
Avaliação da corrosão em tubos da fornalha baixa de caldeiras de recuperação química
Patrícia A. Saliba^a, Renata B. Soares^b, Camila P. Pena^c, Vanessa F. C. Lins^d

Abstract

In the Kraft pulp and paper production process, the constant exposure of the equipments to different organic and inorganic substances can cause the materials wear that constitute it, generating risk of industrial failure and accidents. For the effective maintenance and monitoring of these equipments, it is necessary to know in depth the degradation processes to which they are exposed. In this work it was possible to characterize the corrosion mechanism of the ASTM A210 carbon steel – which constitutes the tubes present in the boilers' low furnace - against the black, weak and green liquors, that participate in the pulp and paper production process, through electrochemical test of polarization and optical microscopy (MO) and scanning electron (SEM). Both degradation processes were similar: with the formation of a passive layer and pites. However, weak black liquor had a lower corrosion rate. This information is very relevant in the application of the Risk-Based Inspection (RBI), a method that provides the planning of an effective inspection in the industrial scenario.

Keywords: Black Liquor; Green Liquor; ASTM A210 Steel; Linear Polarization.

Resumo

No processo *Kraft* de produção de papel e celulose, a constante exposição dos equipamentos a diferentes substâncias orgânicas e inorgânicas pode causar o desgaste dos materiais que o constituem, gerando risco de falhas e acidentes industriais. Para a manutenção e o monitoramento efetivos desses equipamentos, é necessário conhecer a fundo os processos de degradação aos quais estão expostos. Neste trabalho foi possível caracterizar o mecanismo de corrosão do aço carbono ASTM A210 – que constitui os tubos presentes na fornalha baixa das caldeiras – frente aos licores preto, fraco e verde, que participam do processo de produção de papel e celulose, através de teste eletroquímico de polarização e microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). Ambos os processos de degradação se mostraram semelhantes: com a formação de uma camada passiva e de pites. Entretanto, o licor preto fraco apresentou uma menor taxa de corrosão. Essas informações são muito relevantes na aplicação da Inspeção Baseada em Risco (RBI – *Risk-Based Inspection*), método que proporciona o planejamento de uma inspeção efetiva no cenário industrial.

Palavras-chave: Licor Preto; Licor Verde; Aço ASTM A210; Polarização Linear.

1. Introdução

A tecnologia utilizada na extração de celulose já é consolidada e o processo *Kraft*, amplamente utilizado no mundo, é responsável por cerca de 67% da produção mundial de celulose. Apesar de o processo *Kraft* ter sido descoberto em 1879 por Dahl, somente após o

^{a,b,d} Doutora, Engenheira Química – UFMG

^c Mestre, Engenheira Química – ISQ Brasil

desenvolvimento das caldeiras de recuperação, na década de 1930, foi possível a ampla utilização desse processo nas plantas celulósicas (TRAN *et al.*, 2010).

A caldeira de recuperação é um reator químico que processa a combustão do licor preto concentrado, em um leito de fundidos (*smelt*), no fundo da fornalha. A possibilidade de contato água-*smelt* é uma das grandes preocupações na operação de uma caldeira na planta de recuperação em uma indústria de papel e celulose. Apesar das manutenções programadas, rígidos controles de fabricação, instalação e operação, há possibilidade de vazamentos de água dos tubos, que podem entrar em contato com o *smelt* (RIBEIRO, 2010). O contato água-*smelt* normalmente é catastrófico e responsável pela maioria das explosões em caldeiras de recuperação. A explosão água-*smelt* é devido à alteração de estado físico da água quando em contato com o *smelt* e constitui um fenômeno físico de vaporização da água, com rápido aumento de volume. A principal causa desse tipo de explosão é o vazamento de água por perfurações causadas por corrosão externa em tubos da fornalha (PENA, 2016).

Na indústria de papel e celulose, como a maioria dos equipamentos são constituídos de aço carbono, grande parte desses equipamentos experimentaram problemas de corrosão suficientemente graves a ponto de exigirem manutenção, reparação ou substituição. Um grande problema desse sistema é que os maquinários de aço carbono não corroem de maneira uniforme. Estes equipamentos são convencionalmente construídos com uma boa margem para corrosão, de modo que possam permanecer em serviço por pelo menos 10 anos, até que alguma das formas de manutenção ou prevenção seja utilizada (WENSLEY, 2015).

A taxa de corrosão dos digestores, caldeiras, evaporadores e outros equipamentos que entram em contato com os licores no processo Kraft, variam consideravelmente. O licor preto é constituído de produtos químicos inorgânicos residuais após a polpação, numerosos constituintes orgânicos de madeira e outras espécies químicas produzidas durante o processo de polpação. A composição do licor é uma variável muito importante para a determinação da velocidade da corrosão geral dos equipamentos expostos aos licores. No entanto, a composição do licor preto varia de planta para planta, dentro de uma planta com mudanças na carga química, parâmetros de cozimento e espécies de madeira utilizadas para a produção da polpa (ANAYA e SINGH, 2006).

Devido aos constantes riscos de acidentes provocados por corrosão de uma caldeira de recuperação, o presente trabalho estudou o mecanismo e a taxa de corrosão do aço carbono A210 de Grau 1, utilizado em tubos da fornalha baixa das caldeiras de recuperação, frente à presença de licor verde e preto, através de testes eletroquímicos de polarização. Os resultados contribuem para o desenvolvimento da Inspeção Baseada em Risco (*Risk Based Inspection* – RBI), comumente aplicado ao planejamento de inspeções e paradas de plantas industriais.

A metodologia RBI busca determinar os intervalos de inspeção utilizando a avaliação de riscos para priorizar e gerenciar esforços na inspeção de equipamento. Comumente utilizado na indústria petrolífera, a aplicação desse método em outras indústrias pode ser de grande valia e por isso a tentativa de aplicá-la à indústria de papel e celulose.

2. Metodologia

2.1 Corte das amostras e soldagem

A tubulação utilizada nesse estudo faz parte da fornalha baixa da caldeira de recuperação da planta de processamento de celulose, sendo acometido constantemente a altas pressões e temperaturas. Para resistir à essa atmosfera em que está inserido, o tubo oferece uma grande resistência, possuindo uma espessura de aproximadamente 1cm de aço carbono.

O tubo foi então cortado e resfriado com óleo, para que o calor gerado pelo corte não alterasse as propriedades desse material. A escolha da superfície de exposição do metal no corpo de prova foi convenientemente igual a 1 cm² de forma a facilitar o cálculo de todos os parâmetros eletroquímicos a serem normalizados.

Uma vez que os testes eletroquímicos precisam de contato elétrico entre o potenciostato e a amostra, as mesmas precisam estar em contato com um fio e embutidas na resina epóxi. Para fazer o contato elétrico, utilizou-se fios de cobre envoltos por uma capa polimérica e um aparelho de soldagem da marca Vonder, modelo PSV 0100.

2.2 Embutimento e lixamento das amostras de aço

As amostras, após cortadas e soldadas, foram embutidas com a Resina RP 031 ALC e Endurecedor RE 042R misturados na proporção de 2:1, respectivamente.

Com as amostras embutidas, iniciou-se o processo de lixamento. O equipamento utilizado para o lixamento foi a Politriz DPU-10 (220V) da Panambra. Todas as amostras foram submetidas às lixas d'água de granulações 100, 400, 600 e 1200, respectivamente. Terminado o lixamento na lixa 1200, a superfície das amostras foi limpa com água destilada e álcool e protegida com um algodão preso tampando a superfície, visando evitar a corrosão da superfície do aço-carbono antes que as amostras fossem submetidas aos testes eletroquímicos.

2.3 Confecção da ponte salina utilizada no teste eletroquímico de polarização

Para que o eletrodo de referência não fosse exposto ao eletrólito – no caso os licores, que poderiam danificá-lo – foi desenvolvida uma versão da pilha de Daniel, como é possível ver na Figura 2.1.



Figura 2.1 – Montagem para o teste eletroquímico de polarização.

Na primeira célula foram instalados o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo de platina, imersos no eletrólito; enquanto no segundo foi instalado apenas o eletrodo de referência,

imerso em uma solução saturada de KCl. A ponte salina é utilizada para transmitir qualquer variação de carga na solução que contém o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo para a solução que contém o eletrodo de referência. Dessa forma, uma alteração que influenciaria a medição feita nesses eletrodos da primeira solução será compensada na solução de referência, e o resultado final estará condizente com a realidade.

A ponte salina foi produzida em um béquer, através de uma mistura contendo ágar com água destilada na proporção de 2,5 m/v. Em seguida, adicionou-se $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ na concentração de 1 molar à solução de ágar na proporção de 1:2. A solução final foi colocada sob aquecimento, sem atingir fervura, com agitação constante até obter uma mistura líquida e homogênea.

Depositou-se a solução homogênea em uma placa de Petri e transferiu-se para um tubo em Y utilizando uma pera de sucção. Certificou-se que não houve formação de bolhas durante o preenchimento do tubo da ponte salina, para não prejudicar o seu funcionamento. O resultado pode ser visto na Figura 2.2.



Figura 2.2 – Ponte salina pronta para uso.

2.4 Teste eletroquímico de polarização

O teste eletroquímico de polarização foi realizado utilizando-se o licor preto diluído e o licor verde. O processo foi iniciado pela filtração do licor, utilizando um kitassato, funil de Buchner e papel filtro da marca Quanty (\varnothing 15 cm, 80g/m²). A filtragem foi realizada para obtenção de um licor mais homogêneo e com baixo teor de sólidos. Assim, evitou-se a presença de partículas e impurezas sólidas que poderiam gerar perturbações nos testes, garantindo menor variabilidade e maior reprodutibilidade dos resultados.

O próximo passo foi certificar que o eletrodo de referência estava calibrado e pronto para uso. Para o teste no potenciostato, a seguinte montagem foi feita: o eletrodo de referência (Ag/AgCl) foi posicionado em um béquer com solução de $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ saturada; em um outro béquer, o contra eletrodo, feito por fios de platina, foi posicionado de frente para o eletrodo de trabalho (amostra), imersos no licor filtrado. Assim, a amostra, o contra eletrodo e o eletrodo de referência foram conectados ao potenciostato, como ilustrado na Figura 2.1.

Para captura de dados, a fim de obter as curvas de polarização foi determinado o Potencial de Circuito Aberto (OCP – *Open Circuit Potential*).

Para a construção da curva de polarização, foi preciso determinar o intervalo de potencial a ser varrido, portanto, os potenciais inicial e final, além de uma taxa de variação no tempo. Além destes parâmetros específicos, foi determinado um tempo de estabilização do potencial durante os registros de OCP. Todos esses parâmetros estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Parâmetros utilizados no potenciostato.

Parâmetros	Valores
Potencial inicial (polarização)	-1,5V
Potencial final (polarização)	1,5V
Varição de potencial (polarização)	10mV/s
Tempo de Equilíbrio	0s
Tempo de monitoramento	3600s
Pré-tratamento	Não

2.5 Microscopia ótica e eletrônica de varredura

O microscópio ótico Olympus BX60M foi utilizado para obter imagens da superfície do aço durante os ensaios eletroquímicos. Utilizou-se para análise a objetiva 1.0x com os *zooms* de 5X, 10X, 20X, 50X e 100x e com a objetiva de 1.25x os *zooms* de 5x, 10 e 20x. As imagens foram capturadas através do software HImage++97 e tratadas com o software *Image J*, em que as escalas foram adicionadas e medições realizadas.

Foram obtidas, ainda, imagens de microscopia eletrônica de varredura, realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. Essas imagens foram feitas com um Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI. Esse microscópio possibilitou ampliações variando de 100 até 20.000 vezes, com uma variação no ângulo de captura da imagem com relação à superfície de até 30 graus, tornando possível a observação minuciosa das estruturas da corrosão ocorrida na superfície do aço submetido aos testes.

2.6 Caracterização dos licores

Uma empresa forneceu junto aos licores algumas análises relativas a eles que são realizadas diariamente: pH, quantidade de sólidos totais e de álcalis efetivos residuais. O pH foi novamente medido no laboratório, a fim de assegurar que os licores não haviam sofrido nenhuma transformação e auxiliar na interpretação dos resultados.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização do aço

O aço carbono foi exposto ao Nital 2%, possibilitando a revelação de sua microestrutura, que pôde ser observada num microscópio ótico Olympus BX60M, com aumento de até 100X. As imagens obtidas revelam a composição do aço carbono ASTM A210, aço com baixo teor de carbono, com cerca de 0,27%C (ASTM, 2012), sendo possível observar em sua estrutura as fases ferrita (branco), perlita (preto) e também os contornos de grão do material na Figura 3.1 (ASTM, 2012).

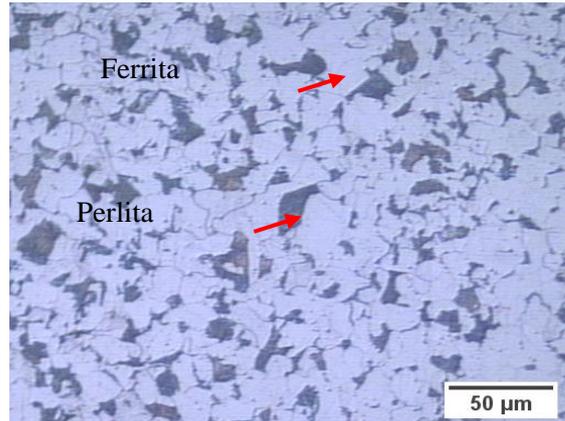


Figura 3.1 – Morfologia do aço após revelação com Nital 2% e ampliação 20x.

Utilizando-se o Software Image J, foi possível verificar a porcentagem da área superficial que é efetivamente coberta pela perlita. Para aços carbono de baixo teor, é esperado uma área próxima de 25% para essa combinação de fases (perlita) (ASTM, 2012). Dessa forma, obteve-se uma área representativa, de 22,165% de perlita, valor que condiz com o esperado pela literatura para aço com um baixo teor de carbono, de aproximadamente 0,27%C (ASTM, 2012).

3.2 Caracterização dos licores

Após caracterizada a superfície do aço, caracterizou-se os licores preto diluído e o verde, onde utilizou-se um pHmetro para medir o pH dos mesmos. As medidas foram realizadas em triplicata, utilizando o pHmetro de bancada da KASVI, modelo K39-1014B. Os valores médios obtidos para cada licor, podem ser observados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Valores de pH obtidos em laboratório.

pH	Valores	Desvio-Padrão
Licor Preto	12,33	0,10
Licor Verde	12,51	0,01

3.3 Teste eletroquímico de polarização

A Figura 3.2 exibe o padrão de comportamento das curvas de OCP até sua estabilização para os licores preto e verde. Adicionalmente, a Tabela 3.2 apresenta os valores médios de OCP obtidos para ambos os licores.

O licor preto apresentou maior valor de OCP, o que indica menor tendência a corrosão do material no licor preto se comparado ao licor verde.

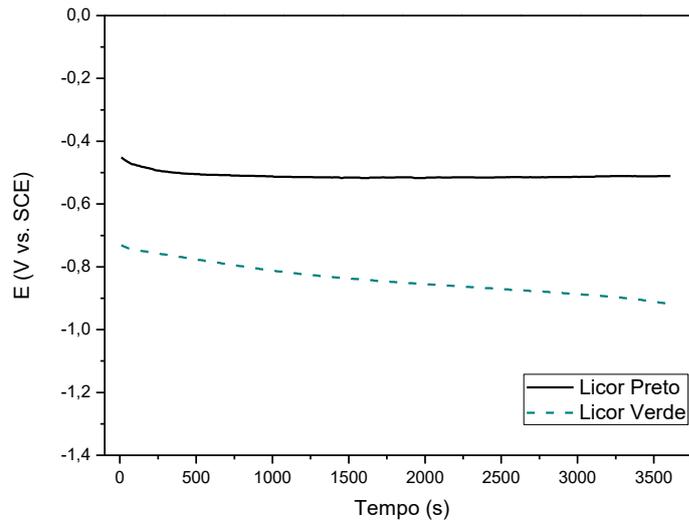


Figura 3.2 – Curvas de potencial de circuito aberto dos licores preto e verde.

Tabela 3.2 – Valores de OCP do aço carbono em licores preto e verde.

	OCP	
	Valor médio (mV)	Desvio padrão (mV)
Licor Preto	-488	35
Licor Verde	-837	85

Através da realização de ensaios de polarização linear do aço carbono imerso em licores preto e verde, foram obtidas as curvas de polarização representadas na Figura 3.3. Foram realizados testes em duplicata com boa reprodutibilidade, visto que as curvas apresentaram comportamentos semelhantes para o mesmo licor.

A análise das curvas obtidas permite identificar o potencial de corrosão das condições testadas. Em concordância com a tendência inferida pelo teste de OCP, o sistema com licor preto apresentou maior potencial de corrosão, aproximadamente -0,43 V, em comparação com -1,2 V no licor verde, indicando maior resistência a corrosão no primeiro sistema.

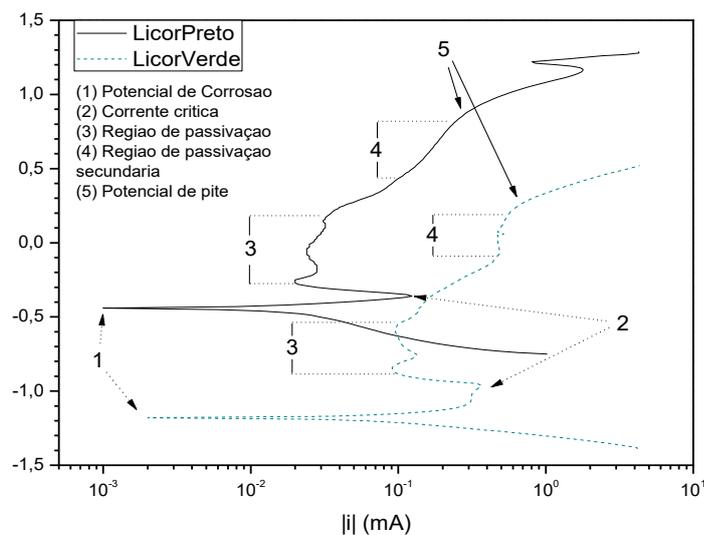


Figura 3.3 – Curvas de polarização linear nos licores preto e verde.

Nota-se também que o aço carbono apresentou dissolução ativa até atingir a corrente crítica, na qual se inicia o processo de passivação do metal. A corrente crítica no licor preto (0,14 mA) foi menor que no licor verde (0,33 mA) indicando maior facilidade de formação da camada de óxido protetor no primeiro caso.

A formação da região passiva foi evidente em ambos. No entanto, percebeu-se uma oscilação da corrente ao longo dessa região, indicando que o óxido produto da corrosão não formou uma camada protetora completamente estável, passando por dissoluções e formações sucessivas. A variação da corrente na região passiva foi mais evidente no licor verde, indicando maior instabilidade do filme formado neste. Nota-se ainda, em concordância com esse fato, que a corrente de passivação no licor preto teve valor menor que no licor verde (0,029 mA e 0,105 mA, respectivamente) o que confirma a maior facilidade de formação da camada protetora no primeiro.

Como as oscilações na camada passiva formada na superfície do aço quando em contato com o licor verde são mais intensas do que quando em contato com o licor preto, é possível supor que ela é mais instável, de forma a se dissolver e se formar novamente em diferentes pontos durante o processo de corrosão devido à variação de potencial imposta pelo potenciostato. Sendo assim, espera-se que a amostra submetida ao teste com licor verde apresente mais regiões corroídas, mas com menor intensidade, sendo essas as regiões que foram expostas pela dissolução da camada passiva e eventualmente foram novamente protegidas. Já para as amostras expostas ao licor preto, espera-se menos focos de corrosão, porém mais degradados, pois essa camada passiva aparentemente mais estável não dissolveria em vários pontos, mas também não poderia ser novamente formada, protegendo pontos anteriormente expostos.

A transpassivação é o fenômeno em que a densidade de corrente volta a crescer após ter se mantido estável em uma região de passivação (MCCAFFERTY, 2009). No licor preto a transpassivação ocorreu a um potencial de aproximadamente 0,22 V, enquanto no licor verde, ocorreu a cerca de -0,45 V. Apesar disso, no licor verde foi observada a ocorrência de passivação secundária em aproximadamente 0,43 mA. No licor preto, também foi possível observar a formação de um produto de corrosão com caráter protetor, visto que, em aproximadamente 0,15 mA, houve desaceleração do crescimento da corrente no sistema, o que indica que a corrosão se tornou menos acentuada.

Nos dois licores foi constatada a formação de pites – focos de corrosão localizados em pontos de falha da camada passiva, geralmente ocasionados pela presença do íon cloreto (MCCAFFERTY, 2009) – na superfície exposta do aço, como apresentado nas imagens produzidas no MEV (Figuras 3.7 e 3.8, mais adiante). Pela análise das curvas de polarização, conclui-se que a formação desse tipo de degradação ocorreu a partir de -0,35 V no licor verde e 0,25 V no licor preto, indicando que os pites são mais facilmente formados no licor verde. No entanto, a corrosão por pite acentuou-se nos potenciais 0,25 V e 0,89 V, respectivamente, onde ocorre o crescimento mais abrupto da corrente, em potencial elevado.

A Tabela 3.3 exhibe os valores médios para os parâmetros resultantes dos ensaios de polarização discutidos até aqui.

Tabela 3.3 – Parâmetros obtidos no ensaio de polarização linear.

	Potencial de Corrosão (V)	Corrente Crítica (mA)	Corrente de Passivação (mA)	Potencial de Transpassivação (V)	Corrente de Passivação Secundária (mA)	Potencial de Pite (V)
Licor Preto	-0,43	0,14	0,029	0,22	0,15	0,89
Licor Verde	-1,20	0,33	0,105	-0,45	0,43	0,25

Como pode-se ver, as correntes crítica e de passivações primária e secundária assumem maiores valores no processo de corrosão do licor verde, o que sugere uma menor resistência à corrosão em relação ao sistema com licor preto.

Foram também construídas as curvas de polarização na região de Tafel, apresentadas nas Figuras 3.4 (a), (b) e (c).

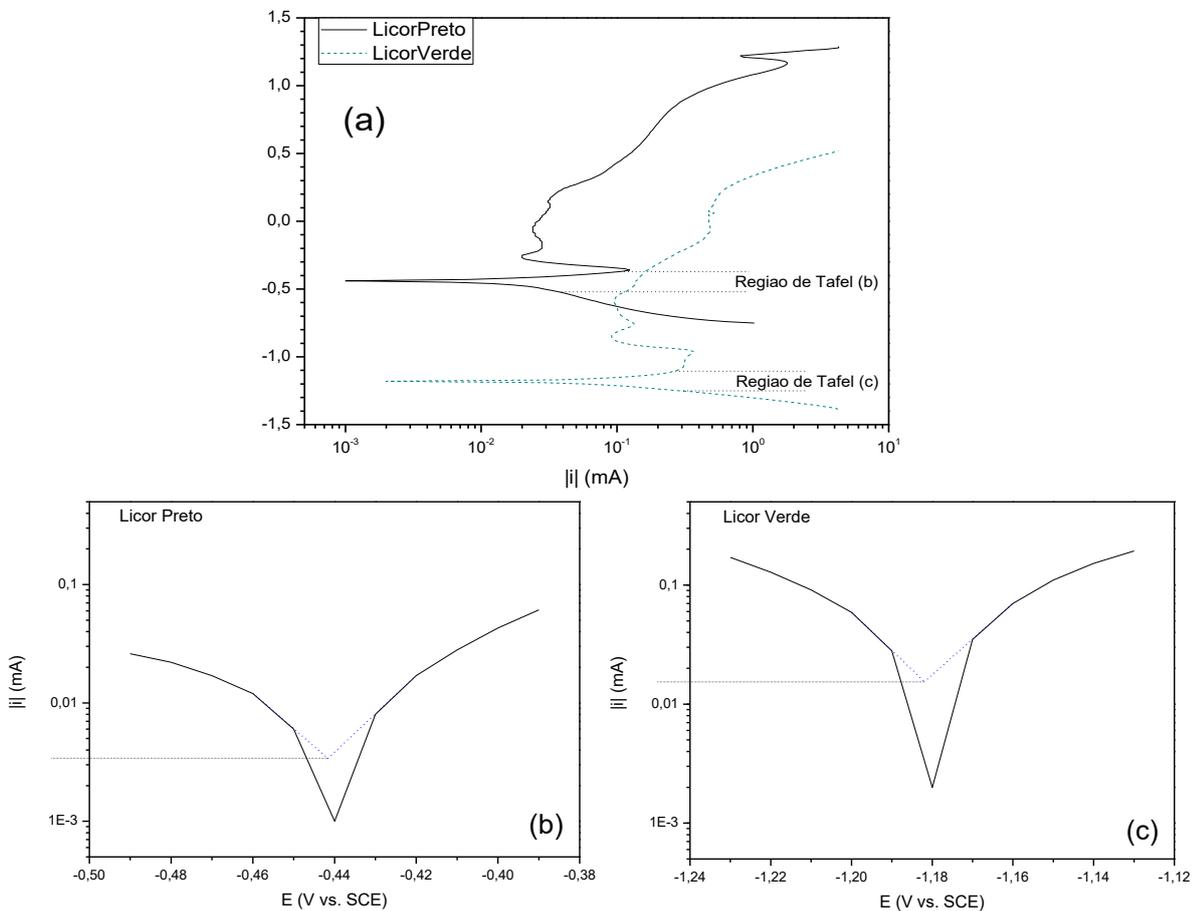


Figura 3.4 – Curvas de polarização na região de Tafel do aço carbono em licores preto e verde. Destaque das regiões de Tafel (a). Em licor preto (b). Em licor verde (c).

Os valores de corrente de corrosão do aço carbono nos licores preto e verde foram obtidos por meio de ensaios de polarização realizados no intervalo de -250mV a +250 mV a partir do OCP. Avaliando então a região de -50 mV a +50 mV, foram feitas extrapolações das curvas anódica e catódica, e a interseção entre as retas foi determinada para extração do valor da

corrente neste ponto. Tal valor de corrente corresponde à corrente de corrosão (WOLYNEC, 2002).

Os valores de corrente de corrosão estimados pelas curvas de Tafel dispostos na Tabela 3.4 mostram que, apesar de corroerem o aço carbono através de mecanismos (como visto nas curvas de polarização) e formas (como será discutido mais adiante) semelhantes, os licores apresentam taxas de corrosão de ordens de grandeza diferentes. O valor da corrente no potencial de corrosão do licor verde foi quatro vezes maior do que no licor preto. Esses resultados estão de acordo com a análise dos dados da Tabela 3.2, que indica maior corrente crítica e de passivações primária e secundária para o licor verde em relação ao preto. Isso pode ser associado ao valor de pH ligeiramente maior do licor verde, visto que o aço carbono está sujeito à corrosão em meios como o do LV, com maior pH, maior quantidade de sais e sólidos (MCCAFFERTY, 2009).

Tabela 3.4 – Corrente e taxa de corrosão.

	Licor Preto	Licor Verde
Corrente de Corrosão (A)	$3,3 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$
Densidade de Corrente (A/cm ²)	$3,3 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-5}$

3.4 Caracterização do aço após testes

É de conhecimento que os testes executados simulam o processo corrosivo do aço, além do fato de o teste de polarização ser agressivo para a superfície da amostra em questão (MCCAFFERTY, 2009). Sendo assim, as amostras estudadas – tanto as expostas ao licor preto, quanto as expostas ao licor verde – foram levadas ao microscópio ótico para que as estruturas formadas no processo corrosivo pudessem ser registradas e estudadas.

Em ambos os casos foram observadas corrosões localizadas, caracterizadas pela formação de pites na superfície das amostras, como os que podem ser observados nas Figuras 3.5 e 3.6. Devido ao caráter extremamente alcalino dos licores, com pH em torno de 13, em conjunto com os processos eletroquímicos aos quais foram submetidos, esse processo corrosivo foi possibilitado (MCCAFFERTY, 2009).

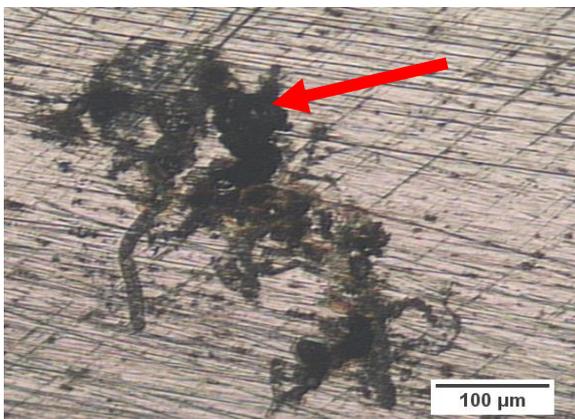


Figura 3.5 – Pite visto em aumento 20x, amostra do licor preto.

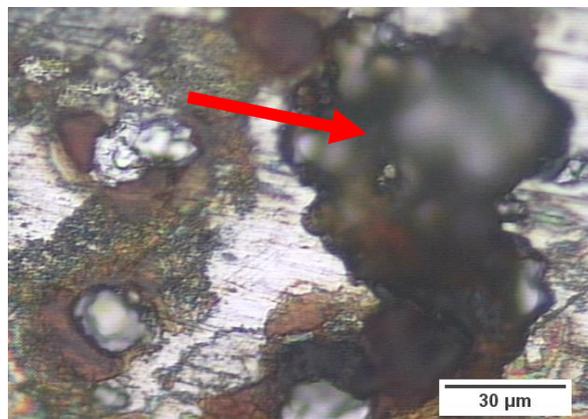


Figura 3.6 – Pite visto em aumento 100x, amostra do licor preto.

Devido à heterogeneidade no que diz respeito ao formato dos pites, não foram realizadas medidas do tamanho/diâmetro dos mesmos, uma vez que a variabilidade dessas medidas seria muito alta, determinando um alto desvio padrão, além do fato de os pites não terem necessariamente um formato arredondado, o que complicaria na determinação do que seria realmente a largura do mesmo. Com o intuito de melhorar a análise, interpretar melhor os resultados e visualizar melhor os pites, foram feitas imagens em microscopia eletrônica de varredura. Essas imagens, 5.12 a 5.19, foram gravadas em um Microscópio eletrônico de Varredura FEG Quanta 200, do Centro de Microscopia da UFMG.

Fazendo-se uma breve comparação visual das duas superfícies das amostras estudadas, foi possível verificar uma maior área corroída na amostra que esteve em contato com o licor preto do que na amostra exposta ao licor verde durante os ensaios. Em uma primeira análise visual, foi quase impossível identificar a corrosão na amostra exposta ao licor verde, sendo que na amostra exposta ao licor preto era possível identificar e visualizar os pontos em que a corrosão foi mais acentuada mesmo a olho nu.

Pelas imagens produzidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), comprovou-se o que havia sido verificado visualmente: a amostra exposta ao licor preto (LP) teve maiores regiões de corrosão. Sua formação pode ter ocorrido por diversos fatores diferentes, como deformação prévia do material nessa área, corrosão preferencial nos contornos de grão, inclusões, maior quantidade de discordâncias, etc. Essas diferenças podem ser observadas nas Figuras 3.7 e 3.8 em comparação com as Figuras 3.9 e 3.10, relativas ao licor verde (LV).

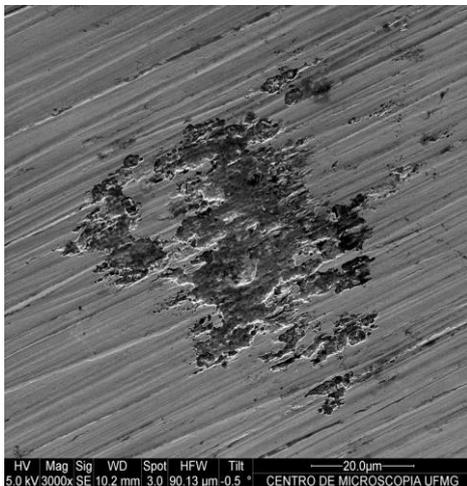


Figura 3.7 – Pite em amostra do (LP).

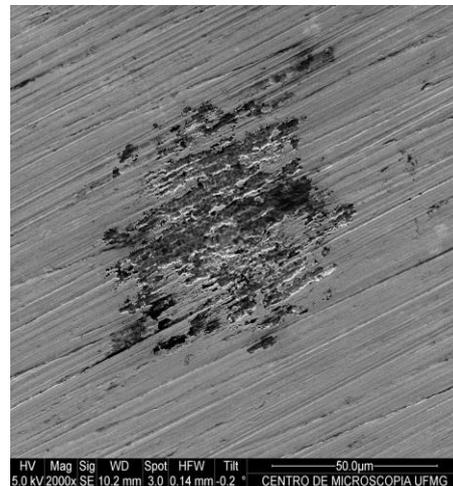


Figura 3.8 – Pite visto em aumento 100x, amostra do licor preto.

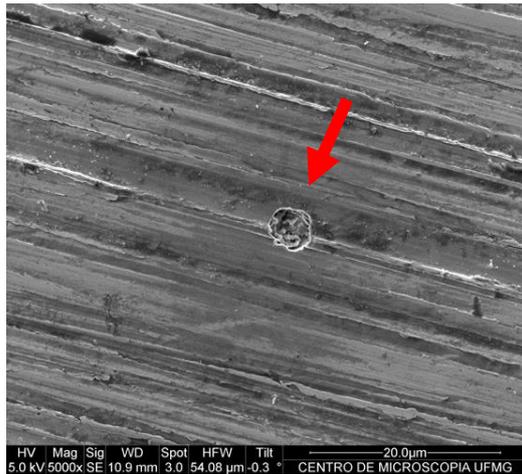


Figura 3.9 – Pite em amostra do (LV).

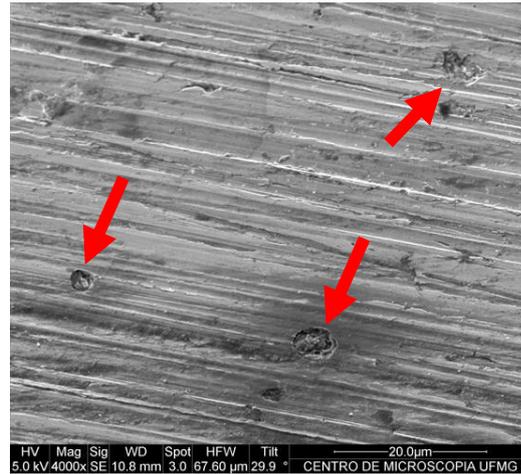


Figura 3.10 – Pite em amostra do (LV).

Pelas escalas, foi possível perceber que a corrosão na superfície do licor preto chega a quase 40 μm de largura, enquanto os pites arredondados no aço em contato com o licor verde foram da ordem de 5 μm . Ou seja, de forma geral a área corroída no aço submetido aos testes com o licor preto foi bem superior (da ordem de 8 vezes). Além disso, devido à sua posição no processamento da celulose, o licor preto possui em sua composição restos da madeira enquanto o licor verde é composto basicamente por sulfetos e carbonato. Assim, a madeira presente no licor preto pode conter substâncias inibidoras de corrosão, causando corrosões mais superficiais, enquanto o LV é mais propício a causar corrosões mais profundas.

Além de imagens mais detalhadas, as fotografias retiradas com auxílio do microscópio eletrônico auxiliaram na visualização real das estruturas dos pites, dos óxidos e das ranhuras causadas pelo processo de lixamento, melhorando a noção de profundidade, uma vez que esse microscópio possui uma melhor profundidade de campo quando comparado ao microscópio ótico. Isso pode ser verificado na comparação entre as imagens obtidas, uma vez que na microscopia ótica não era possível determinar com certa certeza se os pites não seriam na verdade óxidos produzidos no processo.

Uma outra forma de corrosão que pode ser observada pelas imagens do MEV foi a corrosão preferencial nas regiões dos riscos de polimento, uma vez que são regiões mais deformadas, com maior tensão, e, conseqüentemente, mais energéticas e, portanto, mais suscetíveis à corrosão do que o resto da superfície do metal (MCCAFFERTY, 2009). Assim, a corrosão é mais intensa nesses locais, determinando o perfil da corrosão que pode ser observado nas Figuras 3.11 e 3.12. A corrosão não ocorreu de forma uniforme, concentrando nas regiões mais ativas.

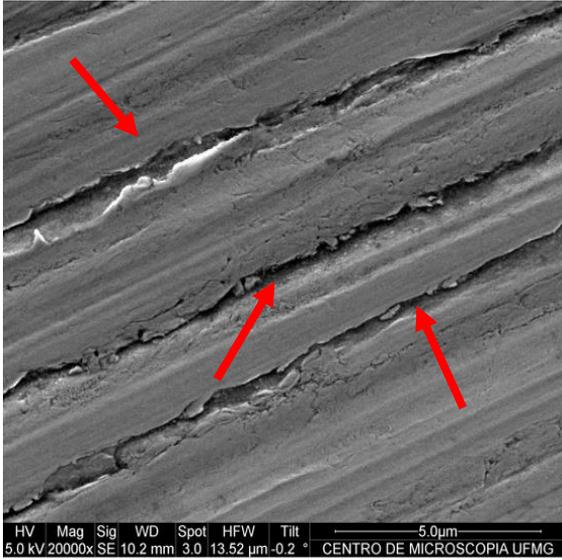


Figura 3.11 – Corrosão em amostra com LP.



Figura 3.12 – Corrosão em amostra com LP.

Por fim, foram feitas imagens de ambas as superfícies com ampliações pequenas, Figuras 3.13 e 3.14, auxiliando na visualização das diferentes intensidades no processo corrosivo quando submetidos a licores diferentes. As estruturas formadas pela corrosão em contato com o licor preto podem ser observadas mesmo com uma ampliação de 72x, enquanto dificilmente consegue-se observar a corrosão na imagem relativa ao licor verde, mesmo com uma ampliação de 100x.

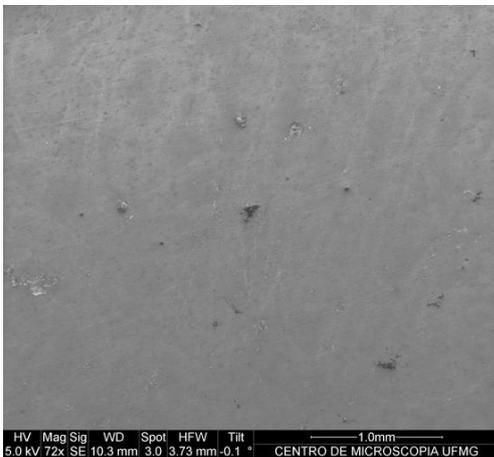


Figura 3.13– Corrosão na superfície (LP).

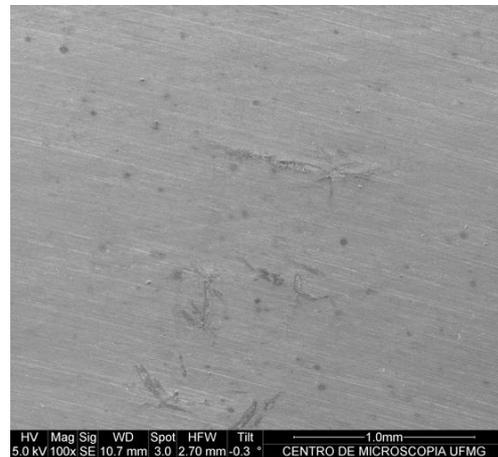


Figura 3.14 – Corrosão na superfície (LV).

O processo corrosivo no licor preto se dá em apenas alguns poucos focos de corrosão e em suas regiões adjacentes, formando deteriorações de maior área. Enquanto isso, no licor verde, a corrosão ocorre em vários pequenos pontos bem distribuídos pela superfície do metal.

Conclusões

Após a análise dos resultados dos testes de polarização, bem como das imagens obtidas através do MEV, foi possível caracterizar o fenômeno de corrosão do aço carbono ASTM A210 em contato tanto com o licor preto fraco quanto com o licor verde.

O mecanismo de corrosão se mostrou semelhante para os dois meios, como foi possível observar na curva de polarização linear. A formação de um filme poroso instável de caráter protetor na superfície do metal explica a passivação também instável observada na curva de polarização. As imagens feitas pelo MEV identificaram a formação de pites nos dois casos. Essas semelhanças são coerentes e de certa forma esperadas, dadas as composições e propriedades também semelhantes dos licores – pH e concentração de álcalis efetivos residuais.

Por outro lado, a taxa de corrosão estimada pela curva de Tafel mostrou que o licor verde tende a corroer o metal com maior intensidade que o licor preto. É possível, todavia, associar esse comportamento à estabilidade relativa da camada passiva – a camada formada na superfície do aço quando em contato com o licor verde apresentou maior oscilação da densidade de corrente, portanto seria mais instável – e ao pH ligeiramente mais alto do licor verde.

Os testes eletroquímicos de polarização fornecem informações importantes a respeito da intensidade e mecanismo de degradação no sistema estudado. Tais parâmetros auxiliam na aplicação do RBI nos sistemas que envolvem os licores.

Referências bibliográficas

ASTM A210/A210M. Standard Specification for Seamless Medium-Carbon Steel Boiler and Superheater Tubes, ASTM International, 2012.

CARDOSO, M., RIBEIRO, J.C.T., TRAN, H. Smelt Spout Corrosion in a Recovery Boiler. Tappi Journal. August 2010.

MCCAFFERTY, E. Introduction to Corrosion Science. Ed. Springer, Washington DC, 2009.

PENA, C. P., Reposição da espessura por soldagem em tubos de caldeira de recuperação e seu efeito nas propriedades mecânicas, metalúrgicas e de corrosão. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – UFMG, 2016.

RIBEIRO, J. C. T., Smelt spout corrosion in a recovery boiler. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional e, Tecnologia de Celulose e Papel – UFV, 2010.

SINGH, P.M., ANAYA, A. Effect of wood species on corrosion behavior of carbon steel and stainless steels in black liquors. Elsevier Ltd, 2006.

WENSLEY, A. Corrosion of Batch and Continuous Digesters. Ninth Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry, Ottawa, ON, 1998.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. USP, 2002.