

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS.

ADRIANO BORGES MARTINS DA SILVA

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

PONTA GROSSA
2013

ADRIANO BORGES MARTINS DA SILVA

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

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

Orientador: Prof. Dr. Alfredo José Zara

PONTA GROSSA
2013

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

S586 Silva, Adriano Borges Martins 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/ Adriano Borges Martins da Silva.
Ponta Grossa, 2013.
113f.

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. 3.Licor negro.
4.Recuperação química e evaporador.
I.Zara, Alfredo José. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Engenharia e Ciência de Materiais. III. T.

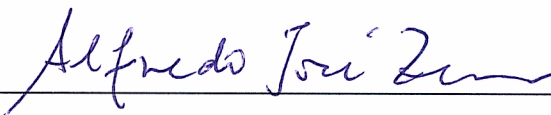
CDD: 676.126

ADRIANO BORGES MARTINS DA SILVA

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

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

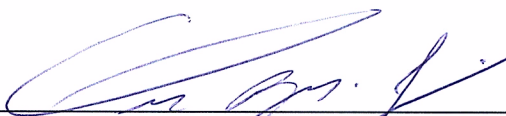
Ponta Grossa, 30 de Agosto de 2013



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



Sergio Mazurek Tebcherani
Doutor em Química UNESP-IQ - Araraquara
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Oscar Regis Júnior
Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais UFPR - Curitiba
Universidade Tecnológica do Paraná

Dedico a minha mãe, Dona Gina (in memorian),
pois mesmo que não possa compartilhar deste
momento junto a mim, acredito que onde ela
esteja também realizou um sonho.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser realizado sem a colaboração de diversas pessoas às quais presto meus agradecimentos:

Primeiramente a Deus, pela saúde e pela força para superar todos os obstáculos que se sobrepuseram em meu caminho durante esta caminhada.

A minha irmã a qual sempre estive e estará ao meu lado em todos os momentos e a meu pai que mesmo com pouca saúde é uma inspiração em minha vida.

Minha esposa Marcia, pessoa carinhosa e amorosa que sempre me ajudou nos momentos mais difíceis.

Todos meus amigos e colegas que percorreram ao meu lado durante este período importante da minha vida, especialmente ao Alexandre, coordenador da área de recuperação e vapor da KLABIN Monte Alegre, que sempre esteve disposto a esclarecer minhas dúvidas.

A todos os professores do Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais da UEPG pelos seus ensinamentos e experiências repassadas.

Aos técnicos dos laboratórios da UEPG: Luzia, Nilson, Milton e Dirceu pela ajuda nos equipamentos de análises.

Ao Prof. Dr. Alfredo José Zara, meu orientador, pelos conselhos, amizade, orientação, apoio e tempo dedicado durante a realização deste trabalho.

A KLABIN SA, pela confiança e o tempo investido neste projeto, em especial na figura do Dr. Osvaldo Vieira.

Se a educação sozinha não pode transformar a
sociedade, tampouco sem ela a sociedade
muda.

(Paulo Freire)

RESUMO

O processo de polpação KRAFT responsável pela produção de mais de 130 milhões de toneladas/ano de toda celulose produzida no mundo, é amplamente difundido devido à reciclagem dos produtos químicos utilizados na polpação, NaOH e Na₂S e a co-geração de energia e vapor durante o processo de recuperação química, onde o licor negro fraco residual do cozimento da madeira é transformado em licor negro forte, pela evaporação da água e concentração deste licor. Avaliando a composição química e a diferença no teor de sólidos ocasionado pela evaporação da água do licor foi proposto estudar o processo corrosivo causado pela presença de licor negro em diferentes tipos de metais utilizados em planta de evaporação, avaliando as propriedades físico-químicas do licor negro em dois pontos distintos da planta de evaporação, o impacto causado pelo efeito da presença de licor negro em ligas de aço 1020, aços inoxidáveis 304L e duplex SAF 2205 e comparar a taxa de corrosão e a resistência de polarização sofrida pelo aço 1020, aços inoxidáveis 304L e duplex SAF 2205 em duas concentrações diferentes. Para verificação da taxa de corrosão, foram utilizados conceitos eletroquímicos conforme a metodologia ASTM G59-97, onde foram confeccionados eletrodos com os três tipos de aços a serem estudados, sendo estes imersos na solução de licor negro, e avaliados suas respectivas taxas de corrosão e resistência de polarização. Em todas as condições estudadas o aço 1020 apresentou a pior taxa de corrosão entre os metais estudados. Para os aços inoxidáveis 304L e duplex SAF 2205, os dois apresentam taxas de corrosão aceitáveis para sua utilização, com pequenas vantagens entre determinadas situações entre os aços 304L e o duplex SAF 2205, porém como as taxas de corrosão se mantiveram próxima nas várias situações estudadas assim é necessário avaliar a viabilidade financeira da aplicação de uma das duas ligas em processo.

Palavras-chave: corrosão, aços, licor negro, recuperação química e evaporador.

ABSTRACT

The Kraft pulping process responsible for producing more than 130 million tons / year of all pulp produced in the world, is widely spread due to recycling of the chemicals used in pulping, NaOH and Na₂S and co-generation of energy and steam for the chemical recovery process, where the residual weak black liquor from the wood cooking, is transformed into heavy black liquor by water evaporation and concentration of the liquor. Evaluating the chemical composition and the difference in solids caused by the water evaporation liquor has been proposed to study the corrosion process caused by the presence of black liquor in different types of metals used in evaporation plant, evaluating the physico-chemical properties of the black liquor in two distinct points of the evaporation plant, the impact caused by the effect of the presence of black liquor in 1020 alloy steel, stainless steel 304L and SAF 2205 duplex and compare the corrosion rate and polarization resistance experienced by the 1020 steel, stainless steel 304L and SAF 2205 duplex at two different concentrations. For verification of corrosion rate, electrochemical concepts were used according to the method ASTM G59-97, where electrodes were fabricated with three types of steels to be studied, the latter being immersed in the solution of black liquor, and evaluated their respective corrosion rates. In all conditions studied the 1020 alloy steel showed the worst corrosion rate and polarization resistance among the studied metals. For the 304L stainless steel and SAF 2205 duplex stainless steel both have acceptable corrosion rates for use with small additions between certain situations between 304L and SAF 2205 duplex steels, but as corrosion rates remained near the various situations studied so it is necessary to evaluate the financial viability of the application of one of the two leagues in the process.

Keywords: corrosion, steels, Black liquor, chemical recovery and evaporator

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Processo de Recuperação KRAFT	21
Figura 3.1 - Etapas básicas de um processo de fabricação de papel	25
Figura 3.2 - Etapas básicas de todo processo produtivo da KPMA.....	33
Figura 3.3 - Imagem ilustrativa do processo de recuperação da KPMA	33
Figura 3.4 - Etapas básicas da Planta de Evaporação da KPMA (06 efeitos e 13 evaporadores), até novembro de 2012.....	34
Figura 3.5 - Etapas básicas da Planta de Evaporação da KPMA (06 efeitos e 12 evaporadores), após novembro de 2012.....	35
Figura 3.6 - Modelo de Evaporadores com filme descendente	36
Figura 3.7 - Modelo de Evaporadores com filme descendente	37
Figura 3.8 - Desenho esquemático de dois metais (anodo e catodo) imersos em eletrólito (solução)	43
Figura 4.1 - Espectrômetro no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier com acessório de Reflectância Total Atenuada.....	55
Figura 4.2 - Fenômeno de reflectância utilizado para realização do espectro de infravermelho médio nas amostras de licor	55
Figura 4.3 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios X	56
Figura 4.4 - Eletrodos revestidos de DUREPÓXI [®] utilizados nas medidas eletroquímicas	57
Figura 4.5 - Célula eletroquímica conectada ao Potenciostato/galvanostato utilizados nos estudos de corrosão	58
Figura 4.6 - Banho termostático utilizado para variar a temperatura dos licores negros contido na célula eletroquímica	59
Figura 4.7 - Equipamentos utilizados para as medidas das taxas de corrosão.....	60
Figura 5.1 - Sobreposição de espectros de infravermelho em escala de absorbância para licor negro do 3º e 2º efeito	62

Figura 5.2 - Principais subestruturas presentes nas ligninas que apresentam grupos : C=O, -C-O- e -OH.....	64
Gráfico 5.1: Variação da taxa de corrosão em função da temperatura para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito.....	68
Gráfico 5.2: Resistência de Polarização versus temperatura para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito.....	70
Gráfico 5.3: Comportamento das Constantes de Tafel anódica e catódica em função da temperatura para o aço 1020 em meio de licor negro do 3º efeito.....	71
Gráfico 5.4: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito.....	73
Gráfico 5.5: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito.....	74
Gráfico 5.6: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito.....	75
Gráfico 5.7: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável duplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.....	77
Gráfico 5.8: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável duplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito	78
Gráfico 5.9: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável duplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito	79
Gráfico 5.10: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.....	81
Gráfico 5.11: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.....	82
Gráfico 5.12: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.....	83
Gráfico 5.13: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.....	84
Gráfico 5.14: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.....	85

Gráfico 5.15: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.....	86
Gráfico 5.16: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito	88
Gráfico 5.17: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito	89
Gráfico 5.18: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito	90
Gráfico 5.19: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito	91
Gráfico 5.20: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço 1020 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.....	92
Gráfico 5.21: Comparação da Temperatura versus Beta anódico e Beta catódico para o aço 1020 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.....	92
Gráfico 5.22: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.....	93
Gráfico 5.23: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.....	94
Gráfico 5.24: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.....	94
Gráfico 5.25: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito	95
Gráfico 5.26: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.....	96
Gráfico 5.27: Comparação da Temperatura versus Beta anódico e Beta catódico para o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.....	96
Gráfico 5.28: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º efeito.....	98

Gráfico 5.29: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º efeito.....	99
Gráfico 5.30: Comparação da Temperatura versus Beta anódico e Beta catódico para aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º efeito.....	100
Gráfico 5.31: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 2º efeito.....	101
Gráfico 5.32: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 2º efeito.....	101
Gráfico 5.33: Comparação da Temperatura versus Beta Anódico e Beta Catódico para aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 2º efeito.....	102
Gráfico 5.34: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º efeito.....	104
Gráfico 5.35: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 2º efeito.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 -	Características do Licor Negro Fraco do evaporador do 3º efeito (KPMA)	61
Tabela 5.2 -	Interpretação da composição orgânica do licor negro	63
Tabela 5.3 -	Análise de fluorescência de raios X das amostras de aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205	65
Tabela 5.4 -	Variação da taxa de corrosão para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito.....	67
Tabela 5.5 -	Comportamento da resistência de polarização versus temperatura para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito	69
Tabela 5.6 -	Constantes de Tafel anódica e catódica para o aço 1020 em meio do licor negro do 3º efeito	71
Tabela 5.7 -	Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito	73
Tabela 5.8 -	Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito	74
Tabela 5.9 -	Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito	75
Tabela 5.10 -	Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.....	76
Tabela 5.11 -	Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.....	77
Tabela 5.12 -	Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.....	78
Tabela 5.13 -	Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito	80
Tabela 5.14 -	Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito	81
Tabela 5.15 -	Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito	82
Tabela 5.16 -	Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito	84

Tabela 5.17 -	Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito	85
Tabela 5.18 -	Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito	86
Tabela 5.19: -	Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito.....	87
Tabela 5.20 -	Temperatura versus Resistência de Polarização (norma ASTM G 59-97) para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito	88
Tabela 5.21 -	Temperatura versus beta anódico e catódico (norma ASTM G 59-97) para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito.....	89
Tabela 5.22 -	Extrapolação da temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF2205 para licor negro do 3º efeito	103
Tabela 5.23 -	Extrapolação da temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF2205 para licor negro do 2º efeito	104

LISTA DE SIGLAS

A	Área do Eletrodo
AA	Álcali Ativo
AE	Álcali Efetivo
ANSI	“American Iron and Steel Institute” – Instituto Americano do aço e do ferro
ASTM	“American Society for Testing and Materials” - Sociedade Americana para Testes e Materiais
ATR	“Attenuated Total Reflectance” – Reflectância Total Atenuada
ATT	Álcali Total Titulável
d	Densidade do material
ΔE	Variação do Potencial de Redução
Δi	Variação de corrente
β_a	Beta anódico
β_c	Beta catódico
E	Potencial de Redução
E_a	Potencial de Redução (Anodo)
E_c	Potencial de Redução (Catodo)
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
E_{eq}	Potencial de Redução no Equilíbrio
E_p	Potencial Polarizado
ER	Eletrodo de Referência
ESCC	“External Stress Corrosion Cracking” – Corrosão sob Tensão Externa
ET	Eletrodo de Trabalho
F	Constante de Faraday

FF	“Falling Film Evaporators” - Evaporadores de Filme descendentes
FTIR	“Fourier Trasformer InfraRed” - Infravermelho por Transformada de Fourier
GNC	Gases Não Condensáveis
i_0	Densidade de corrente inicial
i_a	Densidade de corrente anódica
i_c	Densidade de corrente catódica
I_{corr}	Corrente de Corrosão
KPMA	Klabin Papéis Monte Alegre
KRAFT	Fibra Forte
LTV	“Rising Film Long Tube Vertical Evaporators” - Evaporadores de Tubo Vertical com Filme ascendente
η	sobrepotencial
n	número de mols de elétrons transferidos
Na_2S	Sulfeto de Sódio
$NaOH$	Hidróxido de Sódio
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
R	Constante dos Gases
R_p	Resistência de Polarização
R_{TC}	Resistência a Transferência de Carga
SAF	“Sandvik Austenitic Ferritic”
SCC	“Stress Corrosion Cracking” – Corrosão sob Tensão
SMELT	Mistura inorgânica de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S) obtido em caldeiras de recuperação após queima do licor negro residual
T	Temperatura
t	Tempo em segundos referente a um ano

Tappi “Technical Association Of Ther Pulp and Paper Industry” – Associação
Técnica da Industria de Celulose e Papel

UEPG Universidade Estadual de Ponta Grossa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo Geral	23
2.2	Objetivos Específicos	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	Fabricação de Papel	24
3.2	Processo KRAFT: Histórico do Desenvolvimento	25
3.2.1	Processo KRAFT: Nomenclaturas e definições	26
3.2.2	Processo KRAFT: Descrição do Processo	28
3.2.3	Processo KRAFT: Química do Cozimento	29
3.2.4	Processo KRAFT: A Recuperação Química	31
3.3	Descrição da Planta de Evaporação: KPMA	32
3.3.1	Dimensionamento da Planta de Evaporação da KPMA.	33
3.4	Corrosão em Evaporadores	35
3.4.1	Modelos de Evaporadores	36
3.4.2	Inspeções em Evaporadores	38
3.4.3	Corrosão em aço carbono causado por licor negro	39
3.4.4	Corrosão em aço inoxidável causado por licor negro	39
3.5	Aspectos gerais sobre corrosão	41
3.5.1	Corrosão aquosa	43
3.5.2	Aspectos da Teoria Eletroquímica	44
3.6	Determinação de taxas de corrosão pela técnica eletroquímica	46
3.7	Desenvolvimento da equação para taxa de corrosão	50
4	MATERIAIS E MÉTODOS	53

4.1	Materiais	53
4.2	Caracterização dos Licores	53
4.2.1	pH.....	53
4.2.2	Viscosidade	54
4.2.3	Teor de Sólidos	54
4.2.4	Teor de Orgânicos e Inorgânicos	54
4.2.5	Quantidade de cloretos (Cl ⁻)	54
4.2.6	Quantidade de íons sódio (Na ⁺) e potássio (K ⁺)	54
4.3	Espectrometria no Infravermelho.....	54
4.4	Fluorescência de Raios X.....	56
4.5	Preparação dos eletrodos para medidas eletroquímica	56
4.6	Procedimentos experimental paara determinação das taxas de corrosão nos diferentes aços, nos licores negro do 2º e 3º efeitos a diferentes temperaturas.....	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	Caracterização dos licores	61
5.2	Espectrometria no Infravermelho.....	62
5.3	Fluorescência de Raios X.....	65
5.4	Avaliação do efeito da concentração dos licores sobre a taxa de corrosão dos materiais a diferentes temperaturas.....	66
5.4.1	Licor negro do terceiro efeito térmico	66
5.4.1.1	Taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico para aço 1020.....	66
5.4.1.2	Taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico para aço inoxidável 304L.....	73
5.4.1.3	Taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico para aço inoxidável SAF2205.....	76
5.4.2	Licor negro do segundo efeito térmico	80

5.4.2.1	Taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico para aço 1020.....	80
5.4.2.2	Taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico para aço inoxidável 304L.....	84
5.4.2.3	Taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico para aço inoxidável SAF2205.....	87
5.5	Comparação da influência do teor de sólidos do licor negro em aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável duplex SAF2205.....	90
5.5.1	Influência do teor de sólidos do licor negro para taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico em aço 1020.....	91
5.5.2	Influência do teor de sólidos do licor negro para taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico em aço inoxidável 304L	93
5.5.3	Influência do teor de sólidos do licor negro para taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico em aço inoxidável SAF 2205.....	95
5.6	Influência do tipo de material utilizado (aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável duplex SAF2205) no processo corrosivo ocasionado pelo licor negro.	98
5.6.1	Influência do tipo de material utilizado (aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável duplex SAF2205) para taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico em licor negro do terceiro efeito.	98
5.6.2	Influência do tipo de material utilizado (aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável duplex SAF2205) para taxa de corrosão, resistência de polarização e beta anódico e catódico em licor negro do segundo efeito ..	100
5.7	Extrapolação da taxa de corrosão para os metais (aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável SAF2205), simulando a temperatura dos efeitos térmicos.....	102
6	CONCLUSÕES	107
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1. INTRODUÇÃO

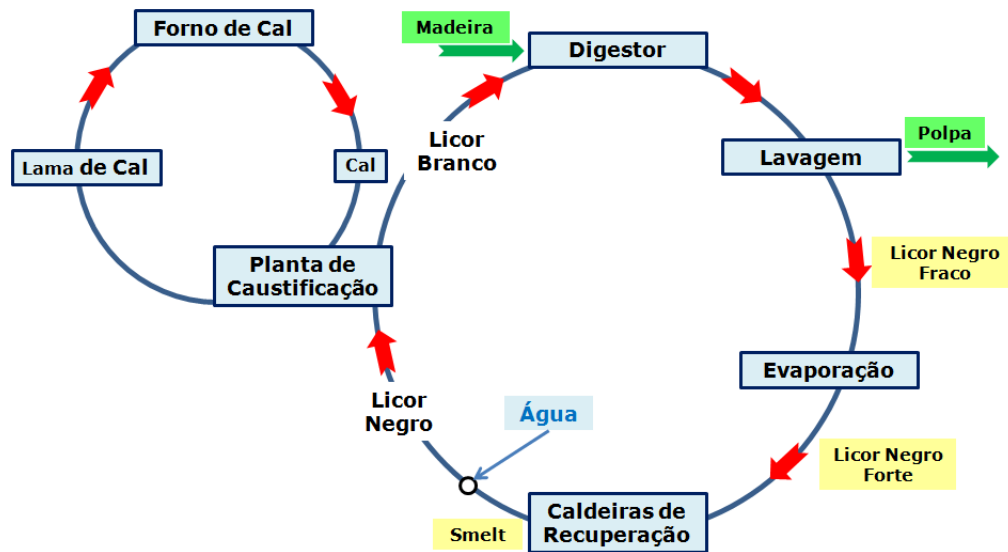
O processo polpação KRAFT é o dominante processo na indústria de celulose e papel. Este utiliza hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) para polpação de madeira. Hoje cerca de 130 milhões de toneladas/ano de celulose KRAFT são produzidas no mundo, contabilizando-se dois terços desta produção de fibra virgem, e sendo 90% de pasta química. A alta força da polpa kraft aliada a capacidade do processo para tratar quase todas as espécies de madeira, e a economia favorável devido à recuperação química de elevada eficiência (cerca de até 97%) dão ao processo KRAFT uma vantagem sobre os outros processos de polpação[1].

No processo KRAFT, cerca de metade da madeira é dissolvida, e juntamente com os produtos químicos de polpação química, forma um fluxo de líquido chamado licor negro fraco. O licor negro fraco é separado da polpa, por lavagem, e em seguida enviado para o sistema de recuperação Kraft, onde os produtos químicos inorgânicos de polpação são recuperados para reutilização, enquanto os orgânicos dissolvidos são utilizados como combustível para gerar vapor e energia [2].

O processo de recuperação química apresenta um papel importante, pois desenvolve três funções principais. A primeira é minimizar o impacto ambiental do material de resíduos (licor negro) a partir do processo de polpação, a reciclagem dos produtos químicos de polpação, NaOH e Na₂S e co-geração de vapor e energia para atender a demanda do processo produtivo do papel e celulose.

O processo de recuperação química para indústrias de celulose está representado na figura 1.1, em todos os passos necessários.

Figura 1.1: Processo de Recuperação KRAFT.



Fonte: O autor

O licor negro fraco do processo de polpação tem tipicamente entre 13-18% de teor de sólidos, sendo que a maior parte desse conteúdo é de água, que deve ser evaporada para produzir um material com teor de sólidos alto suficiente para suportar a combustão eficaz em caldeiras de recuperação, tipicamente com teor de sólidos entre 65% e 80% [2].

Durante a evaporação a este nível de sólidos, vários componentes voláteis como compostos de enxofre, metanol, entre outros são liberados a partir do licor, sendo que estes devem ser separados do condensado para permitir sua reutilização na linha de fibras e caustificação. A partir deste ponto de vista, a evaporação da planta, na verdade serve como uma "fábrica de água" dentro da própria fábrica [3].

O licor negro também contém uma fração substancial de compostos inorgânicos que, durante o processo de evaporação, podem chegar a seu limite de solubilidade e podem se depositar sobre as superfícies e limitar gradualmente a transferência de calor, limitando a capacidade operacional da unidade de evaporação e do sistema de recuperação inteiro. A composição inerente e complexa do licor negro traduz-se em vários requisitos de projeto interdependentes para os evaporadores [4], destacando-se que a planta de evaporação deve transferir eficientemente calor para a evaporação do licor negro. Neste processo, deve ser evitando a formação de incrustações nas superfícies de transferência e também deve produzir condensado limpo suficiente para satisfazer as necessidades da

fábrica na linha de fibras e na área de caustificação, assim reduzindo o consumo de água fresca da planta. Os componentes voláteis os Gases Não Condensáveis (GNC) devem ser removidos e condicionados para a eliminação segura, via incineração [5].

Devido a grande e constante preocupação ambiental nas fábricas de celulose, e a necessidade crescente do fechamento dos circuitos, principalmente para aproveitamento dos elementos químicos inorgânicos, para aproveitamento no balanço de massa e energia, existindo assim uma tendência de cada vez maior de aumentar o conteúdo de elementos não processuais tais como potássio e cloreto no ciclo de recuperação, elementos provenientes do processo KRAFT de cozimento para obtenção de polpa celulósica, o que pode induzir a altas taxas de corrosão, porém alguns autores ainda consideram questionáveis como íons de cloreto e potássio participam nessas reações químicas que corroem a camada passiva de óxido [6].

Sabe-se muito bem serem necessárias temperaturas e pressões de vapor mais altas para que haja aumento da eficiência em energia, embora plantas de celulose modernas já estejam produzindo considerável excesso de energia. O conceito relevante aqui é gerar mais eletricidade a partir de fontes verdes e fazer o melhor uso do biocombustível, como é o caso para utilização do licor negro. O processo de corrosão passa a ser um sério obstáculo para todos constituintes do sistema de recuperação química [6].

Baseado nos fatos acima, o estudo do processo de corrosão em todas as partes do processo de recuperação química de fábricas de celulose, cada vez mais se torna necessário para o dimensionamento ideal, avaliando os componentes não processuais presentes no licor negro proveniente do processo KRAFT de produção de celulose.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o processo corrosivo causado pela presença de licor negro em diferentes tipos de metais utilizado na planta de evaporação de Klabin Papéis de Monte Alegre.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as propriedades físico-químicas do licor negro em dois pontos distintos (2º Efeito e 3º Efeito térmico).
- Determinar o impacto corrosivo causado pelo efeito da presença de licor negro em ligas de aço 1020, aços inoxidáveis 304L e duplex SAF 2205.
- Comparar a taxa de corrosão sofrida pelo aço 1020, aços inoxidáveis 304L e duplex SAF 2205 em duas concentrações diferentes.

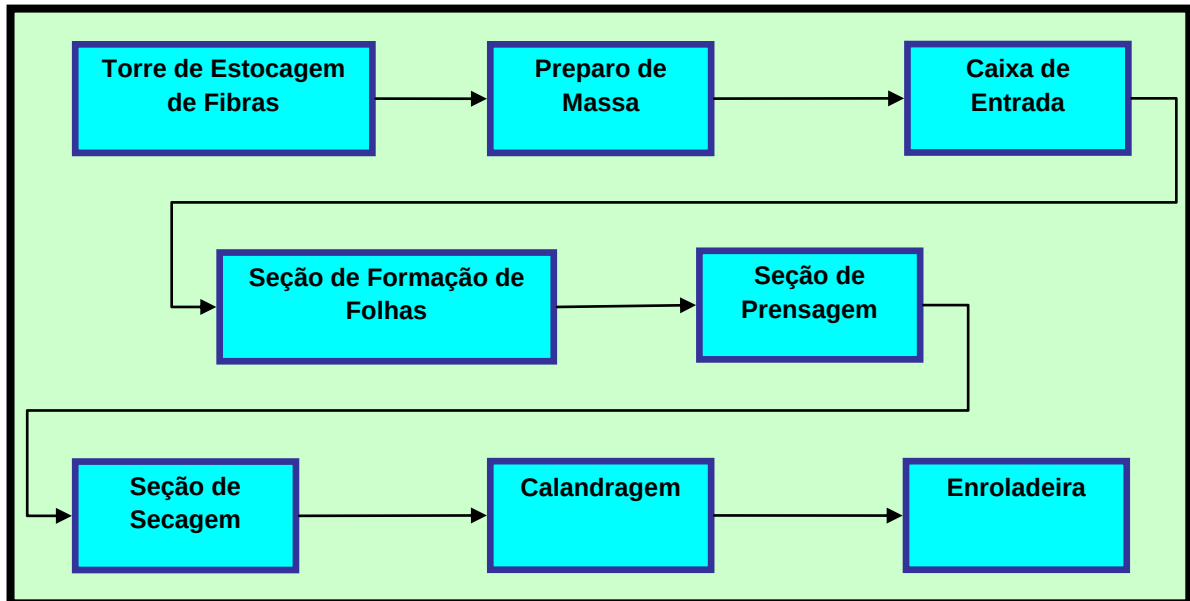
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fabricação de Papel

A fabricação de papel é uma tecnologia que tem se expandido muito nos últimos anos. Avanço significativo tem sido feito em todas as áreas da fabricação de papel, incluindo matérias primas, tecnologia de produção e controle de processos [7,8]. No entanto, observa-se que independentemente da natureza do processo de fabricação da polpa, que pode ser química, mecânica ou reciclada, o tipo de madeira utilizada, madeira de fibra longa ou fibra curta, os conceitos da fabricação de papel continuam sendo similares [8].

Após a individualização das fibras de madeira realizada no digestor com a utilização de produtos químicos e trabalho mecânico, a suspensão de celulose é enviada a torres de estocagens, e a partir das torres de estocagem partem para a máquina de papel, onde é refinada, diluída, depurada, e aditivos químicos são utilizados para promover as propriedades de qualidade óticas, mecânicas ou químicas requeridas. A polpa e os aditivos são misturados em uma suspensão com concentração menor que 1%, a qual é distribuída sobre uma tela formadora para desaguamento. Após o desaguamento, a polpa passa por prensas úmidas para retirada da maior quantidade de água possível antes de passar pelos cilindros secadores. Máquinas mais modernas possuem sistema para melhorar o acabamento superficial por meio da aplicação de uma tinta de revestimento e calandragem. A Figura 3.1 apresenta as etapas básicas do processo de fabricação de papel [7,8].

Figura 3.1: Etapas básicas de um processo de fabricação de papel.



Fonte: Silva, G. S.; **Controle de pH em máquina de produção de cartão Multicamada** . UFPR–Curitiba, 2010

3.2. Processo KRAFT: Histórico do Desenvolvimento

O processo soda foi o primeiro método químico de polpação reconhecido com a utilização de uma solução alcalina forte de hidróxido de sódio para deslignificação de cavacos de madeira. Este precursor do processo KRAFT foi originalmente patenteado em 1854[10]. Uma patente posterior de 1865 [10] cobriu a incineração do licor de soda gasto para recuperação do álcali utilizado no processo. A primeira fábrica de celulose a operar com processo soda com sucesso entrou em operação em 1866. Atualmente poucas fábricas que operam o processo soda ainda se encontram em operação no mundo produzindo polpa de folhosas e matérias primas, não lenhosas [10].

O crédito do desenvolvimento do processo KRAFT (sulfato) é dado a C.J. DAHL, que em um esforço para encontrar um substituto para o carbonato de sódio (cinza da soda) como o precursor do ciclo químico do processo soda, ele experimentou a adição de sulfato de sódio na fornalha de recuperação. O sulfato foi quimicamente reduzido a sulfeto pela ação da queima do licor na fornalha, assim sendo o sistema introduzido no sistema licor. Subsequentemente, Dahl observou

que o sulfeto no licor de cozimento acelerou acentuadamente a deslignificação com produção de polpa mais resistente, obtendo patente [10] para o processo em 1884. O novo processo de polpação foi primeiramente utilizado comercialmente na Suécia em 1885 [10,11].

As propriedades de resistência superiores foram reconhecidas e os novos tipos de papéis foram chamados papéis KRAFT ou fortes, já que KRAFT é a palavra alemã para forte. Segundo esse desenvolvimento, muitas fábricas de soda converteram-se para o processo KRAFT de forma a competirem com outras que usavam o processo sulfito. Enquanto, a polpa de sulfito era mais resistente, mais barata e mais clara em cor que a polpa soda. O processo KRAFT estreitou a margem em custo de produção e forneceu um produto mais resistente. A recuperação econômica dos produtos químicos de polpação era uma necessidade para o processo KRAFT para competir com o processo sulfito, o qual não requeria sistema de recuperação [10].

O grande impulso para domínio pelo processo KRAFT ocorreu na década de 30 com introdução do sistema de recuperação de TOMLINSON, no qual a evaporação final e a queima do licor gasto foram combinadas com a recuperação de calor e dos produtos químicos numa mesma unidade do processo [5,10,11].

Finalmente, o desenvolvimento e utilização do branqueamento com dióxido de cloro por H. RAPSON no final da década de 40 e início dos anos 50 levaram a se encontrar níveis da alvura comparáveis aos conseguidos com polpa sulfito [5,10,11].

3.2.1. Processo KRAFT: Nomenclaturas e definições

Licor branco: contém os produtos químicos ativos de cozimento, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S), é usado para cozimento dos cavacos [5,10-13].

Licor negro residual: contém os produtos da reação da solubilização da lignina, é concentrado e queimado na caldeira de recuperação para fornecer uma pasta inorgânica de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio, chamado em inglês de *SMELT* [5,10-13].

O *SMELT* é dissolvido para formar o licor verde, que é reagido com óxido de cálcio (CaO), cal virgem, para converter Na_2CO_3 em NaOH e regenerar o licor branco original [5,10-13].

Sendo a terminologia utilizada para caracterizar, quimicamente, os licores é definida na seguinte sequência:

- Produtos químicos totais - são todos os compostos de sódio do licor (branco ou negro), expressos como Na_2O [14].
- Álcali Total Titulável (ATT) - inclui o hidróxido, sulfeto e carbonato de sódio, expresso como Na_2O , representa toda constituição do licor, seja este licor branco ou licor negro [14,15].

$$\text{ATT (gNa}_2\text{O/L)} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad (3.1)$$

- Álcali Ativo (AA) - inclui o hidróxido e o sulfeto de sódio, expresso como Na_2O . O álcali ativo é geralmente expresso em porcentagem sobre o peso absolutamente seco da madeira empregada, e representa a carga alcalina que será aplicada a madeira. Utilizado para licor branco ou licor negro [13,14].

$$\text{AA (gNa}_2\text{O/L)} = \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} \quad (3.2)$$

- Álcali efetivo (AE) - inclui $\text{NaOH} + \frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{S})$, expresso como Na_2O , e junto com álcali ativo representa a verdadeira carga alcalina para cozimento em processos KRAFT [14,15].

$$\text{AE (gNa}_2\text{O/L)} = \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S} \quad (3.3)$$

- Atividade (%) - é a relação porcentual entre o álcali ativo e o álcali total titulável, e representa a quantidade de álcali ativo presente no licor [14,15].

$$\text{Atividade (\%)} = \left[\frac{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

- Sulfididade (%) – É o sulfeto de sódio permite uma deslignificação seletiva, apressando o ataque à lignina e poupando as fibras [14,15].

$$\text{Sulfididade (\%)} = \left[\frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

- Eficiência da Caustificação - é a relação porcentual entre a quantidade de NaOH e as quantidades de NaOH + Na₂CO₃, todos expressos como Na₂O. É a eficiência medida após processo de caustificação do licor [14,15].

$$\text{Eficiência de Caustificação(\%)} = \left[\frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \right] \times 100 \quad (3.6)$$

- Eficiência de Redução - é a relação porcentual entre a quantidade de Na₂S e as quantidades de Na₂S + Na₂SO₄, todos expressos como Na₂O. É a eficiência medida após redução em caldeiras de recuperação química [14,15].

$$\text{Eficiência de Redução (\%)} = \left[\frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \right] \times 100 \quad (3.7)$$

3.2.2 – Processo KRAFT: Descrição do Processo

Seguindo o cozimento (ou digestão), o licor negro gasto é lavado da polpa e tratado numa sequencia para recuperação dos produtos químicos do cozimento e regeneração do licor de cozimento [5,10-13], sendo que o processo de digestão pode ser em batelada ou contínuo. No cozimento por batelada o digestor é preenchido com cavacos e licor suficiente é adicionado para cobrir os cavacos. Todo o conteúdo é aquecido de acordo com parâmetros pré-estabelecido, usualmente por circulação forçada do licor de cozimento através de trocador de calor. O ar e outros gases não condensáveis são aliviados através de válvula de controle de pressão no topo do digestor [5,9-12].

A temperatura máxima no processo é atingida tipicamente de uma a 1,5 horas, o que permite o licor de cozimento penetrar nos cavacos. Esta temperatura é estabilizada e então mantida a temperatura máxima (usualmente em torno de 150-170 °C) por cerca de 1 a 2 horas para completar as reações de cozimento. Após o

cozimento, o conteúdo é descarregado sob pressão em tanques onde os cavacos impregnados da solução já amolecidos são desintegrados em fibras, sendo os vapores resultantes condensados em trocadores de calor onde água está sendo aquecida para lavagem da polpa [1,10-13].

Logo em cozimentos contínuos, os cavacos passam primeiramente através de um vaso com vapor onde ar e outras substâncias não condensáveis são retirados. Os cavacos pré- aquecidos e o licor de cozimento entram no digestor contínuo, onde se movem através de uma zona de temperatura intermediária (115-120 °C) para permitir uma penetração ideal do licor branco nos cavacos [1, 5,10-13]. Na medida em que a massa de cavacos move-se através do vaso de cozimento, a mistura é aquecida até a temperatura de cozimento, por circulação forçada do licor através do trocador de calor ou por injeção de vapor, e mantida nesta temperatura por uma a 1,5 horas.

Em seguida em complementação ao cozimento, o licor negro quente formado é extraído para um tanque de baixa pressão onde o vapor é gerado para uso no vaso de vapor. A polpa é usualmente resfriada abaixo de 100°C com licor frio para prevenir danos mecânicos às fibras. Sendo esta polpa agora cozida e separada do licor residual num processo cuidadoso e controlado, conhecido por lavagem do estoque marrom (fibra marrom). O método mais comum para que isso ocorra emprega uma série de tambores lavadores e o vácuo no sistema, contra corrente, para permitir uma retirada do licor com o mínimo de diluição. Ainda há alguns digestores contínuos que incorporam uma etapa de lavagem por difusão em conjunto com a extração do licor gasto e esfriamento da polpa. Segundo a lavagem a polpa é peneirada e limpa [1, 5,10-13].

3.2.3 – Processo KRAFT: Química do Cozimento

As reações que ocorrem no processo Kraft de polpação são complexas e não totalmente entendidas. Essencialmente, para a lignina que está presente nos cavacos de madeira, sendo esta, quimicamente quebrada em fragmentos pelos íons hidroxilas (OH^-) e hidrossulfitos (SH^-) presentes no licor branco para polpação. Os fragmentos da lignina que são então dissolvidas apresentam-se como íons fenolato ou carboxilato. Carboidratos, provenientes das polioses e de celulose, são também

quimicamente atacadas e dissolvidas em alguma extensão. Durante um cozimento típico de polpa utilizada como polpa branqueada aproximadamente 80% da lignina, 50% das polioses e 10% da celulose são dissolvidas [1, 5,10-13]. Em condições ideais os fragmentos de lignina são aptos a tomarem parte em reações de condensação com próprios fragmentos ou com lignina não dissolvida e possivelmente até com carboidratos [1, 5,10-13].

A lignina condensada é mais difícil de remover das fibras. Acredita-se ainda que os íons hidrossulfeto reduzam as reações de condensação por bloquearem os grupos reativos. As duas forças propulsoras das reações para a polpação KRAFT são a concentração de álcali, proveniente do licor branco e temperatura utilizada no cozimento, este entre a faixa normal da temperatura de cozimento (155-175°C), sendo que a taxa de deslignificação dobra para cada 10°C de aumento. Um método foi desenvolvido para expressar o tempo de cozimento e a temperatura como a única variável. Quando a taxa de reação relativa é plotada contra o tempo de cozimento em horas, a área sob a curva é definida como fator H [1, 5,9-12].

O conceito do fator H tem sido largamente aplicado no controle de cozimento, mas é especialmente útil quando a temperatura varia durante o período de cozimento [1, 5,9-12], sendo que a deslignificação durante o processo Kraft ocorre em três fases distintas. Inicialmente, teremos a remoção inicial, muito rápida, da lignina que é caracterizada como um processo de extração; seguindo-se, como uma reação química de primeira ordem, à remoção da maior parte da lignina, e finalmente a remoção da lignina residual.

Tipicamente, os cozimentos KRAFT são completados a um conteúdo de lignina residual de 4 - 5 % para coníferas e cerca de 3% para folhosas, bem dentro da fase de deslignificação do grosso do conteúdo inicial de lignina. Se os cozimentos forem deixados por mais tempo a deslignificação residual ocorrerá a uma taxa bem menor [1, 5, 10-12].

Sobrepondo-se às reações da lignina estão as reações com as polioses e celulose. O conteúdo de polioses é reduzido em aproximadamente 40% durante o estágio de extração do cozimento, já a lignina cerca de 20 %. A perda é causada pela dissolução dos carboidratos de baixo peso molecular, remoção de grupos ácidos e degradação pela chamada reação de *peeling* [1, 5,10-13].

A perda relativamente baixa de celulose, cerca de 10% é explicada pela baixa acessibilidade dos íons OH^- nas regiões cristalinas da celulose. Os produtos das reações acíclicas dos carboidratos consomem a maior parte do álcali no licor de cozimento. Durante a deslignificação ocorre também uma redução na viscosidade da polpa (uma medida de peso da celulose – peso molecular médio). Sendo permitido que a viscosidade da polpa diminua para um nível crítico, a sua resistência também diminui drasticamente [1, 5,10-13].

A manutenção da viscosidade da polpa é a principal razão para que o cozimento Kraft deva ser terminado a um ponto onde um teor substancial de lignina residual permaneça nas fibras. Uma derivação denominada Fator – G (exatamente análogo ao fator H) pode ser aplicada para a redução da viscosidade, por exemplo, espera-se que as combinações do tempo e temperatura que vão dar o mesmo Fator G venham fornecer a produção de polpa com a mesma viscosidade. Desde que o fator G aumenta mais rapidamente com a temperatura que o fator H, assim conclui-se que temperatura de cozimento alto tem proporcionado maior efeito na redução de viscosidade [1, 5,10-13].

Esta é a principal razão porque se evita temperaturas de cozimento acima de 180 °C. Cerca de 90% dos extrativos da madeira são removidos durante a fase de extração de cozimento. Ácidos graxos e resinosos formam sais de sódio e são removidos posteriormente do licor residual como *tall oil* (sabão), óleo de pinheiro. Voláteis como a terebentina podem ser recuperadas dos vapores de alívio durante a vaporização e cozimento [1, 5,10-13].

3.2.4 – Processo KRAFT: A Recuperação Química

A recuperação dos produtos químicos, a energia do licor negro residual e a reconstituição dos produtos químicos recuperados para formar licor branco são essenciais na operação de uma fábrica de produção de celulose KRAFT [2].

O “licor negro fraco” (licor negro com teor de sólidos próximo a 15%) dos lavadores do estoque de polpa marrom é processado de acordo com as seguintes etapas:

- Concentração através de uma série de evaporadores e adição de produtos químicos até se chegar ao licor negro forte com 70-75% de sólidos.
- Incineração do licor negro forte na caldeira de recuperação para formar o “Smelt”, que representa os constituintes inorgânicos do licor.
- Dissolução do “Smelt” em água para formação do licor verde.
- Caustificação do licor verde com cal virgem e cal recuperada para formar licor branco para o próximo ciclo de cozimento KRAFT. [1-3].

Sendo a principal função da recuperação é a da redução química dos compostos de óxidos sulfurosos contidos nos sólidos queimados a sulfeto. Sendo este aspecto da monitorado na operação da fornalha como medida da eficiência de redução dos elementos químicos, como apresentado na equação (3.7). O controle da concentração do licor verde é essencial para uma operação sem problemas neste ciclo de produção de licor para o cozimento [1].

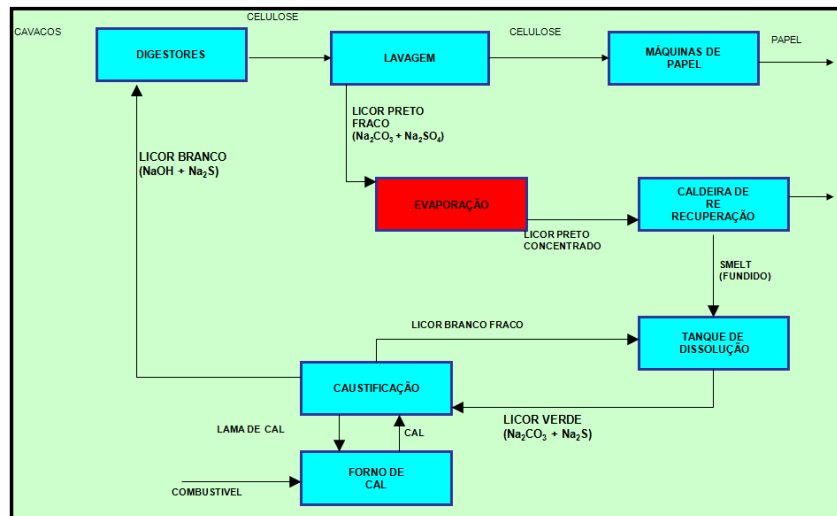
O nível que se pretende para eficiência de redução destes componentes está compreendido entre dois fatores:

- Uma alta concentração aumenta a quantidade de soda, a qual ajudará a nivelar a operação e evitar interrupções;
- Mas, uma concentração baixa, melhora a eficiência da caustificação, assegurando que uma menor carga morta da Na_2CO_3 não reativo participe do ciclo do licor [1-3].
-

3.3 – Descrição da Planta de Evaporação: KPMA

A figura 3.2 mostra as principais etapas do processo de produção de celulose KRAFT na unidade da Klabin, desde a entrada de cavacos, cozimentos, lavagem, passagem pela máquina de papel e o licor sendo enviado ao processo de recuperação química.

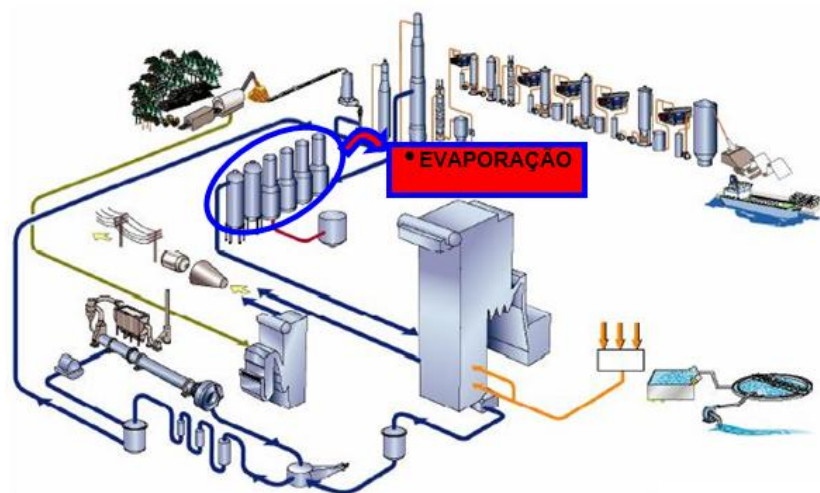
Figura 3.2: Etapas básicas de todo processo produtivo da KPMA.



Fonte: O autor

A figura 3.3 é a imagem ilustrativa de todo o processo de fabricação de celulose, produção de papel e recuperação química de KPMA.

Figura 3.3: Imagem ilustrativa do processo de recuperação da KPMA



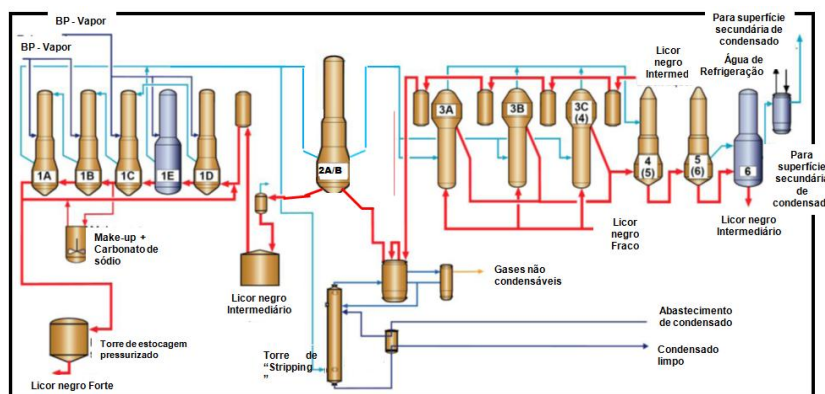
Fonte: KLABIN S/A

3.3.1 Dimensionamento da Planta de Evaporação da KPMA.

É uma planta com capacidade para evaporar 700 t H_2O por hora produzindo cerca de 3000 t de sólidos secos de licor negro por dia. Dispõe de seis efeitos térmicos, que até novembro de 2012 eram distribuídos em 13 evaporadores, sendo

E na figura 3.5 é a imagem dos doze evaporadores e seis efeitos térmicos existentes na planta de evaporação de KPMA após novembro de 2012.

Figura 3.5: Etapas básicas da Planta de Evaporação da KPMA
(06 efeitos e 12 evaporadores), após novembro de 2012.



Fonte: KLABIN S/A

3.4. Corrosão em Evaporadores

Em 1974, durante o 1º Simpósio Internacional sobre Corrosão na Indústria de Celulose e Papel, realizada em Chicago, Lloyd Clay [16] comentou sobre algumas falhas graves de corrosão ocorridas em evaporadores. Mais de 35 anos mais tarde, fábricas de celulose e papel ainda estão relatando problemas semelhantes de corrosão rápida e desgaste de componentes de aço carbono em múltiplos efeitos dos evaporadores.

Em linhas gerais, todo processo aumentou, sulfididade, as taxas de produção, as temperaturas foram elevadas e tudo isto pode estar causando o desgaste prematuro do aço carbono em determinados efeitos. Esse tipo de material se torna insatisfatório após muitos anos de serviço em licores negros de teor de sólidos intermediários. Além disso, com a tendência para uma maior concentração de sólidos em efeitos posteriores, mesmo aços inoxidáveis estão tendo problemas de corrosão [17].

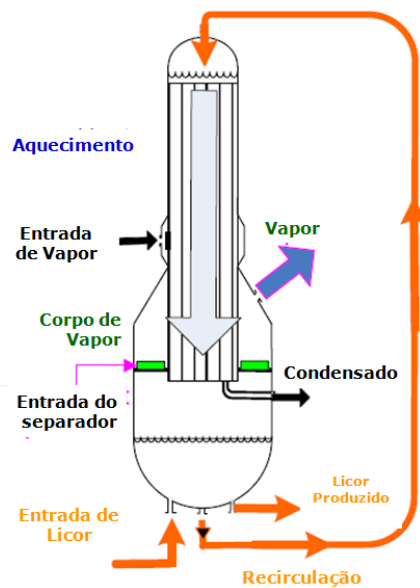
3.4.1 – Modelos de Evaporadores

Existem numerosos modelos diferentes de evaporadores e concentradores [18]. Os dois principais modelos estão apresentados abaixo, e são os mais utilizados atualmente:

- Evaporadores de Tubo Vertical com Filme ascendente (***Rising Film Long Tube Vertical Evaporators – LTV***).
- Evaporadores de Filme descendentes (***Falling Film Evaporators – FF***).

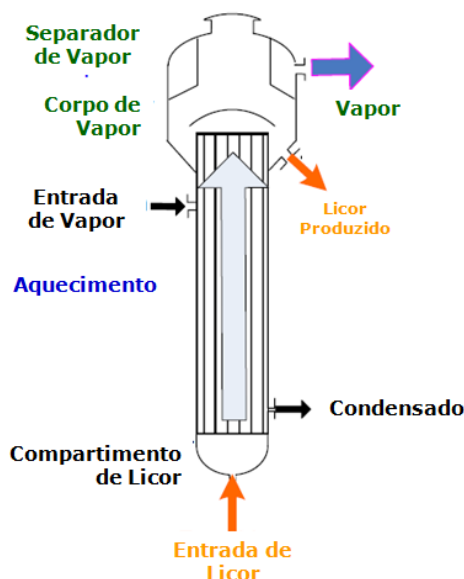
As figuras 3.6 e 3.7 apresentam os dois modelos mais comuns de evaporadores, de filme ascendente e decendente, respectivamente.

Figura 3.6: Modelo de Evaporadores com filme descendente [18].



Fonte: Venkatesh, V. and Nguyen, X.N., Evaporation and Concentration of Black Liquor, in Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes, 3rd Ed., co-editors R.P. Green and G. Hough, Tappi Press, Atlanta (1992).

Figura 3.7: Modelo de Evaporadores com filme descendente [18].



Fonte: Venkatesh, V. and Nguyen, X.N., Evaporation and Concentration of Black Liquor, in Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes, 3rd Ed., co-editors R.P. Green and G. Hough, Tappi Press, Atlanta (1992).

Em evaporadores com filme ascendente, o corpo de vapor está na parte superior (figura 3.6), enquanto que em evaporadores de filme descendente o corpo de vapor é na parte superior da câmara do fundo (figura 3.7) da unidade trocadora de calor. Em evaporadores com filme ascendente, o licor negro flui para cima dos tubos, colidindo com a parte inferior de um deflector (tipicamente chamado o guarda-chuva), sendo recolhido em um tanque em torno do tubo e depois é bombeado para o fundo do efeito seguinte, enquanto o vapor é passado para dentro do reservatório do aquecedor do efeito seguinte. Sendo que em evaporadores com filme descendente, o licor negro desce para os tubos, sendo recolhido em um tanque na parte inferior do evaporador para recirculação ou transferência para o efeito seguinte. Em geral, os materiais dos evaporadores devem suportar vapor condensado, licores e outras imersões [19].

Evaporadores para licores negros devem suportar a presença de compostos inorgânicos e orgânicos, com teor de sólidos variando de menor que 20% para licores negros fracos, entre 20% a 35% de sólidos para licores negros intermediários, de 36% a 60% de sólidos para licores negros fortes, e de 61% a

85% de sólidos para licores negros já com carga elevada de teor de sólidos, prontos para entrar na caldeira de recuperação. De uma forma geral, evaporadores com filme ascendente podem fornecer licor negro com teor de sólidos com até 50%, enquanto que os de filme descendente fornecem licor negro com teor de sólidos de até 65%. E para teor de sólidos chegar a 85% são necessários evaporadores com circulação forçada do licor negro [19].

3.4.2 – Inspeções em Evaporadores

As primeiras referências relacionadas com a corrosão do aço carbono e aço inoxidável nesses locais e efeitos constataram-se falhas de corrosão [17-18,20]. Em 1950, Von Essen [17] observou que a corrosão do aço carbono em evaporadores passou a aumentar com a maior sulfidez do meio e com a maior concentração de sólidos. Lankenau [39] publicou dois trabalhos completos sobre a experiência de inspeção com evaporadores [7,21]. Suas recomendações foram para a utilização de aço inoxidável tipo 304 para os primeiros dois efeitos e abaixo da linha de líquido no terceiro efeito, o que foram amplamente adotadas. Havia também relatos de corrosão das costuras de solda durante a limpeza do evaporador [21-23]. Os tubos de aços inoxidáveis do tipo 304 foram utilizados e constatou-se que os mesmos apresentaram-se suscetíveis à corrosão sob tensão (SCC - *stress corrosion cracking*) [24]. Vários resumos de problemas de corrosão em evaporadores foram publicados na década de 1980 [23,25]. Em 1991, o problema da SCC externo (ESCC - *External Stress Corrosion Cracking*) do aço inoxidável do tipo 304L, nas cabeças do evaporador, foi relatado por Danielson e Risebrough [16]. O ESCC foi tão severo que as cabeças dos evaporadores dos primeiros três efeitos tiveram que ser substituído. As recomendações que fizeram para impedir a ESCC de cabeças aço inoxidável austenítico foi o *shot peening*, revestimento com epóxi fenólico, remoção e isolamento da localização crítica, que ainda são válidas até hoje. Em 1992, Willis e Murray [26-27] relatou as falhas de corrosão dos cordões de solda longitudinais em aço inoxidável 304L e aço inoxidável 316L.

3.4.3 Corrosão em aço carbono causado por licor negro

A literatura mais antiga sobre corrosão causada por licores negros associada à corrosão do aço carbono em cozinhadores laboratoriais foi publicado por MacLean e Gardner [28] em 1953. O efeito dos extrativos da madeira na corrosão de aço carbono, a partir de licores negros, identificaram uma família de compostos orgânicos (catecóis), que apresentaram uma ação corrosiva para o aço sob condições de polpação alcalina.

Mueller [29] observou que o aço carbono tem um comportamento do tipo ativo/passivo em licores produzidos em cozinhadores de laboratório, e que as misturas de licores branco e negro pode ser mais corrosivo do que cada licor atuando individualmente. Tonsi-Eldakar e McGlynn [30] investigaram os compostos orgânicos encontrados em licores negros e constatou que catecóis aumentaram a taxa de corrosão anódica de aço carbono.

Em 1992, Kannan et al [30] publicaram um trabalho sobre a preparação de licores negros sintéticos para testes de corrosão. Kelly et. al. [21] expôs cupons de aço carbono em tanques de licor negro, e constatou que a corrosão aumentou com o acréscimo da concentração de sulfeto. Wensley [18,20] relataram que em testes de corrosão em licores fracos, intermediários, e fortes, as taxas de corrosão em todos os licores foram acrescidas com o aumento da sulfidez e o com o aumento da temperatura.

Troselius [28] mostrou que a taxa de corrosão para o aço carbono, em ambas as fases (licor ou vapor), aumenta com o teor de sólidos presentes no licor. Constatou-se, também, que a taxa de corrosão do aço carbono aumentou com o acréscimo do teor de sólidos e com o aumento da temperatura, bem como, da presença do sulfeto e do hidróxido no licor.

3.4.4 Corrosão em aço inoxidável causado por licor negro

Em 1980, a Tappi (*Technical Association Of Ther Pulp and Paper Industry* – Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel) publicou os resultados da exposição de cupons de aço inoxidável para medir a corrosão no interior de evaporadores [32]. Os resultados confirmaram que os aços inoxidáveis apresentam

excelente resistência à corrosão, particularmente no primeiro efeito, onde a utilização do aço carbono mostrou-se inadequado. Os resultados publicados por Ström [33-35] reiterou a excelente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em tanques de licores negros e revelou ainda que os aços inoxidáveis duplex tinham ainda uma melhor resistência à corrosão.

Wensley [36] demonstrou que aços inoxidáveis sensibilizados 304 e 304L são suscetíveis ao ataque intergranular dos licores negros [36], e que a resistência à corrosão do aço inoxidável nos licores negros dos digestores aumenta com o acréscimo do teor de cromo no aço inoxidável [37]. Foi observado que o aço inoxidável 304L austenítico e o aço inoxidável duplex SAF2205 tiveram excelentes resistências à corrosão quando submetido a licor negro fraco, intermediário, e forte [38-42].

Klarin e Kottila [43] expuseram aços inoxidáveis a licores com aproximadamente 60% de sólidos em laboratório e descobriram que as taxas de corrosão, de diferentes aços inoxidáveis, aumentam com o acréscimo da concentração de NaOH. Observaram, também, a corrosão intergranular nos aços inoxidáveis devido a presença de licor negro.

Klarin [44] expôs aços inoxidáveis em sistemas de evaporadores com aproximadamente 70% de teor de sólidos e constatou que a resistência à corrosão foi melhorada, de forma significativa, com o aumento do conteúdo de cromo no aço inoxidável. Kottila [45] relatou a corrosão em testes com cupons em evaporadores de licores contendo teor de sólidos de até 85% e em temperaturas como 175 ° C. O aço inoxidável duplex SAF 2205 duplex apresentou melhor resistência à corrosão que os aços inoxidáveis austeníticos, tais como, tipos 316 e 304. E outros aços inoxidáveis superaustenítico estudados por Andreasson [46] reportaram resultados semelhantes, assim como, por Troselius [27]. Singh e Doughty [47-48] mostraram que as taxas de corrosão dos aços inoxidáveis crescem com o aumento do teor de sólidos e da temperatura do licor. Aços inoxidáveis duplex apresentam uma resistência à corrosão superior aos aços inoxidáveis austeníticos, particularmente a temperaturas mais elevadas.

3.5 Aspectos gerais sobre a corrosão.

Processo corrosivo é a reação química em que um metal (geralmente) reage com elementos do meio em que está contido e converte-se em um estado não-metálico. O produto desta reação química geralmente é um óxido, porém também pode ser nitrato, sulfeto, hidreto, hidróxido, entre outros. Após ocorrer este tipo de reação, o material perde a qualidade de suas propriedades (resistência mecânica, elasticidade, outras). Sendo que estas propriedades são afetadas porque os produtos formados têm caráter frágil. De um modo geral, a corrosão pode ser classificada em: corrosão seca, a qual pode ocorrer sob efeito da atmosfera, e/ou altas temperaturas; ou corrosão aquosa, isto é, em um meio de solução cujo solvente é a água [49,50].

Esta transformação dos materiais metálicos ocorre devido ao fato de que termodinamicamente a forma de óxido do metal (ou algum outro estado combinado) é mais estável do que a sua forma metálica. Afinal, a grande maioria dos metais é encontrada na forma de minerais, isto é, na forma de seus óxidos de mais baixa energia, sendo que, para obter materiais metálicos desejáveis para algumas aplicações tecnológicas, é necessário um processo que envolve o fornecimento de energia externa. Entretanto, é possível encontrar na natureza, alguns elementos na forma metálica, tais como: ouro, platina, prata e mercúrio. A transformação do minério em metal envolve introdução de energia, a qual é armazenada no próprio metal é que será liberada durante o processo de corrosão. A corrosão pode ser considerada como um processo reverso ao da metalurgia extrativa, pois após a extração do minério, este segue para obtenção do metal, refino e outros processos siderúrgicos, resultando em uma peça metálica ou um produto acabado. [49,51]

Alguns métodos, por exemplo, eletroquímicos podem proporcionar o retardamento da corrosão, porém ela não pode ser evitada. A engenharia de corrosão é a aplicação dos conhecimentos científicos para prevenir e controlar o avanço da corrosão, além de proporcionar economia, qualidade e segurança. Para adequar um projeto que vise retardar a corrosão, deve-se levar em consideração os fatores como: propriedades químicas, metalúrgicas, físicas e mecânicas. Ensaio e testes podem ser executados para avaliar a natureza corrosiva de um meio sobre determinado metal; até mesmo fatores geométricos das peças podem influenciar sobre as taxas de corrosão. A análise da corrosão em muitos casos pode ser tornar

subjetiva, nestes casos é necessário o bom senso e conhecimento do profissional responsável por esta área. [6]

Fontana [51] define corrosão como destruição ou deterioração de um material devido a uma reação com um determinado meio, outros autores a definem como específica para metais, porém pode ser também atribuída a outros tipos de materiais, como cerâmicas, ou degradação de polímeros. Termodinamicamente a corrosão é favorável, como citado anteriormente, todavia há outra questão a ser avaliada: a cinética, a velocidade da reação, isto é, se a reação ocorrerá de forma mais lenta ou mais rápida. Deste modo, uma das maneiras para atuar no controle dos processos corrosivos é o estudo da cinética de reação, possibilitando condições para que estes processos corrosivos tenham um tempo muito longo para ocorrerem. [51]

Praticamente todos os meios são corrosivos para os metais, em certo grau, sejam meios atmosféricos (gases, vapores), aquosos (ácidos, alcalinos, neutros), não aquosos (sais fundidos). De modo geral, os meios inorgânicos são mais agressivos do que os orgânicos para os materiais metálicos, como exemplo, na indústria petrolífera o ataque corrosivo por solução de cloreto de sódio, ácido sulfúrico e ácido clorídrico é muito mais intenso do que causado por petróleo, óleos, gasolina e nafta. Este fato se deve ao caráter inorgânico dos metais. [49,51]

Além do meio atuar influenciando na corrosão, outros dois fatores proporcionam severas condições: altas temperaturas e pressão. Com isto, novas possibilidades de estudo são desenvolvidas para projetar materiais que resistam à corrosão/oxidação nestas condições de trabalho. Como exemplo, as superligas de níquel têm desempenhado um papel muito importante em turbinas aeronáuticas, suportando altas temperaturas, altas pressões e altas tensões mecânicas; estes materiais possuem óxidos protetores em sua superfície como Al_2O_3 e Cr_2O_3 [51,52].

Outro exemplo de situação onde podem ocorrer processos de oxidação/corrosão é o caso da corrosão bacteriológica (microbiológica). Sendo que esta se processa devido a: influência direta nas reações de oxidação e redução; a dissolução da camada protetora de óxido passivado dos metais, ao metabolismo destes organismos originando meios corrosivos e a diferença de concentração de oxigênio entre a superfície do metal sem a presença microbiológica. Da Silva e Pontes Filho estudaram e avaliaram a corrosão de aços carbono em meio sulfato na presença da bactéria *Salmonella anatum* [54]; este é um exemplo da combinação de

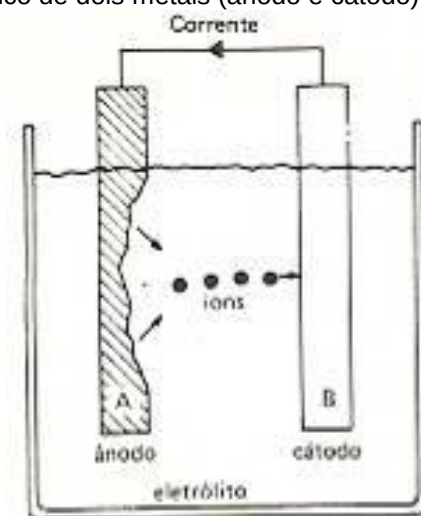
corrosão aquosa com corrosão microbiológica. Eles concluíram que o processo corrosivo do aço é bastante evidenciado ao se verificar o aumento da dissolução de ferro devido à presença da bactéria. [53-55]

Existem inúmeros tipos de corrosão, para sua classificação muitos fatores deve ser considerados. Porém, de modo geral, as formas de corrosão podem ser classificadas segundo estes fatores: o meio, a causa de ataque, o produto de corrosão, os fatores mecânicos, a localização do ataque, a cinética de reação. Este estudo avaliará um tipo específico de corrosão: a corrosão aquosa. [49]

3.5.1 Corrosão aquosa

A corrosão aquosa envolve basicamente os seguintes elementos: um anodo, um catodo e um eletrólito, cujo solvente principal é a H_2O ; esta corrosão tem caráter eletroquímico, pois há fluxo de eletricidade de algumas áreas dos metais, para outras. A figura 3.8, traz de forma esquemática a ação da corrosão aquosa sobre dois metais A (anodo) e B (catodo), imersos em um determinado eletrólito (solução). O anodo é o metal que corrói, oxida e perde massa; enquanto que o catodo é o metal que fica protegido, e ocorre uma reação de redução em sua superfície; o eletrólito é o meio pelo qual a corrente elétrica é conduzida por íons (H^+ e OH^- , no caso da água); através do contato entre os dois eletrodos (anodo e catodo) ocorrem a passagem de elétrons. [49]

Figura 3.8. Desenho esquemático de dois metais (anodo e catodo) imersos em eletrólito (solução).



Fonte: RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus LTDA, 1979.[49].

Os eletrólitos aquosos podem ser ácidos, bases, água do mar, soluções de sais, entre outros. Sendo que ocorrem dois tipos de reações: reação anódica, na qual os átomos do metal deixam a matriz e formam íons no eletrólito (M^{+n}), é uma reação de dissolução ou formação de um óxido (por exemplo). Por outro lado, a reação catódica é responsável por uma ou mais reação de redução de uma substância, podendo ser um íon metálico quando da sua presença na solução ou íons de hidrogênio formando H_2 , entre outras, ou seja, as reações catódicas são consumidoras de elétrons que foram gerados na reação anódica [49].

Este tipo de reação indica que há perda de elétrons da substância em questão. Um exemplo muito comum deste caso é a oxidação do ferro metálico para íons de Fe^{+2} , o qual libera dois elétrons nesta reação, como é apresentada na equação química abaixo (equação 3.1). [49]



Um dos problemas causados por solução aquosa é a desestabilização do filme protetor e passivado sobre a superfície metálica. Se houver agitação do meio aquoso, a corrosão se torna mais acentuada, pois há um transporte de massa envolvido, isto é, os produtos de corrosão podem ser retirados com maior intensidade do metal. Além disso, as condições do ambiente e os fatores ligados à microestrutura do metal/liga devem ser considerados, pois influenciam diretamente na cinética destas reações. As reações eletroquímicas podem ocorrer de modo uniforme ou não, um exemplo de corrosão não uniforme é a corrosão por *pitting*, quando a solução contém íons de cloreto, produzindo pontos sobre a superfície do metal, de natureza perfurante, como resultado de um mecanismo de corrosão bastante peculiar. [53,56]

3.5.2 Aspectos da Teoria Eletroquímica.

A tendência de uma reação ocorrer é dada pela variação negativa da energia livre entre os produtos e os reagentes da reação, no caso de um metal que está sendo corroído, pode-se dizer que há uma força eletromotriz (f.e.m.) nas células de corrosão, isto é, a variação da energia livre de Gibbs para as reações de corrosão está associada com o potencial elétrico dos eletrodos naquele meio eletrolítico.

A equação 3.9 apresenta a relação entre ΔG e potencial elétrico das células eletroquímicas de corrosão. [49]

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad (3.9)$$

sendo que ΔG é dado em Joule (J), E em Volt (V), F é a constante de Faraday (96487 C/mol) e n é o número de elétrons que participam no processo elementar da reação.

Por outro lado, o potencial do eletrodo (E), quando da presença do seu íon na solução é dado pela equação de Nernst expressa em termos das atividades ou concentrações dos produtos e reagentes. A equação 3.10 apresenta a relação entre o potencial do eletrodo em função das concentrações das espécies oxidadas e reduzidas em solução.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (3.10)$$

a equação de Nernst se aplica em condições de equilíbrio e não em condições de cinética. [49]

O potencial de eletrodo para os casos em que a espécie reduzida é um metal, que não se encontra em equilíbrio com a sua espécie oxidada, não pode ser quantificado pela equação de Nernst, equação 3.10. Entretanto, a interface metal/solução eletrolítica, de uma forma geral com baixa resistividade elétrica, apresenta um potencial elétrico característico, denominado de potencial de corrosão E_{corr} . Este potencial de equilíbrio é dado pela interseção das curvas de polarização anódica, associada com a reação de dissolução do metal, e a curva de polarização catódica.

A medida deste potencial pode ser efetuada a partir de um metal designado por eletrodo de trabalho (ET), e um eletrodo de referência (ER) que é constituído por um par redox conhecido, cujo potencial é determinado versus ao eletrodo de hidrogênio ($2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$). As extremidades do ET e do ER são conectados diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância e submerso na solução eletrolítica. Esta configuração permite medir o potencial de corrosão, que também é denominado como potencial elétrico em circuito aberto. [57].

3.6. DETERMINAÇÃO DE TAXAS DE CORROSÃO PELA TÉCNICA ELETROQUÍMICA.

A taxa de corrosão ou de penetração pode ser obtida pela perda dimensional da espessura do corpo de prova em função do tempo em que este material está exposto a um determinado meio eletrolítico. A perda de massa é um método aplicável aos corpos de prova ensaiados em meios corrosivos ou não. Entretanto, muitas vezes estes ensaios são prolongados, necessitando de um tempo longo de exposição do material no meio. A técnica eletroquímica apresenta vantagens, pois a partir de polarizações anódicas e catódicas dos corpos de prova na solução eletrolítica, é possível obter resultados das taxas de corrosão em tempos bem mais curtos.

A taxa de reação para um processo de oxidação-redução é função do sobrepotencial, η . Para um processo controlado por transferência de carga, a corrente de corrosão i é descrita pela equação de Butler-Volmer [58]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (3.11)$$

onde, i_0 é a densidade de corrente de troca (as taxas das reações de oxidação e redução são iguais, condição de equilíbrio), α é o coeficiente de transferência de carga ou fator de simetria e n é o número total de elétrons envolvidos no processo de oxidação-redução.

Quando um eletrodo está em equilíbrio com a solução, a taxa da reação catódica por unidade de área é igual a da reação anódica e não há transferência de carga; o potencial do eletrodo estará então em equilíbrio e é dito estar despolarizado:

$$i_a = i_c = i_0 \quad (3.12)$$

Sendo i_a a densidade de corrente anódica, i_c a densidade de corrente catódica e i_0 a densidade de corrente de troca.

E o sobrepotencial é dado por:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.13)$$

Assim, o sobrepotencial (η) é definido como a diferença entre o potencial aplicado no eletrodo (E) e o seu valor de equilíbrio (E_{eq}).

Para um processo catódico no qual o eletrodo é polarizado até um potencial E_c , teremos que:

$$i_c > i_a \quad (3.14)$$

onde, i_c é a densidade de corrente catódica que resulta quando E_c é mais negativo que o potencial de equilíbrio E_{eq} , e por definição:

$$\eta_c = E_c - E_{eq} \quad (3.15)$$

E, desde que para uma reação catódica $E_c < E_{eq}$, então $\eta_c < 0$, isto é, o sinal é sempre negativo.

Similarmente, para um processo anódico, então: $i_a > i_c$

$$\eta_a = E_a - E_{eq} \quad (3.16)$$

Desde que $E_a > E_{eq}$, teremos que $\eta_a > 0$, isto é, o sinal é sempre positivo.

Se a reação estiver ocorrendo a uma taxa finita, o potencial do eletrodo será polarizado para potenciais E_p (potencial polarizado) e desde que $E_p = \eta_c + E_{eq}$, a equação 3.11 para um processo catódico onde os potenciais aplicados são negativos, o segundo termo pode ser desprezado e a equação torna-se:

$$i_c = i_0 \exp\left[\frac{-\alpha n F}{RT} \eta_c\right] \quad (3.17)$$

Contudo, se η é positivo, o primeiro termo diminui, enquanto que o segundo termo aumenta, e para valores elevados de η ($\eta \gg 0$) a equação pode ser simplificada para:

$$i_a = i_0 \left[\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_a\right] \right] \quad (3.18)$$

Para sobrepotencias pequenos ($\eta \rightarrow 0$), a equação 3.11 pode ser simplificada usando a identidade:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \quad e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \dots \quad (3.19)$$

e utilizando apenas os dois primeiros termos da identidade, teremos:

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \left(1 + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (3.20)$$

que reduz para:

$$i = \frac{i_0 nF \eta}{RT} \quad \text{ou} \quad \eta = \frac{RTi}{nFi_0} \quad (3.21)$$

mostrando que η em função de i é linear com uma inclinação de $\frac{RT}{nFi_0} = R_{TC}$ para valores de sobrepotencial próximos de zero. A equação 3.21 é aplicável tanto para reações anódicas quanto para reações catódicas.

A inclinação da reta $\frac{RT}{nFi_0}$ é denominada de resistência de transferência de carga, R_{TC} . Outros parâmetros importantes podem ser obtidos a partir das equações 3.17 e 3.18. Assim, se desenvolvermos matematicamente a equação 3.17, referente a corrente catódica teremos:

$$i_c = i_0 \left[\exp \left[\frac{(-\alpha)nF}{RT} \eta_c \right] \right] \quad (3.22)$$

então:

$$\ln i_c = \ln i_0 - \frac{\alpha nF}{RT} \eta_c \quad (3.23)$$

ou

$$2,3 \log i_c = 2,3 \log i_0 - \frac{\alpha nF}{RT} \eta_c \quad (3.24)$$

dividindo a equação 3.24 por 2,3 teremos:

$$\log i_c = \log i_0 - \frac{\alpha nF}{2,3RT} \eta_c \quad (3.25)$$

Representando $\log i_c$ em função de η_c teremos uma inclinação da reta com valor constante $-\frac{\alpha nF}{2,3RT}$, que é denominado de coeficiente de Tafel catódico (β_c).

De forma análoga para os processos anódicos, obtemos a inclinação $\frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT}$, denominada coeficiente de Tafel anódico (β_a).

É conhecido que existe uma relação linear entre potencial e a densidade de corrente catódica e anódica aplicada, desde que os valores de potencial sejam pequenos [58]. Contudo, o reconhecimento da importância deste comportamento é devido a Stern et al [59], que empregaram o termo polarização linear para descrever

a linearidade da curva η -i na região do potencial de corrosão (E_{corr}). A inclinação desta reta, $\Delta E/\Delta i$, é denominada de resistência à polarização, R_p .

Stern-Geary [59], com base em análises detalhadas das curvas de polarização das reações catódicas e anódicas envolvidas na corrosão metálica, e assumindo que ambas reações são controladas pela transferência de carga e que a queda ôhmica iR envolvida na determinação do potencial é desprezível, derivou a seguinte expressão:

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)_{E_{corr}} = 2,3 * \left(\frac{\beta_a + |\beta_c|}{\beta_a * \beta_c} \right) * i_{corr} \quad (3.26)$$

ou seja:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3 \times R_p \times (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (3.27)$$

onde, R_p é a resistência à polarização determinada para potenciais próximo ao potencial de corrosão, e β_a e β_c são as constantes de Tafel. Esta equação mostra que a taxa de corrosão é inversamente proporcional a R_p (ou diretamente proporcional à inclinação recíproca da curva $\Delta E - \Delta i$), e que a corrente de corrosão pode ser determinada desde que as constantes de Tafel sejam conhecidas.

Stern e co-autores, selecionando valores arbitrários de constante de Tafel, mostraram que as taxas de corrosão determinadas pelo método da resistência de polarização foram idênticas com as taxas determinadas pelo método de perda de massa.

Desta forma, as taxas de corrosão (mm/ano) das amostras ensaiadas neste trabalho podem ser calculadas a partir da equação [Apêndice A]:

$$Tx..Corrosão = \frac{I_{corr} \times \text{Peso Equivalente} \times t}{\text{Densidade} \times A \times F} \quad (3.28)$$

onde, I_{corr} = corrente de corrosão [A], Peso Equivalente = Massa Atômica / número de elétrons transferidos no processo elementar, t = tempo em segundos referente a um ano, d = densidade do material [g/cm^3], A = Área do eletrodo (cm^2) e F = Constante de Faraday (96487 C/mol)

Sendo que todos os valores das taxas de corrosão determinados foram obtidos considerando a corrosão nos corpos de prova do tipo uniforme.

3.7 - DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO PARA TAXA DE CORROSÃO

Um (1) Faraday está relacionado com as quantidades eletrodepositadas ou eletrodissolvidas de espécies eletroativas.

Desta forma, 1 (um) equivalente eletroquímico ou peso equivalente da espécie é dado por:

$$1 \text{ peso equivalente} = P.A / n \text{ [g/mol]} = 96487 \text{ C/mol} - 1F$$

onde:

P.A é a massa correspondente ao peso atômico/mol da espécie ativa, sendo que para este caso, trata-se de átomos metálicos.

n = número total de elétrons envolvidos no processo de deposição/dissolução.

É conhecido que:

$$d = m / V \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

onde:

m = massa [g]

d = densidade do material depositado/dissolvido [g/cm³] e

V = volume [cm³] do depósito ou do material dissolvido

Se considerarmos que a área geométrica do material exposto ao meio corrosivo, que sofrerá a dissolução, como sendo A [cm²], e a perda dimensional “x” como a espessura, teremos a seguinte expressão:

$$V \text{ [cm}^3\text{]} = A \text{ [cm}^2\text{]} \cdot \text{“x” [cm]}^*$$

Em que:

A = área da superfície do eletrodo de trabalho utilizado no ensaio de corrosão,

“x” = espessura dissolvida [cm] e

V = volume do material perdido no processo corrosivo

* considerando a perda de massa como sendo uma corrosão uniforme.

Então temos:

$$d = m / V = m / A.x$$

$$m = d . A . x$$

Por outro lado, temos a que carga é dada por:

$$Q [C] = I [A] . t [s]$$

Onde:

Q = carga [C]

I = corrente [A] e

t = tempo [s]

Portanto:

$$\frac{96487 [C/mol] - 1 \text{ peso equivalente} - (P.A/n) [g/mol]}{I . t} = m [g]$$

Desta forma,

$$m = P.A . I.t / n 96487$$

$$m = P.A . I.t / n F$$

mas, $m = A."x".d$,

portanto:

$$"X" = (P.A) . I . t / n . d . A . F$$

$$x = [\text{g/mol}] \cdot [A] \cdot [s] / [\text{g/cm}^3] \cdot [\text{cm}^2] \cdot [\text{C/mol}] = [\text{cm}] \cdot [s]$$

No potencial de repouso temos E_{corr} e i_{corr} , portanto:

$$x = \text{Peso Equivalente} \cdot I_{\text{corr}} \cdot t / d \cdot A \cdot F \quad \text{ou}$$

$$Tx..Corros\tilde{a}o = \frac{I_{\text{corr}} \times \text{Peso Equivalente} \times t}{\text{Densidade} \times A \times F}$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item, será descrito os materiais, procedimentos e as técnicas utilizadas para a realização deste trabalho.

4.1. MATERIAIS

Os materiais metálicos utilizados neste trabalho foram: aço 1020, aço inoxidável 304L, aço inoxidável dúplex SAF 2205, licor negro fraco da entrada do 3º efeito e licor negro fraco da entrada do 2º efeito da Planta de Evaporação da KLABIN Monte Alegre situada na cidade de Telêmaco Borba – PR.

Sendo uma observação importante é que as amostras dos aços não sofreram tratamentos térmicos, e não foram retirados de zonas termicamente afetadas pela soldagem. Isto porque, nas regiões de solda, assim como, no próprio cordão de solda, as taxas de corrosão são geralmente mais elevadas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LICORES

Para os dois tipos de licores foram avaliados as seguintes propriedades: pH, viscosidade, teor de sólidos, teor de orgânicos e inorgânicos, quantidade de íons como Na^+ , K^+ e Cl^- .

4.2.1 pH

As medidas dos potenciais de hidrogênio das amostras dos licores foram obtidas por um medidor de pH da Mettler-Toledo, modelo MP220 [60], a temperatura de 25°C.

4.2.2 Viscosidade

As medidas da viscosidade cinemática dos licores foram obtidas a partir da utilização de um viscosímetro da marca Brookfield, modelo RVDV-II [61].

4.2.3 Teor de Sólidos

A análise gravimétrica do material sólido contido nos licores foi utilizada uma estufa Fanem, modelo 315SE, com temperatura fixada em 105°C por 24 horas [62].

4.2.4 Teor de Orgânicos e Inorgânicos

A análise gravimétrica dos materiais orgânicos e inorgânicos foi utilizado um forno refratário do tipo Mufla, sendo mantida em uma temperatura constante em 600°C por 1 hora em forno mufla Quimis, modelo Q318M[63].

4.2.5 Quantidade de cloretos (Cl^-)

A titulação potenciométrica de íons cloretos foi realizada a partir da utilização de um titulador potenciométrico da Metrohm, modelo 877 Titrino Plus [64].

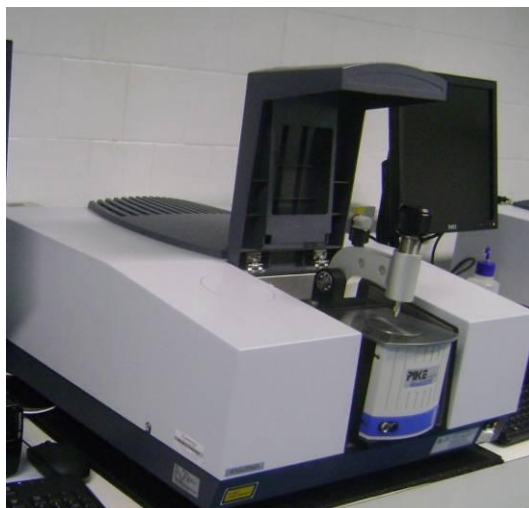
4.2.6 Quantidade de íons sódio (Na^+) e potássio (K^+)

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica foi utilizada para determinar as quantidades de sódio e de potássio nos licores a partir de um Espectrômetro de Absorção Atômica da Varian, modelo EspectrAA 220FS[65].

4.3 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

As amostras de licor negro do 2º e 3º efeitos foram obtidas no estado físico líquido. Logo após, foram secas conforme o método MA-PRO-LAB-0135 [62], posteriormente pulverizadas e analisadas por Espectrometria no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier, utilizando o equipamento FTIR Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR PIKE, modelo GladiATR Monoreflexão com Prisma de Diamante). Este equipamento pode ser visto na figura 4.1.

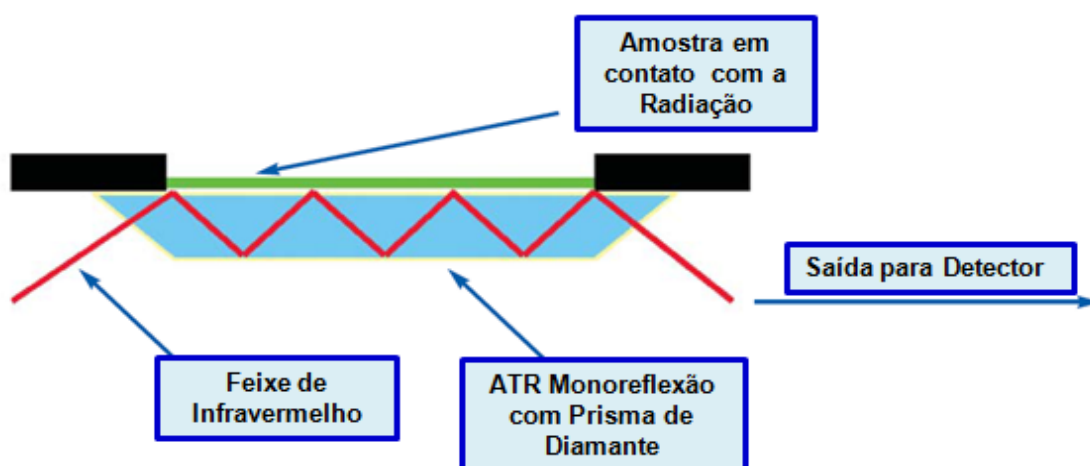
Figura 4.1: Espectrômetro no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier com acessório de Reflectância Total Atenuada.



Fonte: KLABIN S/A

Uma parte da amostra pulverizado, cerca de 0,2000 gramas, foi inserida sobre o monocristal de prisma de diamante a através do fenômeno de reflectância foi executada 20 varreduras entre o número de onda de 410 cm^{-1} a 4600 cm^{-1} , para obtenção do espectro de infravermelho de cada amostra de licor. Uma representação esquemática pode ser observada na figura abaixo.

Figura 4.2: Fenômeno de reflectância utilizado para realização do espectro de infravermelho médio nas amostras de licor.



Fonte: O Autor

4.4. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As amostras de metais estudados neste trabalho foram analisadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Shimadzu, modelo EDX 700 como pode ser visto na figura 4.3.

Figura 4.3: Espectrômetro de Fluorescência de Raios X.



Fonte: SHIMADZU DO BRASIL COMÉRCIO LTDA.

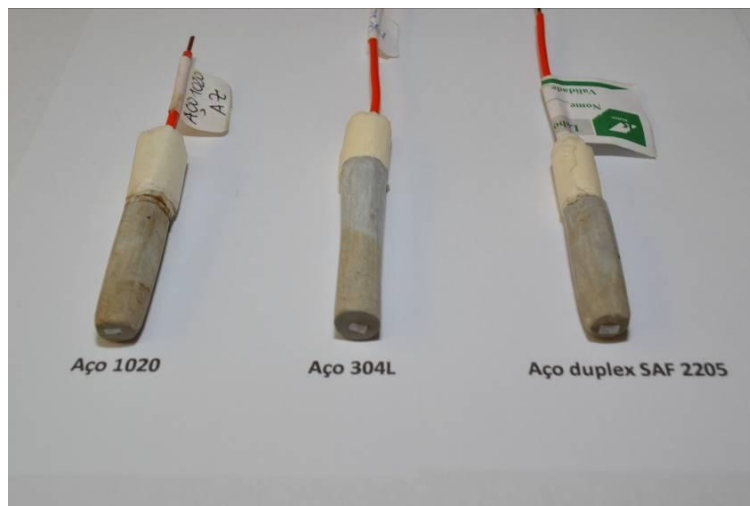
A finalidade desta etapa foi em realizar uma análise semi-quantitativa dos principais elementos químicos contidos no aço 1020, assim como, nos aços inoxidáveis 304L e duplex SAF 2205.

4.5. PREPARAÇÃO DOS E ELETRODOS PARA MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Inicialmente foram preparados 06 eletrodos para medidas da corrosão, sendo dois com aço 1020, dois com aço inoxidável 304L e dois com aço inoxidável duplex SAF 2205, sendo que um de cada eletrodo foi mantido como controle. Em cada eletrodo foi feito uma união com fio de cobre para ser conectados a potenciostato. Estes eletrodos foram embutidos com cola epóxi (ARALDITE®-HOBBY) e apresentaram áreas geométricas de 0,090 e 0,071 cm² para o aço 1020, 0,098 e 0,071 cm² para o aço 304L e 0,142 E 0,133 cm² para o eletrodo de aço duplex SAF 2205.

A figura 4.5 mostra os três eletrodos utilizados nos ensaios de corrosão.

Figura 4.4: Eletrodos revestidos de DUREPÓXI[®] utilizados nas medidas eletroquímicas.



Fonte: O autor

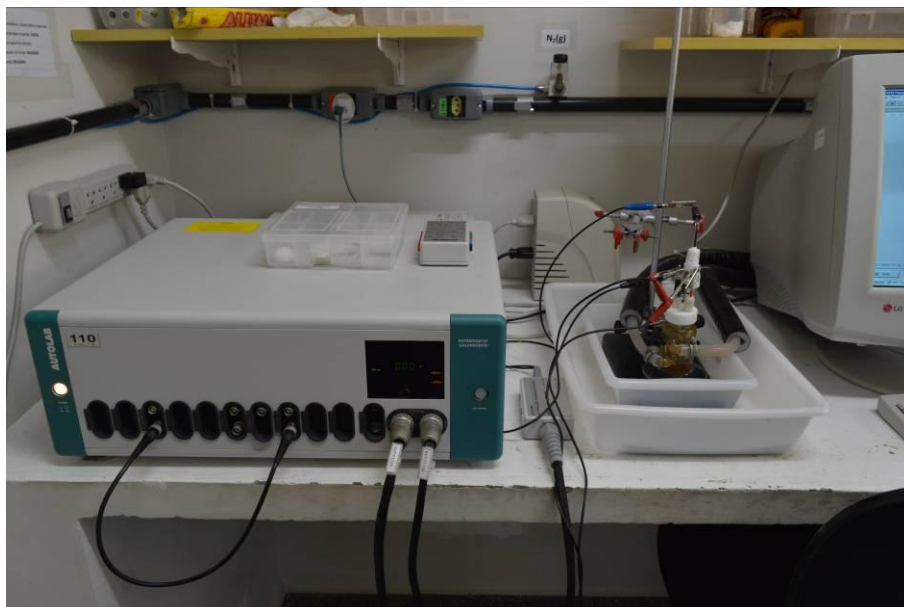
Também foram utilizados revestimentos com epóxi (LOCTITE[®]- DUREPÓXI), para temperaturas de licor negro acima de 7°C.

4.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DAS TAXAS DE CORROSÃO NOS DIFERENTES AÇOS, NOS LICORES NEGRO DO 2º E 3º EFEITOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

Nesta etapa foram realizados os ensaios para determinação das taxas de corrosão eletroquímica dos materiais metálicos utilizados nas diferentes etapas do processo de evaporação dos licores. Para tanto, as amostras metálicas utilizadas nos evaporadores foram preparadas, na forma de eletrodo de trabalho, como relatado no item 4.5, e polarizados em uma célula eletroquímica com três eletrodos. O par redox utilizado como referência foi o calomelano saturado (ECS); um contra-eletrodo de platina, em formato de fio, cuja área geométrica foi de 6,28 cm² e os eletrodos de trabalho confeccionados com o mesmo material utilizado na planta de evaporação de KPMA.

A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT30, como pode ser visto na figura 4.6.

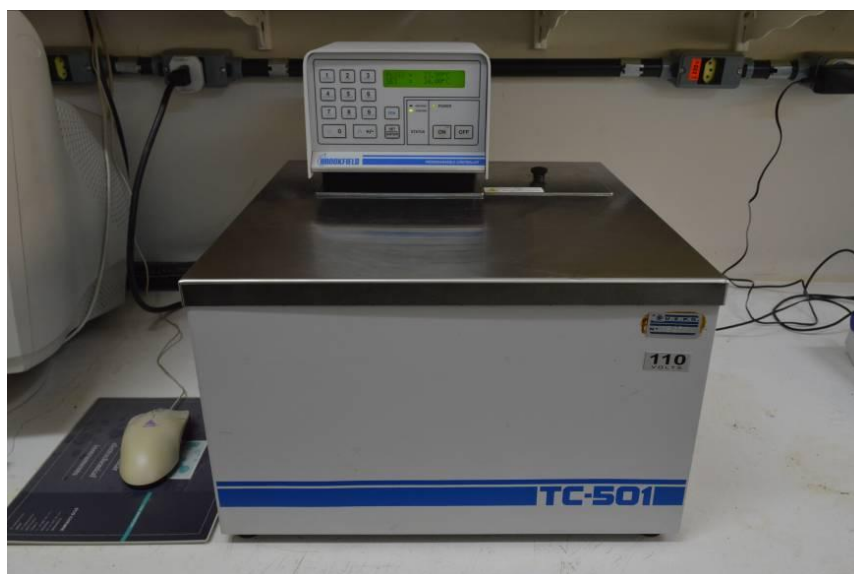
Figura 4.5: Célula eletroquímica conectada ao Potenciostato/galvanostato utilizados nos estudos de corrosão.



Fonte: O autor.

O método para determinação das taxas de corrosão pelo método eletroquímico, seguindo a norma ASTM G 59-97 [66]. Isto é, inicialmente foram determinados os potenciais de corrosão dos materiais em função do tempo, para cada aço ensaiado, e para as concentrações dos licores obtidos após as etapas de evaporação. A temperatura do eletrólito (licores negros) foi controlada pela circulação de água por uma camisa de termostatização da célula eletroquímica, através de um banho termostaticante da marca Brookfield, modelo TC 501, entre temperaturas de 5°C a 85°C, como pode ser visto na figura 4.7.

Figura 4.6: Banho termostático utilizado para variar a temperatura dos licores negros contido na célula eletroquímica.

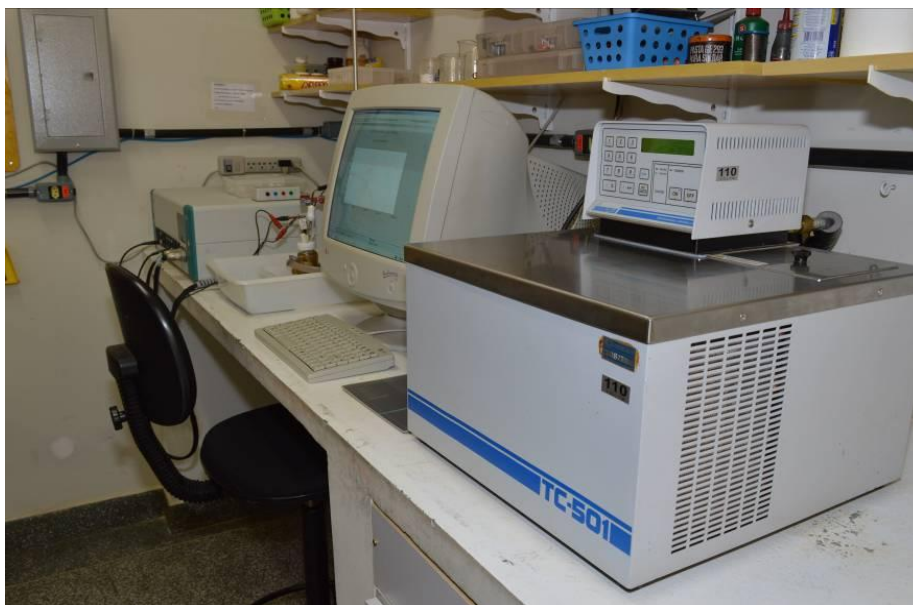


Fonte: O autor

Logo após, foi efetuada uma micropolarização de ± 10 mV, em torno do potencial de corrosão (E_{corr}), através do potenciostato/galvanostato, sendo determinada a resistência de polarização dos sistemas ensaiados (R_p). Em seguida foram efetuadas macropolarizações de ± 200 mV, onde foi determinado as constantes de Tafel, anódicas e catódicas (β_a e β_c) respectivamente. Por meios destes parâmetros foi possível determinar as taxas de corrosão em mm/a dos materiais metálicos submersos na fase líquida dos concentrados dos licores negros, utilizando-se da equação de Stern e Geary [59].

O conjunto dos equipamentos, incluindo o computador e a célula eletroquímica utilizada, pode ser visto na figura 4.8.

Figura 4.7. Equipamentos utilizados para as medidas das taxas de corrosão.



Fonte: O autor

As taxas de corrosão foram extrapoladas para as temperaturas operacionais dos evaporadores, pois as condições experimentais utilizadas para determinar estas taxas em laboratório foram no máximo 55°C para o aço dúplex SAF 2205, 65°C para o aço 304L e 85°C para o aço 1020.

A partir destes ensaios foi possível efetuar um diagnóstico dos processos de corrosão na unidade de evaporação da planta da Klabin, em Monte Alegre, e propor a utilização de outros materiais metálicos mais resistentes à corrosão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LICORES

A tabela 5.1 apresenta os resultados das propriedades físico-químicas referentes aos licores negros retirados do 3º e 2º efeitos, na entrada dos evaporadores da planta de KPMA.

Tabela 5.1: Características do Licor Negro Fraco dos evaporadores dos 2º e 3º efeito (KPMA).

Análises	Licor Negro do 3º Efeito		Licor Negro do 2º Efeito	
	Média	Desvio Padrão Relativo (%)	Média	Desvio Padrão Relativo (%)
pH a 25°C	12,83	0,16	13,11	0,06
Viscosidade a 25°C(cP)	18,08	0,46	31,08	0,35
Teor de Sólidos a 105°C (%)	23,18	2,16	35,00	1,88
Quantidade de Orgânicos (%)	60,87	0,03	40,41	2,11
Quantidade de Inorgânicos (%)	39,13	0,04	59,59	1,43
Quantidade de Cloretos - Cl ⁻ (%) - base úmida	0,39	5,27	0,74	7,69
Quantidade de Cloretos - Cl ⁻ (%) - base seca	1,68	5,27	2,11	7,69
Quantidade de Sódio - Na ⁺ (%) - base úmida	4,81	0,95	6,68	0,73
Quantidade de Sódio - Na ⁺ (%) - base seca	20,75	0,95	19,10	0,73
Quantidade de Potássio - K ⁺ (%) - base úmida	0,43	1,80	0,66	0,76
Quantidade de Potássio - K ⁺ (%) - base seca	1,86	1,80	1,89	0,76

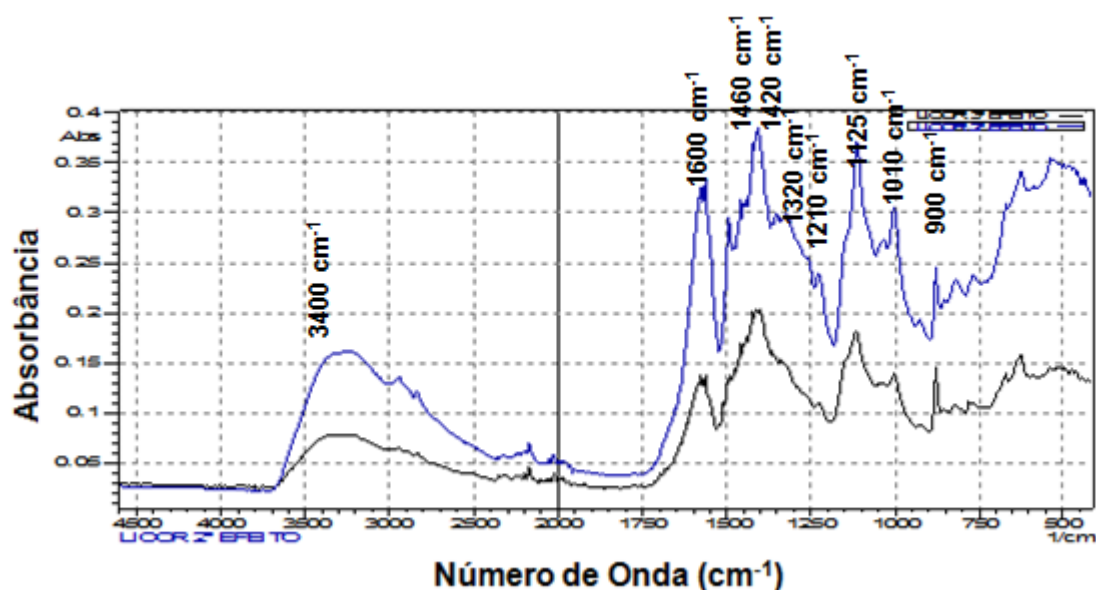
Fonte: O autor

A diferença principal nos dois efeitos é teor de sólidos na qual o licor é encontrado (23% e 35% para 3º e 2º efeito respectivamente). No 3º efeito temos é o início do processo de evaporação. O licor apresenta um teor de sólidos próximo a 23%, no 2º efeito o teor de sólidos aumenta em 12% devido a retirada de água durante a passagem pelos efeitos térmicos, aumentando a concentração de componentes não processuais (potássio) do processo e elementos que podem ajudar a acelerar o processo de corrosão nos evaporadores (cloretos). Isto porque, em ambos os efeitos as quantidades de Na^+ e K^+ são consideráveis em relação às percentagens dos outros componentes do licor, tornando estas soluções em um eletrólito forte, isto é, as suas resistências elétricas tornam-se baixas, o que favorece, de uma forma geral, os processos de corrosão neste meio.

5.2 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

A figura 5.1 apresenta a sobreposição dos espectros de infravermelho do licor negro submetido à evaporação durante o 3º e 2º efeito.

Figura 5.1: Sobreposição de espectros de infravermelho em escala de absorbância para licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

A análise do espectro de infravermelho acima apresenta diversos estiramentos vibracionais que estão associados com os compostos orgânicos constituintes licor negro, cuja composição química é representada principalmente pela presença de componentes da lignina, um dos principais macrocomponentes da madeira, sendo estes formados por hidroxilas e componentes aromáticos, componentes esses que podem ser verificados pelos estiramentos das principais ligações químicas observados no espectro e pela interpretação contida na tabela 5.2, mostrada a seguir [67].

Tabela 5.2: Interpretação da composição orgânica do licor negro.

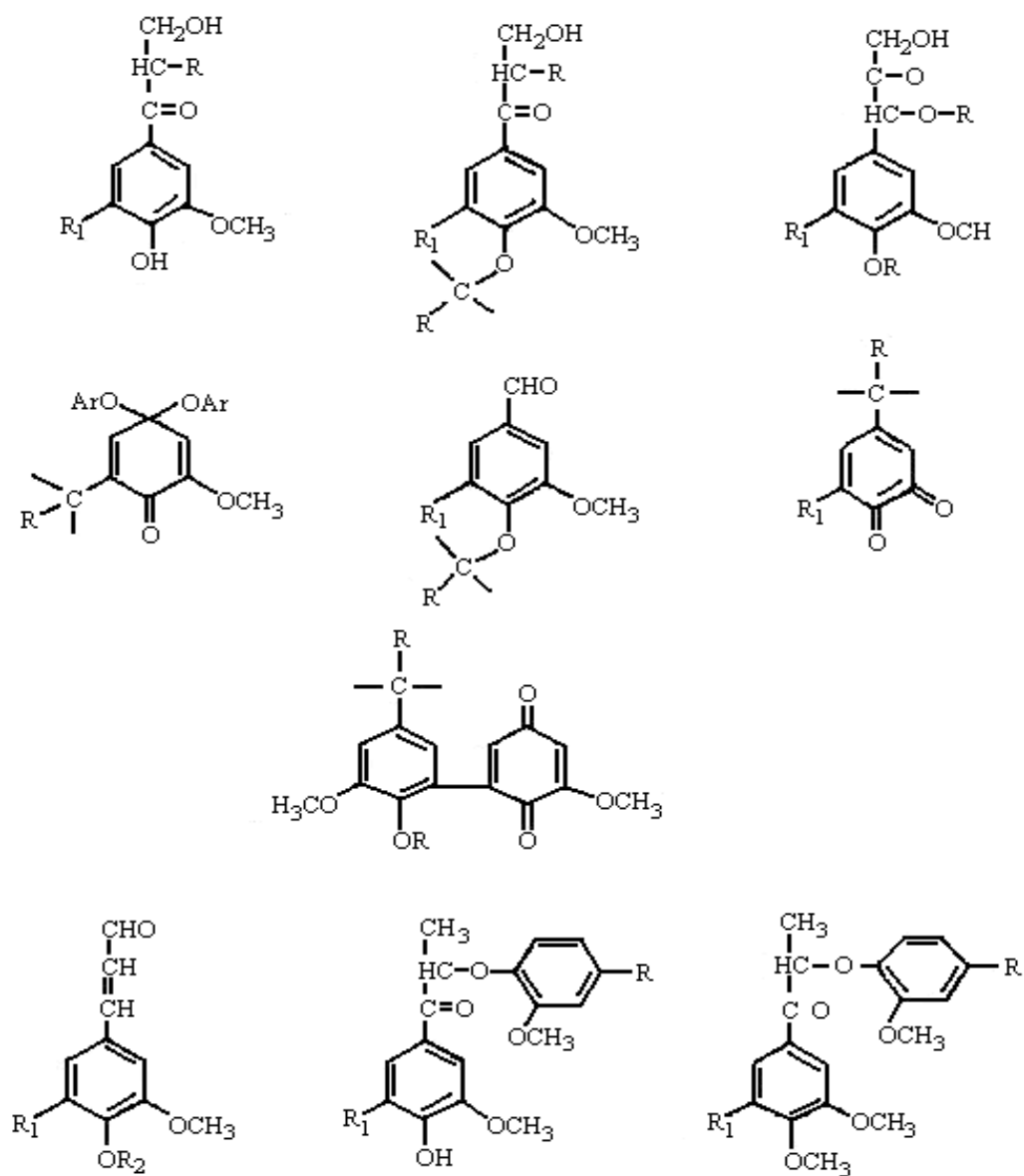
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional
3400	elongação de grupos –OH
1600	elongação de grupos C=C (anel aromático)
1460	C-H deformação assimétrica
1420	C-H deformação
1320	C _{aril} -O elongação
1210	C=O elongação
1125	C=O elongação assimétrica
1010	C-H e C=O deformação
900	C-H e C=O deformação

Fonte: O autor

As bandas vibracionais determinadas e apresentadas na tabela 5.3 estão em concordância com as principais subestruturas químicas das ligninas, como pode ser visto na figura 5.4.

Figura 5.2: Principais subestruturas presentes nas ligninas que apresentam grupos :

C=O, -C-O- e -OH.



Fonte: SALIBA, E.O.S.; RODRIGUEZ, N. M.; DE MORAIS, S.A.L. e PILÓ-VELOSO, D., Ligninas- Método de Obtenção e Caracterização Química, **Ciência Rural**, v.31, n.5, p.917-928, 2001.[68].

A interpretação para os espectros da figura 5.1 são exatamente a mesma, ficando claro que a composição é semelhante, porém observa-se que a intensidade de absorbância dos espectros são diferentes, confirmando que o licor negro do 2º efeito, possui concentração maior de substâncias provenientes da lignina, devido a maior concentração de sólidos que o licor negro do 3º efeito.

5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X realizadas nas amostras teve a finalidade de verificar a composição básica para cada material, no sentido de constatar a classe das ligas, isto porque o método utilizado é semi-quantitativo, pois não foi empregado padrões.

Tabela 5.3: Análise de fluorescência de raios X das amostras de aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF 2205.

Material	Aço 1020	Aço Inoxidável 304L	Aço Inoxidável Dúplex SAF 2205
Elemento	Concentração (%)		
Fe (Ferro)	98,99	71,73	65,44
Cr (Crômio)	-	18,46	23,04
Ni (Níquel)	-	7,10	4,71
Mo (Molibidênio)	-	0,69	4,46
Mn (Manganês)	0,06	2,03	1,59
S (Enxofre)	-	-	0,76
Total	99,05	100,00	100,00

Fonte: O autor

O aço carbono 1020 apresenta percentual de ferro praticamente de 99%, sendo que sua composição total não representa 100% dos elementos identificados, pois este apresenta um residual de carbono (C), que em teoria é menor que 0,20 % (SAE - Society of Automotive Engineers International), como especificado para esse tipo de material, porém a técnica de fluorescência de raios X utilizada não é sensível a este elemento.

A avaliação dos outros dois aços utilizados para análise eletroquímica apresenta constituição totalmente diferente ao aço 1020. Os dois pertencem a

classe de aços inoxidáveis que são ligas entre, principalmente, o elemento ferro e o elemento cromo, caracterizados por sua alta resistência aos processos de oxidação. A principal diferença observada entre estes dois tipos de aços inoxidáveis é a diferença de concentrações entre os elementos de liga, principalmente ao que se refere à concentração de cromo e níquel, dois dos principais elementos de liga responsáveis pela resistência ao processo corrosivo.

5.4. AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS LICORES SOBRE A TAXA DE CORROSÃO DOS MATERIAIS A DIFERENTES TEMPERATURAS

5.4.1. LICOR NEGRO DO TERCEIRO EFEITO TÉRMICO

Este licor é constituído das propriedades descritas anteriormente, sendo este o licor de entrada na planta de evaporação. Este deve entrar no início da evaporação com teor de sólidos de $21 \pm 2\%$. É imprescindível que este fator seja observado constantemente, pois a oscilação deste parâmetro pode interferir diretamente na capacidade de retirada de água em todos os efeitos térmicos da planta de evaporação.

5.4.1.1 – TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO PARA AÇO 1020

Neste trabalho, os potenciais de corrosão foram determinados pela aplicação da norma da ASTM, porém os resultados ficam muito próximos nos diferentes aços, como podemos observar para o licor do terceiro efeito. Foram determinados potenciais de -0,671 V para o aço 1020; -0,665 V para o aço 304L e -0,675 V para o aço duplex a 25°C versus o Eletrodo de Calomelano Saturado. Esta forma, os resultados dos potenciais de corrosão foram medidos, mas a sua análise não foi muito significativa, contudo deve-se ressaltar que o potencial de corrosão é um parâmetro termodinâmico importante nos estudos dos processos de corrosão. Entretanto, aos parâmetros obtidos nas micro e macropolarização apresentaram resultados consistentes neste estudo, e foi colocado em evidência nos tratamentos dos resultados experimentais.

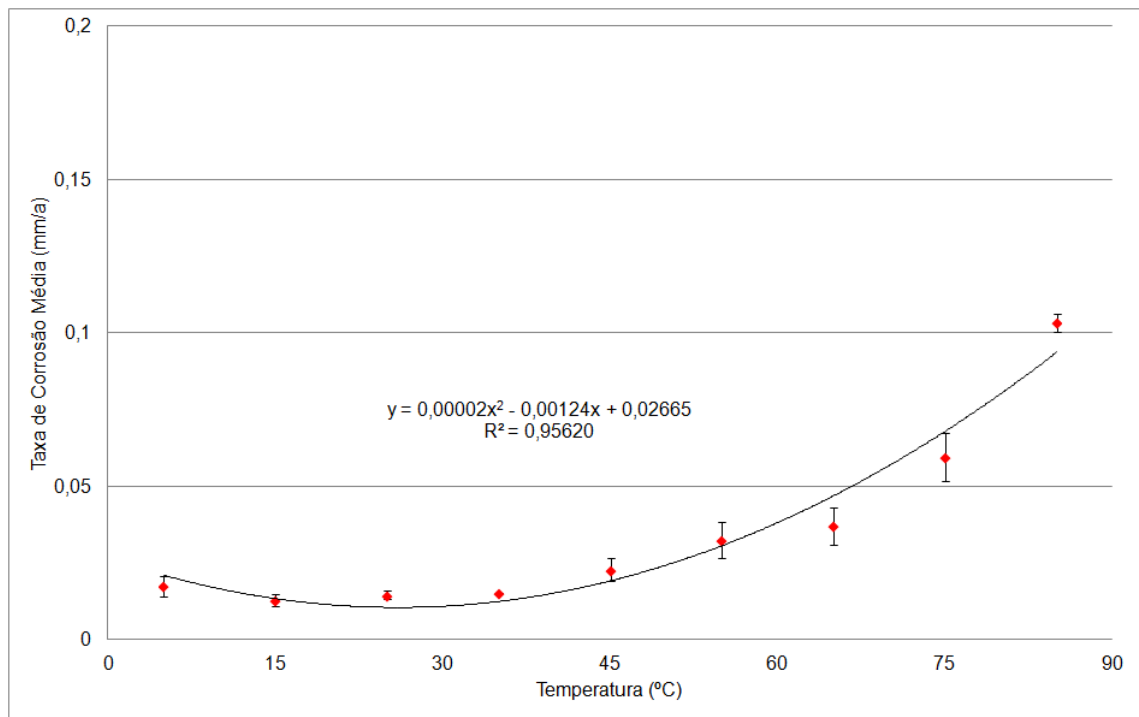
A Tabela 5.4 apresenta as taxas de corrosão do aço 1020 em licor do 3º efeito em função da temperatura e determinadas a partir da equação 3.27 e 3.28. Em seguida é apresentado no gráfico 5.1, o comportamento taxas de corrosão em função da temperatura.

Tabela 5.4: Variação da taxa de corrosão para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito cada o da temperatura estudada.

Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão Média (mm/a)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,0176	18,7842
15	0,0129	15,7231
25	0,0146	9,1626
35	0,0154	0,3074
45	0,0229	16,9329
55	0,0325	18,4931
65	0,0372	16,2686
75	0,0597	13,2302
85	0,1033	2,9598

Fonte: O autor

Gráfico 5.1: Variação da taxa de corrosão em função da temperatura para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito.



Fonte: O autor

Observa-se que as taxas de corrosão são baixas e mais ou menos constante até 45°C. A partir deste valor, as taxas de corrosão aumentam significativamente com o acréscimo da temperatura.

O aço 1020 na presença do licor negro do terceiro efeito a uma temperatura de 85°C apresenta taxa de corrosão de cerca de 0,1 mm/ano, taxa de corrosão considerada moderada segundo a NACE RP 07 75.

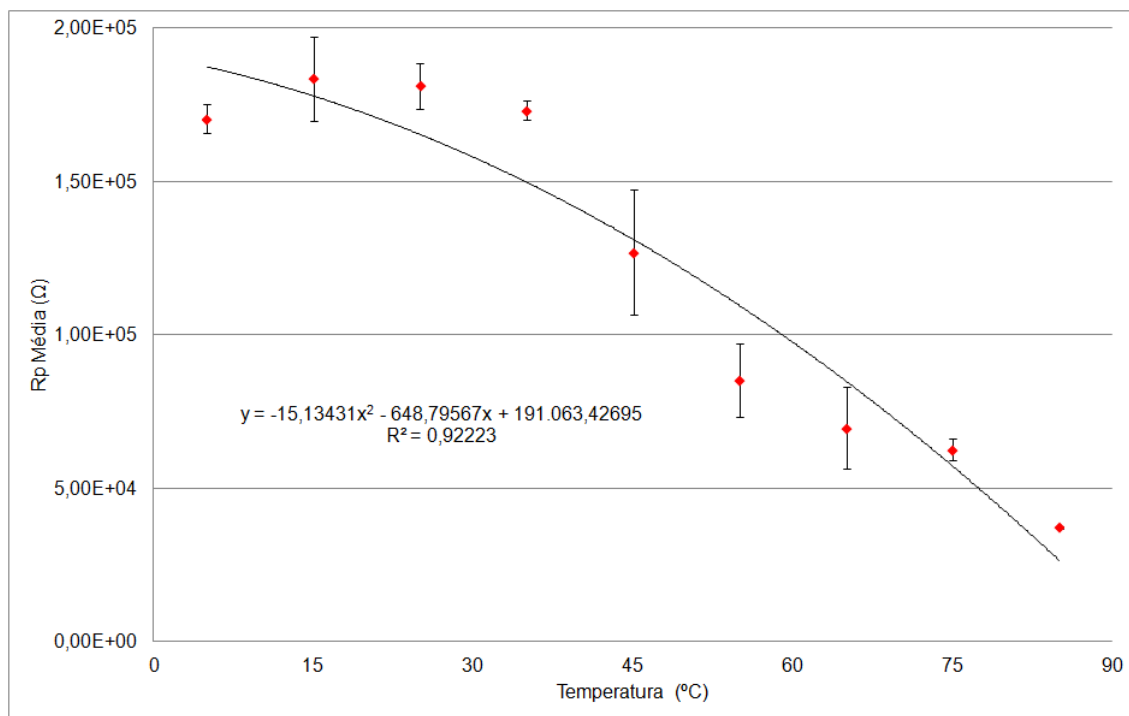
A tabela 5.5 e o gráfico 5.2 apresentam os valores da resistência de polarização do aço 1020 em licor negro do 3º efeito em diferentes temperaturas.

Tabela 5.5: Comportamento da resistência de polarização versus temperatura para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito.

Temperatura (°C)	Rp Média (Ω)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	1,705E+05	2,779
15	1,835E+05	7,439
25	1,812E+05	4,136
35	1,732E+05	1,796
45	1,270E+05	16,057
55	8,522E+04	14,131
65	6,964E+04	19,121
75	6,261E+04	5,602
85	3,731E+04	1,422

Fonte: O autor

Gráfico 5.2: Resistência de Polarização versus temperatura para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito.



Fonte: O autor

Observa-se que a resistência de polarização é elevada, em torno de 0,18 MΩ a 25 °C, e que diminui com o acréscimo da temperatura. O parâmetro R_p é cinético e está relacionado com as transferências de carga quando é efetuada uma pequena polarização anódica (+10mV) em torno do potencial de corrosão, favorecendo a reação de oxidação dos metais, e pela pequena polarização catódica (-10mV), associada com a reação de redução dos componentes da solução. Para o caso da reação de redução dos componentes do eletrólito torna-se difícil determinar, pois o sistema é complexo devido à presença de compostos orgânicos e inorgânicos, como descrito anteriormente. Por outro lado, a reação anódica está associada com a oxidação do ferro, constituinte principal dos materiais estudado.

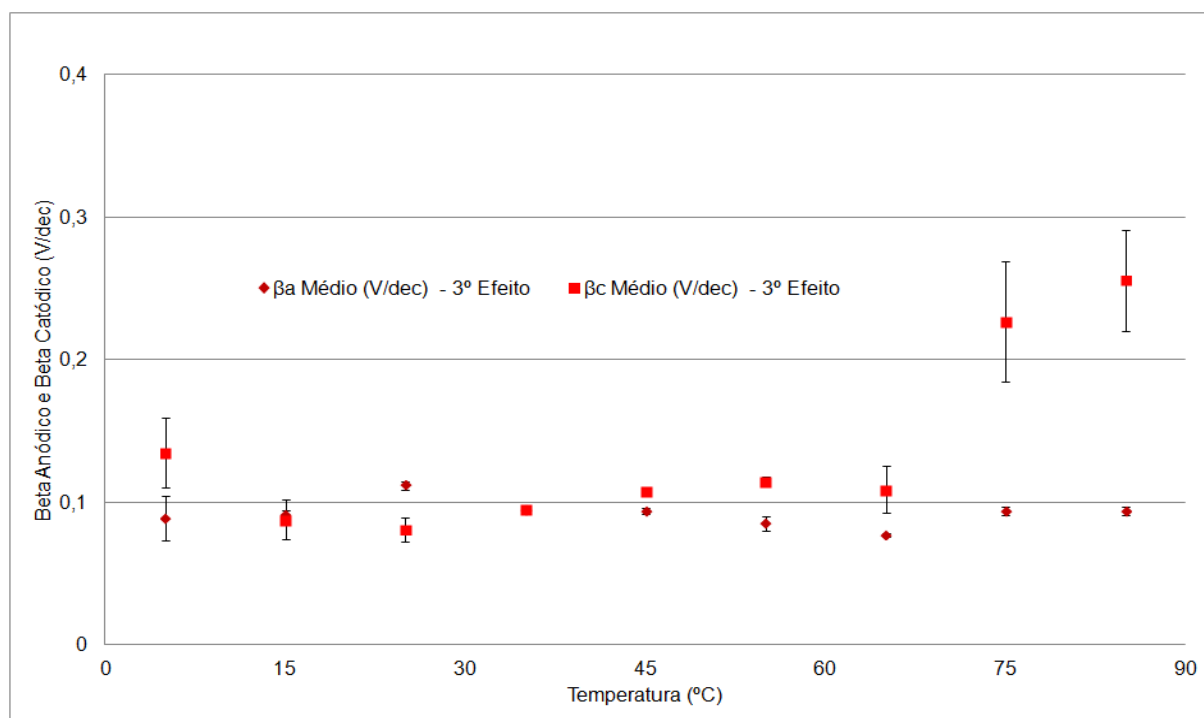
A tabela 5.6 e o gráfico 5.3 apresentam os valores das constantes de Tafel anódica e catódica para o aço 1020 em licor negro do 3º efeito em diferentes temperaturas.

Tabela 5.6: Constantes de Tafel anódica e catódica para o aço 1020 em meio do licor negro do 3º efeito.

Temperatura (°C)	β_a Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)	β_c Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,089	17,479	0,135	18,378
15	0,091	3,907	0,088	15,760
25	0,112	2,525	0,081	10,476
35	0,095	2,977	0,095	0,000
45	0,094	2,269	0,108	0,658
55	0,085	5,858	0,115	2,460
65	0,077	1,837	0,109	14,989
75	0,094	3,009	0,227	18,690
85	0,094	3,009	0,256	13,811

Fonte: O autor

Gráfico 5.3: Comportamento das Constantes de Tafel anódica e catódica em função da temperatura para o aço 1020 em meio de licor negro do 3º efeito.



Fonte: O autor

As constantes de Tafel β_a e β_c são determinadas a partir de macropolarização em torno dos potenciais (± 150 mV). Desta forma, quando sistema estiver sendo polarizado anodicamente, a reação predominante é a oxidação, que para este caso é a oxidação do metal. Quando a polarização for catódica, a reação predominante é a da redução. Os seus valores são de uma, forma geral, diferentes, pois a reação anódica é diferente da catódica, sob o ponto de vista das espécies que participam das reações, assim como, sob o ponto de vista dos mecanismos das reações.

Observa-se na tabela 5.6, que β_a é constante e não varia significativamente e que, portanto, a reação deve ser a mesma para as diferentes temperaturas. Por outro lado a β_c apresenta uma tendência de acréscimo dos valores a partir de 55 °C, sendo toda a determinação da corrente de corrosão calculada pela equação 3.27.

A partir deste ponto da dissertação, a apresentação dos resultados experimentais para o aço 304L e duplex SAF 2205 do 3º efeito e do 2º efeito é análoga ao que discutido até aqui. Desta forma, a apresentação será direta e somente cabendo alguns comentários quando for pertinente.

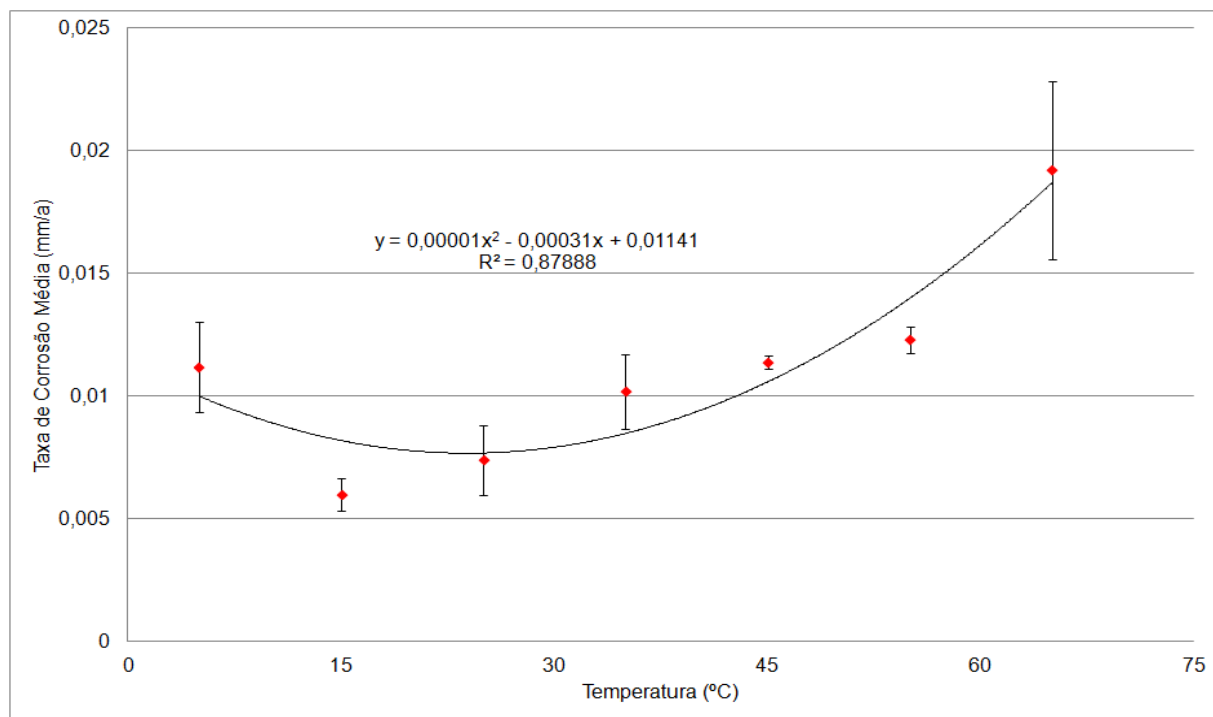
5.4.1.2 – TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO PARA AÇO INOXIDÁVEL 304L

Tabela 5.7: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito.

Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão Média (mm/a)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,0112	16,49
15	0,0060	11,08
25	0,0074	19,36
35	0,0102	14,95
45	0,0114	2,51
55	0,0123	4,36
65	0,0192	18,93

Fonte: O autor

Gráfico 5.4: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito



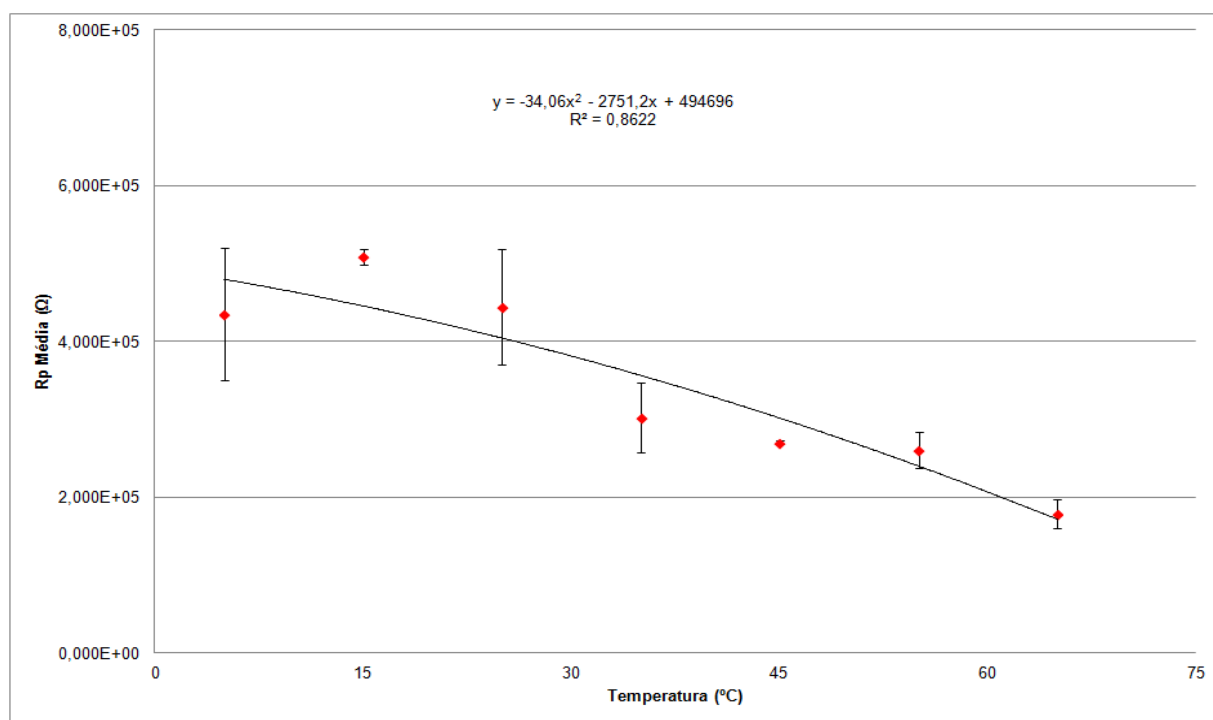
Fonte: O autor

Tabela 5.8: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito.

Temperatura (°C)	R _p Média (Ω)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	4,351E+05	19,52
15	5,087E+05	2,03
25	4,445E+05	16,61
35	3,025E+05	14,64
45	2,707E+05	0,81
55	2,611E+05	8,97
65	1,788E+05	10,48

Fonte: O autor

Gráfico 5.5: Temperatura versus Resistência de Polarização para o AÇO INOXIDÁVEL 304L utilizando licor negro do 3º efeito.



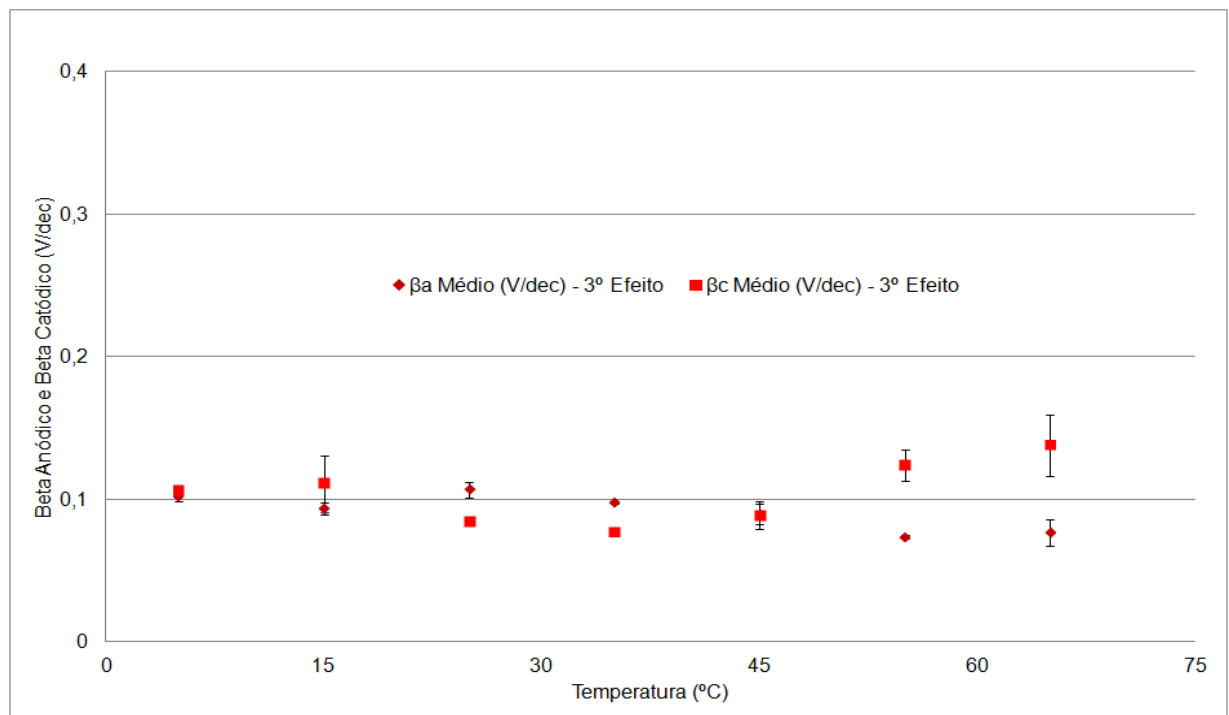
Fonte: O autor

Tabela 5.9: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito.

Temperatura (°C)	β_a Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)	β_c Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,102	3,483	0,106	2,668
15	0,094	4,513	0,111	17,874
25	0,107	5,287	0,084	0,847
35	0,098	0,725	0,077	0,000
45	0,090	7,857	0,089	11,123
55	0,074	1,911	0,124	9,124
65	0,077	12,016	0,138	15,341

Fonte: O autor

Gráfico 5.6: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º efeito.



Fonte: O autor

O aço 304L apresentou taxas de corrosão menores que aço 1020 no terceiro efeito. O comportamento das taxas de corrosão indica uma tendência de acréscimo a partir de 45°C. As resistências de polarizações diminuem com o aumento da temperatura e com os valores das constantes de Tafel mais próximos.

Para o aço 304L e duplex SAF 2205 foram ensaiados até a temperatura de 65 e 55°C respectivamente, pois, acima deste valor, observou-se uma grande variação nas correntes catódicas, o que impossibilitou a aplicação do método eletroquímico.

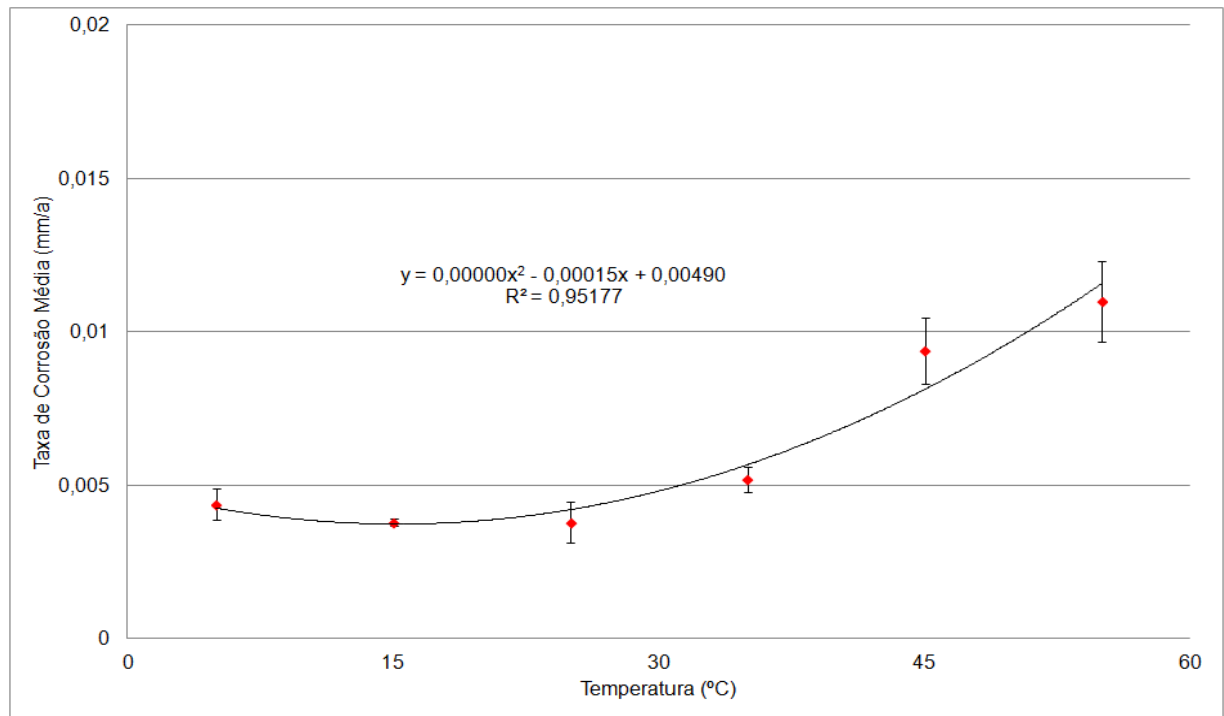
5.4.1.3 – TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO PARA AÇO INOXIDÁVEL SAF2205

Tabela 5.10: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável duplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.

Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão Média (mm/a)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,0044	11,45
15	0,0038	3,36
25	0,0038	17,91
35	0,0052	7,91
45	0,0094	11,41
55	0,011	12,05

Fonte: O autor

Gráfico 5.7: Temperatura versus Taxa de Corrosão para aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.



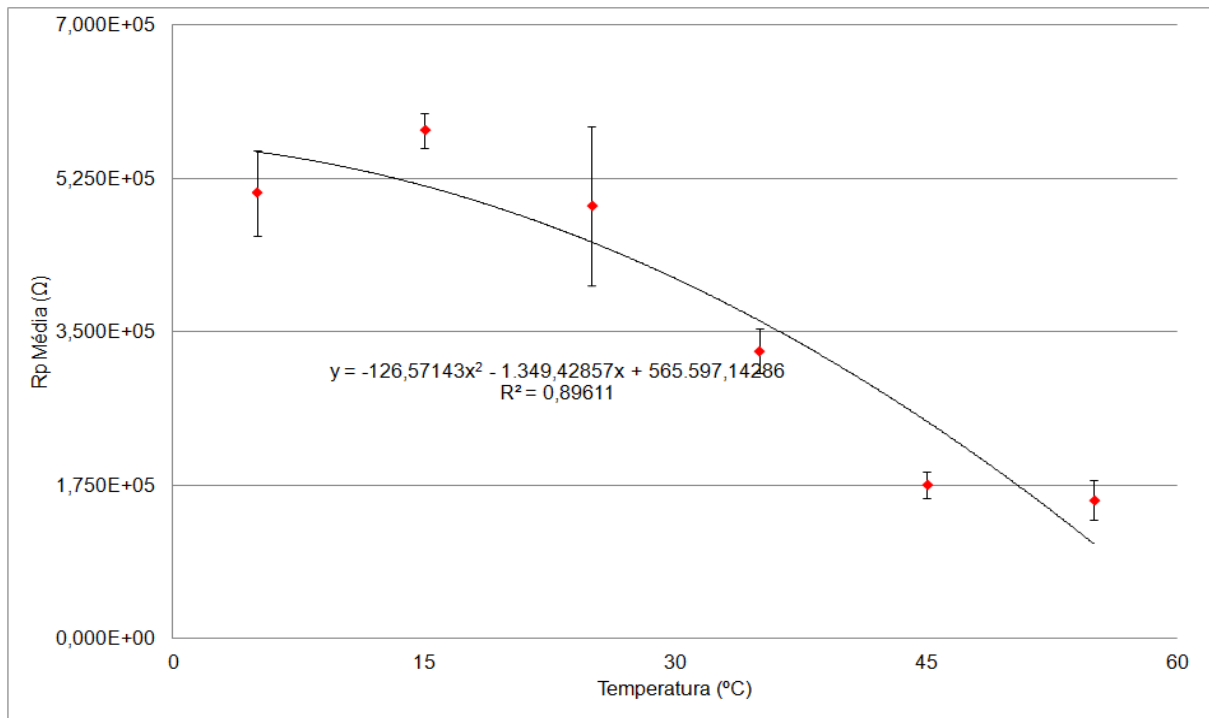
Fonte: O autor

Tabela 5.11: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.

Temperatura (°C)	R _p Média (Ω)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	5,089E+05	9,61
15	5,800E+05	3,35
25	4,940E+05	18,34
35	3,287E+05	7,92
45	1,755E+05	8,54
55	1,586E+05	13,91

Fonte: O autor

Gráfico 5.8: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.



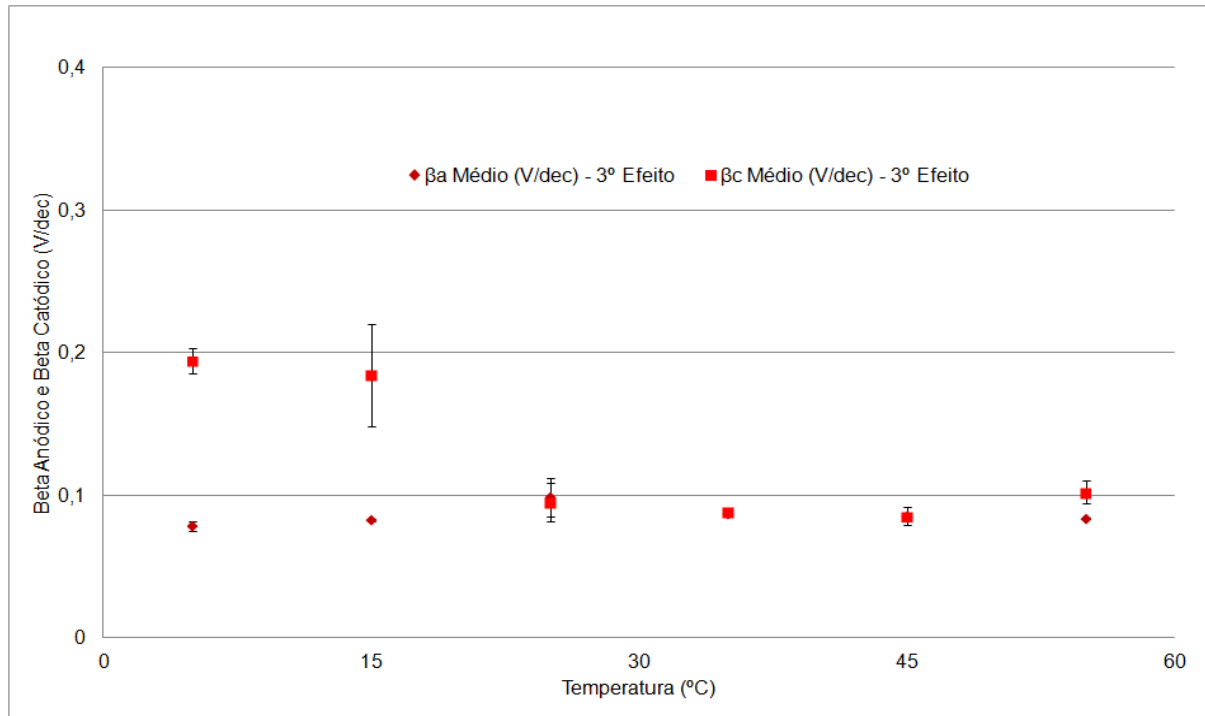
Fonte: O autor

Tabela 5.12: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	β_a Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)	β_c Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,0785	4,5039	0,1945	4,7262
15	0,0825	0,8571	0,1845	19,5460
25	0,0985	13,6396	0,0955	14,0681
35	0,0875	0,8081	0,0885	0,7990
45	0,0850	1,6638	0,0855	7,4432
55	0,0840	0,0000	0,1025	7,5885

Fonte: O autor

Gráfico 5.9: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 3º efeito.



Fonte: O autor

O comportamento dos parâmetros eletroquímicos apresentou-se semelhantes ao do aço 304L, podendo destacar que para baixa temperatura o valor é maiores que os valores para temperaturas superiores, o que está ligado com cinética da reação catódica para este intervalo de temperatura.

5.4.2. LICOR NEGRO DO SEGUNDO EFEITO TÉRMICO

Este licor apresenta propriedades químicas semelhantes a licor negro do terceiro efeito, com o diferencial de ser um licor mais concentrado, fazendo com que suas propriedades químicas apresentem uma maior concentração e assim possam influenciar ainda mais no processo corrosivo dos metais estudados.

5.4.2.1 – TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO PARA AÇO 1020

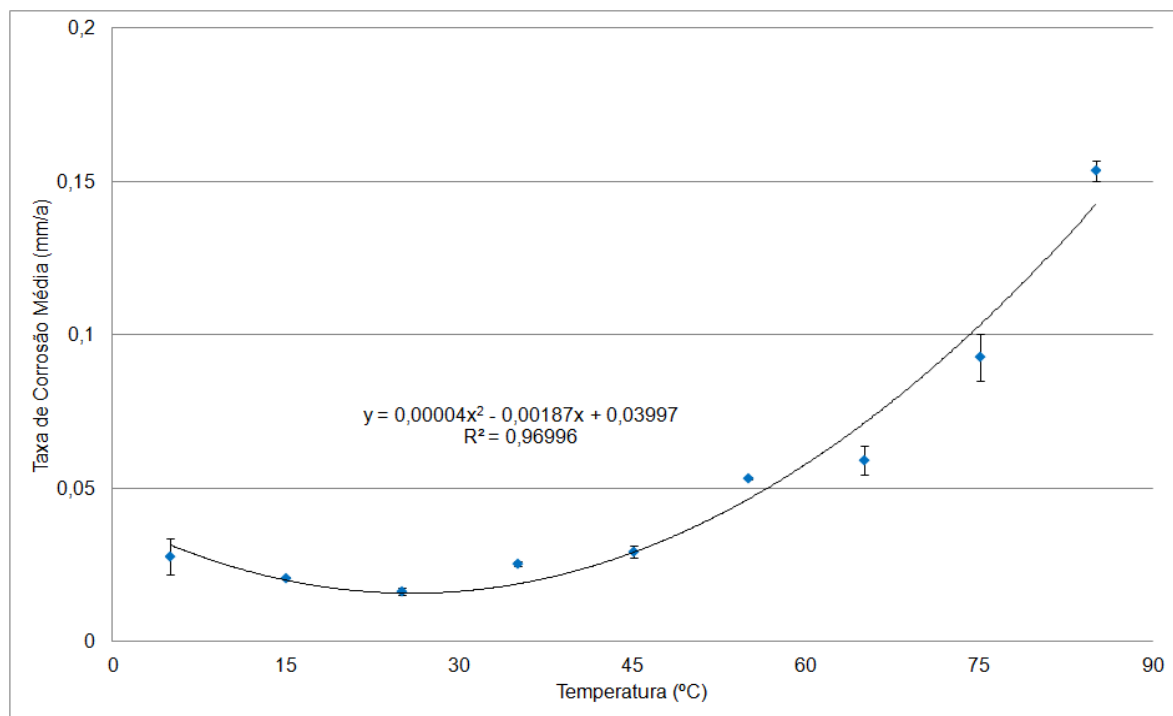
Tabela 5.13: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão Média (mm/a)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,0278	21,5257
15	0,0210	0,4149
25	0,0164	6,8011
35	0,0255	3,7875
45	0,0294	6,4877
55	0,0533	0,6710
65	0,0592	8,2319
75	0,0929	8,2549
85	0,1536	2,2022

Fonte: O autor

O aço 1020 na presença do licor negro do segundo efeito a uma temperatura de 85°C apresenta taxa de corrosão de cerca de 0,15 mm/ano, taxa de corrosão considerada alta segundo a NACE RP 07 75.

Gráfico 5.10: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.



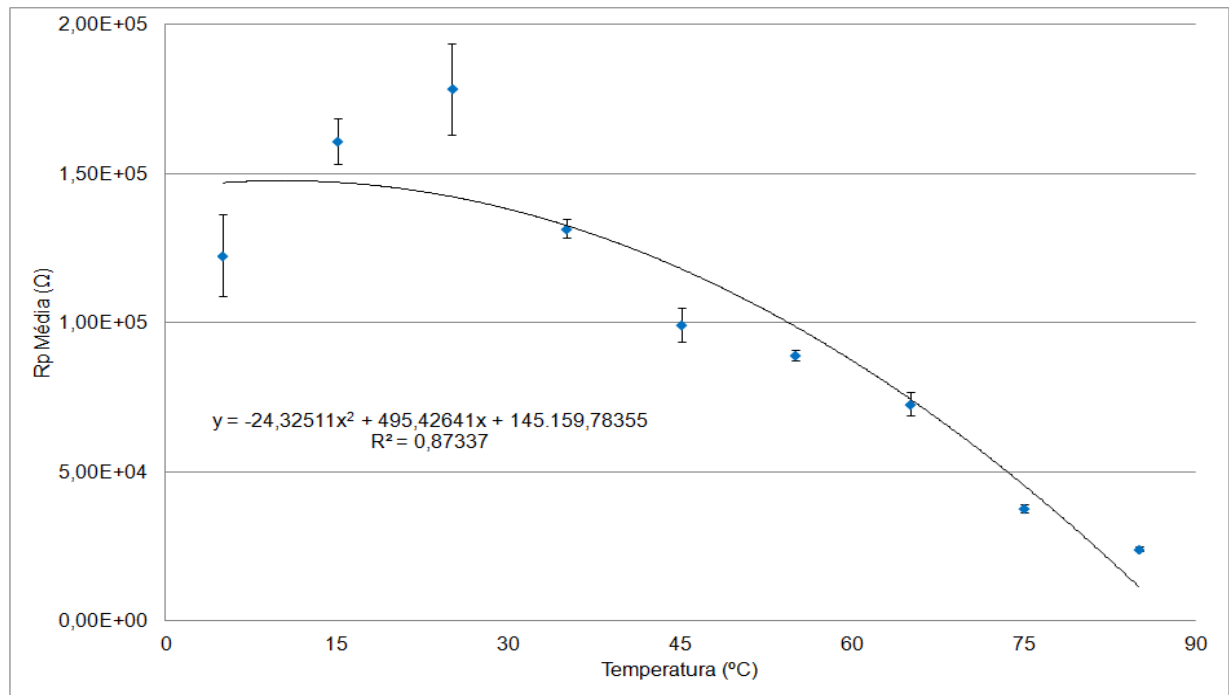
Fonte: O autor

Tabela 5.14: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	R _p Média (Ω)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	1,227E+05	11,180
15	1,610E+05	4,789
25	1,785E+05	8,599
35	1,317E+05	2,362
45	9,949E+04	5,707
55	8,922E+04	1,940
65	7,297E+04	5,320
75	3,788E+04	3,995
85	2,435E+04	2,934

Fonte: O autor

Gráfico 5.11: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.



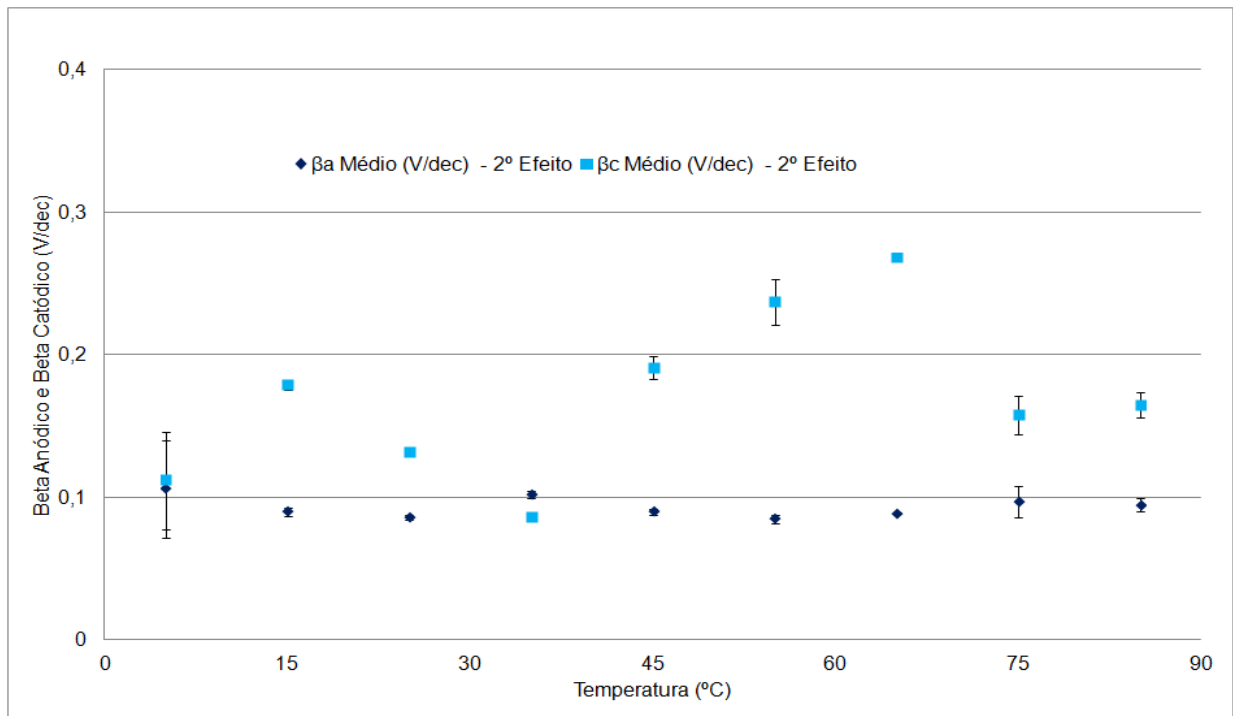
Fonte: O autor

Tabela 5.15: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	βa Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)	βc Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,106	32,020	0,112	30,305
15	0,090	3,143	0,179	1,981
25	0,086	1,644	0,132	0,538
35	0,102	2,773	0,086	0,000
45	0,090	2,370	0,191	4,083
55	0,085	3,328	0,237	6,877
65	0,089	0,799	0,268	0,528
75	0,097	11,664	0,158	8,530
85	0,095	5,238	0,165	5,143

Fonte: O autor

Gráfico 5.12: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço 1020 utilizando licor negro do 2º efeito.



Fonte: O autor

Para o aço 1020 no segundo efeito, destaca-se, no gráfico 5.12, que a β_a permanece praticamente constante com o aumento da temperatura. Entretanto, o β_c apresentou uma grande variação nos seus valores que pode estar relacionado com mais de uma reação catódica ocorrendo na superfície este aço e neste licor negro mais concentrado.

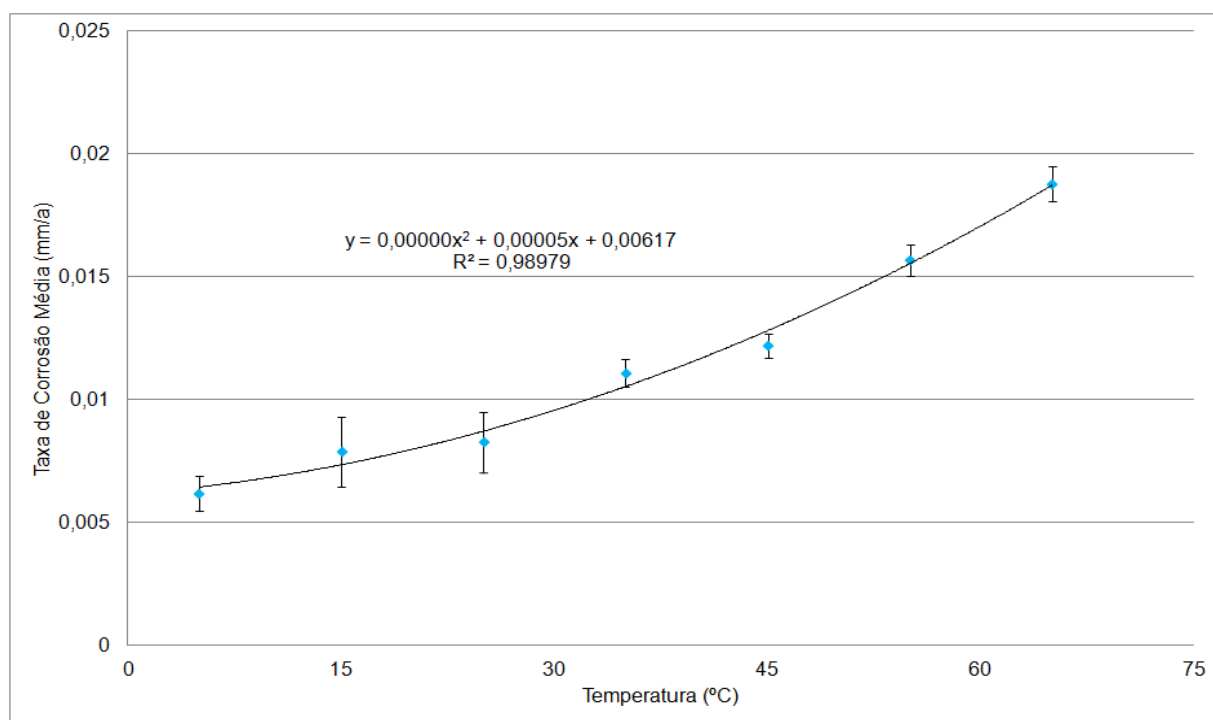
5.4.2.2 – TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO PARA AÇO INOXIDÁVEL 304L

Tabela 5.16: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão Média (mm/a)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,0062	11,1944
15	0,0079	18,0886
25	0,0083	14,7685
35	0,0111	4,9951
45	0,0122	4,1197
55	0,0157	4,0347
65	0,0188	3,8123

Fonte: O autor

Gráfico 5.13: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.



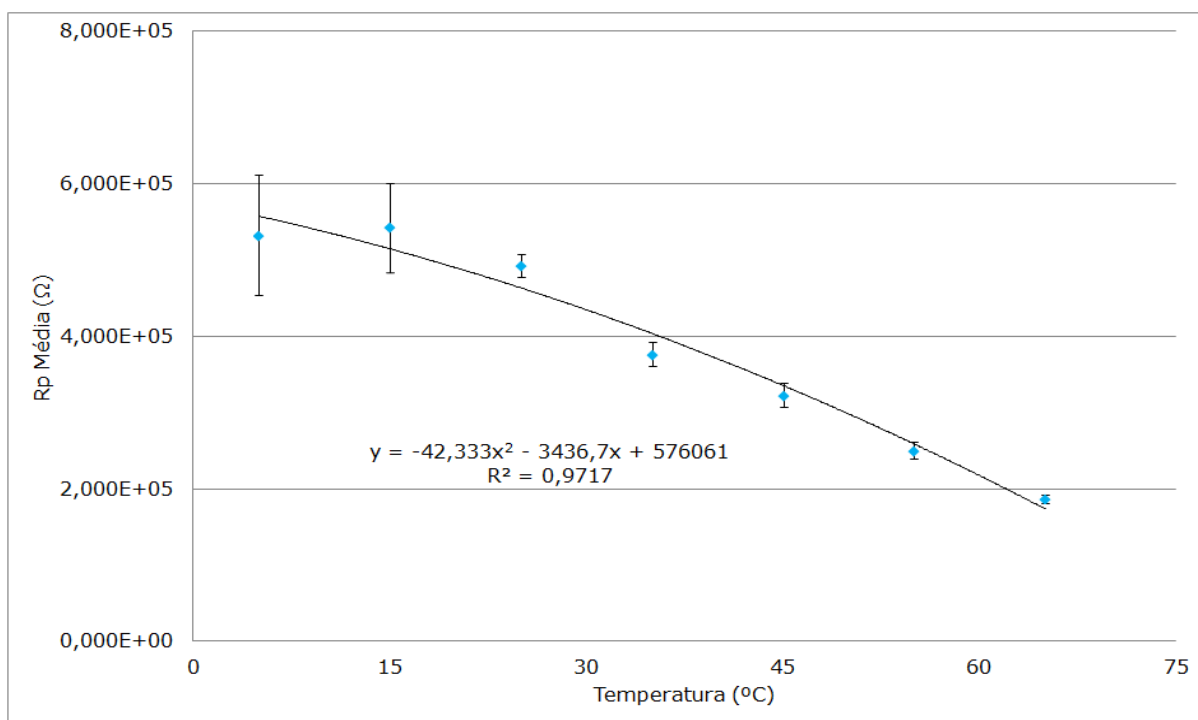
Fonte: O autor

Tabela 5.17: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	R _p Média (Ω)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	5,333E+05	14,753
15	5,432E+05	10,752
25	4,933E+05	3,111
35	3,773E+05	4,123
45	3,235E+05	4,852
55	2,508E+05	4,202
65	1,875E+05	2,825

Fonte: O autor

Gráfico 5.14: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.



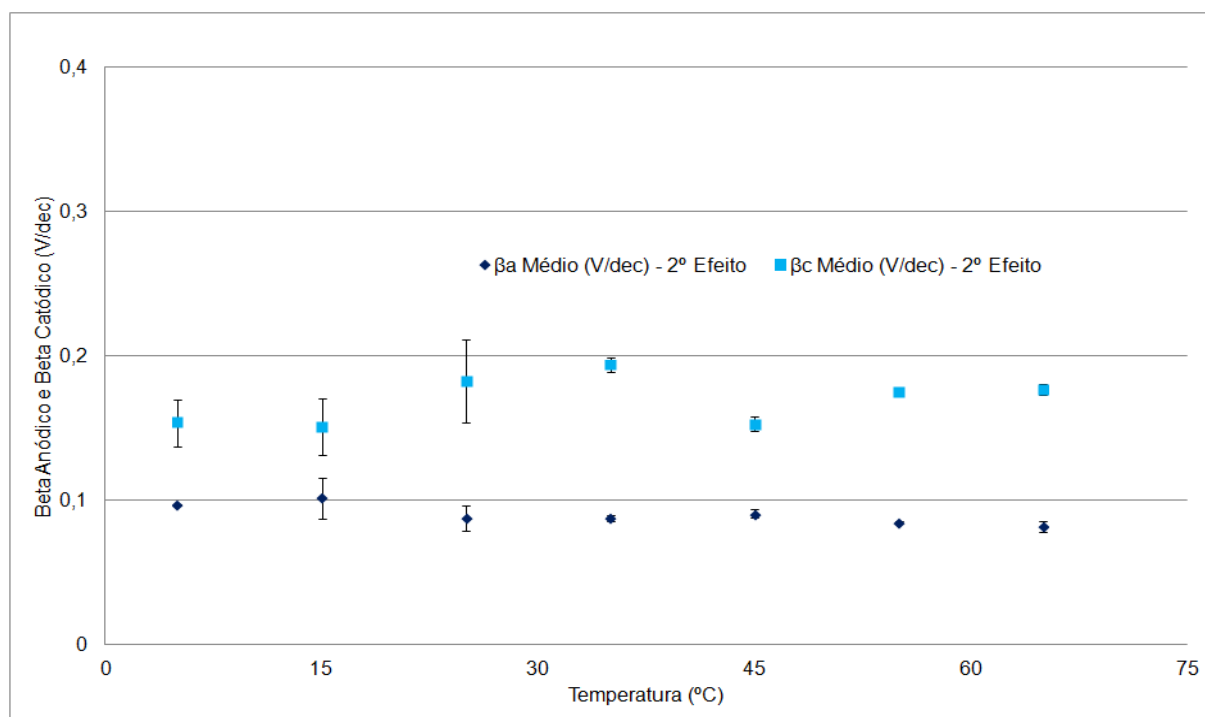
Fonte: O autor

Tabela 5.18: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	β_a Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)	β_c Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,097	0,733	0,154	10,595
15	0,102	13,865	0,151	13,022
25	0,088	9,642	0,183	15,886
35	0,088	2,424	0,194	2,558
45	0,091	3,108	0,153	3,246
55	0,085	0,837	0,175	1,216
65	0,082	4,520	0,177	2,117

Fonte: O autor

Gráfico 5.19: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 2º efeito.



Fonte: O autor

O aço 304L apresenta baixas taxas de corrosão no licor do segundo efeito, entretanto, observa-se um acréscimo nas taxas de corrosão com o aumento da temperatura; passando de 0,006 mm/a para 0,019 mm/a para o intervalo de 60 graus centígrados. Observa-se que este aumento apresenta um comportamento mais linear, neste intervalo de temperatura, quando comparado com os resultados do aço 1020.

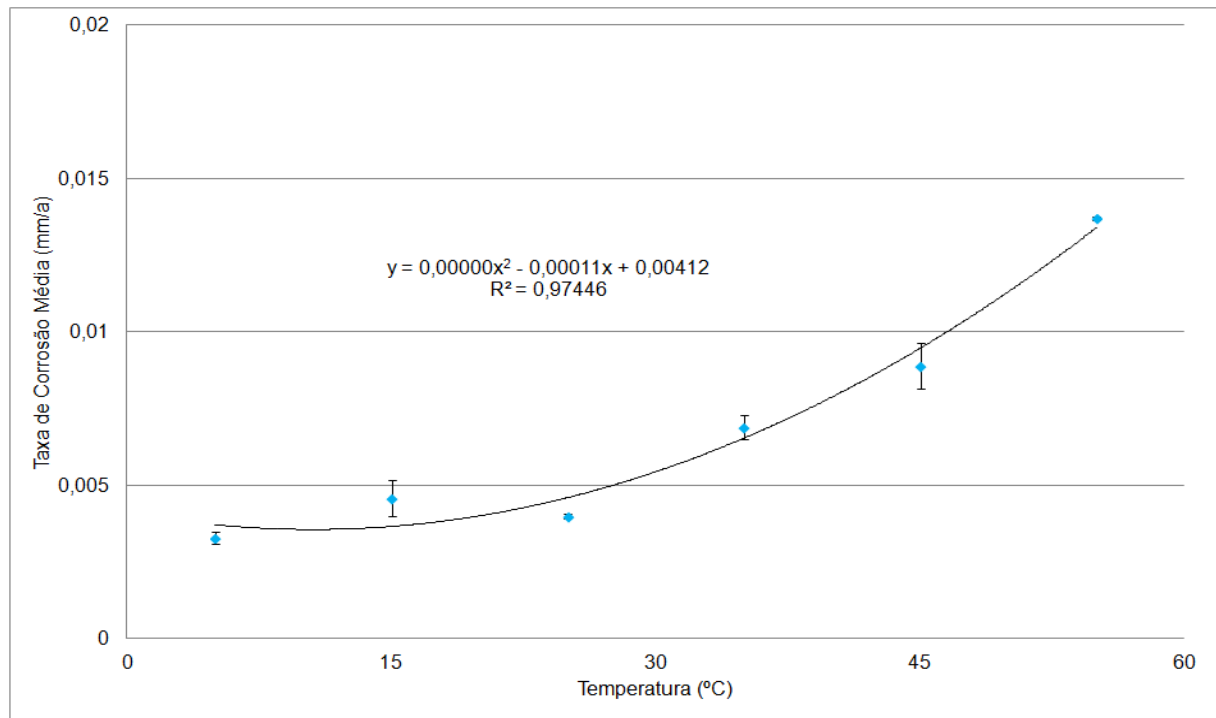
5.4.2.3 – TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO PARA AÇO INOXIDÁVEL SAF2205

Tabela 5.19: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável duplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão Média (mm/a)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,0033	5,62
15	0,0046	12,95
25	0,0040	2,08
35	0,0069	5,64
45	0,0089	8,33
55	0,0137	0,40

Fonte: O autor

Gráfico 5.16: Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito.



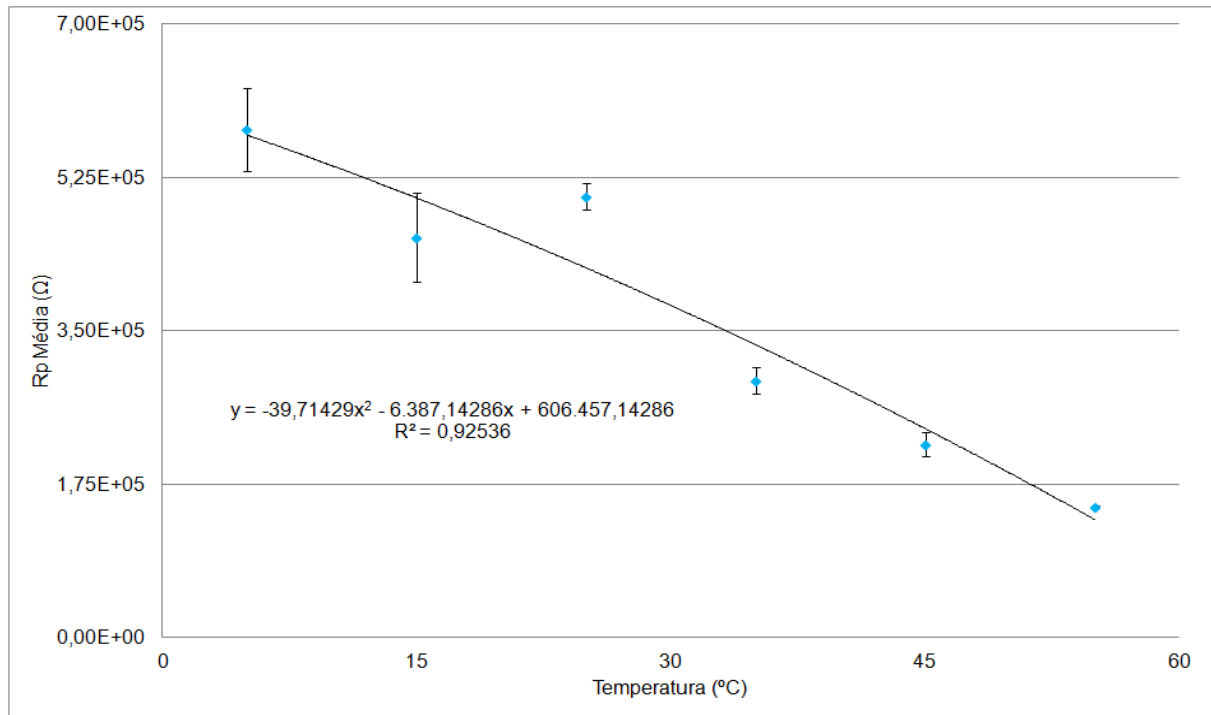
Fonte: O autor

Tabela 5.20: Temperatura versus Resistência de Polarização (norma ASTM G 59-97) para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	R _p Média (Ω)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	5,798E+05	8,184
15	4,570E+05	11,092
25	5,039E+05	3,017
35	2,940E+05	5,003
45	2,208E+05	6,085
55	1,496E+05	0,473

Fonte: O autor

Gráfico 5.17: Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito.



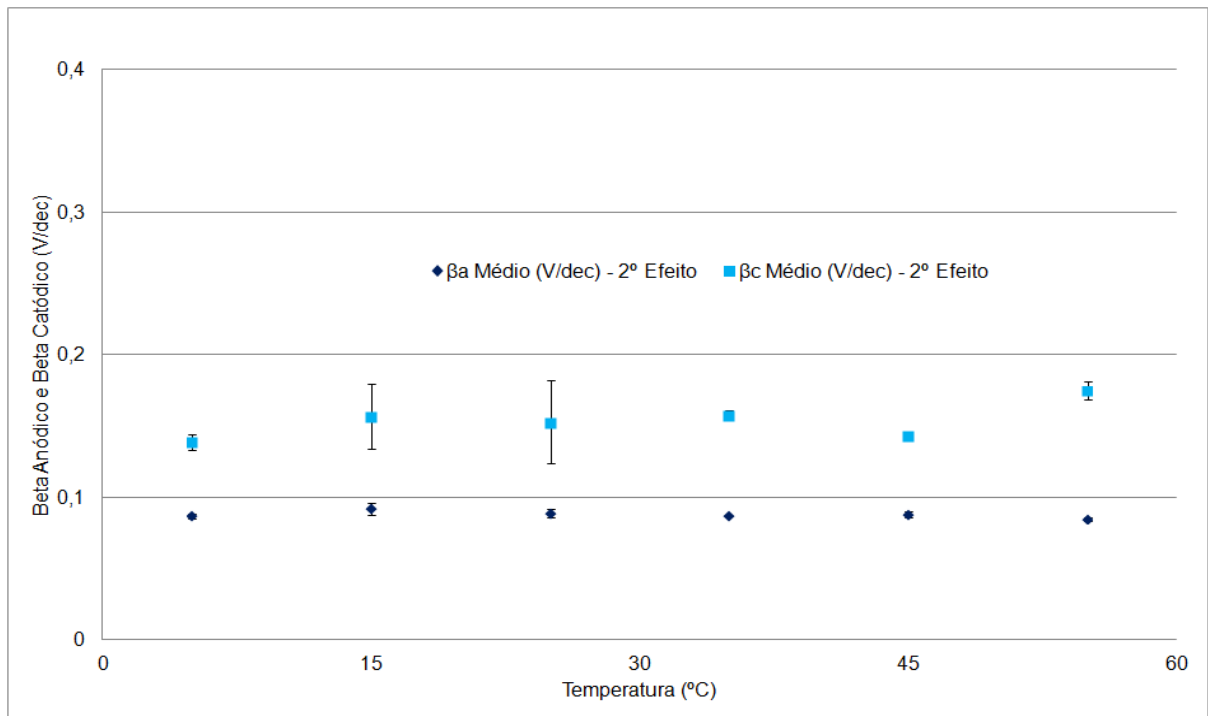
Fonte: O autor

Tabela 5.21: Temperatura versus beta anódico e catódico (norma ASTM G 59-97) para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	βa Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)	βc Médio (V/dec)	Desvio Padrão Relativo (%)
5	0,087	1,626	0,139	4,070
15	0,092	4,612	0,157	14,412
25	0,089	3,178	0,153	19,011
35	0,087	0,000	0,158	1,790
45	0,088	2,424	0,143	1,978
55	0,085	1,664	0,175	3,647

Fonte: O autor

Gráfico 5.18: Temperatura versus beta anódico e catódico para o aço inoxidável dúplex SAF2205 utilizando licor negro do 2º efeito.



Fonte: O autor

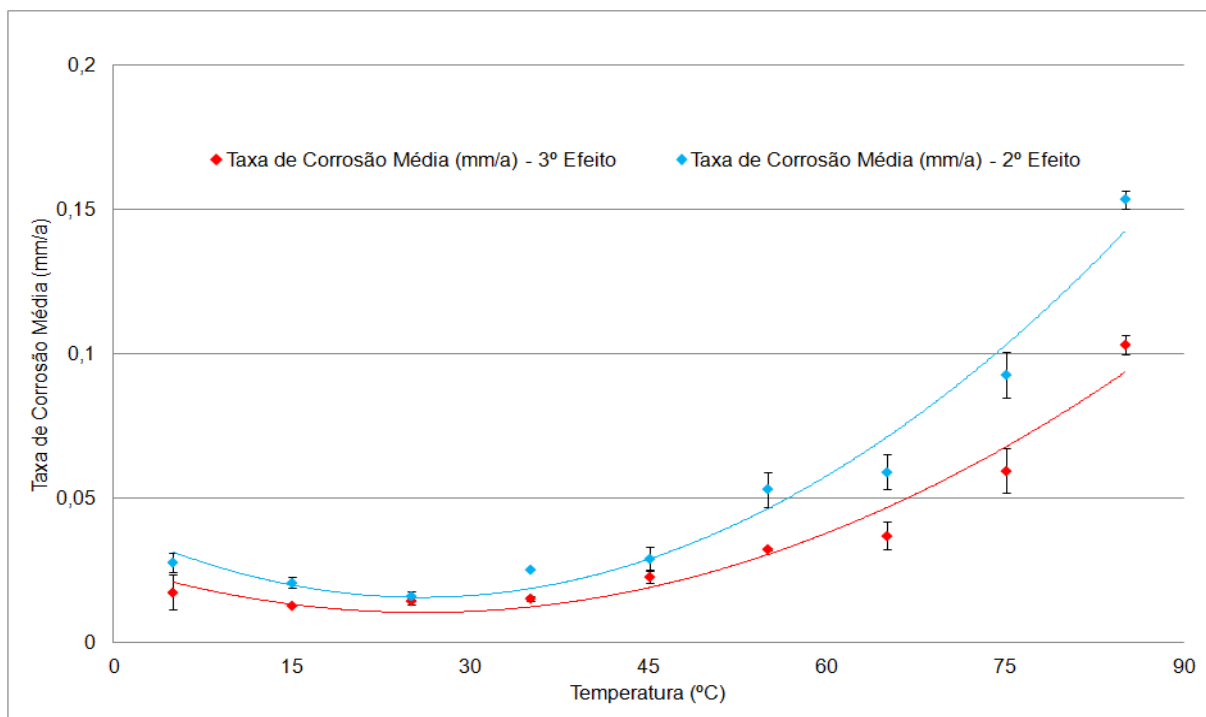
Observa-se que o comportamento da constante de Tafel anódica, associado com a reação anódica de dissolução dos metais apresenta um valor mais constante e com pouca variação para processos sobre as superfícies dos aços 304L e do duplex SAF 2205, indicando uma reação de dissolução característica nas diferentes temperaturas.

5.5 COMPARAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓLIDOS DO LICOR NEGRO EM AÇO 1020, AÇO INOXIDÁVEL 304L E AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2205

A partir das informações do comportamento do aço 1020, 304L e do duplex SAF 2205 nos diferentes licores negro, apresentados acima, será apresentado uma análise a partir dos parâmetros eletroquímicos.

5.5.1 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓLIDOS DO LICOR NEGRO PARA TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO EM AÇO 1020

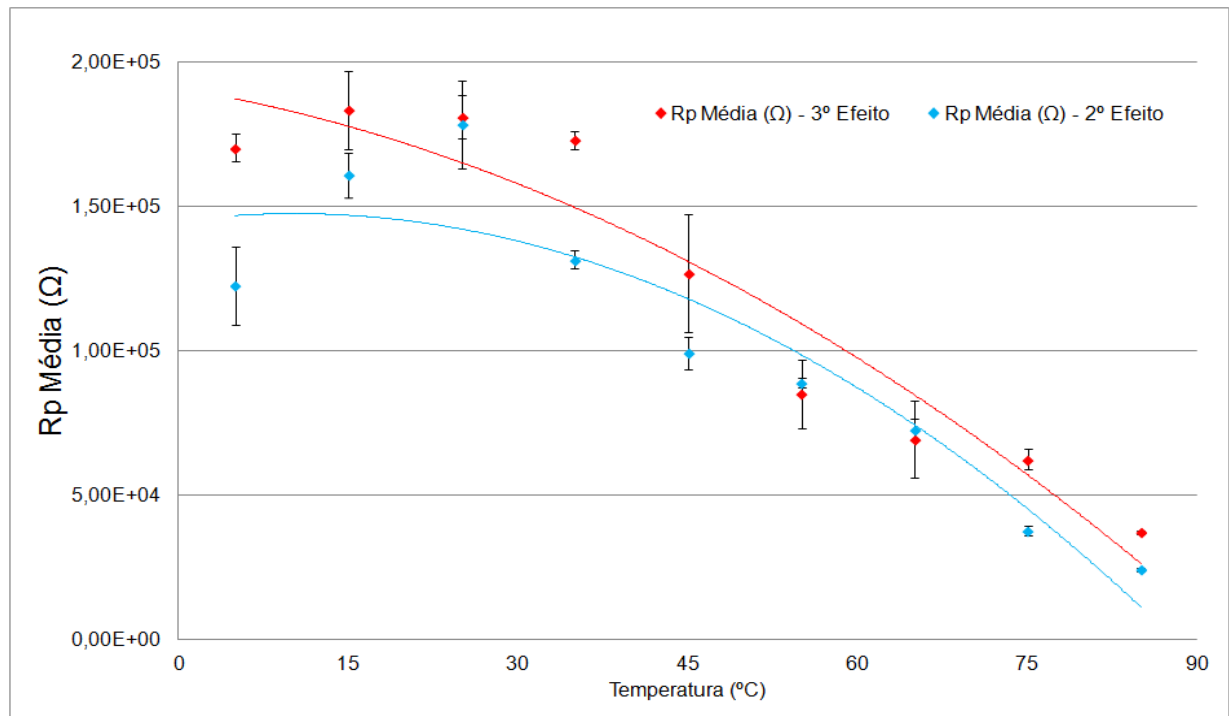
Gráfico 5.19: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

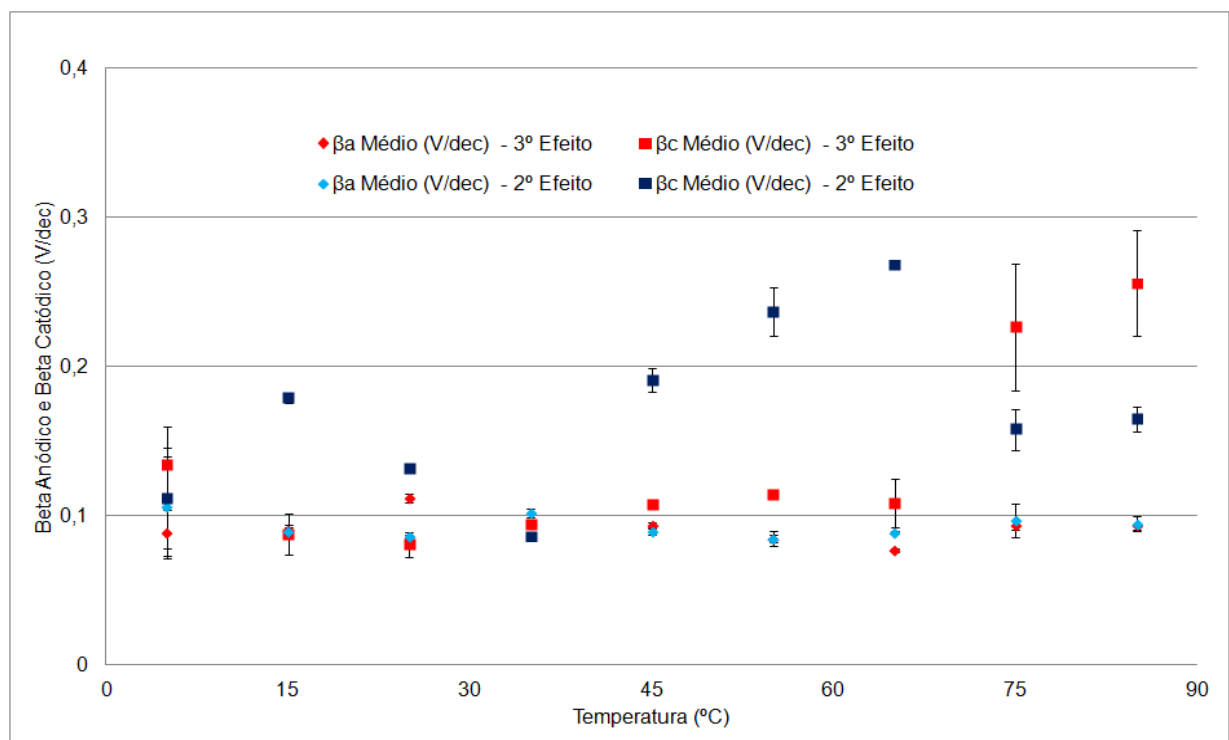
Observa-se que as taxas de corrosão para o aço 1020 são próximas a temperaturas até 45°C, passando a ter um acréscimo diferenciado com o aumento da temperatura do licor, sendo que o aço 1020 apresenta taxas de corrosão superiores no licor do segundo efeito, onde as concentrações do eletrólito são maiores.

Gráfico 5.20: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço 1020 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

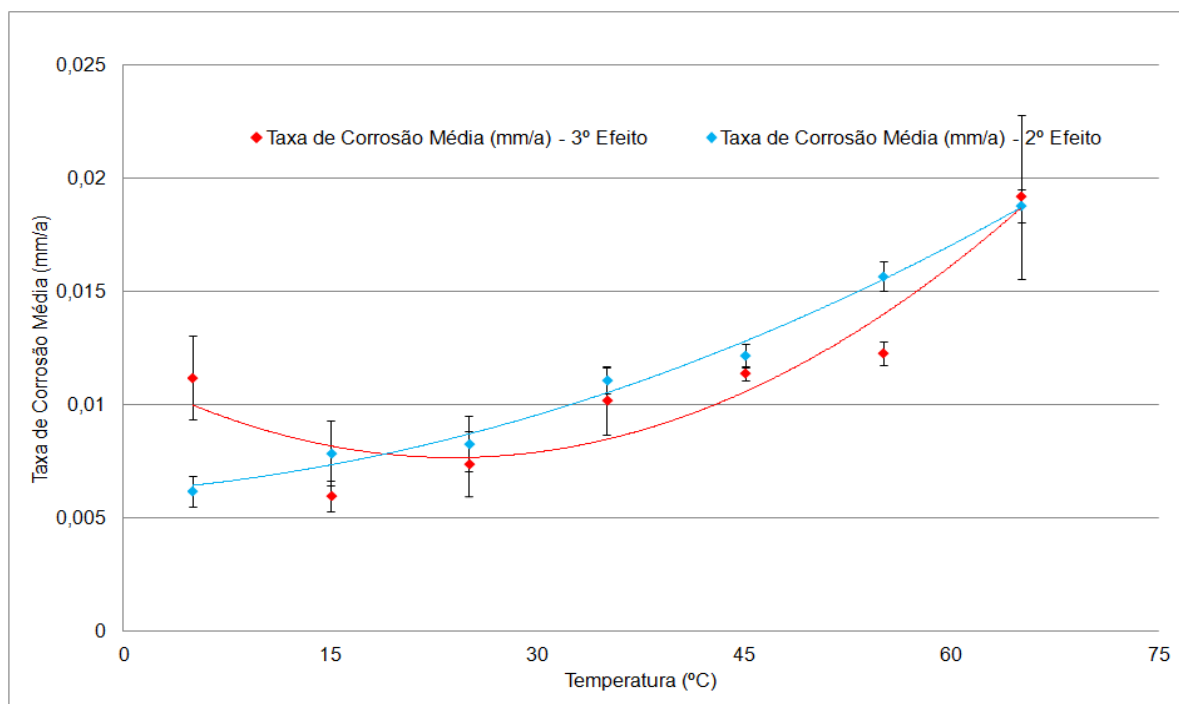
Gráfico 5.21: Comparação da Temperatura versus Beta anódico e Beta catódico para o aço 1020 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

5.5.2 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓLIDOS DO LICOR NEGRO PARA TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO EM AÇO INOXIDÁVEL 304L

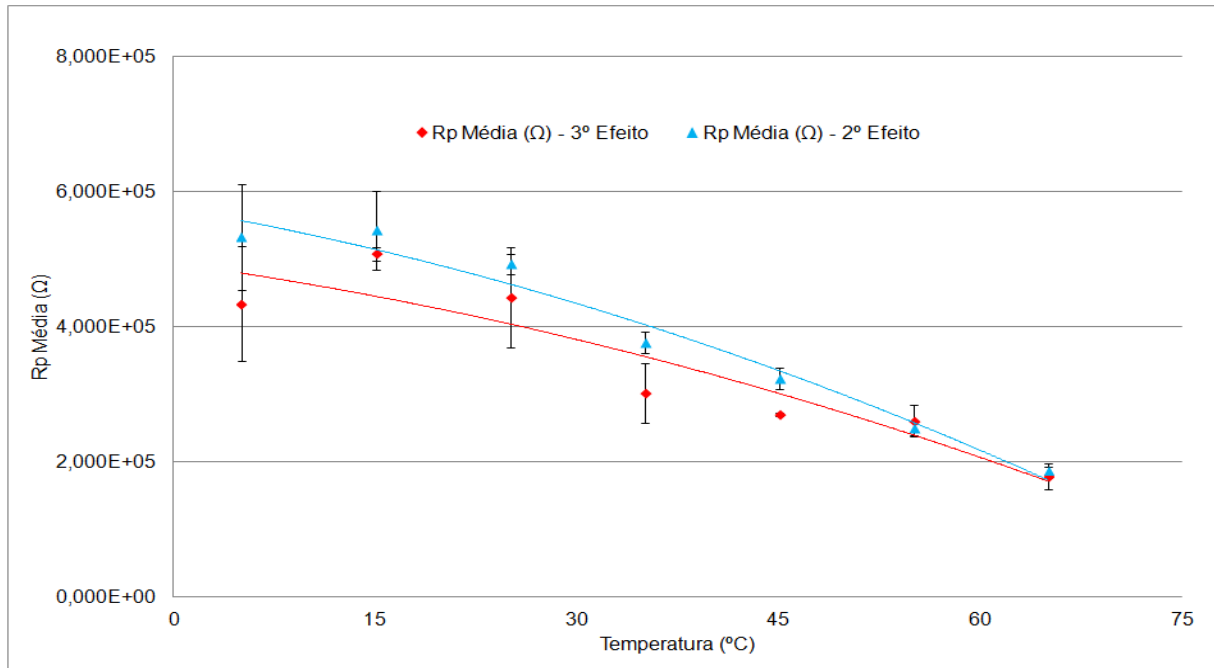
Gráfico 5.22: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

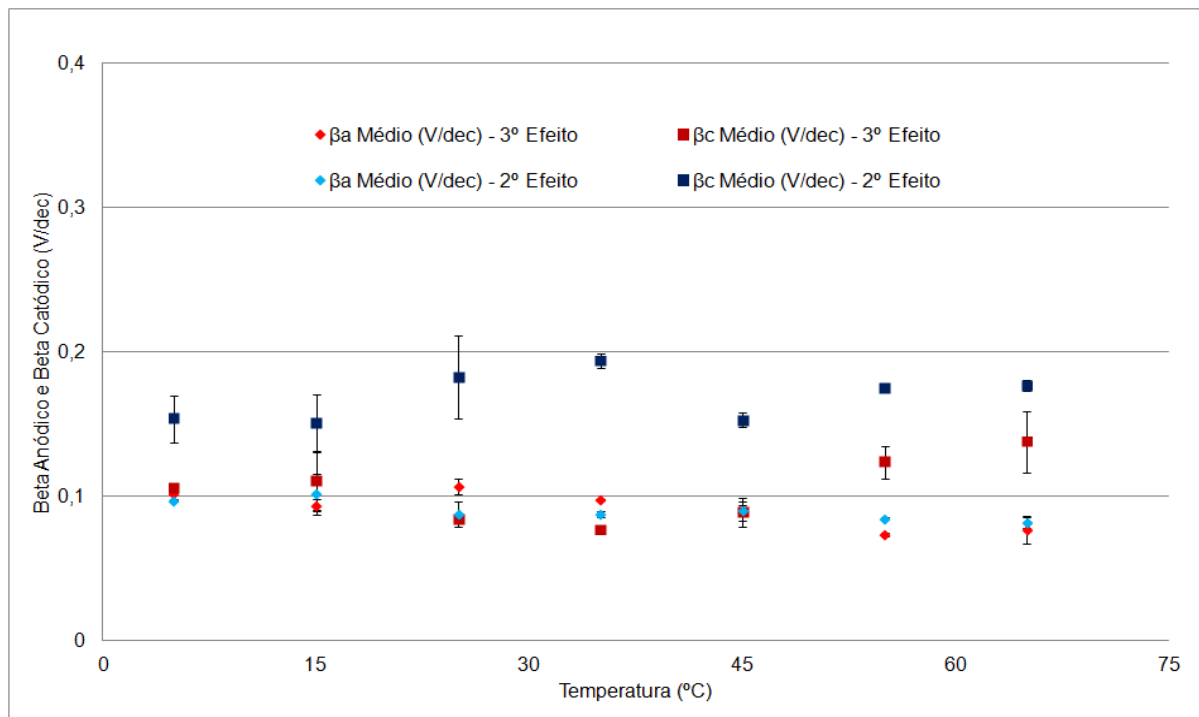
O aço 304L apresentou maiores taxas de corrosão no segundo efeito a partir de 25°C, porém estes valores tendem a ser próximos para temperaturas superiores, como pode ser visto no gráfico 5.22. Isto pode ser evidenciado pelo comportamento das resistências de polarização e da constância das constantes de Tafel, apresentadas no gráfico 5.23 e 5.24 respectivamente.

Gráfico 5.23: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

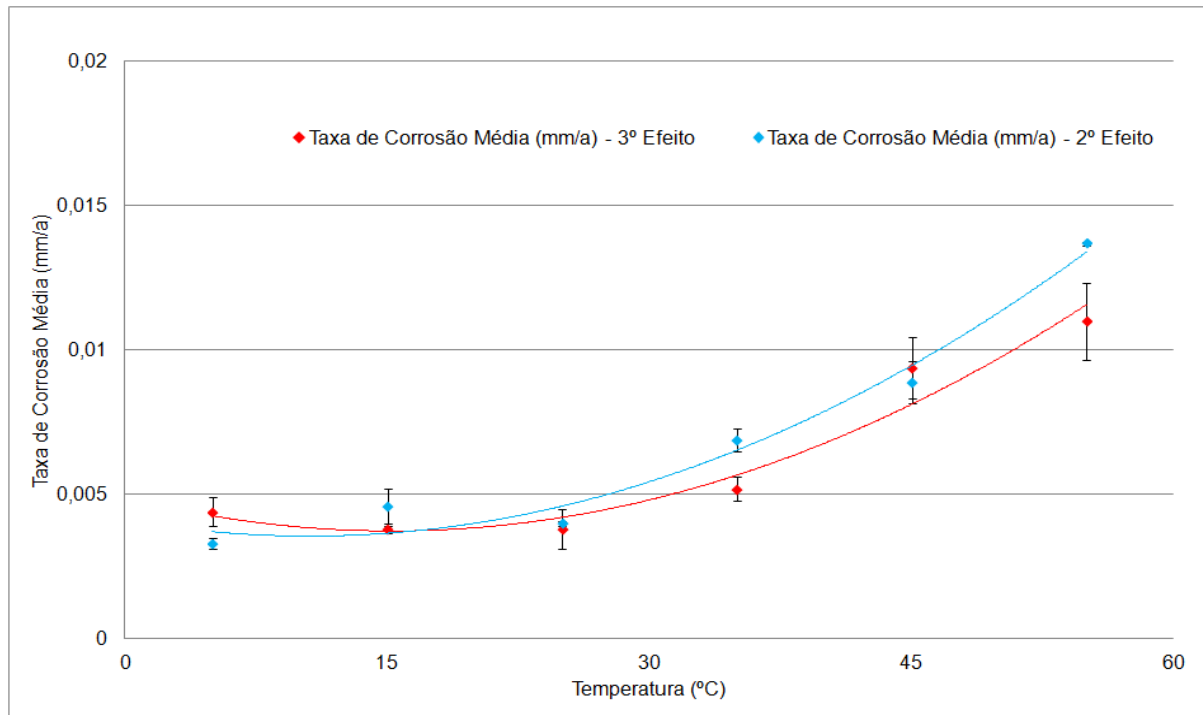
Gráfico 5.24: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável 304L utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

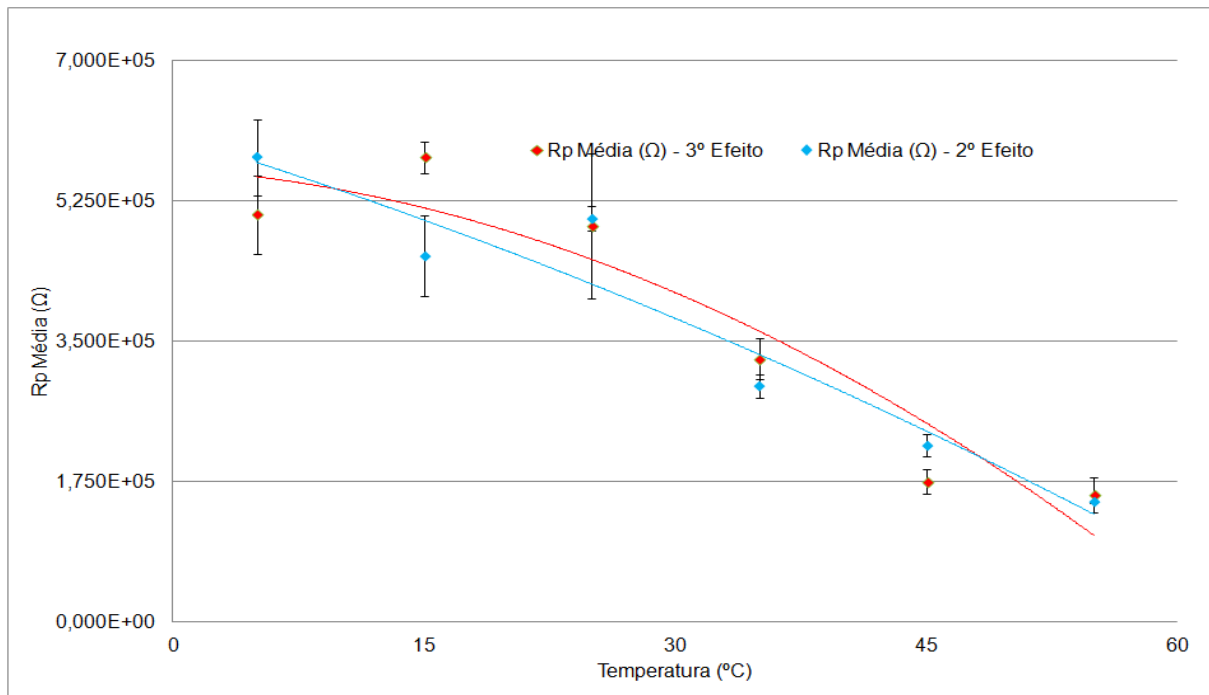
5.5.3 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓLIDOS DO LICOR NEGRO PARA TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO EM AÇO INOXIDÁVEL SAF 2205

Gráfico 5.25: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



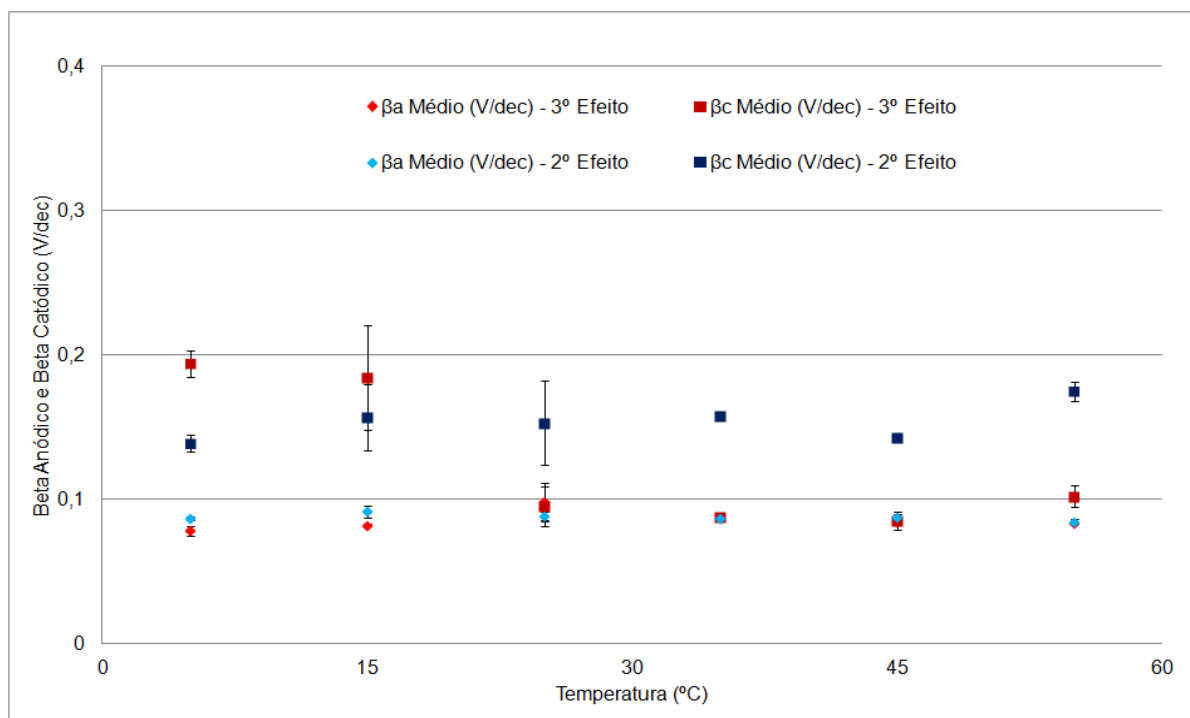
Fonte: O autor

Gráfico 5.26: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

Gráfico 5.27: Comparação da Temperatura versus Beta anódico e Beta catódico para o aço inoxidável dúplex 2205 utilizando licor negro do 3º e 2º efeito.



Fonte: O autor

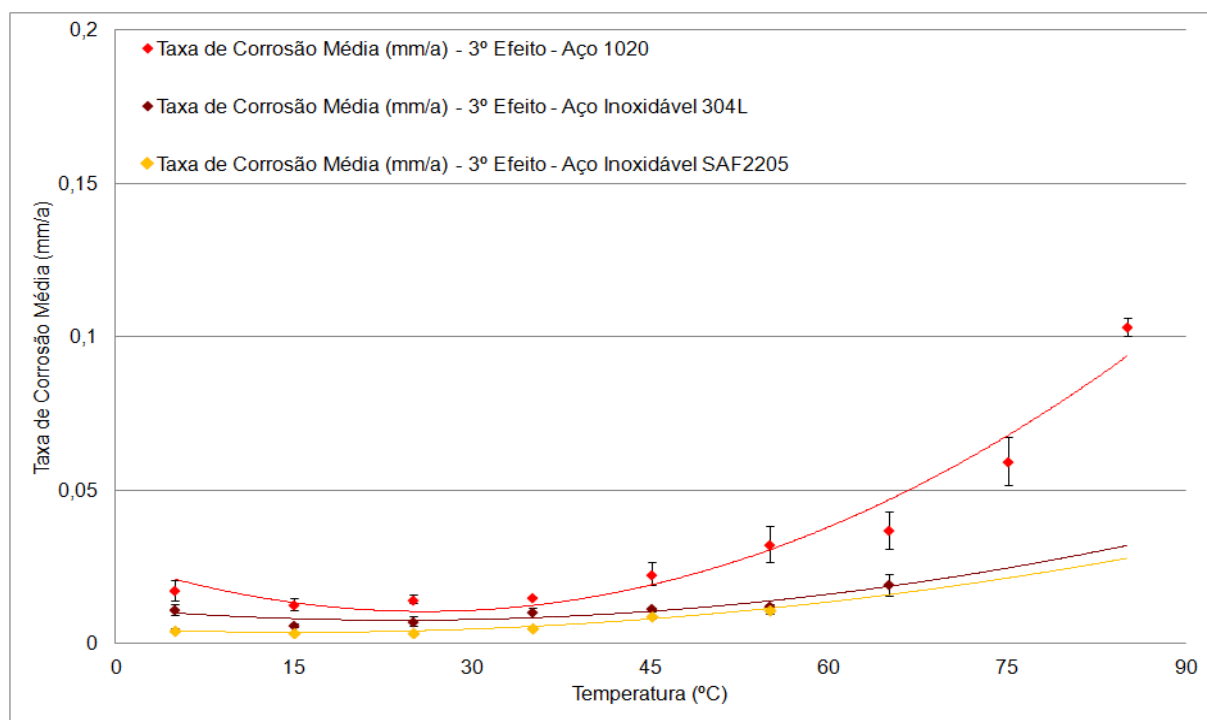
O aço duplex SAF 2205, nos dois licores, apresenta um comportamento semelhante ao dos aços 1020 e do aço 304L, isto é, de uma forma geral, as taxas de corrosão dos materiais ensaiados neste trabalho apresentam valores maiores no licor negro do segundo efeito. Observou-se que a resistência de polarização diminui com o acréscimo da temperatura, para todos os aços estudados e nos dois licores com diferentes concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos.

5.6 INFLUÊNCIA DO TIPO DE MATERIAL UTILIZADO (AÇO 1020, AÇO INOXIDÁVEL 304L E AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2205) NO PROCESSO CORROSIVO OCASIONADO PELO LICOR NEGRO.

Neste item 5.6, será apresentado os parâmetros eletroquímicos dos aços estudados nos licores do terceiro e segundo efeito.

5.6.1 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE MATERIAL UTILIZADO (AÇO 1020, AÇO INOXIDÁVEL 304L E AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2205) PARA TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO EM LICOR NEGRO DO TERCEIRO EFEITO.

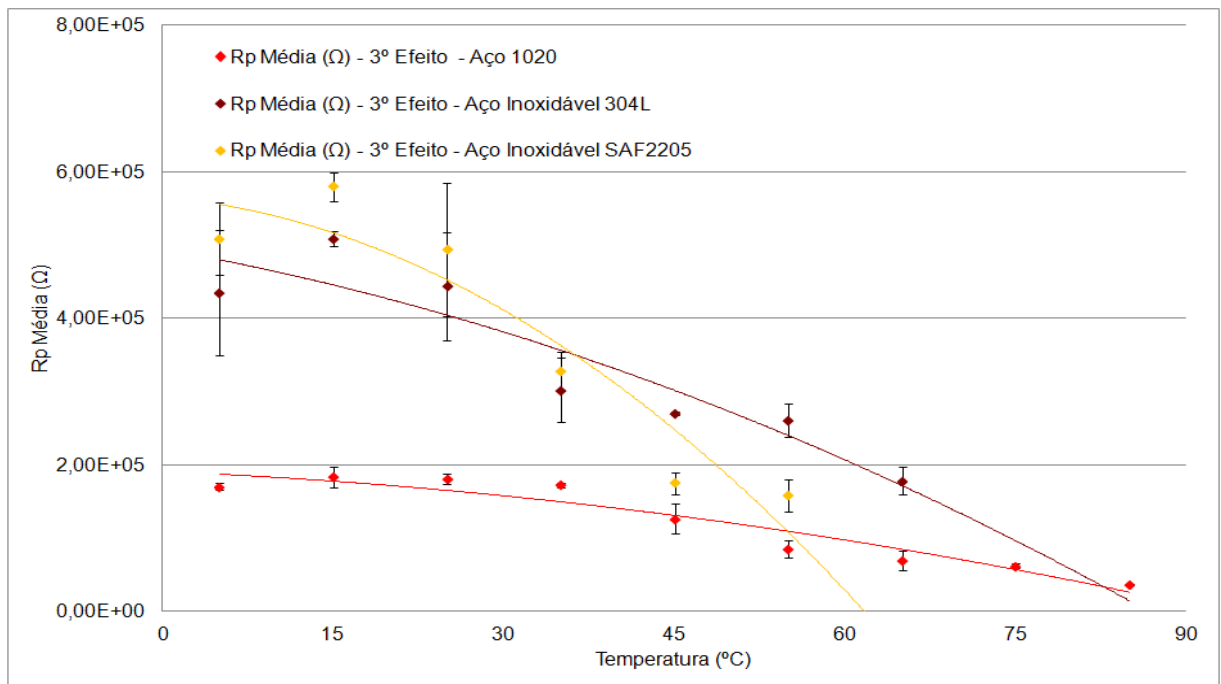
Gráfico 5.28: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para aço 1020, aço inoxidável 304L e o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º efeito.



Fonte: O autor

Observam-se no gráfico 5.28, que as taxas de corrosão são próximas, para os três aços, até aproximadamente 45°C. Para temperaturas superiores, a corrosão do aço 1020 torna-se superior que a dos aços 304L e duplex SAF 2205. As curvas das taxas de corrosão do 304L e duplex apresentam comportamento semelhante, sendo que as taxas de corrosão do aço duplex apresentam valores um pouco inferior que a do aço 304L. A diferença de comportamento entre o aço 1020 em relação aos demais aços inoxidáveis estudado está na presença do cromo e do níquel nas suas composições químicas que proporciona um caráter de resistência à corrosão nestes materiais.

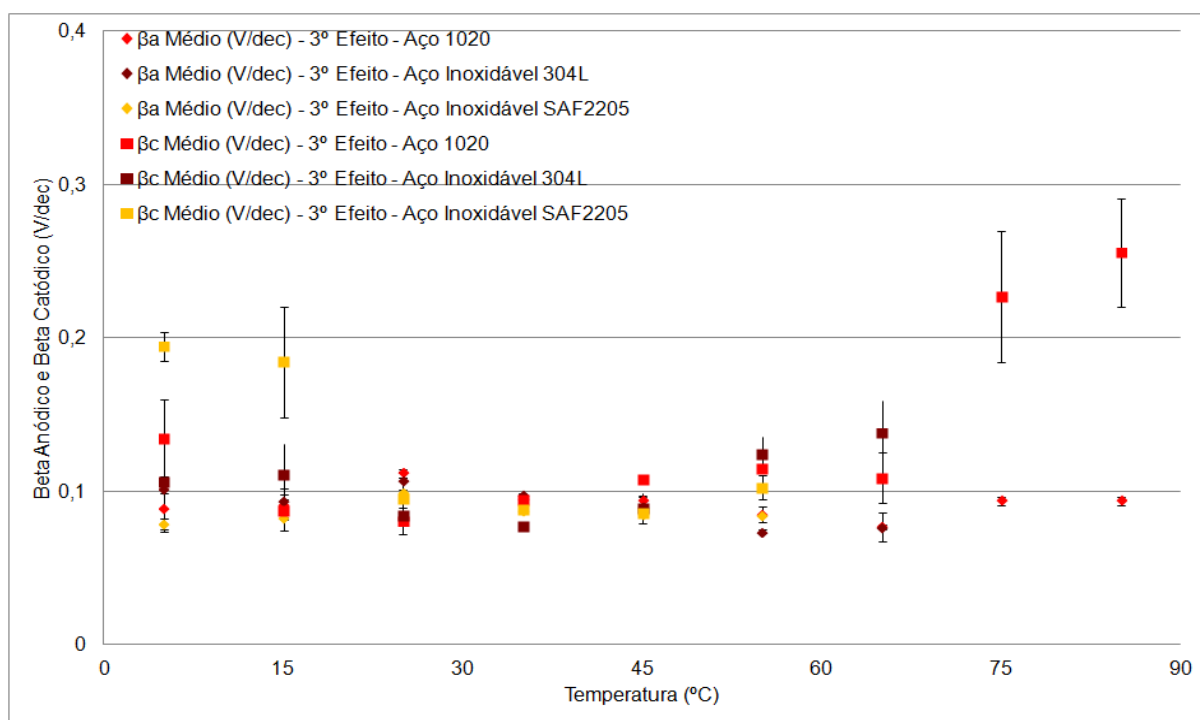
Gráfico 5.29: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para aço 1020, aço inoxidável 304L e o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º efeito.



Fonte: O autor

O gráfico 5.30 apresenta um resultado em destaque nos valores do β_c do aço 1020, no terceiro efeitos, para temperaturas mais elevadas. Este efeito pode estar relacionado com a mudança na reação catódica sobre esta superfície metálica do aço e sendo responsável pelo aumento da corrente de corrosão.

Gráfico 5.30: Comparação da Temperatura versus Beta anódico e Beta catódico para aço 1020, aço inoxidável 304L e o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 3º efeito.



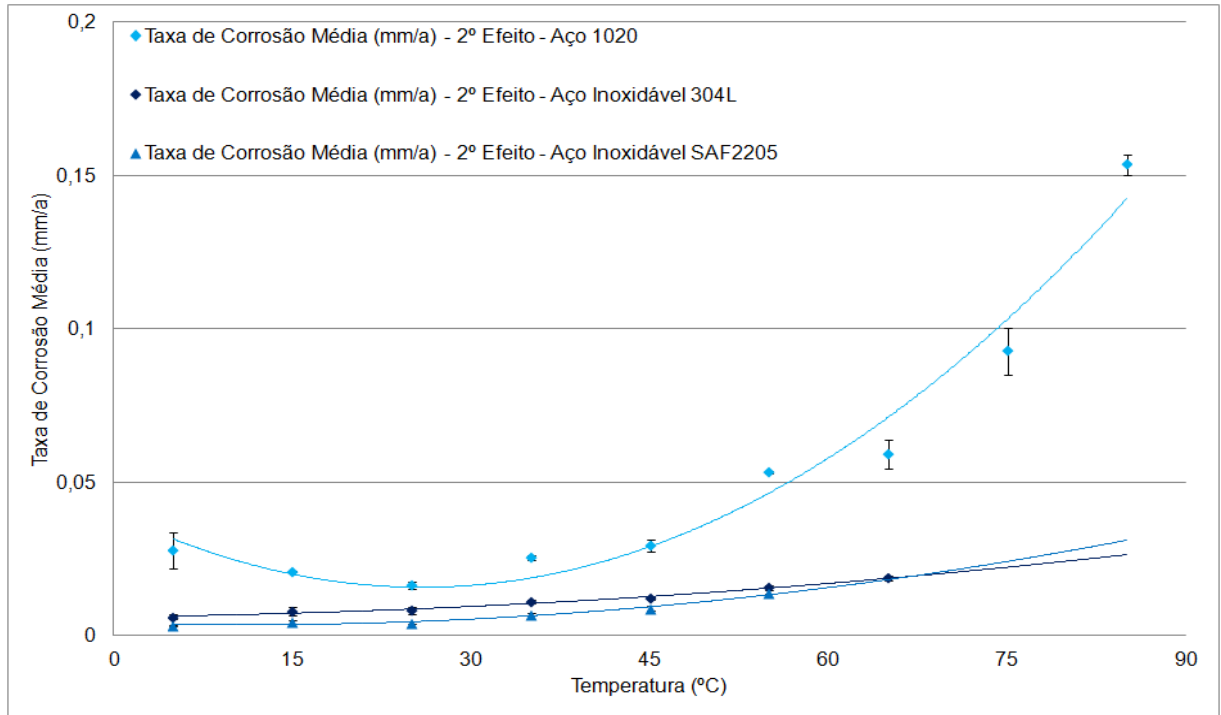
Fonte: O autor

5.6.2 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE MATERIAL UTILIZADO (AÇO 1020, AÇO INOXIDÁVEL 304L E AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2205) PARA TAXA DE CORROSÃO, RESISTÊNCIA DE POLARIAÇÃO E BETA ANÓDICO E CATÓDICO EM LICOR NEGRO DO SEGUNDO EFEITO

O gráfico 5.31 apresenta as taxas de corrosão dos materiais estudados em função da temperatura para o licor do segundo efeito.

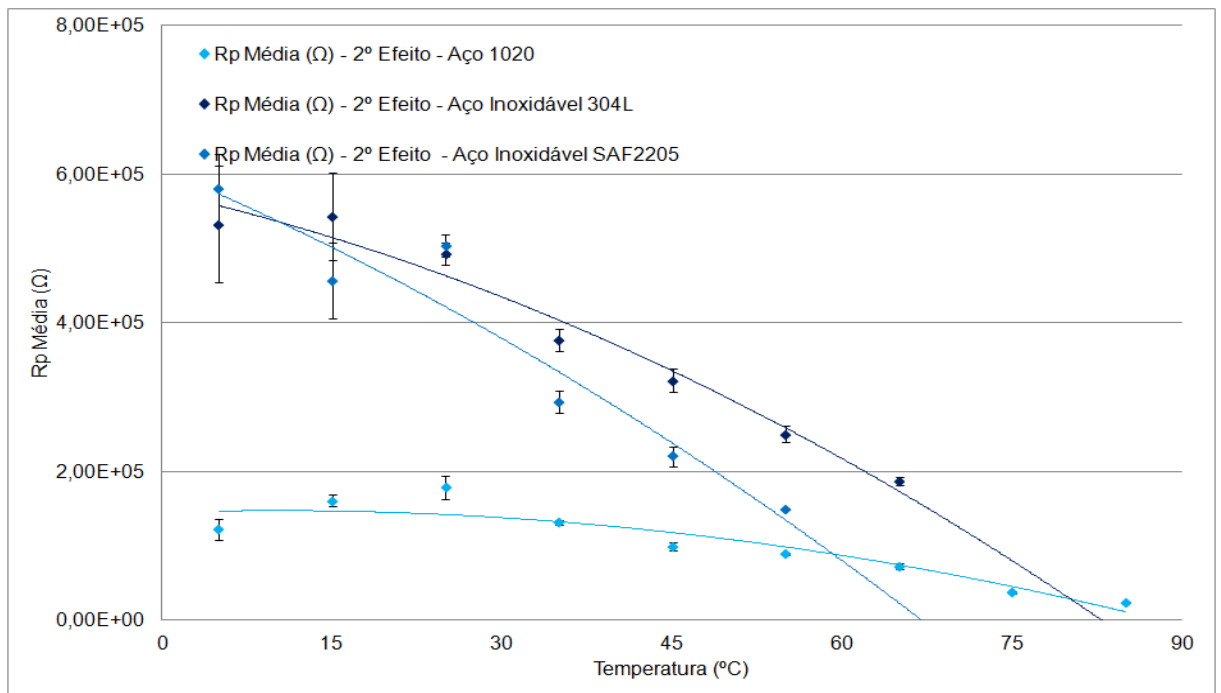
Observa-se que o comportamento dos aços é semelhante aos resultados do gráfico 5.28. Isto é, os aços que apresentam Cr e Ni como elementos de liga são mais resistentes à corrosão do que a do aço 1020, entretanto as taxas de corrosão dos aços inoxidáveis estudados apresentam maiores taxas de corrosão no meio do licor do terceiro efeito.

Gráfico 5.31: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para aço 1020, aço inoxidável 304L e o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 2º efeito.



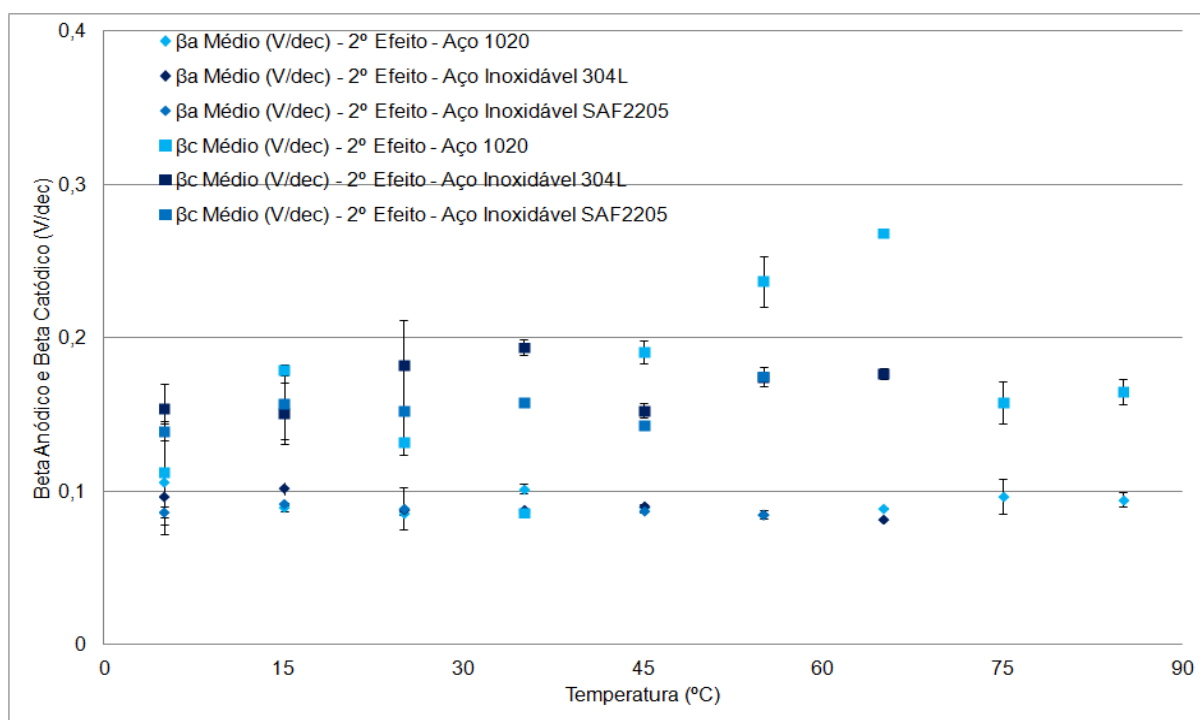
Fonte: O autor

Gráfico 5.32: Comparação da Temperatura versus Resistência de Polarização para aço 1020, aço inoxidável 304L e o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 2º efeito.



Fonte: O autor

Gráfico 5.33: Comparação da Temperatura versus Beta Anódico e Beta Catódico para aço 1020, aço inoxidável 304L e o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 2º efeito.



Fonte: O autor

5.7 EXTRAPOLAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PARA OS METAIS (AÇO 1020, AÇO INOXIDÁVEL 304L E AÇO INOXIDÁVEL SAF2205), SIMULANDO A TEMPERATURA DOS EFEITOS TÉRMICOS

Os ensaios de corrosão foram realizados no intervalo de temperaturas entre 5 a 85°C, para os três amostras de aços nos licores negro do 3º e 2º efeito.

A configuração experimental não permitiu aplicar temperaturas superiores a 90°C. Por outro lado, a resposta das correntes catódicas para os aços 304L e duplex não possibilitou aplicar, corretamente, o método eletroquímico para determinação de taxas de corrosão. Como os evaporadores do 3º e 2º efeitos operam em temperatura entre 90 e 120°C, foi necessário realizar aproximações matemáticas, a partir dos dados experimentais obtidos a temperaturas inferiores.

As tabelas 5.22 5.23 apresentam as taxas de corrosão extrapoladas para diferentes temperaturas, dos aços nos licores negro, respectivamente. Os gráficos

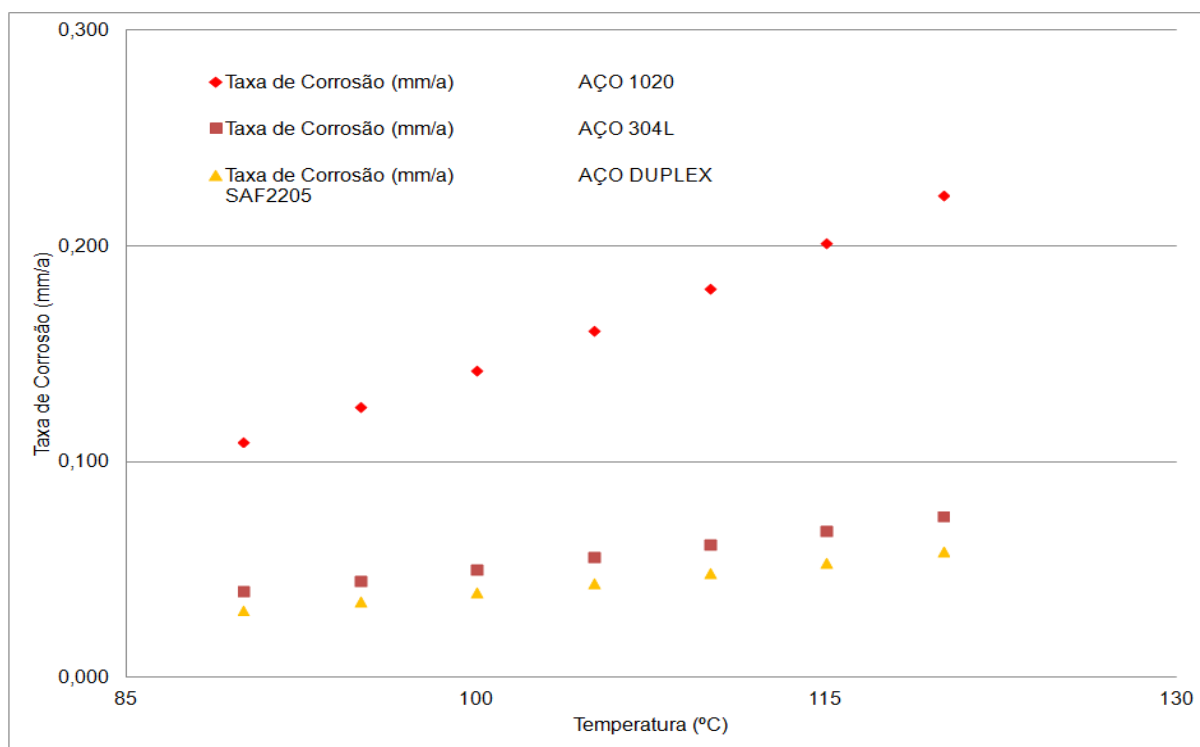
5.34 e 5.35 representam as mesmas taxas de corrosão mostrada nas tabelas 5.25 e 5.26.

Tabela 5.22: Extrapolação da temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020, aço inoxidável 304L e o aço inoxidável dúplex SAF2205 para licor negro do 3º efeito.

Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão (mm/a) AÇO 1020	Taxa de Corrosão (mm/a) AÇO 304L	Taxa de Corrosão (mm/a) AÇO DUPLEX SAF2205
90	0,109	0,040	0,032
95	0,125	0,045	0,036
100	0,143	0,050	0,040
105	0,161	0,056	0,044
110	0,181	0,062	0,049
115	0,201	0,068	0,054
120	0,223	0,075	0,059

Fonte: O autor

Gráfico 5.34: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para Aço 1020, Aço inoxidável 304L e AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2205 utilizando licor negro do 3º efeito.



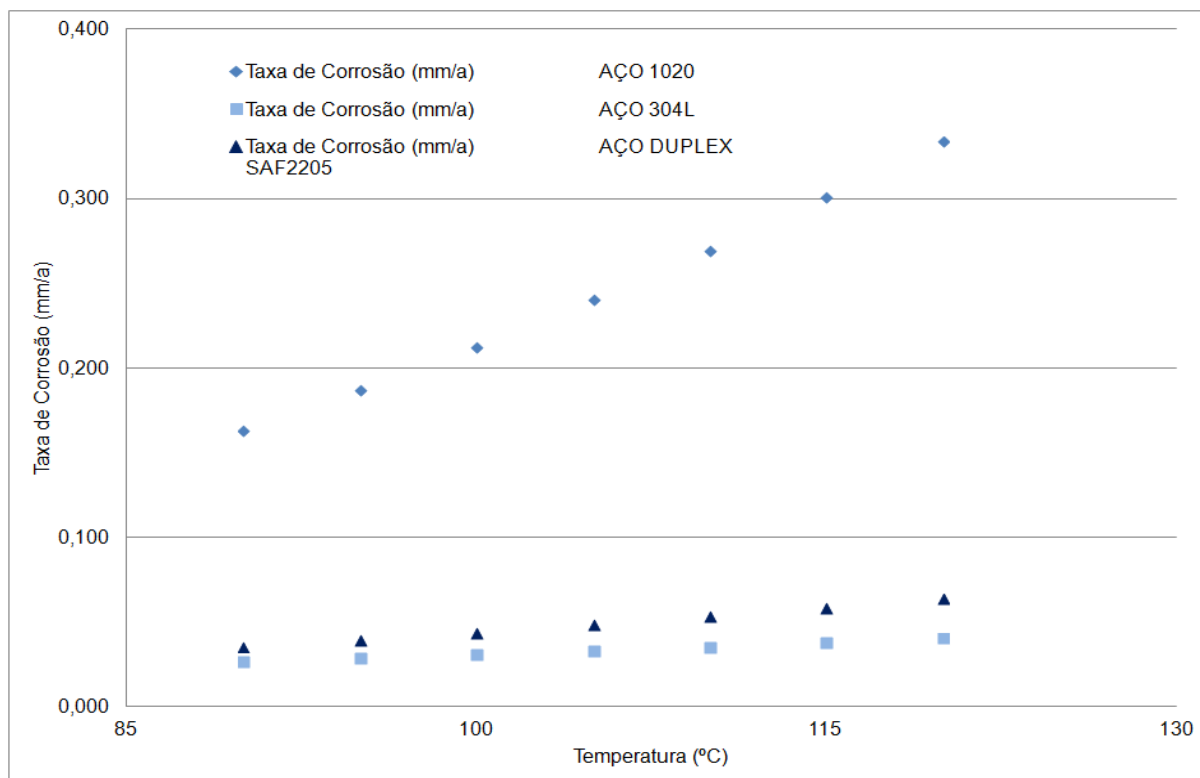
Fonte: O autor

Tabela 5.23: Extrapolação da temperatura versus Taxa de Corrosão para o aço 1020, aço inoxidável 304L e aço inoxidável dúplex SAF2205 para licor negro do 2º efeito.

Temperatura (°C)	Taxa de Corrosão (mm/a) AÇO 1020	Taxa de Corrosão (mm/a) AÇO 304L	Taxa de Corrosão (mm/a) AÇO DUPLEX SAF2205
90	0,163	0,026	0,035
95	0,187	0,028	0,039
100	0,213	0,031	0,044
105	0,241	0,033	0,048
110	0,270	0,035	0,053
115	0,301	0,038	0,058
120	0,334	0,040	0,064

Fonte: O autor

Gráfico 5.35: Comparação da Temperatura versus Taxa de Corrosão para aço 1020, aço inoxidável 304L e o aço inoxidável dúplex SAF 2205 utilizando licor negro do 2º efeito.



Fonte: O autor

Observa-se na tabela 5.25 e no gráfico 5.34 que as taxas de corrosão do aço 1020 são maiores que as dos aços inoxidáveis para o licor do terceiro efeito; seguido pelo aço 304L e finalmente, o aço duplex que apresenta as menores taxas. Analisando as taxas de corrosão para a temperatura de 110°C, observam-se taxas de 0,181 mm/a para o aço 1020; 0,062 mm/a para o aço 304L e 0,049 mm/a para o aço duplex. Este fato pode ser observado para todas as temperaturas. Os valores das taxas de corrosão do aço 1020 são elevados e, portanto não recomendável. E as taxas dos aços 304L e duplex a 110°C são razoáveis, sendo que a taxa de corrosão do aço é de aproximadamente 1,4 vezes maior. Em média, a taxa de corrosão do aço 304L é de 1,25 vezes maiores que o aço duplex SAF 2205, em licor do terceiro efeito, no intervalo de temperatura avaliado.

Para o caso do licor do segundo efeito, as taxas de corrosão do aço 1020 são superiores aos aços inoxidáveis estudados; entretanto, há uma inversão de comportamento para os aços 304L e o duplex. Observa-se que para o segundo efeito, as taxas de corrosão do aço duplex é maior que a do aço 304L. Na temperatura de 110°C, constatou-se uma taxa de corrosão de 0,27 mm/a, maior que no licor do terceiro efeito. Por outro lado, a taxa de corrosão do aço 304L foi de

0,035 mm/a, enquanto que, para o duplex foi determinado como sendo de 0,053 mm/a; 1,5 vezes maior que para o aço 304L. Isto indica que o aço duplex SAF 2205 é menos resistente a corrosão que o aço 304L no evaporador do segundo efeito.

6. CONCLUSÕES

Os aços 1020, 304L e o duplex SAF 2205 sofrem corrosão nos licores negro no terceiro e segundo efeito.

As propriedades físico-químicas dos licores apresentam diferenças significativas devidas principalmente ao teor de sólidos de cada licor, onde há uma diferença de 12% de sólidos totais.

O aço 1020 apresentou as maiores taxas de corrosão que os demais aços inoxidáveis estudados em todas as temperaturas. Os seus valores não são recomendáveis, pois apresentam taxas de corrosão média nos dois licores de 0,193 mm/a, nas regiões de operação dos evaporadores.

As taxas de corrosão média do aço 304L são razoáveis, com 0,056 mm/a no licor negro do terceiro efeito e 0,033 mm/a para o segundo efeito.

A taxa média de corrosão do aço duplex foi de 0,044 mm/a, para o terceiro efeito e 0,048 mm/a para o segundo efeito, praticamente sendo independentes das concentrações dos licores nos dois efeitos. Por outro lado, as taxas de corrosão do aço 304L apresentaram-se menores que as do aço duplex para o licor do segundo efeito. Porém mesmo sendo as taxas de corrosão dos aços próximas (duplex e 304L), é recomendável utilizar o aço 304L no segundo efeito e o duplex no terceiro.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do material utilizado, atualmente nos evaporadores, retirar amostras da região do metal base, da zona termicamente afetada pela soldagem e do cordão de solda e verificar as taxas de corrosão destas regiões. Paralelamente, analisar as taxas de corrosão em conjunto com uma análise da microestrutura.

E com relação os resultados entre os aços inoxidáveis 304L e dúplex SAF 2205, realizar uma análise de viabilidade econômica para complementar a decisão de determinados materiais a serem utilizados em plantas industriais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Reeve, D.W., The **Kraft Recovery Cycle**. Tappi Kraft Recovery Operations Short Course, Tappi Press, 2002.
- [2] Tran, H. and Vakkilainen, E.K.; **The kraft chemical recovery process**. Kraft Recovery Short Course, 2012.
- [3] Patel, J. C. **Black Liquor Evaporators: Design and Operation**. Kraft Recovery Short Course. 2012.
- [4]. Marr, R. Y. and Terry N. Adams, T. N.; **Black Liquor Evaporator Basics**. Kraft Recovery Operation Seminar, Tampa, FL, 2005.
- [5] Silva, G.S.; **Processo de Fabricação de Celulose e Papel**. Klabin, Telêmaco Borba – PR, 2009.
- [6] Himaguchi, M. and Vakkilainen, E., **Corrosion of superheater tubes in recovery boilers: a challenge**. PAPEL vol. 71, num. 6, pp. 57 - 71 Jun 2010.
- [7] Gullishen, J., and Paulapuro, H. **Paper Physics**, book 16, Helsinki University of Technology, Finland, 2000.
- [8] Sundholm, J. Mechanical Pulping. **Papermaking Science & Technology Series – Volume 5**. 1ST. Ed. TAPPI: New York, 1999.
- [9] Silva, G. S.; **Controle de pH em máquina de produção de cartão Multicamada**. UFPR– Curitiba, 2010.
- [10] DAlmeida, M.L.O., Celulose e Papel - **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2º Ed. Tecnologia de fabricação do papel**. V1. 1988.
- [11] Chandra, R.P., Chakar, F.S., Allison, A., Kim, D.H., Ragauskas, A.J. Elder, T.J., **Delving into the Fundamental LMS Delignification of High-Kappa Pulps**. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, 151-164 (2002).
- [12] Maria Luiza Otero DAlmeida, M.L.O., Celulose e Papel - **Tecnologia de fabricação do papel**. 2º Ed. Editora IPT. V2. 1988.
- [13] Danielson, G. and Risebrough, N.R., **External Stress Corrosion Cracking of Evaporator Tubes**, Proc. Tappi Eng. Conf., pp. 807-812 (1991).
- [14] **Analysis of soda and sulfate white and green liquors**. TAPPI test method T624 vm-00. Atlanta: TAPPI PRESS, 2004, p. 1-8.
- [15] **Analysis of soda and black liquor**. TAPPI test method T624 vm-00. Atlanta: TAPPI PRESS, 1999, p. 1-4.
- [16] Clay, L., **Summary of Key Pulp and Paper Industry Corrosion Problems, Proc. of the 1st International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry**, Chicago, pp. 7-8 (1974).

- [17] Von Essen, C.G., **Corrosion Problems in Sulphate Paper Mills**, Tappi J. Vol 33 No. 7, pp. 12A-32A (1950).
- [18] Venkatesh, V. and Nguyen, X.N., **Evaporation and Concentration of Black Liquor, in Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes**, 3rd Ed., co-editors R.P. Green and G. Hough, Tappi Press, Atlanta (1992).
- [19] Araujo, E.C.C., **Evaporadores**, São Carlos: Edufscar.2010.
- [20] Lankenau, H.G. and Bohnenberger, B., **Service Experience of Materials for Pulping Spent Liquor Evaporators**, Proc. Tappi Eng. Conf., pp. 501-507 (1978).
- [21] Kelly, R.G., P. J. Ambrose, R. C. Wilson, K. A. Jefferies and S. Kannanl, **Results of Corrosion Coupon Exposures of Ferrous Materials in Black Liquor**, Tappi J. Vol 79 No. 11 pp. 148-154 (1996).
- [22] Collins, T.T., **Acid Cleaning of Evaporators**, Tappi J., Vo. 45 No. 9, pp. 692-702 (1962).
- [23] Yeske, R., **Corrosion in Black Liquor Processing Equipment**, ASM Metals Handbook, 9th Ed., Vol 13, "Corrosion" pp. 1213-1214, ASM International, Metals Park, OH (1987).
- [24] Chakrapani, D.G. and Czyzewski, H., **Corrosion Problems in the Pulp and Paper Industry – A Few Case Histories**, Paper No. 19 presented at the NACE Corrosion/78 Conference, Houston (1978).
- [25] Bowers, D.F., **Corrosion Problems in Kraft Liquor Systems**, Paper No. 90 presented at the NACE Corrosion/82 Conference, Houston (1982).
- [26] Willis, J.D. and Murry, J.R., **Corrosion Failure of Stainless Steel Evaporator Piping**, Tappi J., Vol 75 No. 6 pp. 97-100 (1992).
- [27] Troselius, L., **Corrosion in Evaporator Plants and Heavy Black Liquor Storage Tanks**, Proc. of the 11th International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry, Charleston, Paper ISC0410 (2004).
- [28] MacLean, H. and Gardner, J.A.F., **Heartwood Extractives in Digester Corrosion**, Pulp and Paper Mag. Can., Vol 54 No. 11 pp. 125-130 (1953).
- [29] Mueller, W.A., **Corrosion Studies of Carbon Steel in Alkaline Pulping Liquors by the Potential-Time and Polarization-Curve Methods – Part II Mixtures of White with Oxidized or Nonoxidized Black Liquor**, Tappi J., Vol 40 No. 3, pp. 129-140 (1957).
- [30] Tonsi-Eldakar, N. and McGlynn, K., **Electrochemical Behavior of Iron in Alkaline Solutions Containing Sodium Sulfide and Catechol**, Paper No. 91 presented at the NACE Corrosion/82 Conference, Houston (1982).
- [31] Kannan, S., Bastek, P.D., and Kelly, R.G., **Preliminary Studies on Preparation of Synthetic Black Liquors**, Paper No. 289 presented at the NACE Corrosion/92 Conference (1992).

- [32] Anderson, D.B., **Pulp and Paper Mill Corrosion Tests – Phase I, Part II**, Proc. Tappi Eng. Conf., pp. 325-335 (1980).
- [33] Ström, S., **Corrosion of Carbon Steels and Stainless Steels in Sulphate Black and Green Liquors**, Proc. of the 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry, Orlando, pp. 105-110 (1992).
- [34] Grace, T. M., **Black Liquor Evaporation, in Pulp and Paper Manufacture**, Volume 5-Alkaline Pulping, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Atlanta GA (1989).
- [35] Richard Y. Marr & Terry N. Adams “**Black Liquor Evaporator Basics**”, , Kraft Recovery Operation Seminar, Tampa, FL, 2005.
- [36] Wensley, A., **Intergranular Attack of Stainless Steels in Kraft Digester Liquors**, Paper No. 465 presented at the NACE Corrosion/96 Conference, Denver (1996).
- [37] Wensley, A., **Corrosion of Batch and Continuous Digesters**, Proc. of the 8th International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry, Ottawa, pp. 27-37 (1998).
- [38] Wensley, A. and Champagne, P., **Effect of Sulfidity on the Corrosivity of White, Green, and Black Liquors**, Paper No. 281 presented at the NACE Corrosion/99 Conference, San Antonio (1999).
- [39] Wensley, A., **Corrosion in Alkaline Pulping Liquors**, Paper No. 04248 presented at the NACE Corrosion 2004 Conference, New Orleans (2004).
- [40] Lankenau, H.G., Engel, C.P., and Flores, A.R., **Corrosion of Carbon and Stainless Steel Evaporators by Sulfate Black Liquor**, Proc. of the 1st International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry, Chicago, pp. 117-124 (1974).
- [41] Frederick, W. J. Jr., **Black Liquor Properties, Chapter 3 of Kraft Recovery Boilers**, Adams, T. N., Ed., TAPPI Press, Atlanta, pp. 59-99 (1997).
- [42] Vakkilainen, E.K., “**Kraft Recovery Boilers – Principles and Practice**”, Suomen Soodakattilayhdistys ry., Finland, 2005.
- [43] Klarin, A. and Kottila, M., **Caustic Corrosion in Black Liquor Evaporators**, Proc. Tappi Eng. Conf., pp. 299- 306 (1996).
- [44] Klarin, A., **Corrosion Phenomena in Black Liquor Evaporators**, Proc. of the 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry, Helsinki, pp. 469-483 (2001).
- [45] Kottila, M. and Rauscher, J.W., **Selecting the Proper Material for Black Liquor Concentrators**, Proc. of the 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry, Helsinki, pp. 485-495 (2001).
- [46] Andreasson, P., **Corrosion Problems with Stainless Steels in Evaporator Plants**, Proc. of the 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry, Helsinki, pp. 497-508 (2001).

- [47] Singh, P.M., Mahmood, J., and Conde, P., **Stress Corrosion Cracking and Corrosion Susceptibility of Duplex Stainless Steels in Caustic Solutions**, Paper No. 05196 presented at the NACE Corrosion 2005 Conference, Houston (2005).
- [48] Doughty, S.E., and Comerford, W.J., **The Manufacture of Welded Stainless Steel Tubing for Maximum Corrosion Resistance in Kraft Evaporators**, Tappi J., Vo. 44 No. 9, pp. 609-613 (1961).
- [49] RAMANATHAN. L.V., **Corrosão e seu Controle**, São Paulo: Hermus LTDA, 1979,passim.
- [50] CALLISTER, W. D. JR, **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7ª Ed. ,Rio de Janeiro:LTC,2008,pp.165-170.
- [51] FONTANA, M.G., **Corrosion Engineering**, New York: McGraw-Hill, 1986, pp.1-13.
- [52] REED, R.C.,**The Superalloys: Fundamentals and Applications**, New York: Cambridge University Press, 2006,pp.165-170.
- [53] GENTIL, V., **Corrosão**, 2ª Ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S/A, 1982, pp. 65-74, 149-162.
- [54] DA SILVA, R.C.B.; PONTES FILHO, T.R., Corrosão do aço carbono em meio de sulfato na presença da bactéria *Salmonella anatum*, Rio de Janeiro, v. 13, n.2, pp.282-293, 2008.
- [55] PARKINS, R.N., Corrosion Process, ESSEX: Applied Science Publishers LTD, 1982, pp. 115-125.
- [56] MAREK, M.I., Corrosion in aqueous solutions, **In: ASM Metals HANDBOOK – Corrosion**, ASM International, v. 13, pp.16-18,1992.
- [57] WOLYNEC, S., **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, Edusp, pp.59-61, 2003.
- [58] BARD, A.J. ET AL. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**,1a Ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [59] STERN, M.; GEARY, A. L., **Journal of Electrochemical Society**, v.104, pp. 56,1957.
- [60] Método MA-PRO-LAB-0023 - **Medição de pH**.KLABIN Papéis Monte Alegre, 2010.
- [61] Método MA-PRO-LAB-0087 - **Análise de viscosidade**. KLABIN Papéis Monte Alegre, 2010.
- [62] Método MA-PRO-LAB-0135 - EF - **Licor negro - Sólidos totais**. KLABIN Papéis Monte Alegre, 2011.
- [63] Método MA-PRO-LAB-0035 - AQ - **Licor negro - Determinação de material orgânico e inorgânico**. KLABIN Papéis Monte Alegre, 2011.

- [64] Método MA-PRO-LAB-0390 - IO - **Cloretos - Titulador Potenciométrico**. KLABIN Papéis Monte Alegre, 2012.
- [65] Método MA-PRO-LAB-0169 - IO - **Metais - Espectrofotômetro de absorção atômica**. KLABIN Papéis Monte Alegre, 2009.
- [66] American Society For Testing Materials – ASTM Designation: **G 59-97-Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**, 2003.
- [67] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T. C; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5ª ed., Guanabara Koogan, RJ, 1994.
- [68] SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; DE MORAIS; S. A. L. e PILÓ-VELOSO, D., Ligninas- Método de Obtenção e Caracterização Química, **Ciência Rural**, v.31, n.5, pp.917-928,2001.