0,239	1,87 E-7	2,17 E-3

Fonte: O Autor.

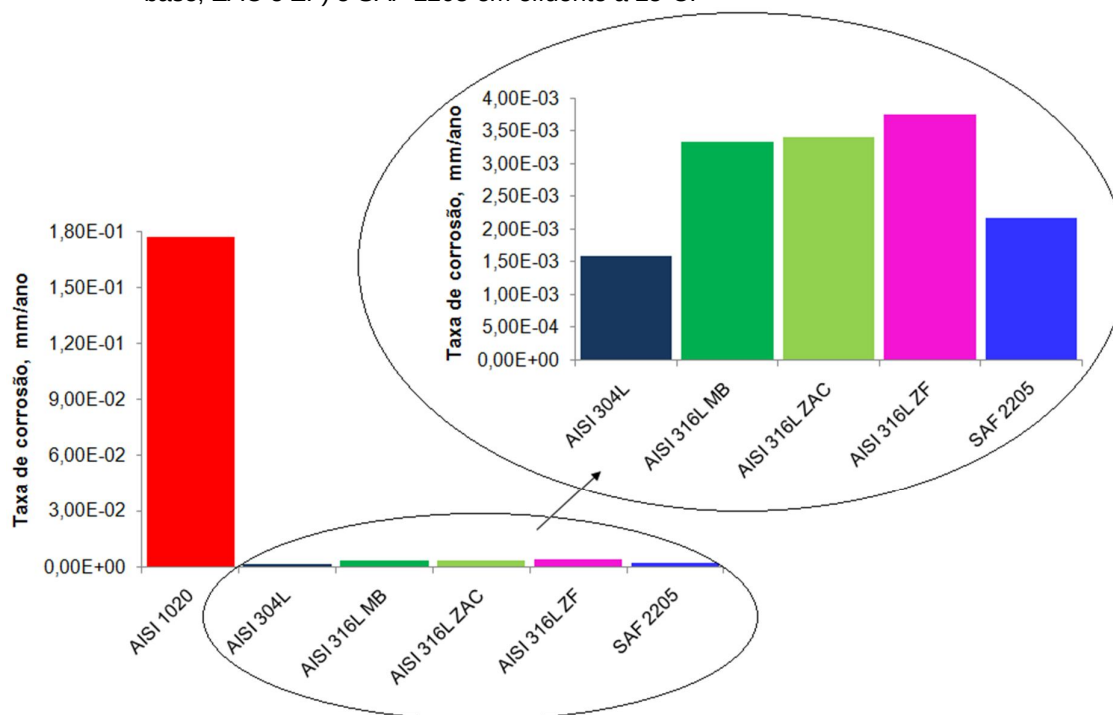
Nota: ^[1] MB = metal base da tubulação;

^[2] ZAC = zona afetada pelo calor;

^[3] ZF = zona fundida.

Observa-se que os valores das constantes de Tafel anódica (β_a) permanecem constantes e próximos de 100 mV/dec, indicando que a reação anódica, de oxidação, não é completamente influenciada pelo material ensaiado. Por outro lado, a reação catódica, possivelmente a reação de redução do oxigênio, é influenciada pelo material do eletrodo. Para o aço AISI 1020 foi determinado um β_c de 120 mV/dec, para o aço AISI 316L (metal base, ZAC e ZF) variou de 246 a 276 mV/dec e do aço SAF 2205 foi de 239 mV/dec. Entretanto, a cinética eletroquímica sobre 304L apresentou valores de β_c em torno de 60 mV/dec, o que contribui para um aumento na taxa de corrosão desse aço. O gráfico 5.1 apresenta os resultados das taxas de corrosão da tabela 5. 2 em representação por barras.

Gráfico 5.1 – Comparativo entre as taxas de corrosão para os aços AISI1020, 304L, 316L (metal base, ZAC e ZF) e SAF 2205 em efluente a 25°C.



Fonte: O Autor.

Observa-se no gráfico 5.1 que a taxa de corrosão para o aço AISI 1020 é aproximadamente 110 vezes superior a do aço AISI 304L, isto é, uma taxa de $1,77 \cdot 10^{-1}$ mm/ano para o AISI 1020 contra $1,59 \cdot 10^{-3}$ mm/ano para o AISI 304L em efluente, que foi o aço que apresentou o melhor resultado nos ensaios usando o efluente como eletrólito. O aço 1020 é uma liga basicamente de Fe-C e foi estudado neste trabalho, não como um material alternativo para a empresa, mas como um componente comparativo (material referência) em relação aos demais aços inoxidáveis. Os demais aços estudados apresentam elementos de liga adicionados à liga de referência de Fe-C. O decréscimo na taxa de corrosão entre os aços AISI 1020 e 304L está associado com a presença dos elementos de liga de cromo (min. 18%) e níquel (min. 8%).

O melhor desempenho do aço 304L em efluente e com pH próximo de 7,0, pode estar relacionado com a quantidade de cromo na sua composição, visto que o aço AISI 304L possui mínimo de 18% de Cr, enquanto que o aço AISI 316L utilizado na planta apresentou uma quantidade de 17,12% de Cr (Ver tabela 5.1, para metal base).

Para este mesmo meio, o comportamento do aço AISI 316L do metal base, da ZAC e da ZF apresentam uma pequena variação nas taxas de corrosão. Estas taxas apresentam valores crescentes, como é observado na tabela 5.2; isto é, $3,33.10^{-3}$ mm/ano para o metal base; $3,41.10^{-3}$ mm/ano para a ZAC e finalmente $3,75.10^{-3}$ mm/ano para a ZF.

Observa-se que a microestrutura do aço AISI 316L MB apresentado na figura 5.3 apresentou alto grau de encruamento, e da ZAC mostrada na figura 5.4, uma redução desse encruamento. Os teores de Cr e Ni são muito próximos, isto é, 17,12% de Cr e de 10,09% de Ni para o 316L MB e de 17,04% de Cr e de 10,03% de Ni para a ZAC (Ver tabela 5.1). Isto pode explicar as taxas de corrosão muito próximas para a MB e a ZAC. Por outro lado, a região da zona fundida apresentou uma microestrutura diferente das demais, como pode ser visto na figura 5.5; onde se observa uma microestrutura dendrítica e a composição química da ZF apresentou uma quantidade de cromo mais baixa que ao do MB e da ZAC; isto é, 16,5% de Cr e 10,83% de Ni, sendo que a quantidade de níquel da região da ZF é próxima às demais regiões. Desta forma, a menor quantidade de Cr da ZF é possivelmente responsável pelo pequeno aumento da taxa de corrosão da ZF no efluente.

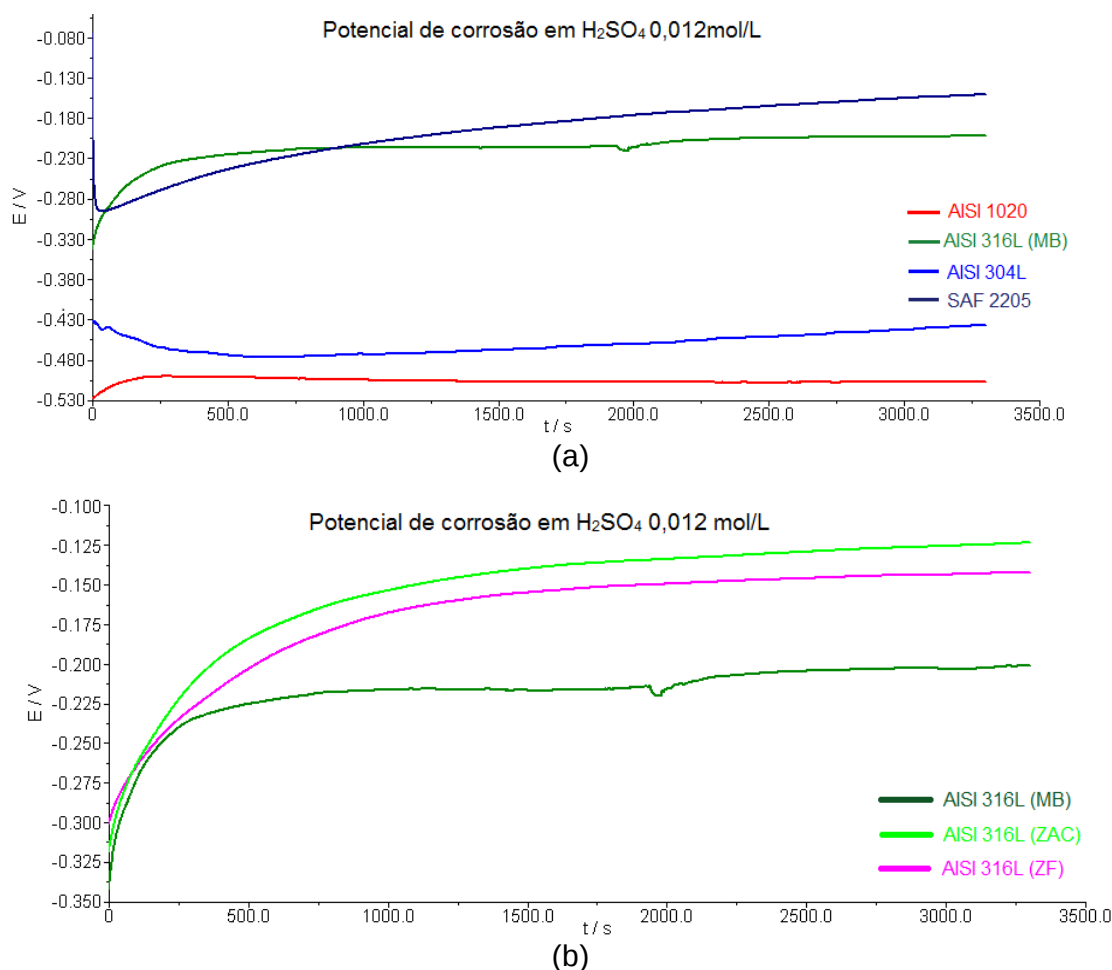
O aço SAF 2205 em efluente apresentou uma taxa de corrosão intermediária entre o aço 304L e o 316L. Embora este aço apresente uma maior quantidade de cromo na sua composição em relação aos aços AISI 304L e 316L, 22% Cr, possui também uma menor quantidade de níquel, 5,5%. Observa-se que uma maior concentração de cromo não diminuiu a taxa de corrosão neste meio; isto porque, a microestrutura apresentada na figura 5.6 indica um material polifásico composto por ferrita, austenita e a fase sigma. É conhecido que materiais polifásicos formam micro-células galvânicas que podem, como consequência, aumentar as taxas de corrosão.

Constatou-se que o efluente não é agressivo para os aços inoxidáveis ensaiados, pois suas taxas de corrosão encontram-se entre 0,0016 e 0,0038 mm/ano, que podem ser consideradas como muito boas. Entretanto, para o aço AISI 1020, o efluente pode ser considerado pouco agressivo com taxa de corrosão pouco satisfatória.

5.2.1.2 Determinação das taxas de corrosão eletroquímica para os aços AISI 1020, 304L, 316L e SAF 2205 em ácido sulfúrico a 0,012 mol/L e 0,1 mol/L a 25°C

No presente item será verificado o comportamento destes materiais em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4); visto que, diariamente as membranas de filtração da empresa passam por um processo de limpeza por agentes químicos. Uma das soluções utilizadas é a de 0,012 mol/L de H_2SO_4 . Uma segunda solução de ácido sulfúrico de 0,1 mol/L, de aproximadamente 10 vezes mais concentrada foi estudada neste trabalho para verificar a variação das taxas de corrosão dos materiais com o aumento de concentração desse reagente. A figura 5.10 apresenta o comportamento dos potenciais de circuito aberto dos diferentes metais em meio de ácido sulfúrico 0,012 mol/L.

Figura 5.10 - Curvas de potencial de corrosão (a) para aço AISI 1020, 304L, 316L (metal base) e SAF 2205 e (b) para aço AISI 316L – MB, ZAC e ZF em H_2SO_4 0,012 mol/L a 25°C.



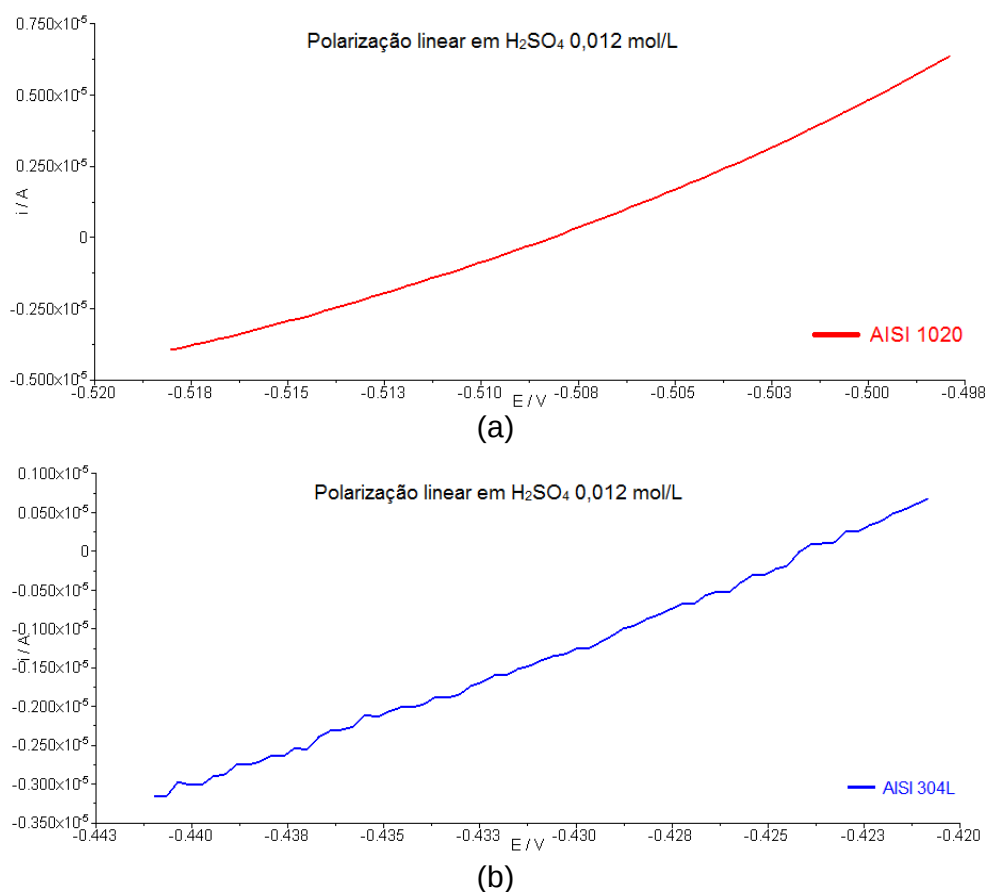
Fonte: O Autor.

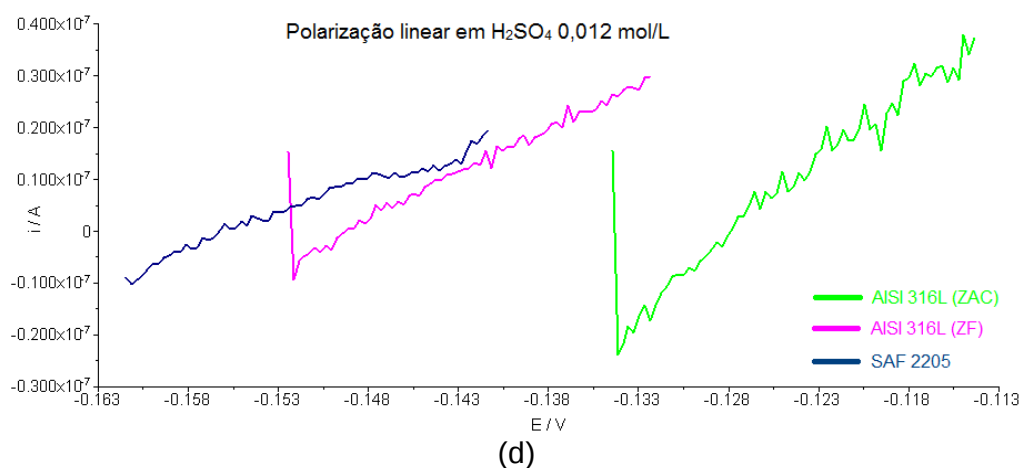
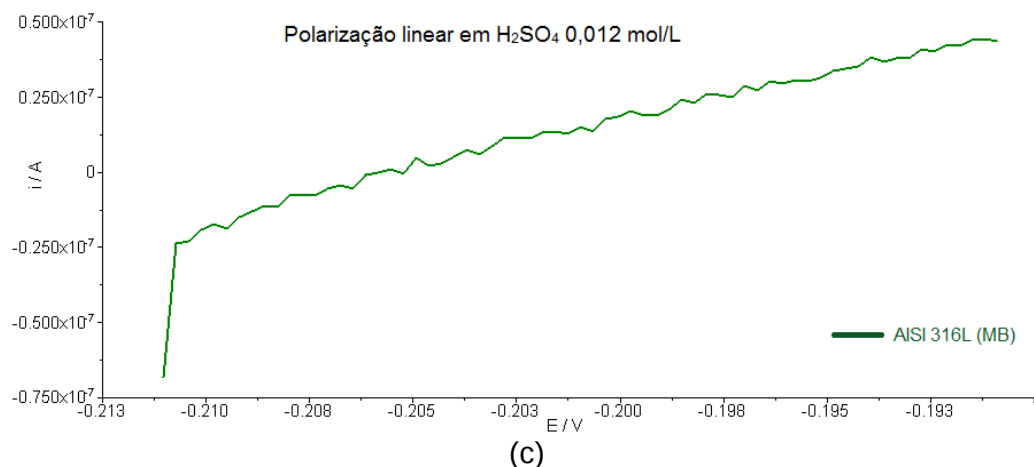
Observa-se que em meio de ácido sulfúrico o aço AISI 304L apresenta potenciais de corrosão mais catódico que para em efluente, se distanciando do comportamento dos aços SAF 2205 e AISI 316L e se aproximando do valor encontrado para o AISI 1020. O potencial de corrosão para o AISI 1020 em ácido sulfúrico foi de -0,508 V e -0,457 V para 0,012mol/L e 0,1mol/L, respectivamente, ou seja, menos catódico do que para o efluente, no qual foi de -0,714 V.

Para os eletrodos de AISI 316L também houve um deslocamento das curvas para valores menos catódicos em relação aos resultados obtidos para o efluente, em especial para a região da ZAC que foi de -0,183 V no efluente para -0,124 V em H_2SO_4 0,012 mol/L (variação de 32%).

As figuras 5.11 e 5.12 apresentam o comportamento elétrico da corrente quando submetido a polarizações lineares e macropolarizações, respectivamente, ainda em H_2SO_4 0,012 mol/L.

Figura 5.11 - Curvas de polarização linear (a) para aço AISI 1020, (b) AISI 304L e (c) AISI 316L – MB e (d) AISI 316L - ZAC e ZF e aço SAF 2205 em H_2SO_4 0,012 mol/L a 25°C.

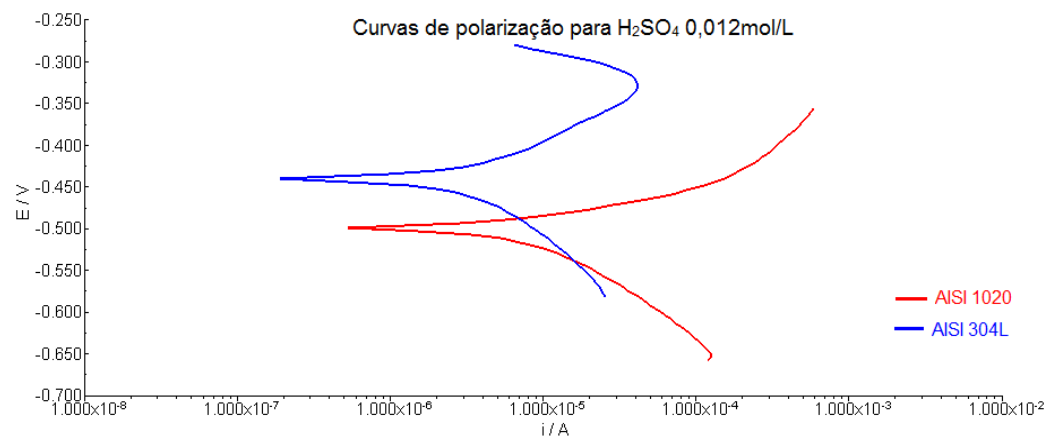




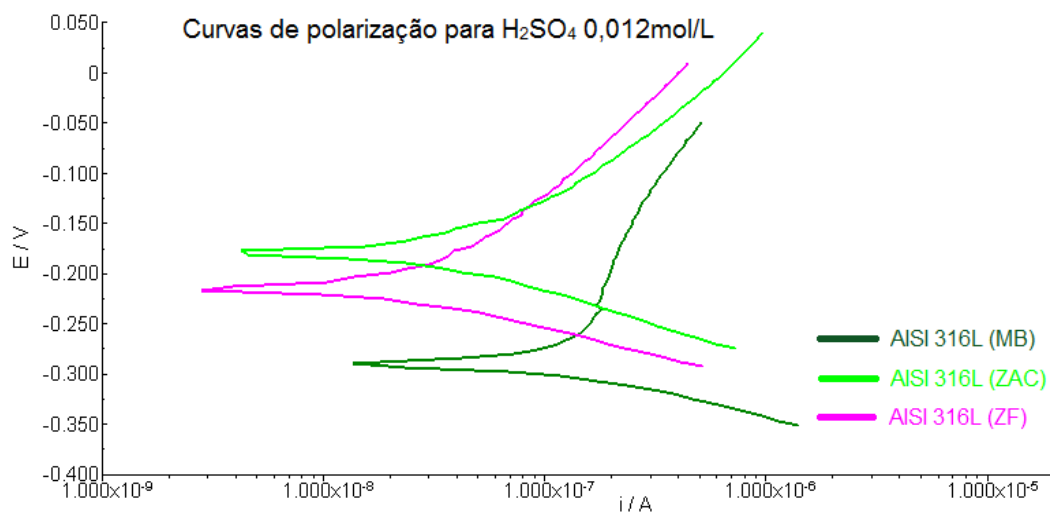
Fonte: O Autor.

Observa-se na figura 5.11 que para o parâmetro de resistência à polarização houve uma grande variação entre os valores observados para o H_2SO_4 daqueles observados anteriormente para o efluente. Para todos os eletrodos houve redução nos valores desse parâmetro, porém, ela foi mais acentuada para o AISI 304L que caiu de 1.490 para 5,95 $\text{K}\Omega$, ou seja, 250 vezes menor. Para o AISI 1020 a redução foi de 8 vezes, de 15,4 para 1,96 $\text{K}\Omega$, para o AISI 316L, MB e ZAC, redução de 2,5 vezes, AISI 316L na região da zona fundida 1,1 vezes menor e SAF 2205 1,36 vezes. Isso se deve a maior disponibilidade de íons H^+ em meio ácido que promovem reações de evolução de H_2 e a menor resistência dos aços à essa reação.

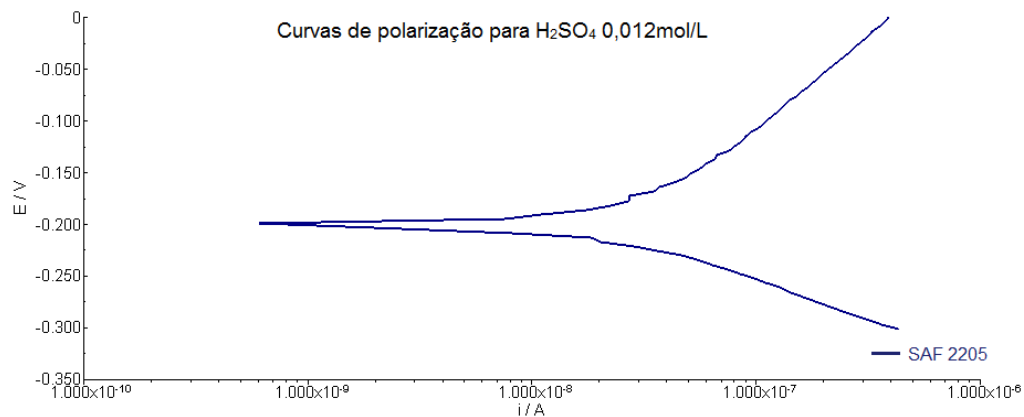
Figura 5.12 - Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020 e 304L, (b) aço 316L – MB, ZAC e ZF e (c) aço SAF 2205 em H_2SO_4 0,012 mol/L a 25°C.



(a)



(b)



(c)

Fonte: O Autor.

Para as curvas de polarização se observa, figura 5.12 (a), assim como na curva do potencial de corrosão, figura 5.10, um comportamento do AISI 304L mais próximo ao AISI 1020, os quais apresentam valores de β_c de 0,127 V/dec e 0,123 V/dec, respectivamente.

As curvas para os eletrodos de AISI 316L também foram plotadas juntas, figura 5.12 (b), por apresentarem valores próximos, com reduções nos β_c principalmente para as regiões ZAC e ZF, para 0,153 e 0,173 V/dec, respectivamente, para o metal base a redução foi menor.

A curva para o aço SAF 2205 foi plotada separadamente, figura 5.12 (c), pois devido à sua maior resistência de polarização os valores de corrente na transição entre o ramo catódico para anódico são menores que para os demais aços.

Para os valores de β_a houve em todos os casos uma redução para valores inferiores a 0,100 V/dec, onde o menor valor foi para o AISI 316L – MB, de 0,055 V/dec.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir destes ensaios estão apresentados na tabela 5.3 para a concentração de 0,012 mol/L de ácido sulfúrico. Os resultados para a concentração de 0,1 mol/L de H_2SO_4 são apresentados na tabela 5.4. Optou-se por não apresentar os gráficos desses resultados por se assemelharem ao comportamento observado para a concentração de 0,012 mol/L.

Tabela 5.3 – Resultados para ensaios eletroquímicos dos metais em H_2SO_4 0,012mol/L a 25°C

Metais	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	-0,508	1,96	0,069	0,123	1,10 E-4	1,26
AISI 304L	-0,431	5,95	0,093	0,127	4,66 E-5	5,36 E-1
AISI 316L MB	-0,201	313	0,055	0,243	4,75 E-7	5,53 E-3
AISI 316L ZAC	-0,124	383	0,070	0,153	2,84 E-7	3,27 E-3
AISI 316L ZF	-0,142	584	0,059	0,173	3,27 E-7	3,76 E-3
SAF 2205	-0,151	860	0,081	0,169	1,97 E-7	2,29 E-3

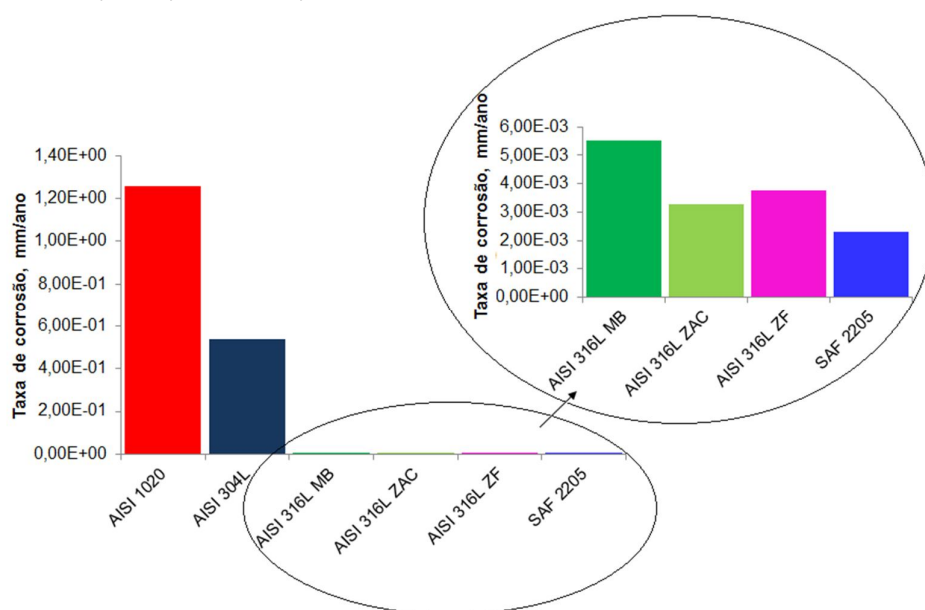
Fonte: O Autor.

Tabela 5.4 - Resultados para ensaios eletroquímicos dos metais em H_2SO_4 0,1mol/L a 25°C.

Metais	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	-0,457	1,71	0,093	0,098	1,36 E-4	1,56
AISI 304L	-0,228	3,55	0,083	0,173	8,16 E-5	9,40 E-1
AISI 316L MB	-0,163	189	0,051	0,235	7,12 E-7	8,18 E-3
AISI 316L ZAC	-0,082	256	0,073	0,160	4,43 E-7	5,10 E-3
AISI 316L ZF	-0,103	381	0,050	0,189	4,51 E-7	5,18 E-3
SAF 2205	-0,084	680	0,066	0,145	2,07 E-7	2,40 E-3

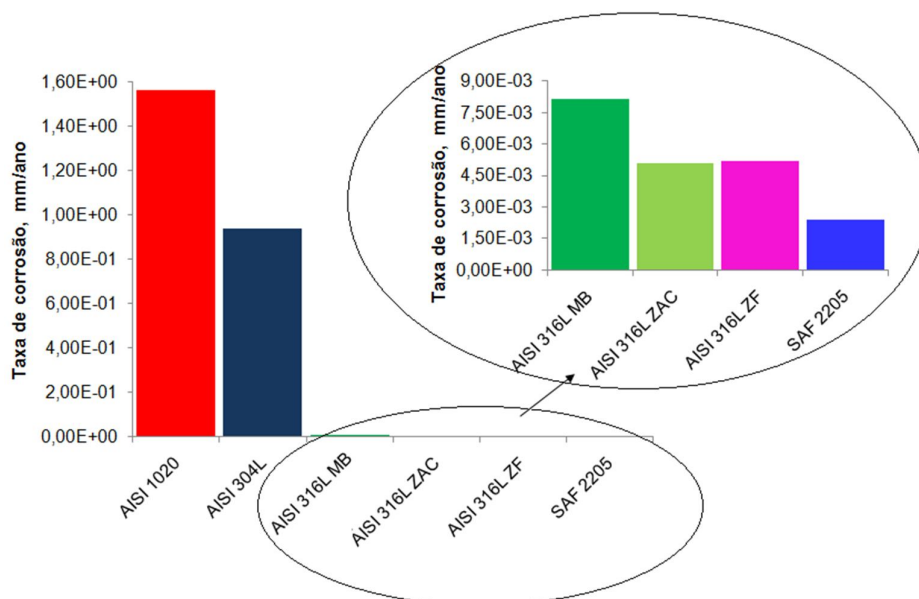
Fonte: O Autor.

Os gráficos 5.2 e 5.3 representam o comportamento das taxas de corrosão dos diferentes aços nas concentrações de 0,012 e 0,1 mol/L de H_2SO_4 respectivamente.

Gráfico 5.2 - Comparativo entre as taxas de corrosão em H_2SO_4 0,012mol/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L - MB, ZAC e ZF e SAF 2205.

Fonte: O Autor.

Gráfico 5.3 - Comparativo entre as taxas de corrosão em H_2SO_4 0,1mol/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L - MB, ZAC e ZF e SAF 2205.



Fonte: O Autor.

Observa-se que as taxas de corrosão para o aço AISI 1020 são elevadas tanto para a solução de ácido 0,012mol/L quanto para 0,1 mol/L, com valores de 1,26 mm/ano e 1,56 mm/ano, respectivamente. Constata-se que houve um aumento de 23,8% nas taxas de corrosão com o acréscimo de aproximadamente 10 vezes na concentração do H_2SO_4 . Já para o aço AISI 316L a percentagem de acréscimo nas taxas de corrosão foi de 47,9%, ou seja, o AISI 316L foi mais sensível ao aumento de concentração do que o AISI 1020. Entre os aços ligados, o AISI 304L sofre mais corrosão do que o AISI 316L e o SAF 2205 em meio de ácido sulfúrico, chegando a 0,94 mm/ano para a concentração de 0,1mol/L, e a uma taxa de corrosão de 0,536 mm/ano, observada para H_2SO_4 0,012mol/L, que já o torna pouco recomendável. Aqui, a presença de molibdênio presente na composição química do AISI 316L e SAF 2205 e ausente no AISI 304L pode levar a uma melhor resistência dos dois primeiros.

O aço SAF 2205 apresentou as menores taxas de corrosão nas duas concentrações do ácido, sendo que houve um acréscimo de 4,8% na taxa de corrosão com o aumento de 10 vezes na concentração do ácido. Esta corrosão mais baixa pode ser explicada pela maior concentração de cromo na liga, em torno de 22%, que aumenta a sua resistência ao ataque químico do aço.

Observa-se que para o aço AISI 316L a região MB apresenta maior taxa de corrosão que as demais regiões em ambas as concentrações. Um dos fatores que possivelmente afetou negativamente a resistência a corrosão nessa região foi seu alto grau de encruamento devido ao processo de fabricação, ao passar pelo processo de soldagem a ZAC sofreu um alívio das tensões proporcionando uma diminuição nas taxas de corrosão. Já a ZAC e a ZF apresentam taxas de corrosão muito próximas, principalmente, para a solução de 0,1 mol/L de H_2SO_4 . Entretanto, para a solução de 0,012 mol/L observa-se um pequeno acréscimo na taxa de corrosão da ZF que pode ser devido, tanto a menor quantidade de cromo (~0,6% - tabela 5.1) na ZF do que no AISI 316L MB, quanto pela própria diferença de microestrutura dendrítica apresentada pela ZF.

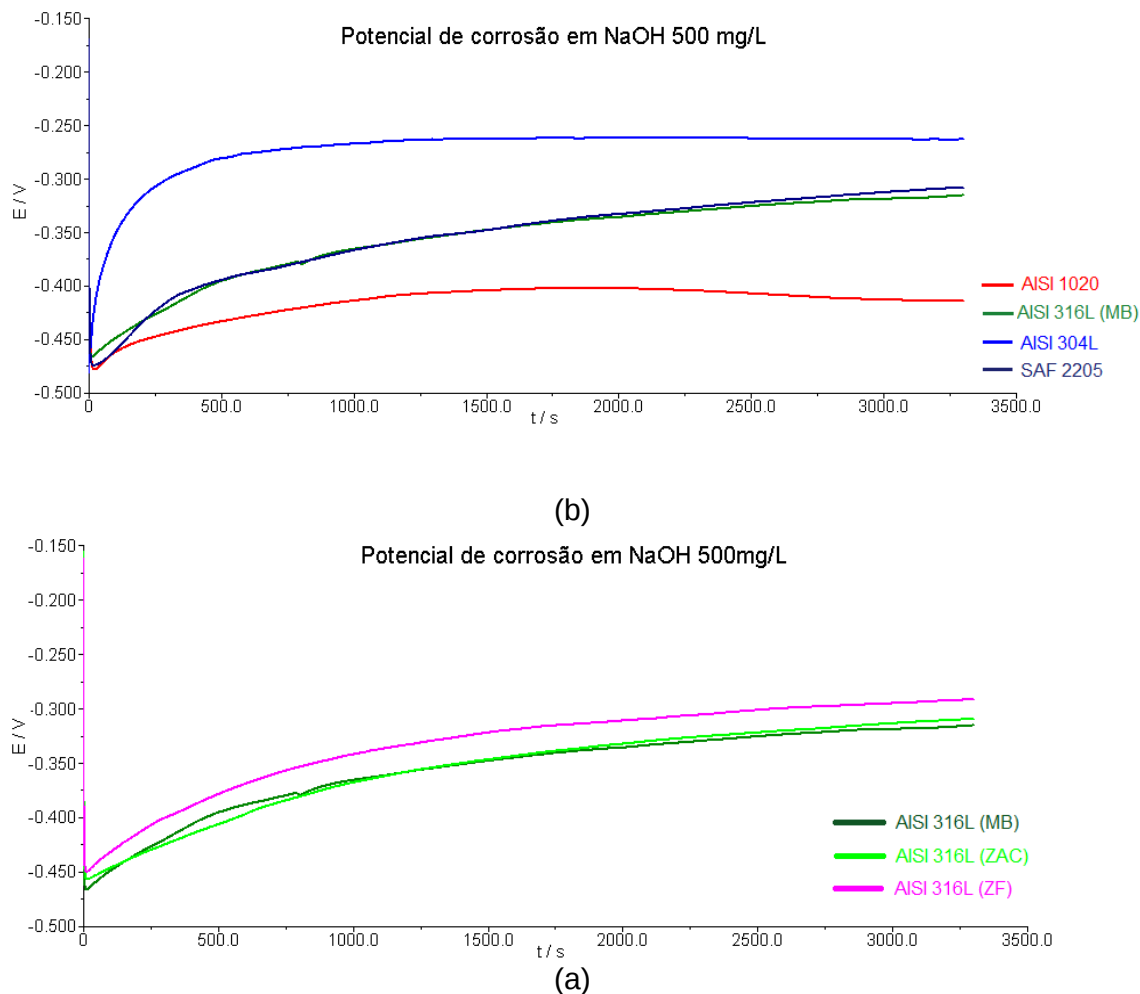
A limpeza da planta da empresa pelo ácido sulfúrico com concentração de 0,012 mol/L é agressiva para os aços AISI 1020 e AISI 304L e não é recomendado o uso desses materiais. Por outro lado, o aço AISI 316L, atualmente empregado na planta, apresentou taxa de corrosão média de 0,0041 mm/ano nas três regiões, o que é muito boa; sendo que o aço SAF 2205 pode ser considerado como uma alternativa de material para esta finalidade.

5.2.1.3 Determinação das taxas de corrosão eletroquímica para os aços AISI 1020, 304L, 316L e SAF 2205 em hidróxido de sódio a 500mg/L a 25°C

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos efetuados nos aços AISI 1020, 304L, 316L e SAF 2205 em hidróxido de sódio (NaOH), a uma concentração de 500mg/L, que é o agente alcalino utilizado na limpeza da planta de UF, uma vez que as limpezas químicas devem alternar entre agentes ácidos e alcalinos.

A figura 5.13 mostra o comportamento dos potenciais de circuito aberto dos aços estudados em NaOH, 500mg/L.

Figura 5.13 - Curvas de potencial de corrosão (a) para aço AISI 1020, 304L, 316L – MB e SAF 2205 e (b) para AISI 316L – MB, ZAC E ZF em NaOH 500 mg/L a 25°C.

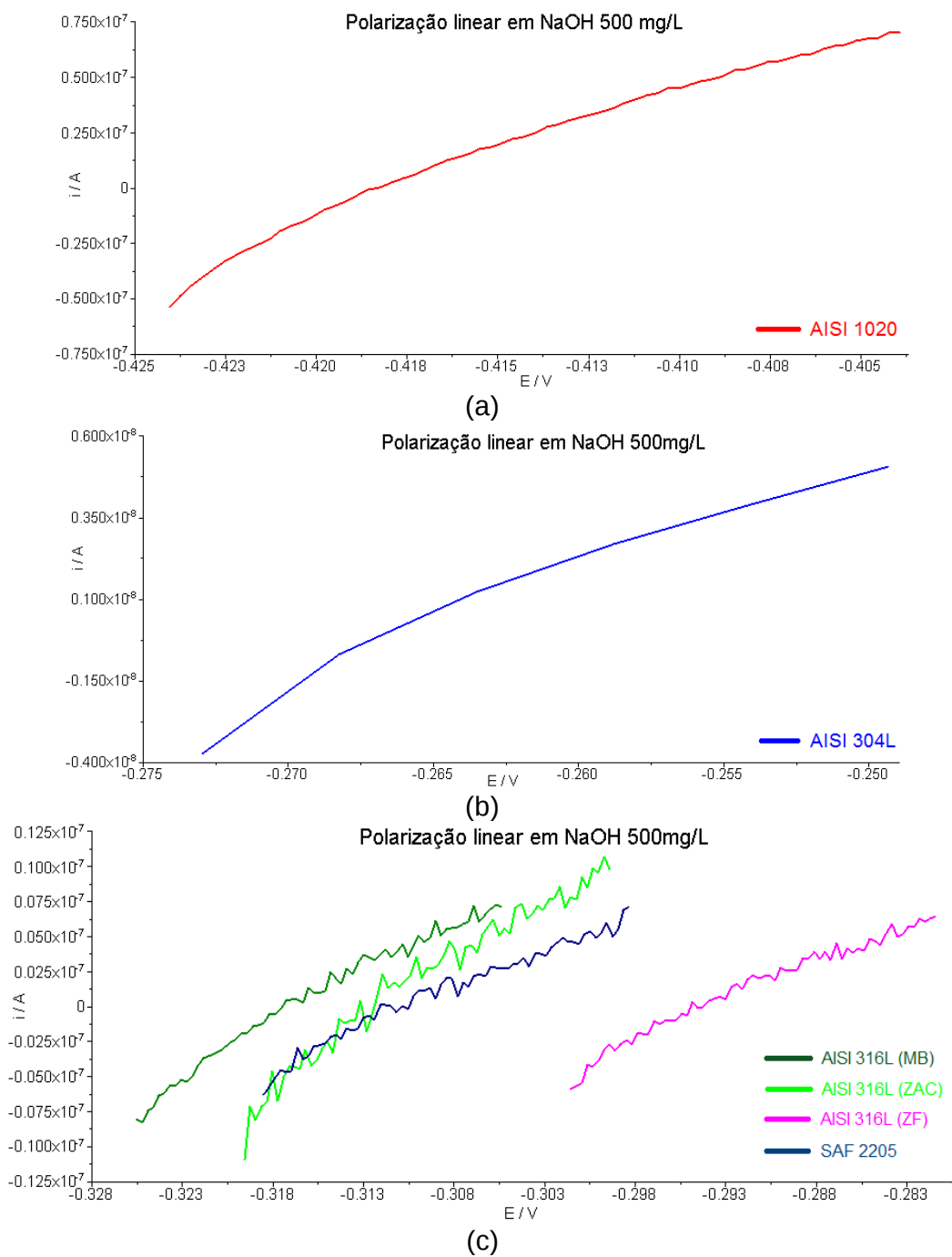


Fonte: O Autor.

Observa-se que os potenciais de corrosão tornam-se quase constantes após 2.000 segundos de imersão na solução alcalina e que as curvas apresentam um comportamento semelhante para todos os eletrodos. O E_{corr} determinado para o AISI 1020 sofre uma variação de 23% em relação ao valor para H_2SO_4 , indo de -0,508 V em ácido para -0,413 V no meio alcalino. Os três eletrodos de AISI 316L tiveram comportamento semelhante, com potenciais mais catódicos no meio alcalino, sendo que a variação no potencial foi de 57% para a região do metal base, 149% para ZAC e 105% para a ZF. O aço SAF 2205 também apresentou grande variação nesse item, indo de -0,151 V para 0,308 V do H_2SO_4 0,012mol/l para o NaOH 500mg/L. O AISI 304L foi o aço que apresentou valor menos catódico, -0,263 V.

As figuras 5.14 e 5.15 apresentam o comportamento da corrente quando os realizadas a polarização linear (+/- 10 mV) e as polarizações catódicas e anódicas (+/- 150 mV) em meio de NaOH, respectivamente.

Figura 5.14 - Curvas de polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 304L, (c) AISI 316L - MB e SAF 2205 e (b) para AISI 316L – MB, ZF e ZAC em NaOH 500 mg/L a 25°C.



Fonte: O Autor.

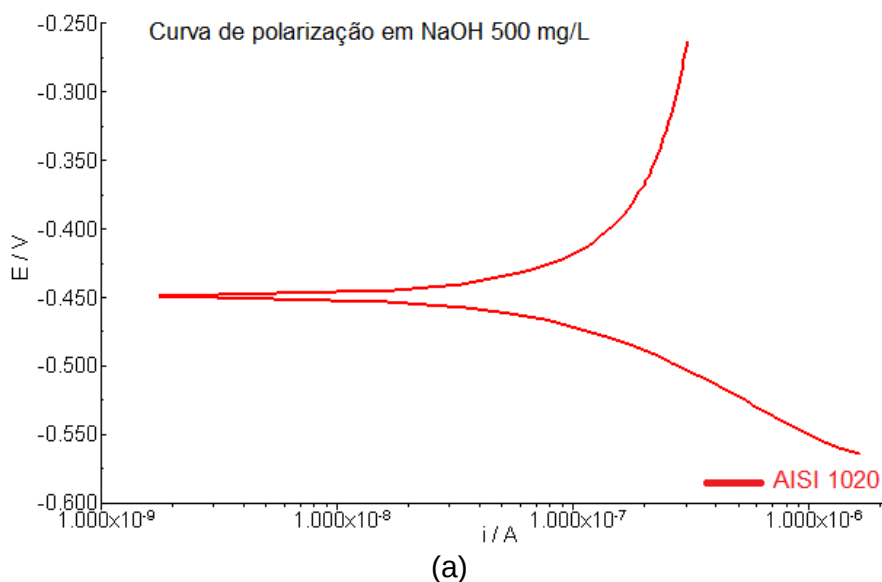
Nos resultados de resistência de polarização observa-se uma grande diferença no comportamento dos aços estudados em meio alcalino do que o observado anteriormente em meio ácido. Para a solução de NaOH 500 mg/L o menor valor de R_p observado foi para o AISI 316L - ZAC de 1.220 K Ω , em contraste com 383 K Ω e 256 K Ω encontrados para o ácido sulfúrico a 0,012 mol/L e 0,1 mol/L, respectivamente, o que corresponde a um aumento de 3,2 vezes e 4,8 vezes.

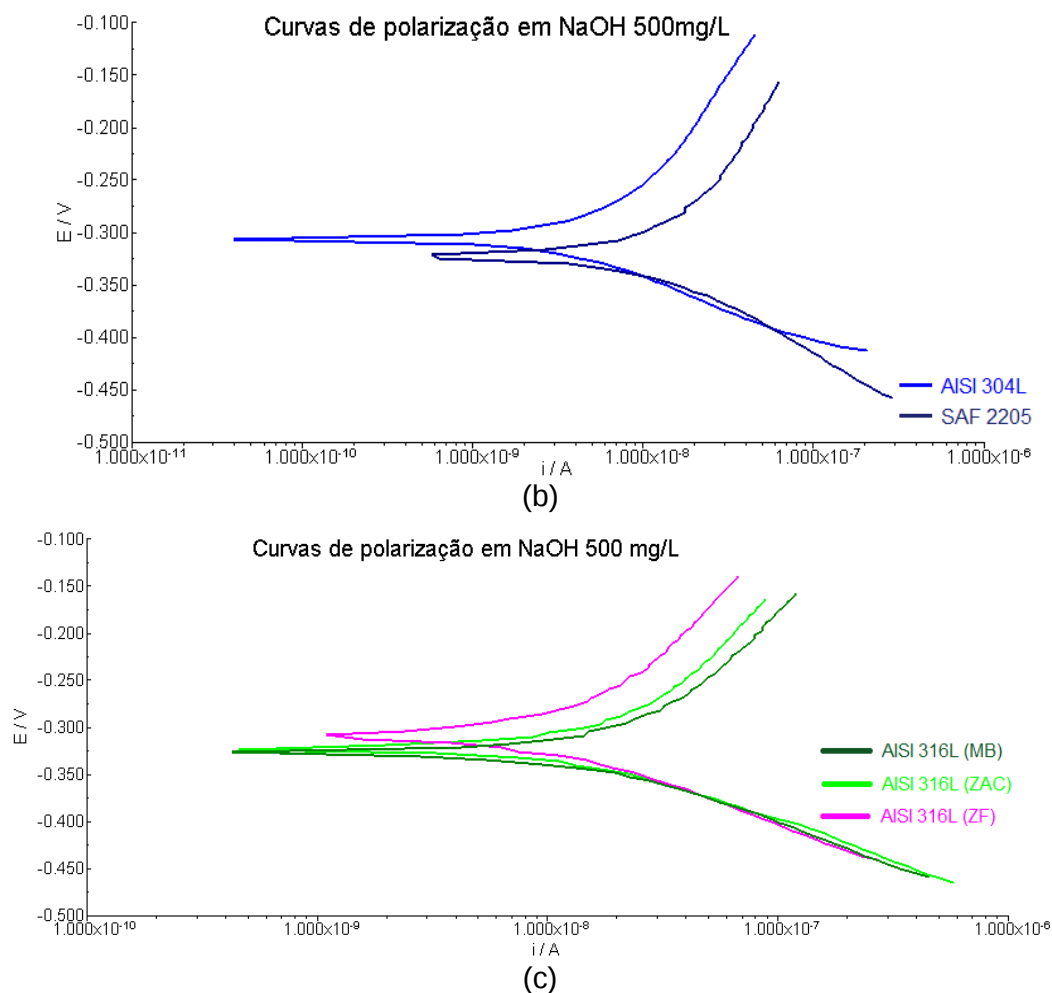
Para o AISI 1020 o aumento na resistência de polarização é de 1.219 vezes, indo de 1,96 K Ω para o H₂SO₄ 0,012 mol/L para 2.390 K Ω em NaOH 500 mg/L.

O aumento na resistência de polarização tem efeito inverso nas taxas de corrosão observadas, onde para o meio alcalino as taxas de corrosão determinadas foram menores que para os meios ácidos e para o efluente.

Como nas reações catódicas associadas aos meios alcalinos há a presença do íon hidróxido (equações 7 e 9, pág. 57) ocorre a formação de camadas de hidróxido de ferro que causam a passivação da superfície. No aço AISI 1020, que não possui cromo, esse efeito é mais pronunciado. Para os aços inoxidáveis que já contam com a proteção das camadas de óxido de cromo esse efeito é menos pronunciado.

Figura 5.15 - Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020; (b) aço AISI 304L e SAF 2205 e (c) aço AISI 316L – MB, ZAC e ZF em NaOH 500 mg/L a 25°C.





Fonte: O Autor.

Observa-se que as curvas de polarização são semelhantes para os aços AISI 304L, AISI 316L e SAF 2205, porém diferenciadas do aço AISI 1020, cujo potencial de inversão das correntes é mais catódico. Por outro lado, as inclinações das curvas são próximas, principalmente do lado catódico, como pode ser observado nos valores das constantes de Tafel da tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em NaOH 500 mg/L a 25°C.

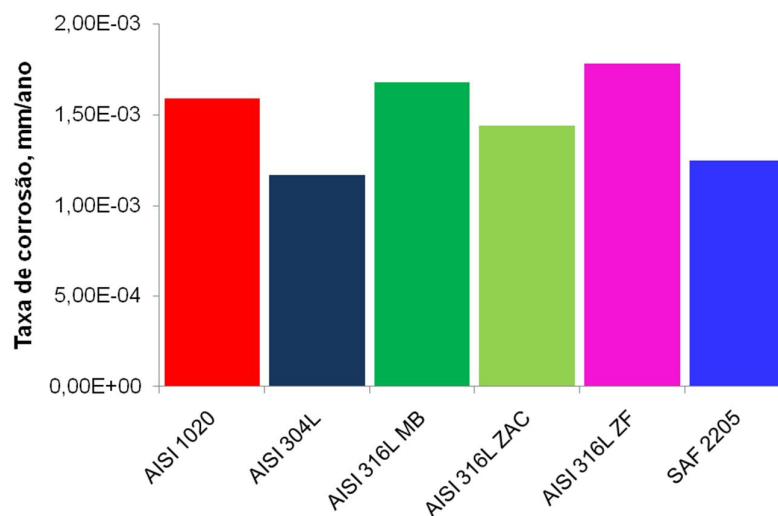
Metais	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	-0,413	2.390	0,280	0,089	1,38 E-7	1,59E-3
AISI 304L	-0,263	2.480	0,171	0,069	1,02E-7	1,17E-3
AISI 316L MB	-0,315	1.470	0,217	0,092	1,46 E-7	1,68E-3
AISI 316L ZAC	-0,309	1.220	0,227	0,097	1,25 E-7	1,44E-3
AISI 316L ZF	-0,291	1.890	0,225	0,096	1,55 E-7	1,78 E-3
SAF 2205	-0,308	1.970	0,227	0,098	1,08 E-7	1,25E-3

Fonte: O Autor.

Observa-se que no meio NaOH 500 mg/L as taxas de corrosão para todos os eletrodos foram menores que 0,002 mm/ano, sendo que há uma menor variação entre a maior taxa encontrada, para o AISI 316L – ZF, de $1,78 \cdot 10^{-3}$ mm/ano e a menor, para o AISI 304L, de $1,17 \cdot 10^{-3}$ mm/ano (34%). Isso pode ser visto no gráfico 5.4 que apresenta o comportamento das taxas de corrosão dos diferentes aços em 500mg/L de NaOH.

As taxas de que sofreram maior variação em relação ao ácido sulfúrico 0,012 mol/L foram do aço AISI 1020 e do AISI 304L que diminuíram em 792 e 458 vezes, respectivamente.

Gráfico 5.4 - Comparativo entre as taxas de corrosão em NaOH 500 mg/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L – MB, ZAC e ZF e SAF 2205.



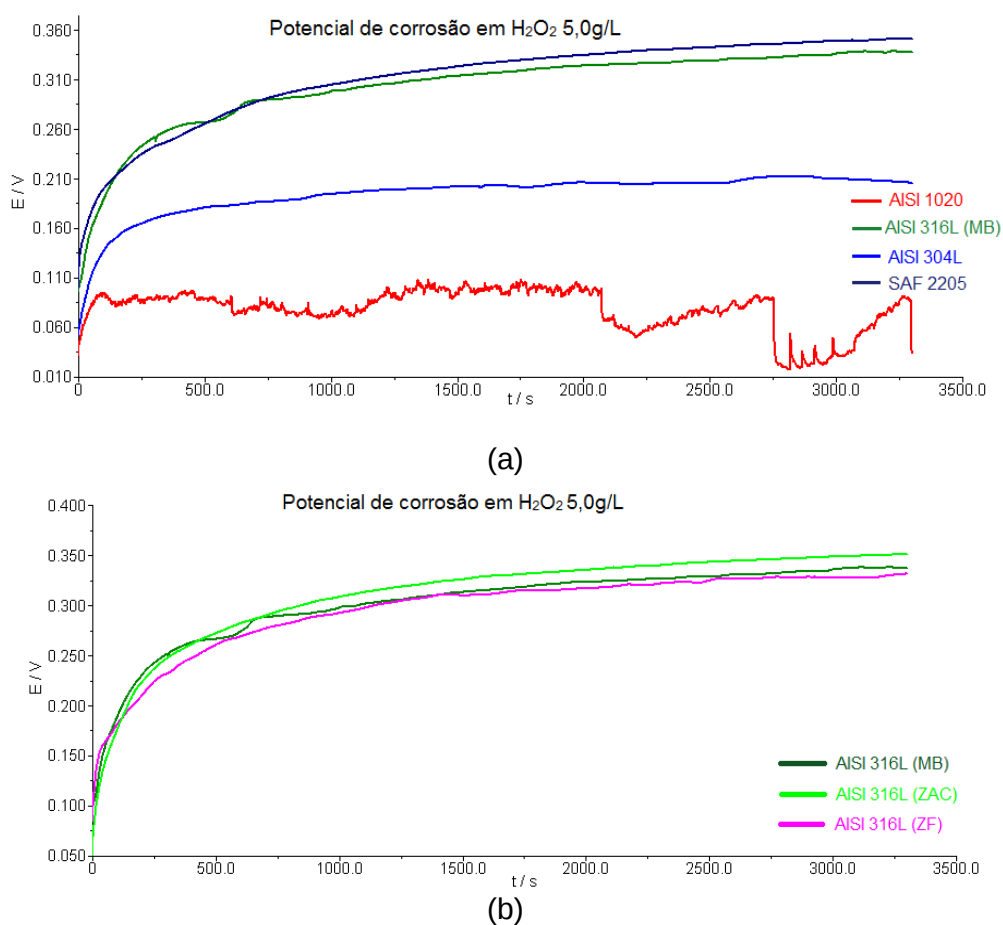
Fonte: O Autor.

5.2.1.4 Ensaios de corrosão dos diferentes aços em peróxido de hidrogênio 5,0 g/L e 10,0 g/L a 25°C

O uso de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , na limpeza das membranas da UF não estava previsto em projeto, assim, a empresa fez algumas consultas em outras empresas que possuem plantas de ultrafiltração e iniciou a limpeza utilizando soluções a 5,0 g/L. Foi possível obter alguns resultados na limpeza, mas ainda não plenamente satisfatórios e a empresa optou por aumentar essa concentração para 10g/L, que foram as duas concentrações testadas nesse estudo.

A figura 5.16 apresenta o comportamento dos potenciais de circuito aberto dos diferentes aços em meio de 5,0 g/L de H_2O_2 .

Figura 5.16 - Curvas de potencial de corrosão para (a) aço AISI 1020, 304L, 316L - MB e SAF 2205 e (b) AISI 316L – MB, ZAC e ZF em H_2O_2 5,0g/L a 25°C.



Fonte: O Autor.

Observa-se que os potenciais de equilíbrio de todos os aços ensaiados em H_2O_2 foram deslocados significativamente para valores anódicos, ou seja, os valores obtidos foram positivos. Os potenciais estabilizaram-se a partir de 1.500 segundos, para os aços inoxidáveis, enquanto para o AISI 1020 a curva apresentou instabilidades em durante todo o ensaio, com quedas mais bruscas próximas a 2.000 e 2.750 segundos e no término do ensaio. O valor de E_{corr} para o AISI 1020 foi 0,087V, tomado em 3.300 segundos, antes da queda brusca apresentada. Esse foi o menor valor apresentado, 4 vezes menor que os obtidos para o AISI 316L ZAC e SAF 2205 que apresentaram E_{corr} de 0,351 V.

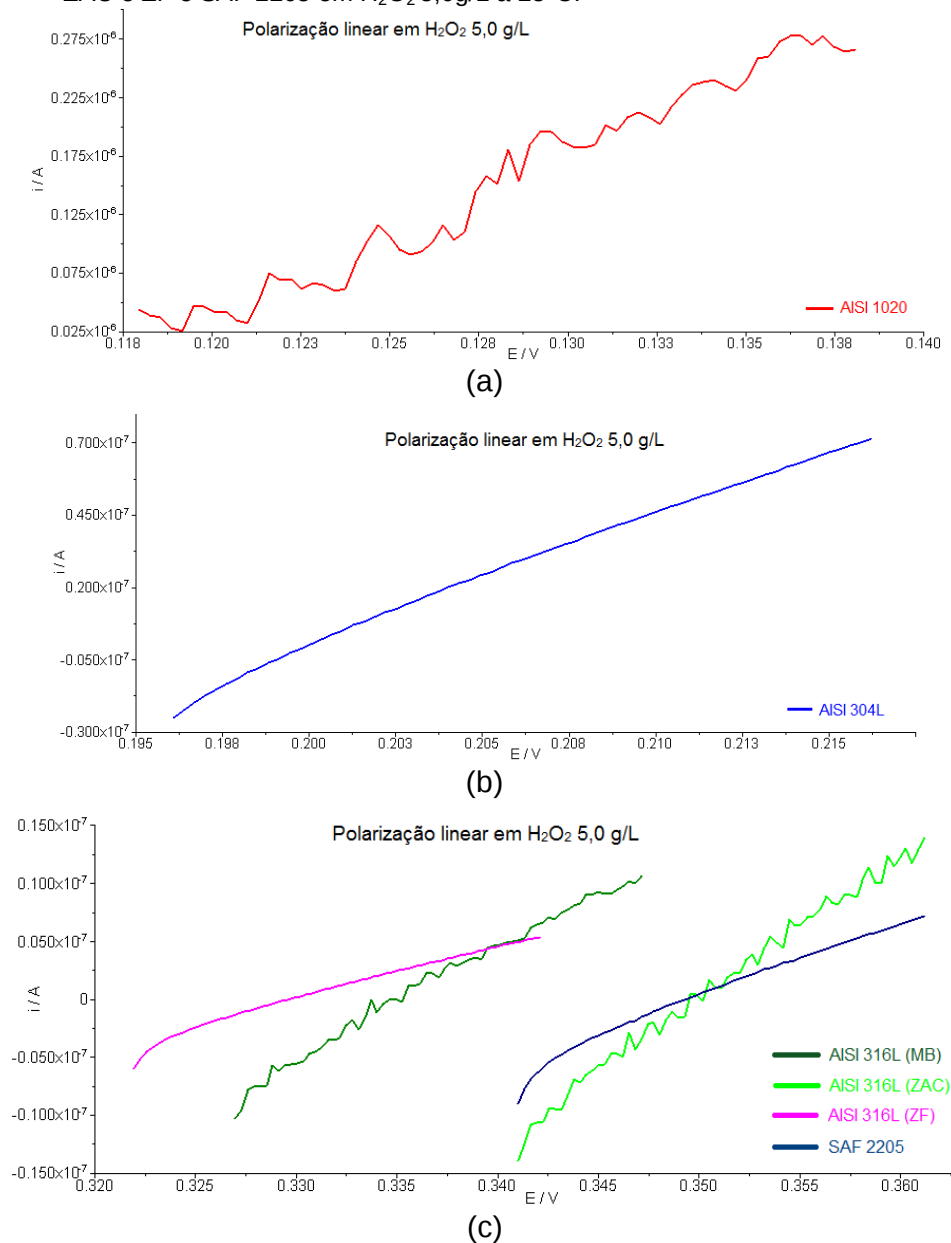
Os valores obtidos para as três regiões de AISI 316L foram muito próximos, com um valor médio de 0,340 V, com variação de 6%. Para a solução de H_2O_2 10,0 g/L os valores para o AISI é ainda mais anódico, indo para uma média de 0,373 V, apenas 9,7% superior à média do E_{corr} para solução 5,0g/L.

Para o SAF 2205 o E_{corr} sofreu uma redução de 9,3% para a solução a 10g/L H_2O_2 . Para o AISI 304L permaneceu praticamente constante e para o AISI 1020 teve uma alta de 41%. Em ambas as soluções de H_2O_2 a curva para o AISI apresentou instabilidade, conforme visto na figura 5.16 (a).

Observa-se que a solução de peróxido de hidrogênio sofre decomposição do peróxido de hidrogênio, inclusive com formação de bolhas de oxigênio nas superfícies do eletrodo e contra-eletrodo. O contra-eletrodo de platina foi substituído por outro de grafite para minimizar essa evolução de oxigênio, mas esse processo não é eliminado totalmente.

As figuras 5.17 e 5.18 apresentam o comportamento da corrente após as polarizações lineares e para macropolarizações dos diferentes aços em 5,0 g/L.

Figura 5.17 - Curvas de polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 304L e (c) AISI 316L – MB, ZAC e ZF e SAF 2205 em H_2O_2 5,0g/L a 25°C.

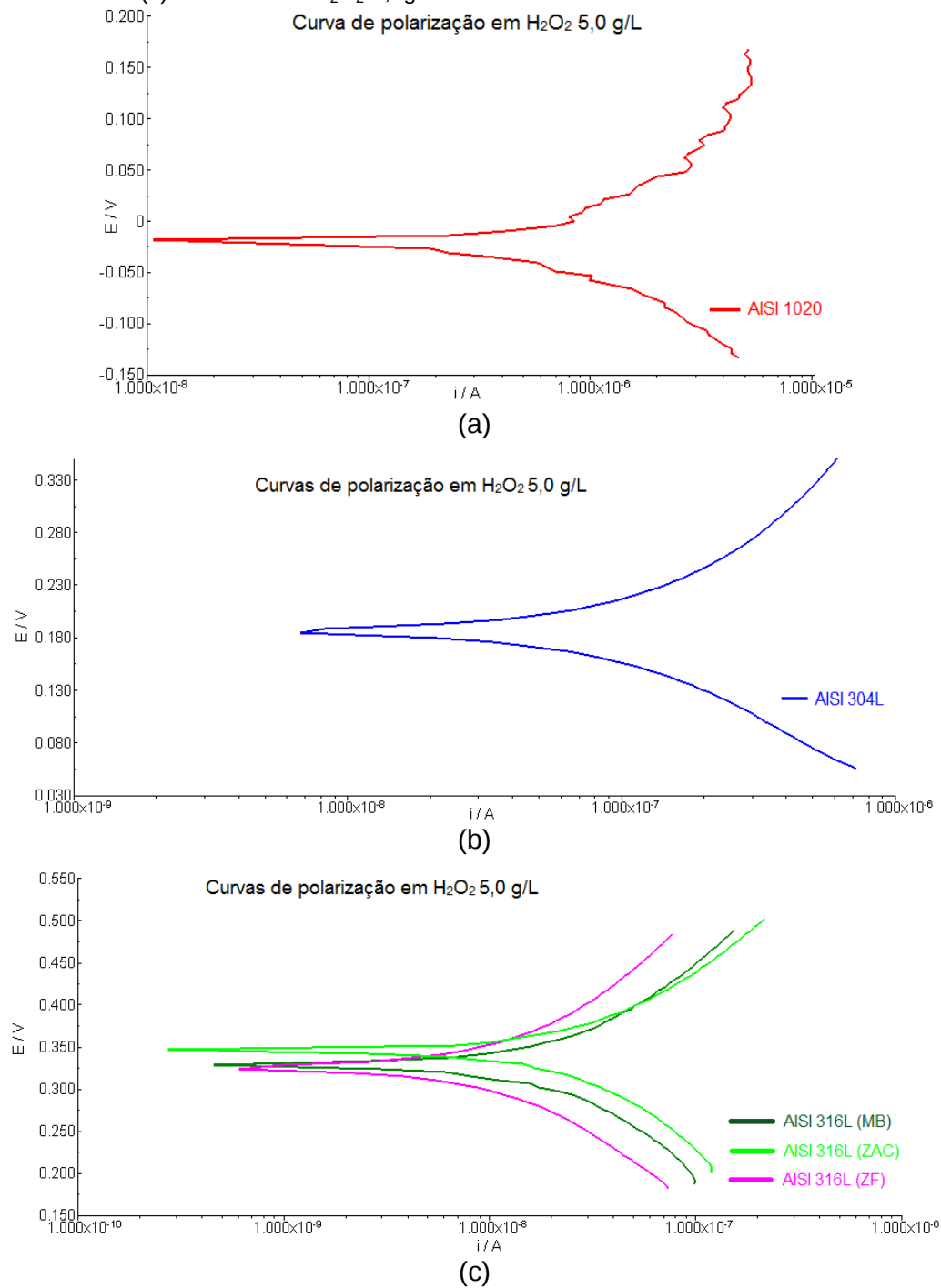


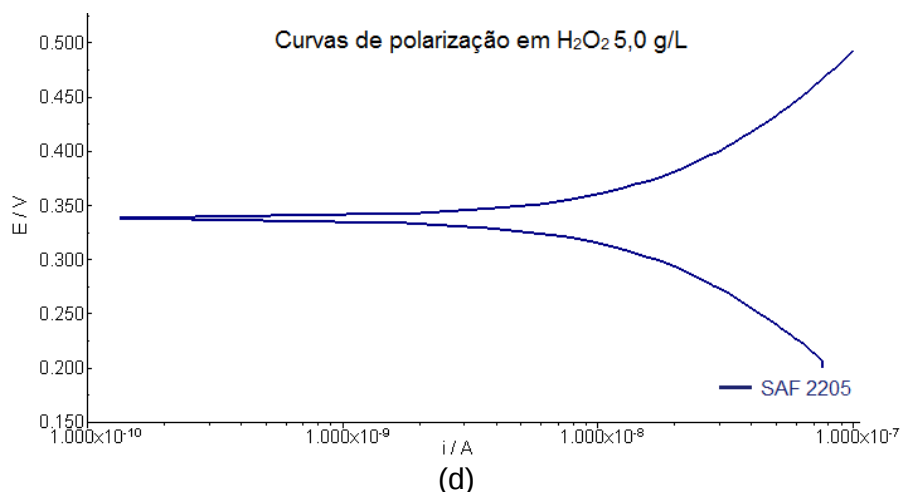
Fonte: O Autor.

Os valores de resistência a polarização são elevados, entre 1.000 e 2.210 $\text{K}\Omega$ para os aços SAF 2205 e AISI 316L, sendo o menor valor para a ZAC 829 $\text{K}\Omega$.

Já os aços AISI 1020 e 304L voltam a apresentar valores baixos, 66,5 e 222 $\text{K}\Omega$, respectivamente, que são 12,5 e 3,7 vezes menores que o resultado obtido para a ZAC. Mesmo assim, esses valores são 34 e 37 vezes superiores aos obtidos por esses aços em H_2SO_4 0,012mol/L.

Figura 5.18 - Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 304L, (c) AISI 316L – MB, ZAC E ZF e (d) SAF 2205 em H_2O_2 5,0g/L a 25°C.





Fonte: O Autor.

As curvas de polarização observadas na figura 5.18 apresentam aspecto semelhante, o que resulta em valores mais próximos de β_a e β_c , variando entre 0,148 a 0,195. Nota-se, porém, que há variação nos valores da corrente.

As representações do comportamento dos potenciais de corrosão, das polarizações lineares e as curvas de polarização dos aços em 10 g/L de H₂O₂ não foram representados devido a grande semelhança das curvas, entretanto, os parâmetros eletroquímicos para esta concentração estão apresentadas na tabela 5.6.

Seguem abaixo as tabelas 5.6 e 5.7 contendo os parâmetros eletroquímicos dos aços ensaiados em solução contendo 5,0 e 10,0g/L de H₂O₂ respectivamente.

Tabela 5.6 - Resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em H₂O₂ 5,0 g/L a 25°C.

Metais	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	0,087	66,5	0,191	0,159	6,25 E-6	7,20 E-2
AISI 304L	0,207	222	0,148	0,183	1,22 E-6	1,40 E-2
AISI 316L MB	0,337	1.030	0,166	0,169	2,69 E-7	3,09 E-3
AISI 316L ZAC	0,351	829	0,191	0,168	2,44 E-7	2,80 E-3
AISI 316L ZF	0,331	2.210	0,168	0,195	1,77 E-7	2,00 E-3
SAF 2205	0,351	1.760	0,162	0,161	1,42 E-7	1,65 E-3

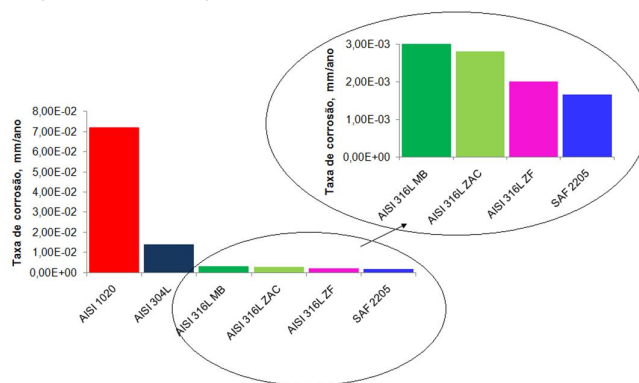
Fonte: O Autor.

Tabela 5.7 - Resultados dos ensaios eletroquímicos dos metais em H₂O₂ 10,0 g/L a 25°C.

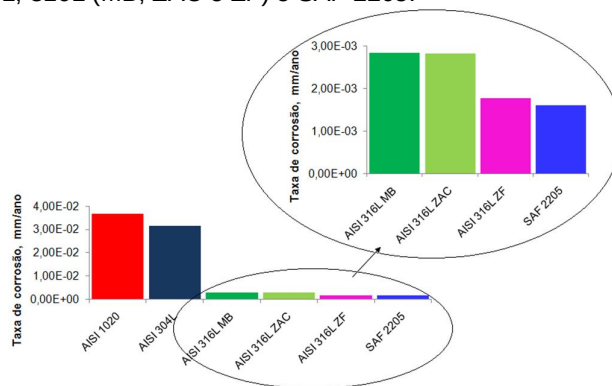
Metais	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	0,123	137	0,161	0,178	3,19 E-6	3,67 E-2
AISI 304L	0,204	149	0,157	0,162	2,76 E-6	3,17 E-2
AISI 316L MB	0,387	1.140	0,171	0,169	2,47 E-7	2,84 E-3
AISI 316L ZAC	0,345	705	0,141	0,168	2,46 E-7	2,82 E-3
AISI 316L ZF	0,386	2.320	0,159	0,174	1,55 E-7	1,78 E-3
SAF 2205	0,321	1.936	0,173	0,172	1,38 E-7	1,60 E-3

Fonte: O Autor.

Os gráficos 5.5 e 5.6 mostram o comportamento das taxas de corrosão dos diferentes aços em peróxido de hidrogênio contendo 5,0 e 10g/L, respectivamente.

Gráfico 5.5 - Comparativo entre as taxas de corrosão em H₂O₂ 5,0g/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L (MB, ZAC e ZF) e SAF 2205.

Fonte: O Autor.

Gráfico 5.6 - Comparativo entre as taxas de corrosão em H₂O₂ 10,0g/L a 25°C para os aços AISI 1020, 304L, 316L (MB, ZAC e ZF) e SAF 2205.

Fonte: O Autor.

Observa-se que a taxa de corrosão para o aço AISI 1020 diminuiu com o aumento da concentração do H_2O_2 , sendo praticamente metade do valor. Como segundo Gentil, 1982, entre os mecanismos de corrosão para o peróxido há a formação de hidróxido ferroso, em concentração mais alta essa formação pode ser mais intensa e formar uma camada passivante que resulta na redução da taxa de corrosão.

Houve uma alta significativa, de 2,3 vezes, para o aço AISI 304L e para o aços AISI 316L e SAF 2205 as taxas tiveram reduções discretas, de menos 8% para o AISI 316L MB, menos 12% para a ZF e menos 3% para o SAF 2205. O aço SAF 2205 apresentou as menores taxas de corrosão nas duas condições de concentração deste agente oxidante.

Por outro lado, observa-se que as taxas de corrosão da região da zona fundida do AISI 316L é menor que as regiões do metal base e ZAC devido, possivelmente, a morfologia da superfície da solda ser diferente das demais regiões, como pode ser visto nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5.

A tabela 5.8 apresenta o comportamento das taxas de corrosão dos diferentes aços estudados no efluente da empresa, assim como, no diferentes agentes químicos para limpeza da planta a 25°C.

Tabela 5.8 – Resultados das taxas de corrosão para os aços estudados em função dos eletrólitos em mm/ano

	Efluente	NaOH 500mg/L	H ₂ SO ₄ 0,1mol/l	H ₂ SO ₄ 0,012mol/l	H ₂ O ₂ 5,0g/L	H ₂ O ₂ 10,0g/L
AISI 1020	1,77 E-1	1,59 E-3	1,56	1,26	7,20 E-2	3,67 E-2
AISI 304L	1,59 E-3	1,17 E-3	9,40 E-1	5,36 E-1	1,40 E-2	3,17 E-2
AISI 316L MB	3,33 E-3	1,68 E-3	8,18 E-3	5,53 E-3	3,09 E-3	2,84 E-3
AISI 316L ZAC	3,41 E-3	1,44 E-3	5,10 E-3	3,27 E-3	2,80 E-3	2,82 E-3
AISI 316L ZF	3,75 E-3	1,78 E-3	5,18 E-3	3,76 E-3	2,00 E-3	1,78 E-3
SAF 2205	2,17 E-3	1,25 E-3	2,40 E-3	2,29 E-3	1,65 E-3	1,60 E-3

Fonte: O Autor.

O aço AISI 1020 apresentou elevadas taxas de corrosão no meio de limpeza contendo 0,012 mol/L de ácido sulfúrico, com taxa de 1,26 mm/ano e também no efluente (0,177 mm/ano), tornando não recomendável a sua utilização, embora o mesmo tenha sido empregado neste estudo como um elemento de referência.

O aço AISI 304L apresenta bom desempenho no efluente com taxas na ordem de 0,0016 mm/ano, porém em ácido sulfúrico 0,012 mol/L apresentou taxas de 0,5 mm/ano, e pode ser considerado como um aço insatisfatório para esta finalidade.

O aço 316L apresenta bom desempenho em 0,012 mol/L nas três regiões estudadas, sendo que o metal de base apresentou a maior taxa de corrosão ($5,53 \cdot 10^{-3}$ mm/ano) em relação à ZAC e a zona fundida. O aumento da concentração do ácido sulfúrico aumenta as taxas de corrosão nas três regiões investigadas. O AISI 316L apresentou taxas de corrosão baixas em presença dos demais agentes de limpeza e no efluente.

O aço SAF 2205 apresentou bom desempenho em todos os meios, com a menor taxa de corrosão em 0,1 mol/L de H_2SO_4 , de $2,40 \cdot 10^{-3}$ mm/ano, que foi o meio mais agressivo estudado. Portanto, o aço SAF 2205 apresenta-se como um material alternativo para atuação neste tipo de planta.

5.2.2 DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO DOS AÇOS AISI 1020 E 316L NO EFLUENTE E EM ÁCIDO SULFÚRICO 0,012 MOL/L APÓS PRÉ-TRATAMENTO EM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 500 MG/L

Neste item será avaliada uma possível sequência para a limpeza química da planta de UF da empresa.

Como foi observado anteriormente no item 5.2.1.3, o comportamento dos diferentes aços em 500mg/L de NaOH mostrou formar um filme protetor sobre a superfície de todos os aços ensaiados neste meio, como pode ser visto nos resultados apresentados na tabela 5.5 e gráfico 5.4.

Neste sentido, foram realizados ensaios de um pré-tratamento em 500mg/L de NaOH, nos quais os eletrodos após polidos foram submersos na solução de NaOH 500 mg/L e após serem mantidos nessa solução foram determinados os parâmetros eletroquímicos usando como eletrólitos as soluções 0,012 mol/L de H_2SO_4 e efluente.

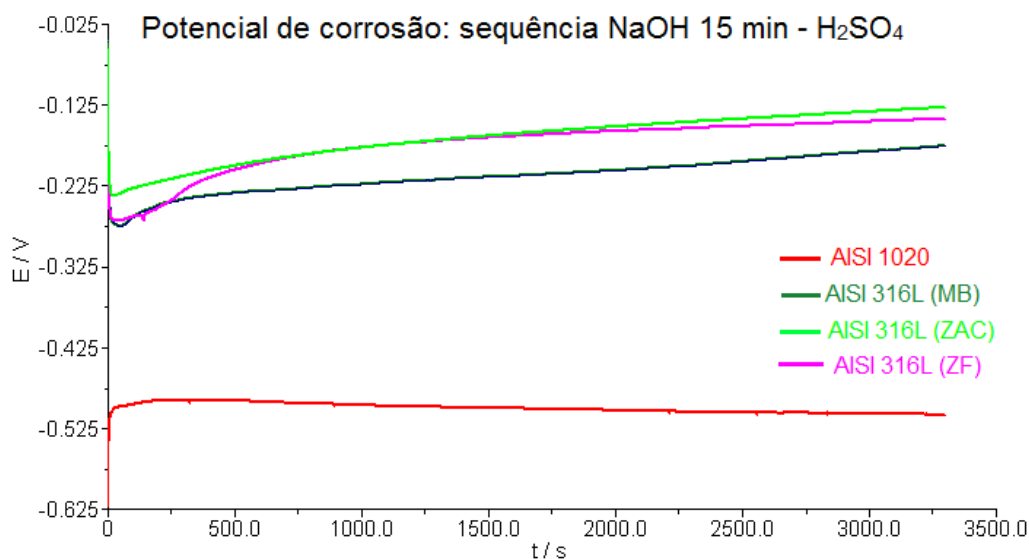
Desta forma, o pré-tratamento consistiu em proporcionar um tempo para passivar as superfícies do aço AISI 1020 (referência) e do aço AISI 316L nas suas três regiões, com tempos de pré-tratamento de 15 e 30 minutos.

5.2.2.1 Ensaios de corrosão dos aços AISI 1020 e AISI 316L – regiões de metal base, zona afetada pelo calor e zona fundida, em ácido sulfúrico 0,012mol/L após pré-tratamento por 15 e 30 minutos em hidróxido de sódio 500mg/L a 25°C.

A seguir são apresentados os resultados para os ensaios eletroquímicos em ácido sulfúrico 0,012 mol/L após o pré-tratamento em NaOH 500mg/L.

Na figura 5.19 são apresentados os resultados da determinação de potencial de corrosão, na figura 5.20 as curvas de polarização linear e na figura 5.21 as curvas de polarização anódica e catódica.

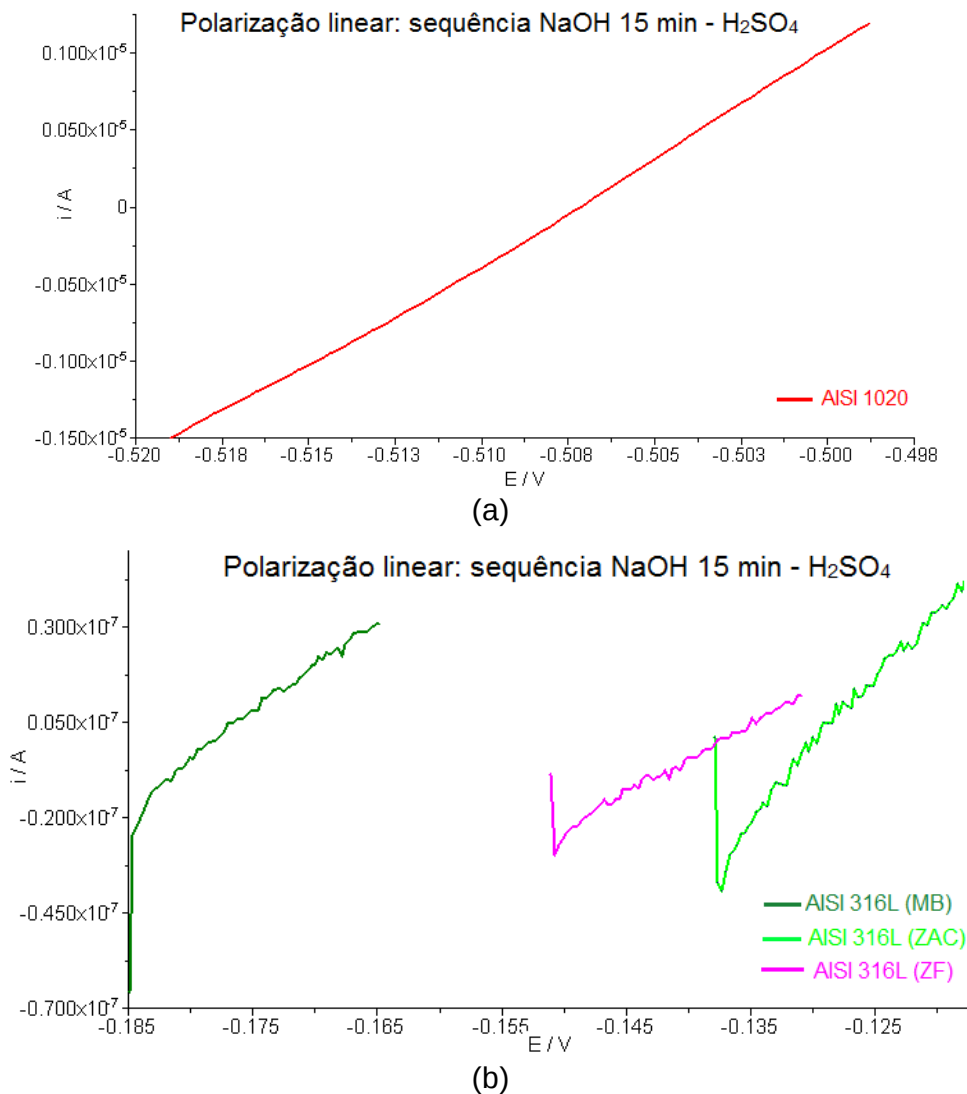
Figura 5.19 - Curvas de potencial de corrosão para (a) aço AISI 1020 e 316L – MB, ZAC e ZF, em H_2SO_4 0,012 mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.



Fonte: O Autor.

Observa-se que para os aços AISI 1020 e 316L – ZF não houve alteração nos valores do potencial de corrosão em relação ao ensaio sem pré-tratamento. Para o aço AISI 316L – MB e ZAC houve redução de 12,9% para a região do metal base e 3,2% para ZAC.

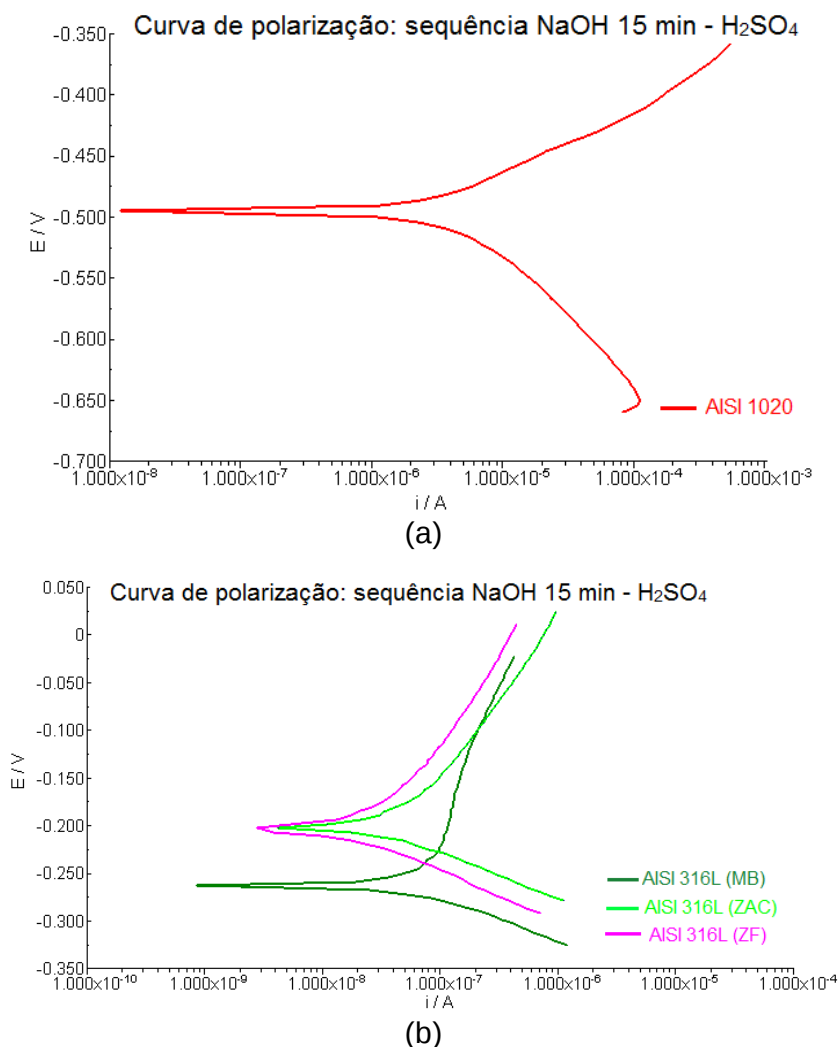
Figura 5.20 - Curvas de polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 316L – MB, ZAC e ZF, em H_2SO_4 0,012 mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.



Fonte: O Autor.

Para a resistência de polarização observa-se um aumento para o aço AISI 1020 indo de 1,96 $\text{K}\Omega$ sem pré-tratamento para 7,31 $\text{K}\Omega$ após o pré-tratamento de 15 min, ou seja, um aumento de 3,7 vezes. Para o aço AISI 316L, houve um aumento de 29,7% para a região de metal base, redução de 27,9% para a ZAC e redução de 3% para a ZF.

Figura 5.21- Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 316L – MB, ZAC e ZF, em H_2SO_4 0,012 mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.



Fonte: O Autor.

Para o aço AISI 1020 as curvas sem e com pré-tratamento são muito semelhantes. Para o aço AISI 316L observa-se uma inversão de tendência nas curvas de polarização em relação às curvas dos ensaios sem pré-tratamento, onde os valores de β_a passam de valores abaixo de 0,100 V/dec para valores acima de 0,142 V/dec e os valores de β_c vão de valores acima de 0,153 V/dec para valores abaixo de 0,058 V/dec.

A tabela 5.9 apresenta os parâmetros eletroquímicos dos aços em 0,012 mol/L de H_2SO_4 após pré-tratamento por 15 e 30 minutos em NaOH e o comportamento das taxas de corrosão para estas condições.

Devido a semelhança entre as curvas para os pré-tratamentos de 15 e 30 minutos não será apresentadas as curvas para os ensaios após o pré-tratamento de 30 minutos, sendo apresentados os resultados na tabela 5.9.

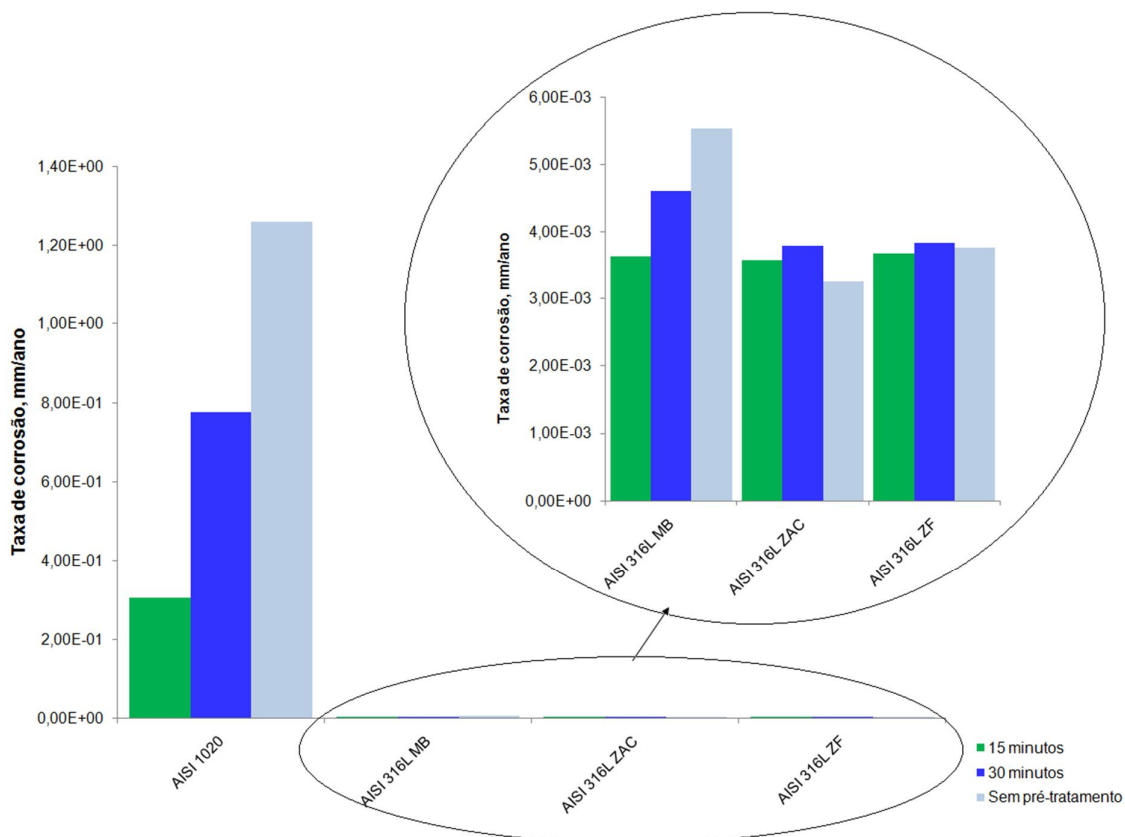
O gráfico 5.7 apresenta as taxas de corrosão para ácido sulfúrico 0,012 mol/L sem e com os pré-tratamentos de 15 e 30 minutos em NaOH 500 mg/L.

Tabela 5.9 - Resultados dos ensaios eletroquímicos para o aço AISI 1020 e AISI 316-L - MB, ZAC e ZF, em H₂SO₄ 0,012mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500mg/L por 15 e 30 minutos.

Metais (Pré-trat. 15 min)	E_{corr} (V)	R_p (KΩ)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	-0,509	7,31	0,066	0,100	2,65 E-5	3,05 E-1
AISI 316L MB	-0,175	406	0,160	0,051	3,16 E-7	3,63 E-3
AISI 316L ZAC	-0,128	276	0,142	0,052	3,12 E-7	3,58 E-3
AISI 316L ZF	-0,142	564	0,149	0,058	3,20 E-7	3,68 E-3
Metais (Pré-trat. 30 min)	E_{corr} (V)	R_p (KΩ)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	-0,499	2,84	0,060	0,114	6,75 E-5	7,77 E-1
AISI 316L MB	-0,051	389	0,078	0,118	4,00 E-7	4,60 E-3
AISI 316L ZAC	-0,172	225	0,151	0,042	3,30 E-7	3,79 E-3
AISI 316L ZF	-0,150	455	0,184	0,043	3,33 E-7	3,83 E-3

Fonte: O Autor.

Gráfico 5.7 - Comparativo entre as taxas de corrosão para aço AISI 1020 e aço AISI 316L - MB, ZAC e ZF, em H_2SO_4 0,012mol/L a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 e 30 minutos.



Fonte: O Autor.

Observa-se que a taxa de corrosão do aço AISI 1020 em 0,012 mol/L apresentou um valor de 1,26 mm/ano e ensaiado após o pré-tratamento em NaOH decaiu para 0,30 mm/ano para o pré-tratamento por 15 minutos e para 0,77 mm/ano para o de 30 minutos, mostrando que o pré-tratamento influencia nas taxas de corrosão para o AISI 1020, mas o maior tempo de pré-tratamento não foi benéfico como se esperava.

Para o aço AISI 316L, com pré-tratamento de 15 minutos, a taxa de corrosão para a região do metal base diminuiu em 34,3%, mas para a ZAC e para a ZF as taxas aumentaram em 9,5% e 2,1%, respectivamente.

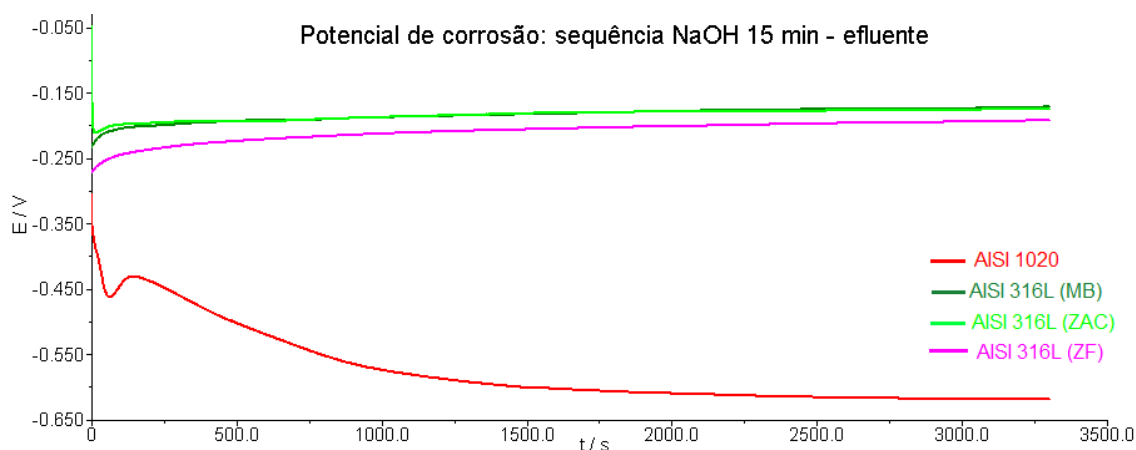
Com pré-tratamento de 30 minutos, as taxas de corrosão foram maiores que para pré-tratamento de 15 minutos para as três regiões do AISI 316L, sendo que para a MB a taxa permanece 16,9% menor que sem tratamento.

O filme formado pelo pré-tratamento de 15 minutos resistiu a exposição ao ácido durante os 55 minutos requeridos para medição do potencial de corrosão, alterando os resultados para as demais medidas eletroquímicas.

5.2.2.2 Ensaio de corrosão do aço AISI 1020 e aço AISI 316L – regiões de metal base, zona afetada pelo calor e zona fundida, em efluente após pré-tratamento por 15 e 30 minutos em hidróxido de sódio 500mg/L a 25°C.

As figuras 5.22, 5.23 e 5.24 apresentam as curvas das medidas eletroquímicas realizadas para aço AISI 1020 e aço AISI 316L – regiões de metal base, zona afetada pelo calor e zona fundida, em efluente após pré-tratamento por 15 e 30 minutos em hidróxido de sódio 500mg/L a 25°C.

Figura 5.22 - Curvas de potencial de corrosão para (a) aço AISI 1020, 316L, ZAC e ZF - em efluente a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.

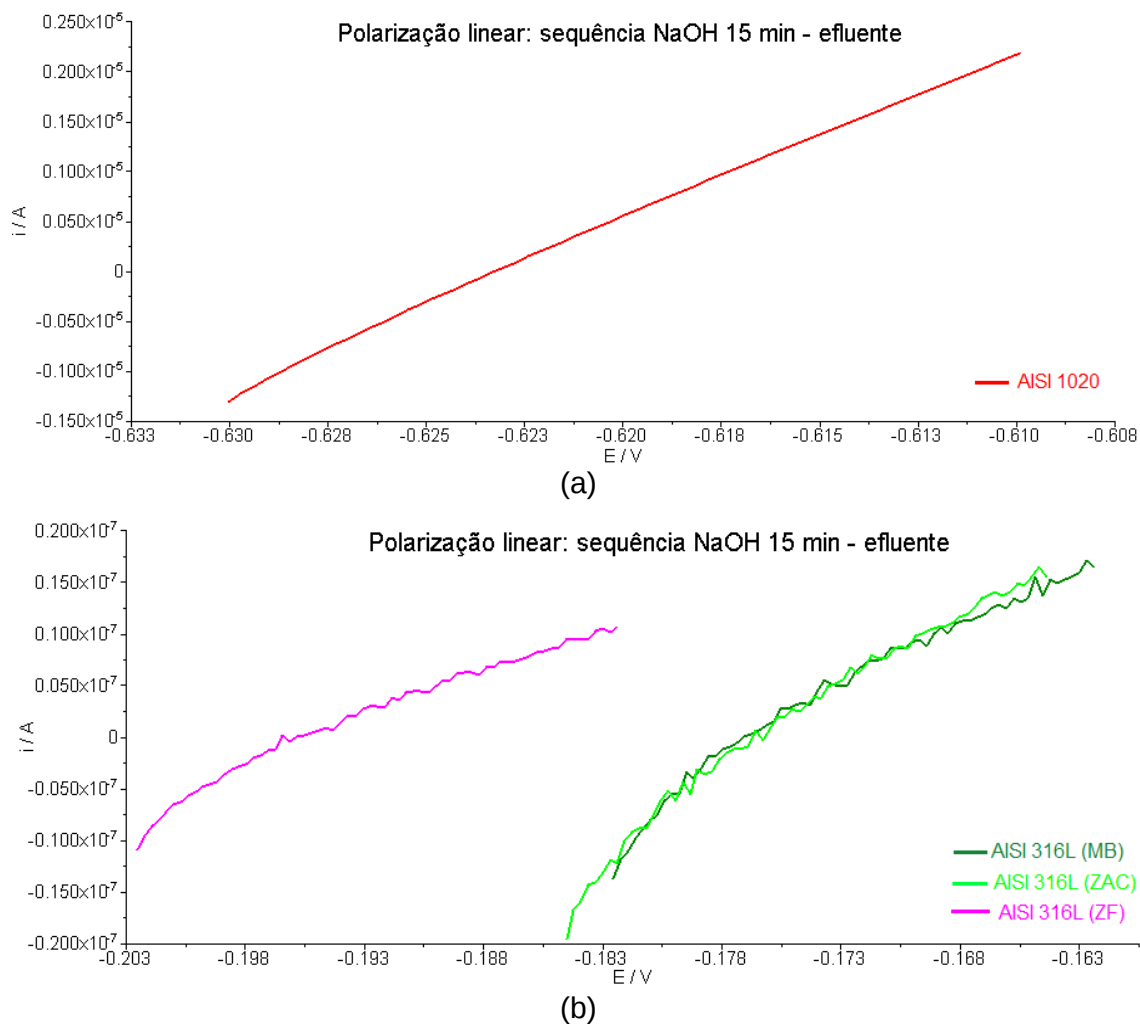


Fonte: O Autor.

O comportamento das curvas mostra que o AISI 1020 possui um potencial de corrosão mais catódico que o AISI 316L. As três regiões do aço AISI 316L mostram valores muito próximos entre si e sem variação significativa e para os ensaios sem pré-tratamento.

Para o AISI 1020 houve uma variação de 12,5%, sendo o E_{corr} de - 0,714 V sem pré-tratamento e -0,618 V com 15 minutos de pré-tratamento em NaOH 500 mg/L.

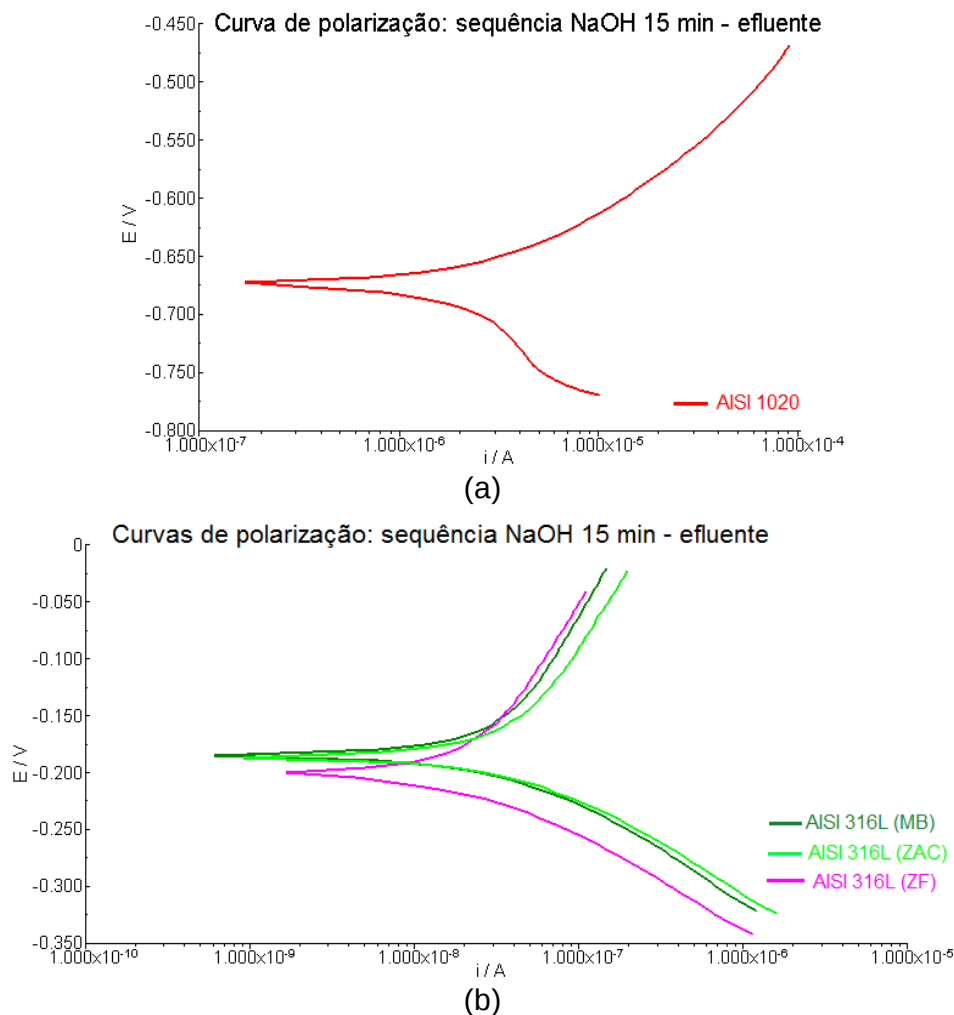
Figura 5.23 - Curvas de polarização linear para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 316L – MB, ZAC e ZF, em efluente a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.



Fonte: O Autor.

As maiores alterações para a resistência de polarização entre os ensaios em efluente sem e com o pré-tratamento foram para o AISI 1020, em que esse parâmetro foi 14,3 vezes maior com o pré-tratamento e para o AISI 316L – ZF em que foi 3,8 vezes maior. Para os eletrodos de AISI 316L MB e ZAC houve aumento de 35,5% para o primeiro e uma redução de 10,7% para o segundo.

Figura 5.24 - Curvas de polarização para (a) aço AISI 1020, (b) AISI 316L – MB, ZAC e ZF, em efluente a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 minutos.



Fonte: O Autor.

Nas curvas observa-se a diferença de comportamento do ramo catódico entre o AISI 1020 e o AISI 316L, resultando em β_c de 0,145 V/dec para o AISI 1020 e entre 0,184 e 0,201 V/dec para o AISI 316L, sendo muito próximas as curvas para as três regiões do aço inoxidável.

A tabela 5.10 apresenta os parâmetros eletroquímicos dos metais em efluente após pré-tratamento por 15 e 30 minutos em 500mg/L de NaOH. Novamente as curvas para o pré-tratamento de 30 minutos não serão apresentadas por sua similaridade as anteriores. O comportamento das taxas de corrosão sem e com pré-tratamentos são comparadas no gráfico 5.8.

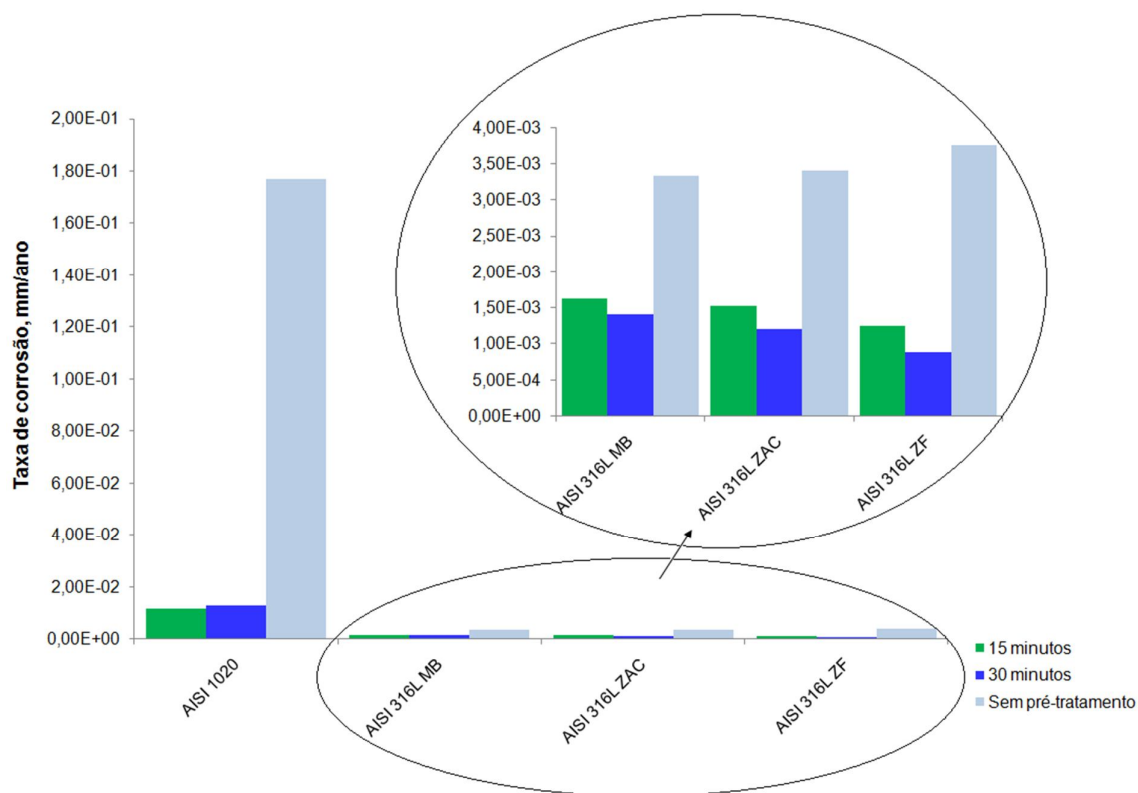
Tabela 5.10 - Resultados dos ensaios eletroquímicos para o aço AISI 1020 e aço AISI 316-L - MB, ZAC e ZF, em efluente da empresa a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500mg/L por 15 e 30 minutos.

Metais (Pré-trat. 15 min)	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	-0,618	220	0,067	0,145	1,01 E-6	1,16 E-2
AISI 316L MB	-0,172	1.250	0,073	0,201	1,43 E-7	1,63 E-3
AISI 316L ZAC	-0,192	890	0,073	0,184	1,33 E-7	1,53 E-3
AISI 316L ZF	-0,174	2.040	0,069	0,192	1,08 E-7	1,24 E-3

Metais (Pré-trat. 30 min)	E_{corr} (V)	R_p (K Ω)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)	taxa (mm/ano)
AISI 1020	-0,625	225	0,075	0,167	1,12 E-6	1,29 E-2
AISI 316L MB	-0,188	1.310	0,067	0,174	1,22 E-7	1,40 E-3
AISI 316L ZAC	-0,192	1.100	0,070	0,184	1,05 E-7	1,20 E-3
AISI 316L ZF	-0,188	2.840	0,069	0,184	0,77 E-7	0,88 E-3

Fonte: O Autor.

Gráfico 5.8 - Comparativo entre as taxas de corrosão para aço AISI 1020 e aço AISI 316L - MB, ZAC e ZF, em efluente a 25°C após pré-tratamento em NaOH 500 mg/L por 15 e 30 minutos.



Fonte: O Autor.

Observa-se que as taxas de corrosão no efluente para todos os eletrodos diminuíram após os pré-tratamentos em NaOH por 15 e 30 minutos.

Para o aço AISI 1020 a taxa de corrosão passou de 0,17 mm/ano para 0,0116 mm/ano, ou seja, 14,6 vezes menor. Para o AISI 1020 as taxas de corrosão entre os pré-tratamentos de 15 e 30 minutos sofreu um aumento de 11% para o pré-tratamento mais longo.

Para o aço AISI 316L as três regiões sofreram uma redução significativa com o pré-tratamento de 15 e 30 minutos, sendo de 51 e 58% para a região de metal base, 55% e 65% para a ZAC e 67% e 76,5% para a ZF, respectivamente

Também para as três regiões os resultados foram mais efetivos com o maior tempo de pré-tratamento, chegando a uma variação de 29% para a ZF, onde o efeito da presença do filme passivante foi mais pronunciado, possivelmente pela microestrutura dendrítica dessa região.

Observa-se ainda que a ação do filme passivante foi mais eficiente na redução das taxas de corrosão para o efluente do que para o ácido sulfúrico.

A partir da análise dos resultados obtidos neste item propõe-se a seguinte sequência de limpeza da planta: inicialmente um ataque químico mais leve realizado pelo peróxido de hidrogênio a 10g/L; seguido por um ataque mais forte pelo ácido sulfúrico 0,012mol/L e, finalmente, a limpeza em meio alcalino de NaOH 500 mg/L. Esta proposta está relacionada diretamente a questão da corrosão da tubulação e não da eficiência de limpeza das membranas.

5.2.3 ENSAIO DE CORROSÃO EM CONDIÇÕES DINÂMICAS

O ensaio em condições dinâmicas iniciou em 13 de março de 2014. A tabela 5.11 resume os resultados das medidas de massa do cotovelo de teste em função do tempo total de ensaio.

Tabela 5.11 - Resultados do ensaio dinâmico

Pesagem (data)	Tempo total de ensaio (horas)	Massa do cotovelo (g)
1ª (13/03)	0	408,8
2ª (07/05)	300	403,7

Fonte: O Autor.

Apenas entre a primeira e a segunda pesagem houve uma perda de massa significativa de 5,1g, ou 1,25% do peso do cotovelo. Porém não se pode afirmar que essa perda de massa foi resultado de processo corrosivo ou apenas remoção de partículas que não puderam ser limpas no interior da curva do cotovelo.

Não foi possível por questões técnicas realizar as pesagens após 300 horas, mas o ensaio foi mantido até totalizar 665 horas com a finalidade de observar a superfície da parede interna do tubo após exposição ao efluente, em condições de fluxo de 12 m/s, a qual promove formação de espuma, bolhas pequenas, além de aquecimento, chegando a temperaturas entre 60 e 70°C.

Apesar do problema da pesagem é possível fazer uma avaliação estimada da taxa de corrosão em condições dinâmicas, levando em consideração o aspecto da perda total de massa de 5,1g em 330 horas.

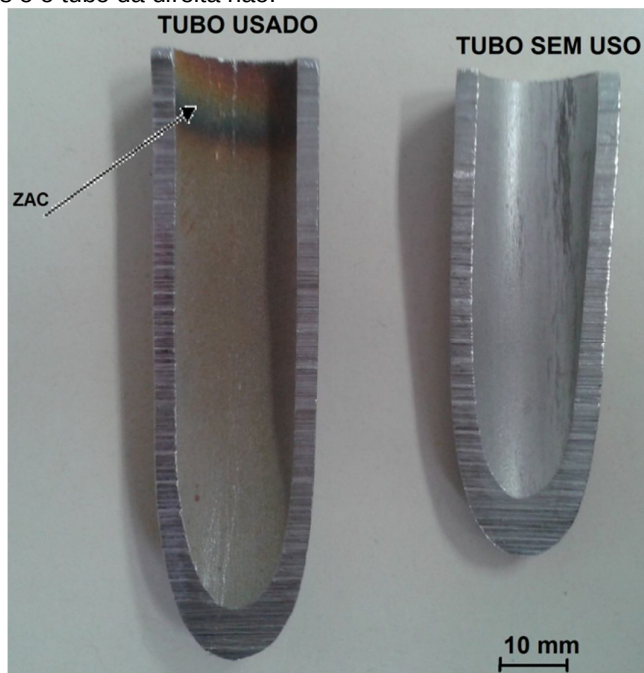
Assim temos que a perda de massa foi de 0,017g/h para uma superfície interna do tubo de 110,7cm²; o que daria 1,53.10⁻⁴ g/h.cm². Efetuando a passagem para mm/ano teríamos uma taxa de corrosão, em condições de fluxo do eletrólito a temperatura média de 70°C, como sendo de 0,0151mm/ano.

Foi determinada a taxa de corrosão para o aço AISI 316L -MB no efluente a 25°C, como de 0,0033mm/ano, o que é bastante razoável.

Considerando as diferentes condições de ensaio no meio efluente, teríamos uma taxa de corrosão de 4,5 vezes maior no aço AISI 316L do cotovelo do que da superfície plana e estacionária.

Em observações visuais, percebeu-se que a extremidade que recebeu solda foi a mais afetada. Com o tubo cortado pode-se nitidamente perceber a corrosão superficial sofrida na região da ZAC, conforme pode ser observado na fotografia da figura 5.25.

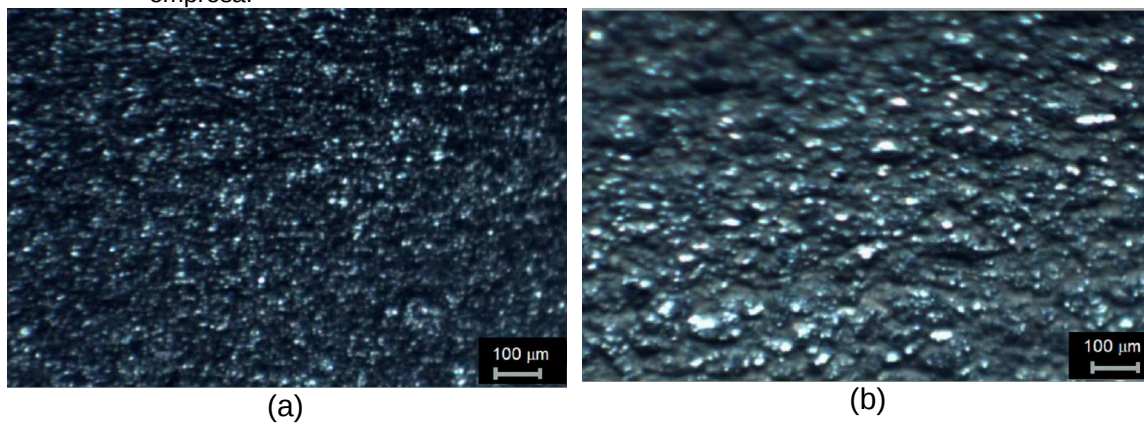
Figura 5.25 - Fotografia comparativa do aspecto superficial de corrosão de tubo de aço 316L, sendo que o tubo da esquerda foi submetido a ensaio de corrosão dinâmica em efluente por 665 horas e o tubo da direita não.



Fonte: O Autor.

Também se percebeu no interior do tubo a alteração de cor e a formação de uma superfície rugosa, que pode ser observada na figura 5.26.

Figura 5.26 – Estereomicroscopia de tubo em aço 316L com aumento de 150X: (a) do tubo sem corrosão; (b) do tubo após 665 horas de ensaio dinâmico de corrosão em efluente da empresa.



Fonte: O Autor.

Desta forma, as taxas de corrosão medidas por ensaios eletroquímicos do material utilizado na empresa apresentaram valores baixos, mas é possível que problemas de corrosão possam ocorrer em partes críticas e sob condições hidrodinâmicas do fluxo do efluente, assim como, dos agentes químicos de limpeza, pois as interações mecânicas de partículas e de impacto de bolhas sobre as superfícies internas podem conduzir a falhas.

5.3 VERIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CONTROLE DO EFLUENTE

Os parâmetros de controle do efluente foram verificados a partir dos dados de controle diário fornecidos pela empresa para o ano de 2013. Esses dados foram tratados estatisticamente e as médias e desvio padrão para os parâmetros de turbidez, cor, SST, DQO, DBO, pH e temperatura foram determinados para cada mês.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Características do efluente da empresa, durante o ano de 2013

	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
TURBIDEZ (NTU)	217 ± 78	272 ± 156	197 ± 86	338 ± 130	382 ± 122	367 ± 213	155 ± 34,4	153 ± 64,4	196 ± 88	306 ± 167	187 ± 77,5	91 ± 44,5	238,5 ± 93,0
COR (ppm Pt)	1.765 ± 282	1.692 ± 347	1.850 ± 262	1.964 ± 427	1.901 ± 370	1.685 ± 276	1.556 ± 176	1.763 ± 69	1.639 ± 69	1.759 ± 98	1.706 ± 290	1.673 ± 385	1.746 ± 114,5
S.S.T. (mL/L/h)	2,75 ± 9,4	10,21 ± 15,9	1,63 ± 6,6	6,16 ± 20,9	7,16 ± 22,4	0,92 ± 1,61	0,19 ± 0,10	0,42 ± 1,2	0,77 ± 1,4	4,66 ± 12,8	3,33 ± 4,5	0,26 ± 0,23	3,21 ± 3,23
DQO (mg/L)	145,7 ± 8,1	151,1 ± 6,3	156,9 ± 7,1	156,3 ± 4,9	161,9 ± 3,5	156,1 ± 6,0	155,5 ± 7,9	158,4 ± 6,4	153,4 ± 5,9	156,3 ± 3,3	269 ± 78,9	384,6 ± 164,9	183,8 ± 71,3
DBO (mg/L)	28,00 ± 3,9	29,93 ± 1,8	29,55 ± 1,0	27,93 ± 2,0	30,48 ± 4,8	21,50 ± 1,0	20,29 ± 0,9	22,26 ± 0,8	22,23 ± 1,0	21,58 ± 1,0	47,00 ± 28,3	55,9 ± 30,7	29,72 ± 11
pH	7,43 ± 0,07	7,50 ± 0,08	7,46 ± 0,10	7,47 ± 0,13	7,46 ± 0,06	7,41 ± 0,07	7,4 ± 0,07	7,4 ± 0,13	7,44 ± 0,08	7,43 ± 0,10	7,46 ± 0,11	7,59 ± 0,11	7,45 ± 0,05
TEMPERATURA (°C)	36,46 ± 2,2	37,68 ± 0,7	37,19 ± 0,7	37,52 ± 0,5	36,72 ± 1,1	35,98 ± 0,4	35,86 ± 0,6	36,07 ± 1,2	37,52 ± 0,8	36,35 ± 1,0	36,7 ± 0,8	37,38 ± 0,7	36,79 ± 0,66

Fonte: Informações fornecidas pela empresa, organizadas pelo Autor.

Os parâmetros de pH e temperatura são controlados conforme legislação, pH entre 5 a 9 e temperatura abaixo de 40°C. Devido às etapas de tratamento biológico a temperatura do efluente não pode ser muito baixa, pois iria reduzir a eficiência desses processos, mas é compatível com a legislação. Esses parâmetros são os mais estáveis.

O parâmetro de sólidos sedimentáveis tem como limite 1mL/L. Esse parâmetro sofre maior variação o que fica claro pelos valores de média 3,21mL/L/h e desvio padrão de 3,23 mL/L/h, valor esse superior à legislação. Porém, observando os dados mais atentamente percebemos que na maior parte do tempo esse valor é

baixo, chegando ao mínimo de 0,10mL/L/h, mas que há alguns momentos com máximos bastante elevados como 115mL/L/h que afetam em muito a média. Não temos o registro das causas que levaram a esses valores de máximos bastante discrepantes. Os valores de turbidez acompanham os de SST.

Os valores de DQO e DBO são estáveis, sendo valores importantes para medir a eficiência dos processos de tratamento e o impacto dos efluentes no meio ambiente. A legislação exige uma redução de 60% da DBO.

Não há padrão de exigência na legislação para os parâmetros de turbidez e de cor, porém esses valores são importantes para que a água possa não apenas ser descartada e, sim, possa ter reuso na indústria.

Como durante o ano de 2013, em que foi realizada a pesquisa, a planta de ultrafiltração não esteve em operação, não foi possível obter dados do efluente de saída da mesma. Em trabalho anterior, Kossar Júnior, 2011, obteve dados desse efluente, onde os principais ganhos esperados eram nos resultados de turbidez. Os valores de temperatura e pH permanecem praticamente constantes e não constam da tabela. Na tabela 5.13 são apresentados dados comparativos entre o efluente da saída do clarificador secundário (material de entrada na UF) e da saída da ultrafiltração e a eficiência da UF quando em operação.

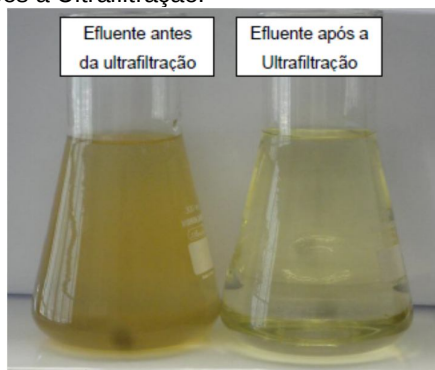
Tabela 5.13 - Dados comparativos de características do efluente de saída do clarificador secundário e da ultrafiltração

Ponto de Coleta	Turbidez (NTU)	Cor (ppm Pt)	DQO (mg O ₂ /L)	DBO (mg O ₂ /L)
Saída do Clarificador Secundário	37,0	409,4	76,3	13,3
Saída da planta de Ultrafiltração	0,3	280,6	66,4	9,6
Eficiência média de remoção (%)	99,2	35,9	17,6	28,2

Fonte: KOSSAR JÚNIOR, M. **Proposta de reuso de águas na indústria de produção de celulose e papel kraft**. 107f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial). Universidade Federal do Paraná. Curitiba: 2011.

Essa diferença é bastante visível, o que pode ser vista na fotografia de amostras do efluente nos dois estágios acima, apresentada na figura 5.27.

Figura 5.27 – Efluente antes e após a Ultrafiltração.



Fonte: Imagem cedida pela empresa (2010).

O resultado observado na figura 5.27 mostra a eficiência do sistema de UF em reduzir os parâmetros de cor e turbidez.

6 CONCLUSÕES

- O aço AISI 1020 está descartado como material para construção de componentes de plantas de ultrafiltração, pois possui elevadas taxas de corrosão, acima de 1,26 mm/ano em 0,012 mol/L de H_2SO_4 e no efluente;
- O aço AISI 304L apresenta bom desempenho no efluente, mas a sua corrosão é insatisfatória em 0,012 mol/L de H_2SO_4 ;
- As taxas de corrosão do aço AIS 316L nas regiões do metal base, ZAC e zona fundida apresentam baixas taxas de corrosão no efluente e em todos os agentes químicos de limpeza da planta;
- O metal base do aço AISI 316L apresentou maiores taxas de corrosão em H_2SO_4 e em H_2O_2 , em relação à ZAC e a ZF devido, provavelmente, ao grande encruamento gerado pelo processo de fabricação dos tubos;
- Todos os aços estudados neste trabalho sofrem um processo de passivação em 500mg/L de NaOH e, portanto, apresentam as menores taxas de corrosão nesse meio;
- O aço inoxidável duplex SAF 2205 apresentou bom comportamento em todos os eletrólitos estudados, sob o ponto de vista das suas taxas de corrosão, e tornou-se um material alternativo para construção de planta de ultrafiltração;
- As taxas de corrosão podem ser maiores na planta devido às condições hidrodinâmicas do fluxo do efluente, e
- É recomendável para a limpeza utilizar uma sequência iniciando com H_2O_2 10 g/L, seguido por H_2SO_4 0,012mol/L e, finalmente, o NaOH 500 mg/L, com um curto intervalo de tempo entre elas para aproveitar o efeito de passivação da solução alcalina;
- O peróxido de hidrogênio pode ser utilizado a 10,0 g/L para melhor eficiência da limpeza, sem prejuízo em relação à corrosão dos metais de construção da planta.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar com maior profundidade o impacto da erosão no processo de corrosão na planta de UF na empresa;
- Realizar testes dinâmicos utilizando pré-tratamentos com NaOH e H₂O₂ para verificar a resistência dos filmes protetores em condições dinâmicas;
- Estudar os processos de soldagem utilizados na fabricação e montagem da planta e seu impacto na corrosão;
- Verificar a possibilidade de aumentar as concentrações dos reagentes para aumentar a eficiência do processo de lavagem e avaliar o impacto dessas concentrações na corrosão do sistema;
- Realizar estudos eletroquímicos para caracterizar o filme protetor sobre o aço AISI 316L em efluente.

8 REFERÊNCIAS

AGARWAL, D. C. **Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries.** Key Eng. Mater. n. 2 v. 20-28 (1988): 1677-1692.

AL-AMOUDI, A; LOVITT, R. W. **Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency.** Journal of Membrane Science, 303 (2007) 4-28. Disponível em: <www.sciencedirect.com> Acesso em: 19 abril, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) Designation G59-97 – Standard test method for conducting potenciodynamic polarization resistance measurements, 2003.

ANDRIONI, J. L. L. (organizador). **Fabricação de papel – máquina de papel.** 2. ed. SENAI: Curitiba, 2009.

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 10561:1988 – Águas – Determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) – Método do cone de *Imhoff* – Método de ensaio. 30/12/1988.

BACHMANN, D. L. **Benchmarking ambiental na indústria de celulose e papel.** Revista O Papel, v. 70, n. 6, p. 57-61, jun. 2009.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications.** 2. ed. John Wiley & Sons. Chichester: 2004.

BERNARDO, L. D.; DANTAS, A.D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2 ed. São Carlos, SP: 2005.

BEYER, M.; LOHRENGEL, B.; NGHIEM, L.D. **Membrane fouling and chemical cleaning in water recycling applications.** Desalination v. 250, p. 977-981, 2010.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 05 abril, 2013.

BRESCIANI FILHO, E. **Seleção de materiais metálicos.** 3. ed. UNICAMP, Campinas: 1991.

BUCK, T.M. **Methods of surface analysis**, vol.I, CZANDERA, A.W. (editor), Elsevier. Nova Iorque: 1975.

CAMPOS, V.R. **Ácido sulfúrico** – Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. Revista Virtual de Química. Vol.3, n.3, p. 210-214, 2011.

Disponível em:

<<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/148/167?agreq=%C3%A1cido%20sulf%C3%BArico&agrep=rvq>> Acesso em: 10 setembro, 2014.

CARBÓ, H. M.; **Aços inoxidáveis: aplicações e especificações**. Arcelor Mital Inox Brasil: 2008. Disponível em:

<ftp://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EngMec_NOTURNO/TM343/artigo_acoinox_aplicacao_especificacao.pdf> Acesso em: 11 abril, 2013.

CHANDRA, R. P. *et al.* **Delving into the Fundamental LMS Delignification of High-Kappa Pulps**. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, p. 151-164, 2002.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Technomic: Lancaster, PA: 1986.

CHO, J. *et al.*, **Characterization of clean and natural organic matter (NOM) fouled NF and UF membranes and foulants characterization**. Desalination v.188, p. 101-108, 1998.

CONCEITOS básicos no tratamento da água. Livraria técnica – RWL Water Group - Unitek. Disponível em: <http://www.unitekdo brasil.com.br/produtos-ultrafiltracao.php?id_lib_tecnica=1>. Acesso em: 15 abril, 2013.

COSTA, M. M. *et al.* **Nova tecnologia de branqueamento de celulose adaptada ao fechamento do circuito de água**. Artigo publicado na Revista Árvore. Rio de Janeiro, RJ, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rarv/v30n1/28517.pdf>> Acesso em: 15 dez, 2013.

CUERVA, J. de la. **Turbulencias**. Disponível em:

<<http://juandelacuerva.blogspot.com.br/2007/03/turbulencias.html>> Acesso em: 22 mar, 2014.

DAVIS, J.R. **Stainless Steel – ASM Specialty Handbook**. 2 ed. ASM International. EUA: 1996.

D'ALMEIDA, M. L. O.; **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, vol.1. 2 ed. IPT: São Paulo, 1988

ECKENROD, J. J. PINNOW, K. E. **Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel.** In: New developments in stainless steel technology. p.77-87. Detroit: 1984

EBRAHIM, S. **Cleaning and regeneration of membranes in desalination and waste water applications.** Desalination v. 96, p. 225-238, 1994.

ELLIOT, A.; MAHMOOD, T. **Qualidade de água branca AB e opções de tratamento para fechamento de circuitos de água branca com adição de valor.** Revista O Papel v. 69, n. 9, p. 53-69, set. 2008.

EVERSE, J.; EVERSE, K. E.; GRISHAM, M. B.; **Peroxidases in Chemistry and Biology**, CRC Press: New York, 1991.

FARDIM, P. **Papel e Química de Superfície – Parte I – A Superfície da Fibra e a Química da Parte Úmida.** Revista O Papel. São Paulo, SP, 2002. Disponível em: <http://www.tappi.org/content/Journal/2002/TJ/09sep02/Fardim1_Port.pdf> Acesso em: 17 dez, 2013.

FAROOQUE, A.; AL-AMOUDI, A.; HASSAN, A.M. **Chemical cleaning experiments for performance restoration of NF membranes operated on seawater feed.** In: IDA Conference, Bahrain: 2002.

FRANCISCO. [20--] Disponível em: <<https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/hidroxido-de-sodio>>. Acesso em 20 jan, 2014.

FUKUGAUCHI, C.S. **Metodologia para caracterização metalográfica de um aço TRIP por microscopia óptica.** 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.

GRANDE, M.H.D. **Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso da Bahia Pulp.** 158p. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo). Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA: 2004. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/dissertacoes/dis_maria_h_del_grande.pdf> . Acesso em 15 dez, 2013.

GENTIL, V. **Corrosão.** 2 ed. Guanabara Koogan S/A, Rio de Janeiro: 1982.

GOFF, R.; SMITH, D.P. **Journal of vacuum science and technology**, Nova Iorque, v. 7, p. 72, 1970.

GUILHERME, L. H.. **Estudo da corrosão em junta tubo-espelho soldada por SATG entre as ligas AISI 316L e AISI 444**. 181 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo: 2011.

HERMS, E.; OLIVE, J.M; PUIGGALI, M. **Hydrogen embrittlement of 316L type stainless steel**. Materials Science and Engineering A272, p. 279-283, 1999.

JACQUES, A.M. *et al*., **Integrated multi-objective membrane systems for surface water treatment: pre-treatment of nanofiltration by riverbank filtration and conventional ground water treatment**. Desalination v. 118, p. 239-248, 1998.

JAFARI, E.; JAFARI, A.; HADIANFARD, M.J. **Prediction of pitting corrosion of surface treated AISI 316L stainless steel by artificial neural network**. Corrosion Engineering, Science and Technology v. 46, p. 762-766, 2011.

JONES, D.A. **Principles and Prevention of Corrosion**. MacMillan, New York: 1992.

JU, P.F.; ZUO, Y.; TANG, J.L.; **Corrosion behaviour of 316L stainless steel in PTA slurry**. Corrosion Engineering, Science and Technology v. 48, p.207-210, 2013.

KASPER, D.R. **Pre-and posttreatment processes for membrane water treatment system**. Membrane technology conference proceeding. Batimor: 1993.

KHATAK, H.S.; RAJ, B. **Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring**. Woodhead Publishing limited, India: 2002.

KIRKPATRICK, W.R.; ASANO, T. **Evaluation of tertiary treatment systems for wastewater reclamation and reuse**. Water Science and Technology, v. 18, p. 83-95, 2010.

KLAIS, O.; **Thermochim. Acta**. v. 225, p.213, 1993.

KOROS, W. J.; MA, Y.H.; SHIMIDZU, T. **Terminology for membranes and membranes processes— IUPAC Recommendations**. **Journal of Membrane Science**. v. 120, p. 149-159, 1996.

KOSSAR JÚNIOR, M. **Proposta de reuso de águas na indústria de produção de celulose e papel kraft**. 107f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial). Universidade Federal do Paraná. Curitiba: 2011.

LAUTENSCHLAGER, S. R. **Otimização do processo de ultrafiltração no tratamento avançado de efluentes e águas superficiais**. 226p. Tese (Doutorado

em Engenharia Hidráulica e Sanitária). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: 2006.

LEE, H. *et al.*, **Cleaning strategies for flux recovery of an ultrafiltration membrane fouled by natural organic matter**. Pergamon v. 35, p. 3301-3308, 2001.

LIIKANAN, R.; YLI-KUIVILA, J.; LAUKKANEN, R. **Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water**. Journal of Membrane Science v. 195, p. 265-276, 1995.

LI, X.; MIODOWNIK, A.P.; SAUNDERS, N; **Modelling of materials properties in duplex stainless steels**. Materials Science and Technology, v. 18, n. 8, p. 861-868, 2002. Disponível em:
<<http://www.maneyonline.com/doi/pdfplus/10.1179/026708302225004694>> Acesso em 03 out, 2014.

MADAENI, S.S; SAMIEIRAD, S. **Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by wastewater**. Desalination v. 257, p.80-86, 2010.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. **Aços inoxidáveis duplex e super duplex – obtenção e caracterização**. Disponível em:
<<http://www.fundinox.com.br/imagens/publishing/fundicaoeservicos.pdf> > Acesso em: 11 abril, 2013.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 181 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001. Disponível em:
<<http://fei.edu.br/~rodrmagn/mestrado/teseRM.pdf>>. Acesso em 19 abril, 2014.

MATTOS, I.L. *ET al.* **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação**. Química Nova, v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MANUAL DE ANALISIS DE AGUA. 2. ed. HACH COMPANY Loveland, Colorado: 2000. Disponível em: <<http://www.hach.com/dr-4000-u-spectrophotometer-115-vac/product-downloads?id=7640447364&callback=qs>>. Acesso em: 05 maio, 2014.

MANUAL DE OPERAÇÃO DO TURBIDÍMETRO e espectofotômetro. Hach Company, 1991-1998. Disponível em: <<http://www.hach.com/2100p-portable-turbidimeter/product-downloads?id=7640450099>>. Acesso em: 05 maio, 2014.

MANUAL DE OPERAÇÃO. Expansão da estação de tratamento de efluentes. Centroprojekt do Brasil / Empresa: 2007.

MARTIN, C. **Os avanços do tratamento de água e efluentes**. Revista O Papel, v. 73, n. 4, p. 35-37, 2012.

McCUNE, R.C.; SHILTS, R.L.; FERGUSON, S.M. **Corrosion Science**, Oxford, 1982.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed. McGraw-Hill, New York: 2003.

MODESTO, D.A.; MORAES, R.O. **Dimensionamento de estoque em processo numa fábrica de celulose**. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável. Rio de Janeiro: 2008. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2008_TN_STO_069_490_11518.pdf>. Acesso em 10 jan, 2013.

MOHAMMADI,T.; MADAENI,S.S; MOGHADAM, M.K. **Investigation of membrane fouling**. Desalination v. 155, p.153–160, 2003.

MOREL, G. *et al.*, **Surfactant modified ultrafiltration of nitrate ions removal**, Journal of Membrane Science v. 134, p. 47-57, 1997.

MUJEIRIGO, R.; ASANO, T. **The role of advanced treatment in wastewater reclamation and reuse**. Water Science and Technology, v. 40, n. 4, p. 1-9, 1999.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2 ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands: 1996.

NILSSON, J. O. **Super duplex stainless steels**. Materials science and technology. v. 8, p. 685-700, ago. 1992.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos – Microestrutura e propriedades**. Hemus, São Paulo: 2004.

PERES. F. A. S.; TEIXEIRA,L.A.C; YOKOYAMA, L.; CAMPOS, J. C.; MIGUEL, M. A. L. **Tratamento de águas de refrigeração com peróxido de hidrogênio**. Química Nova, v. 31, n. 7, p. 1851-1855, 2008.

PIVELI, R. P. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físicos-químicos**. Fascículo 5. USP: São Paulo, 20--. Apostila do curso de mesmo nome. Disponível em: <<http://www.leb.esalq.usp.br/disciplinas/Fernando/leb360/Fasciculo%205%20-%20Caracteristicas%20Fisicas%20das%20Aguas.pdf>>. Acesso em 15 maio,2013.

POTENCIOSTATO. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Potenciostato>> acesso em 27 jun, 2014.

POTGIETER, J. H. *et al.* **Duplex: complex or simplex.** FWP journal, v. 31, n.1, p. 17-29, 1991.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu Controle.** Hemus, São Paulo: 1988.
RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V. G. **Phase equilibria in iron ternary alloys.** The Institute of Metals, London: 1985.

REVIEW OF THE UNIVERSE, **Information, SMI and entropy** – Maxwell's Demon. Disponível em: <<http://universe-review.ca/r01-02-z1-information.htm>>. Acesso em 15 fevereiro, 2013.

ROUDMAN, A.R.; DIGIANO, F.A. **Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling.** J. Membr. Sci. v. 175, n. 1, p. 61-73, 2000.

ROORDA, J.H.; GRAAF, J.H.J.M. van der. **Understanding membrane fouling in ultrafiltration of wwtp-effluent.** Water Science and Technology, v. 41, n. 10, p. 345-353, 2000.

SANDVIK SAF 2205 (Tube and pipe, seamless).Folha de dados publicada em 30 abril 2014. Disponível em:
<<http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2205/>> Acesso em 29 set, 2014.

SANTI, T. **Água: reduzindo custos, otimizando resultados.** Série Seminário Meio Ambiente, cap. 1. Revista O Papel v. 73, n. 12, p. 48-5, dez. 2012.

SANTI, T. **Etapa final das águas no processo.** Série Seminário Meio Ambiente, cap. 4. Revista O Papel v. 73, n. 3, p. 28-29, mar.2013.

SCHUMB, W. C.; SATTERFIELD, C. N.; WENTWORTH, R. L.; **Hydrogen Peroxide,** Reinhold: New York, 1955.

SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steel.** 2 ed. John Wiley & Sons, EUA: 1996.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E.. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** Disponível em:
<<http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox06/028.pdf>>. Acesso em: 11 abril, 2013.

SEUNGKWAN, H.; ELIMELECH, M. **Chemical and physical aspects of natural organica matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes.** Journal of Membrane Science v. 132, p. 159-181, 1997.

SILVA, A. B. M. da. **Estudo da corrosão dos aços 1020, inoxidáveis 304L e dúplex SAF 2205 em planta de evaporação do licor de cozimento do processo Kraft em indústria de celulose e papel.** 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa: 2013.

SILVA, A. L. V. da C.; MEI, P. R.. **Aços e ligas especiais.** 2 ed. Edgard Blücher. São Paulo: 2006. p.417-425.

SILVA, D. J. **Química da parte úmida em processo de fabricação de papel – Integrações em interfaces sólido-líquido.** 243 p. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo: 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-13082010-115730/fr.php>> Acesso em: 02 fev, 2014.

SILVA, F. G. **Descarbonetação da água branca visando o reuso em fábricas integradas de celulose e papel alcalino.** 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas: 2000. Disponível em: <<http://bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000219070&fd=y>>. Acesso em: 02 fev, 2014.

SILVA, G.S. **Processos de fabricação de celulose e papel.** Klabin. Telêmaco Borba: 2009.

SKOLD, R. V.; LARSEN, T. E. **Corrosion**, v.13, p.139t, 1957.

SMOOK, G. A. **Manual para técnicos de pulpa y papel.** Tappi Press. Atlanta: 2002.

SONG, W. *et al.*, **Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment: fouling mitigation and membrane surface characterization.** Journal of Membrane Science v. 241, n. 1, p. 143-160, 2004.

SOUSA, J. C. L. **Remoção de cálcio de efluente de máquina de papel por precipitação coprecipitação.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: 2007. Disponível em: <<ftp://ftp.bbt.ufv.br/teses/agroquimica/2007/205430f.pdf>>. Acesso em: 02 fev, 2014.

STAVERMAN, A.J. **Structure and function of membranes.** Journal of Membrane Science, v. 16, p. 7-20, 1983.

STEEL HANDBOOK. Kesri Steels Limited. Disponível em: <<http://www.ksl.in/handbook.pdf>> Acesso em 22 setembro, 2014.

STERN, M. **Journal of the electrochemical society**. Nova Jersey, v.102, p.609, 1955.

STERN, M.; GEARY, A.L. **Journal of the electrochemical society**. Nova Jersey, v.104, p. 56-, 1957.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. **An introduction to membrane science and technology**. Consiglio Nazionale delle Ricerche. Roma: 2006.

TRAGARDH, G. **Membrane cleaning**. Desalination v. 71, p. 325-334, 1989.

TRETHEWEY, K.R.; CHAMBERLAIN, J. **Corrosion: for science and engineering**. 2 ed. Addison-Wesley Longman, Incorporated, Boston: 1995.

VAN DEN BERG, G.B. **Concentration polarization in ultrafiltration - models and experiments**. PhD-thesis, UTwente, Enschede: 1988.

VAROL, I.; BAESLACK III, W. A. **Characterization of weld solidification cracking in a duplex stainless steel**. Metallography v. 23, p. 1-19, 1989.

VUROBI JÚNIOR, S. **Caracterização microestrutural de um aço SAE 4118H modificado submetido a diferentes tratamentos térmicos**. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa: 2013.

WETTERAU, G. E.; CLARK, M. M.; ANSELME, C. **A dynamic model for predicting fouling effects during the ultrafiltration of a groundwater**. Journal of Membrane Science v.109, p.185-205, 1996. Disponível em: <www.sciencedirect.com> Acesso em 10 abril, 2013.

XIUFEN, L. *et al.* **Chemical cleaning of PS ultrafilters fouled by the fermentation broth of glutamic acid**. Sep. Purif. Technol. v. 42, p. 181-187, 2005.

ZSIGMONDY, R; BACHMANN, W. **Über neue filter**. Z. Anorg. Allg. Chem. v. 103, p. 119, 1918.