



**Estudo do Comportamento dos Aços  
Inoxidáveis 304L e 316L e Aço Carbono em  
Salmoura de Cloreto de Potássio**

**Diego Nogueira Jacob  
Gabriele de Azevedo Cunha**

**Projeto Final de Curso**

**Orientadores:**

**Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.**

**Prof<sup>a</sup>. Leila Yone Reznik, D.Sc.**

**Janeiro de 2012**

# Estudo do Comportamento dos Aços 304L e 316L e Aço Carbono em Salmoura de Cloreto de Potássio

*Diego Nogueira Jacob*

*Gabriele de Azevedo Cunha*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

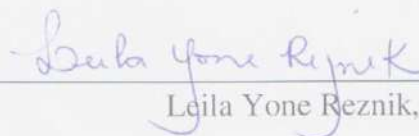
  
\_\_\_\_\_  
Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc. (EQ/UFRJ)

  
\_\_\_\_\_  
Francisco Assis Barbosa, M.Sc. (Pan-Americana S.A. Ind. Quím.)

  
\_\_\_\_\_  
Robinson Luciano Manfro, M.Sc. (EQ/UFRJ)

Orientado por:

  
\_\_\_\_\_  
Ladimir José de Carvalho, D.Sc. (EQ/UFRJ)

  
\_\_\_\_\_  
Leila Yone Reznik, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2012

Jacob, Diego Nogueira; Cunha, Gabriele de Azevedo.

Estudo do Comportamento dos Aços Inoxidáveis 304L e 316L e Aço Carbono em Salmoura de Cloreto de Potássio / Diego Nogueira Jacob e Gabriele de Azevedo Cunha.

Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2012

vii, 47 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Ladimir José de Carvalho e Leila Yone Reznik.

1. Aço inoxidável. 2. Salmoura de KCl. 3. Corrosão. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/ EQ). 5. Ladimir José de Carvalho e Leila Yone Reznik. I. Título.

*“De que adianta viver sem ter uma causa pelo qual morrer.”*

Autor desconhecido

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos, primeiramente, a nossa família que amamos e amaremos sempre. Em especial nossos pais, mães, irmãos e companheiros que estiveram conosco nos momentos mais felizes e nos mais difíceis.

Ao apoio dos amigos rendemos igualmente nossa gratidão.

Não podemos olvidar de todos os professores que nos acrescentaram um valioso conteúdo acadêmico e profissional. Dentre os quais destacamos o Professor Ladimir José de Carvalho, orientador atencioso, amigo imprescindível, educador notável e renomado conhecedor na área de corrosão e a Professora Leila Yone Reznik, orientadora amiga, paciente e entusiasta da área de corrosão.

Deixamos registrado todo nosso agradecimento a empresa PAN-AMERICANA S.A. INDUSTRIAS QUÍMICAS, sem o qual o nosso trabalho não poderia ter se desenvolvido. Ao Gustavo Fernandez Bastos, Engenheiro de Processos da empresa, o nosso mais especial obrigado, visto que suas sugestões, opiniões, orientações e observações foram primordiais para o bom andamento do presente trabalho.

Gostaríamos igualmente de agradecer ao Técnico Hélio Rezende do Departamento de Processos Inorgânicos da UFRJ pelo carinho, dedicação e solicitude a nós prestados.

Enfim, agradecemos a todos aqueles que, pela sua presença física ou não, colaboraram para o nosso desenvolvimento profissional e pessoal durante esses anos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Químico Industrial.

## **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS 304L E 316L E AÇO CARBONO EM SALMOURA DE CLORETO DE POTÁSSIO**

Diego Nogueira Jacob  
Gabriele de Azevedo Cunha  
Janeiro, 2012

Orientadores: Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Prof<sup>ª</sup>. Leila Yone Reznik, D.Sc.

A salmoura de cloreto de potássio utilizada para a produção de cloro e hidrogênio pode ser corrosiva sob determinadas condições. Uma vez que os dados existentes na literatura sobre o grau de corrosividade desta salmoura são escassos, decidiu-se caracterizar o poder corrosivo deste fluido sobre os aços inoxidáveis AISI 304L e 316L e também sobre o aço carbono AISI 1020. Desta forma, conduziram-se experimentos em laboratório, na temperatura ambiente (25°C) e em regime estático. Os experimentos foram feitos em células eletroquímicas e em triplicata sendo submersos na salmoura três corpos de prova de cada material estudado, suspensos por fios de nylon. A agressividade do meio sobre os materiais foi mensurada através de inspeção visual, valores de perda de massa e do cálculo da taxa de corrosão obtida através dos ensaios de decapagem. Foi utilizada a temperatura de 25°C para a solução de decapagem usada na limpeza química dos aços inoxidáveis (HNO<sub>3</sub> 10% v/v) e para a solução decapante do aço carbono (Solução de Clark) e os resultados obtidos foram explicados através de hipóteses aceitáveis. Baseando-se em premissas razoáveis chega-se a conclusão que se pode usar o diagrama de Pourbaix do cromo e do ferro para estimar em quais valores de pH o metal estará passivado ou não. A corrosão foi extremamente mais intensa no aço carbono em comparação com os aços inoxidáveis 304L e 316L, devido à característica estrutural apresentada pela camada de óxido de ferro.

# ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO.....	1
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
II.1 – Aços e a Corrosão .....	3
II.1.1 – Aço Carbono .....	3
II.1.2 - Aços inoxidáveis.....	3
II.2 - Corrosão.....	5
II.2.1- Conceito e importância .....	5
II.2.2 - Formas ou Tipos de Corrosão.....	7
II.2.2.1 – Corrosão do Tipo Uniforme .....	7
II.2.2.2 – Corrosão por Placas .....	8
II.2.2.3 – Corrosão do Tipo Alveolar .....	8
II.2.2.4 – Corrosão do Tipo Puntiforme ou Por Pite.....	9
II.2.2.5 – Corrosão do Tipo Intercristalina .....	9
III.2.2.6 – Corrosão do Tipo Intragranular .....	10
II.2.2.7 – Corrosão do Tipo Filiforme .....	10
II.2.2.8 – Corrosão por Esfoliação.....	11
II.2.2.9 – Corrosão do Tipo Grafítica .....	11
II.2.2.10 – Corrosão por Dezincificação.....	12
II.2.2.11 – Corrosão por Empolamento por Hidrogênio.....	12
II.2.2.12 – Corrosão em torno do Cordão de Solda .....	13
II.3 – Salmoura de Potássio .....	13
II.3.1 – Fontes de Potássio.....	13
II.3.2 – Eletrólise da salmoura de Potássio.....	14
II.3.2.1 – Processos Desenvolvidos .....	14

II.3.2.2 – Eletrólise de Membranas.....	15
II.3.3 – Purificação da salmoura de Potássio.....	17
II.3.3.1 – Controle do Clorato.....	17
II.3.3.2 – Decloração da salmoura.....	19
II.3.3.3 – Saturação e Precipitação das Impurezas.....	20
II.3.3.4 – Clarificação, Filtração e Colunas de Troca Iônica.....	22
II.3.4 Materiais de Construção e Corrosão.....	24
III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	26
III.1 - Materiais e Métodos.....	26
III.2 – Ensaio de Imersão.....	30
III.3 – Limpeza: Ensaio de Decapagem.....	32
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
IV.1 - Resultados.....	35
IV.1.1 - Ensaio de Decapagem.....	35
IV.1.2 – Taxas de Corrosão.....	37
IV.2 – Discussão dos resultados.....	38
IV.2.1 - Premissas.....	38
IV.2.2 – O Diagrama de Pourbaix do Cromo.....	39
IV.2.3 – Diagrama de Pourbaix do Ferro.....	42
V – CONCLUSÕES.....	44
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45



## I – INTRODUÇÃO

A maior parte das empresas produtoras de cloro e álcalis se concentra na produção de soda cáustica a partir do cloreto de sódio. O sal de cloreto de potássio, utilizado para a produção de potassa cáustica, cloro e hidrogênio gasosos, representa uma pequena porcentagem do mercado mundial (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005). Conseqüentemente há poucos estudos a respeito da salmoura de cloreto de potássio e, portanto, poucos dados na literatura. Entretanto é sabido que os sais, de uma maneira geral, aumentam a condutividade da água facilitando a ocorrência de corrosão eletroquímica. Além dessa ação alguns sais apresentam características aceleradoras do processo corrosivo (Parecer técnico HITA).

A quinta parte da produção mundial de aço é destinada a repor perdas causadas pela corrosão. Os gastos mundiais decorrentes da corrosão são imensos e causados principalmente por redução da vida útil de peças, custos de manutenção e processos de proteção. De uma forma geral os estudos em diferentes países têm chegado a conclusões parecidas, estimando custos variáveis entre 1% e 3% do PIB. No Brasil, os gastos podem chegar a cerca de US\$ 10 bilhões, grande parte na indústria petrolífera (FERNANDES, 2010).

Os danos aos materiais, devido à ação conjunta de corrosão e desgaste mecânico, desempenham um papel importante no processamento de potássio, onde navios, bombas e sistemas de transporte utilizados estão em contato constante com suspensões de partículas de KCl. Desgaste à corrosão é a degradação dos materiais em que ambos os mecanismos de corrosão e desgaste são encontrados e muitas vezes interagem. Metais passivos são propensos a danos por desgaste à corrosão, pois a ação do desgaste mecânico pode remover o filme passivo de proteção, expondo a superfície de metal a um ambiente corrosivo e a rápida corrosão da superfície pode ocorrer antes da renovação da camada protetora (HUANG; OGUOCHA; YANNACOPOULOS, 2004).

O presente estudo teve como objetivo a avaliação do poder corrosivo da salmoura de KCl procedente da PAN-AMERICANA S.A INDUSTRIAS QUÍMICAS sobre os aços inoxidáveis 304L e 316L e sobre aço carbono 1020.

No capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o os aços inoxidáveis e o aço carbono, os preceitos da corrosão e como a corrosão se apresenta nos mais diferentes materiais e meios. Também é apresentada uma revisão sobre as fontes existentes de KCl na

natureza e sobre os tipos de eletrólise e o processo de purificação desta salmoura. Ao final do capítulo há uma breve descrição sobre os melhores materiais a se trabalhar neste fluido e como este mesmo fluido interage com outros materiais, além dos que serão estudados.

Todo o procedimento experimental realizado é descrito no capítulo III. São apresentados os materiais utilizados, o procedimento para a decapagem química e o cálculo das taxas de corrosão.

Os resultados dos experimentos e suas respectivas discussões são retratados no capítulo IV, no qual são expostas as curvas de decapagem, taxas de corrosão calculadas e a introdução do Diagrama de Pourbaix do cromo e do ferro.

O Capítulo V é referente à conclusão do estudo de uma forma geral, compreendendo a avaliação dos melhores materiais a serem utilizados na salmoura de KCl nas condições estudadas.

## **II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **II.1 – Aços e a Corrosão**

#### ***II.1.1 – Aço Carbono***

Existem diversos tipos de aços com utilização industrial, dentre todos esses, se destaca pelo seu baixo custo e alta versatilidade o aço-carbono que tem excelente ductilidade e permite diversas operações de conformações a frio além de ser o metal mais soldável dentre os comerciais (PERRY; CHILTON 1980). A resistência à corrosão de um aço depende simplesmente da película superficial formada pelos produtos da sua oxidação. Assim como a água do mar, as salmouras oxidam o aço carbono a uma lenta taxa possibilitando, muitas vezes, a sua utilização quando a contaminação por íons de ferro não é prejudicial.

#### ***II.1.2 - Aços inoxidáveis***

Os aços inoxidáveis são ligas que têm grande resistência ao calor, são facilmente moldados, possuem uma boa combinação de dureza e ductilidade e principalmente apresentam em geral boa resistência à corrosão. A combinação dessas características desejáveis a um metal faz com que essas ligas sejam muito populares na indústria de processos (PERRY; CHILTON, 1980).

Existem muitos de tipos padronizados deste aço que em geral variam sua composição de acordo com a Tabela II.1.

Tabela II.1:Variação da composição de aços inoxidáveis (% em peso).

<b>Componentes</b>	<b>Ferro</b>	<b>Cromo</b>	<b>Níquel</b>	<b>Nióbio, Cobre, Selênio, Tântalo, Titânio, Carbono e Molibdênio</b>
Teor (%)	Base	12 à 30	0 à 22	Teores menores

Fonte: PERRY; CHILTON, 1980.

Teores maiores de cromo no aço inoxidável aumentam sua resistência à corrosão, contudo a presença de níquel nessas ligas melhora ainda mais essa característica em relação aos aços inoxidáveis contendo apenas cromo (PERRY; CHILTON, 1980). Essa característica do níquel se deve ao fato de que ele favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme de óxido foi pontualmente rompido (CARBÓ, 2001). Dessa forma, em meios oxidantes os aços inoxidáveis cromo-níquel tem melhor desempenho (PERRY; CHILTON, 1980).

Porém, em condições redutoras os íons cloreto destroem a película protetora de óxido formada na superfície do metal de liga cromo-níquel promovendo o ataque à superfície (PERRY; CHILTON, 1980). Para melhorar essa característica da liga metálica é incorporado molibdênio a sua composição que tem o poder de aumentar a resistência à corrosão em meios de ácidos redutores e de cloretos (SHREIR, 1963), melhorando a homogeneidade e compactação da camada protetora para esta condição (FARAH E LEMAITRE).

Essa classe de aços é subdividida em três subclasses: martensíticos, ferríticos e austeníticos (PERRY; CHILTON, 1980).

- Os aços martensíticos têm o teor de cromo variando de 12 a 20% com teores controlados de carbono além de outros aditivos. Estas ligas têm resistência à corrosão inferior aos aços austeníticos e podem ser usadas em ambientes fracamente corrosivos como água doce, solventes orgânicos e expostas à atmosfera (PERRY; CHILTON, 1980).
- As ligas metálicas que caracterizam os aços inoxidáveis ferríticos possuem de 15 a 30% de cromo e 0,1% de carbono. Os aços ferríticos têm boa resistência à corrosão podendo ser usados na manipulação de soluções fracamente corrosivas, meios oxidantes e altas temperaturas (até 815°C) sem problemas. No entanto, os aços ferríticos não são indicados para trabalho com ácidos redutores como HCl (PERRY; CHILTON, 1980).

- A subclasse dos aços inoxidáveis chamados austeníticos é a mais resistente à corrosão contendo de 16 a 26% de cromo, de 6 a 22% de níquel e o mais baixo teor de carbono, 0,08%, para evitar a precipitação de carbeto de cromo o que favorece o empobrecimento localizado em cromo gerando áreas anódicas que favorecem à corrosão. Para evitar o efeito de formação de carbeto foram desenvolvidos vários outros aços com titânio, nióbio e tântalo em sua composição além de uma linha que possui mais baixo teor de carbono com no máximo 0,03%, com exemplo desta linha temos os aços 304L e 316L (PERRY; CHILTON, 1980).

Os aços inoxidáveis 304L e 316L além do aço carbono 1020 de composições descritas na Tabela II.2 serão estudados:

Tabela II.2: Composição dos aços inoxidáveis 304L e 316L e do aço carbono 1020 (% em peso).

<b>Tipo</b>	<b>% Fe</b>	<b>% Cr</b>	<b>% Ni</b>	<b>% Mo</b>	<b>% C</b>	<b>% Mn</b>	<b>% Si</b>
<b>304L</b>	Base	17 - 21	8 - 12	-	0,03	1,5	2,0
<b>316L</b>	Base	17 - 21	9 - 13	2 - 3	0,03	1,5	1,5
<b>1020</b>	Base	0,18 - 0,23	-	-	0,2	0,3 - 0,6	-

Fonte: PERRY; CHILTON, 1999.

## II.2 - Corrosão

### II.2.1- Conceito e importância

Entende-se por corrosão toda a deterioração sofrida por qualquer material devido a reações químicas e/ou eletroquímicas entre o material e o seu meio de trabalho. Evidentemente, os materiais metálicos ganham maior enfoque quando tratamos de corrosão por serem largamente utilizados e por serem os mais suscetíveis a sofrer este tipo de processo (GENTIL, 2007). Os mecanismos de corrosão podem ser divididos em corrosão química ou seca e corrosão eletroquímica. Na corrosão química ou seca não há geração de elétrons, é simplesmente uma reação química direta entre o material e o meio. Já a corrosão via eletroquímica ocorre devido à diferença de potencial formada, gerando assim, corrente de elétrons (GENEROSO, 2010).

A corrosão é um processo espontâneo e que no caso dos metais está sempre fazendo com que os mesmos percam massa e se transformem perdendo sua durabilidade e sua capacidade de desempenhar dada função (GENTIL, 2007).

Além disso, a corrosão é um problema grave e que afeta sem dúvida todos os ramos da sociedade e todos os ramos produtivos. Mais especificamente na indústria química, a corrosão afeta os custos diretos e indiretos, age sobre a frequência de substituição de máquinas da planta, aumenta o risco de paralização da produção, aumenta as perdas e contaminação de produtos além de elevar os custos de segurança de processos e causar muitas vezes o superdimensionamento, acontecimento frequente quando não é conhecida a taxa de corrosão de um dado material para um dado trabalho.

“Como exemplo típico de superdimensionamento, pode-se citar o de uma tubulação de 362 km de comprimento e 20,3 cm de diâmetro que foi especificada preliminarmente para ter uma espessura de 0,82 cm, mas com adequada proteção contra corrosão pôde ser especificada com uma espessura de 0,64 cm, economizando-se, então, 3.700 toneladas de aço, com aumento da capacidade interna em 5%.”(GENTIL, 2007 p.2).

Deste modo, o estudo de corrosão se faz extremamente importante do ponto de vista dos custos finais de produção bem como para segurança de processos envolvidos na obtenção de dado produto ou a segurança envolvida do funcionamento adequado de uma dada peça ou até mesmo de uma construção tendo em vista as características indesejáveis que a corrosão apresenta.

## ***II.2.2 - Formas ou Tipos de Corrosão***

Cada reação de oxidação-redução que ocorre na superfície dos metais tem características particulares o que permite a classificação do tipo de corrosão que ela causa. A inspeção das características da corrosão apresentada pelo metal é fundamental para que possamos começar a identificar o como a corrosão está acontecendo naquele material. Classificaremos a corrosão dos metais quanto a morfologia, podendo a corrosão ser dos tipos: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfrica, dezincificação, entorno de cordão de solda e empolamento por hidrogênio (GENTIL, 2007).

### ***II.2.2.1 – Corrosão do Tipo Uniforme***

É o tipo mais simples de corrosão, o processo ocorre de forma equivalente por toda a superfície do metal como mostrado na Figura II.1 (GENTIL, 2007). Devido a essa característica de uniformidade desse processo muitas vezes a taxa de corrosão é expressa em termos da perda de espessura do metal por unidade de tempo, como exemplo mm/ano (SCHWEITZER, 1996).

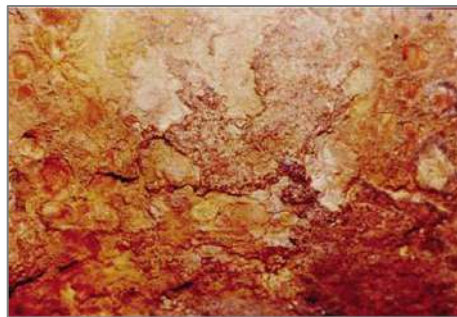


Figura II.1 – Corrosão uniforme em tubo enterrado  
(GENTIL, 2007).

### *II.2.2.2 – Corrosão por Placas*

Este tipo de ataque não se dá de forma homogênea na superfície do metal, gerando regiões ou placas com depressões no material como mostrado na Figura II.2 (GENTIL, 2007).



Figura II.2 – Corrosão em placas em chapa de aço-carbono encostado em tanque (GENTIL, 2007).

### *II.2.2.3 – Corrosão do Tipo Alveolar*

A superfície metálica atacada por esse tipo de corrosão sofre escavações semelhantes a alvéolos com o fundo das escavações arredondado. Em geral, as depressões possuem profundidade menor que a diâmetro como mostrado na Figura II.3 (GENTIL, 2007).



Figura II.3 Corrosão Alveolar em tubo (GENTIL, 2007).



#### *II.2.2.4 – Corrosão do Tipo Puntiforme ou Por Pite*

A corrosão puntiforme ou por pite é geralmente iniciada pela ruptura de uma camada protetora do metal em dados pontos da superfície metálica, configurando assim, um tipo de corrosão localizada (SCHWEITZER, 1996). No ponto em que ocorre a corrosão, são formadas cavidades, ou seja, pites que têm sua profundidade maior que seu diâmetro como ilustrado na Figura II.4 (GENTIL, 2007).



Figura II.4 - Corrosão por pite em aço inoxidável (GENTIL, 2007).

#### *II.2.2.5 – Corrosão do Tipo Intercristalina*

A corrosão intergranular ou intercristalina é um tipo de corrosão que ocorre nos contornos de grão do material metálico como ilustrado na Figura II.5. À medida que o processo oxidativo ocorre o material vai perdendo suas propriedades mecânicas possibilitando uma eventual fratura no momento em que sofrer alguma tensão (GENTIL, 2007).

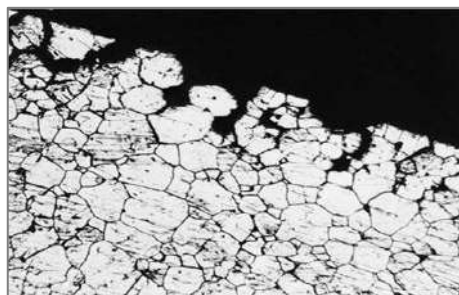


Figura II.5 - Corrosão intergranular ou intercristalina (GENTIL, 2007).

### *III.2.2.6 – Corrosão do Tipo Intragranular*

A corrosão Intragranular, transgranular ou transcristalina, como o próprio nome sugere, acontece no interior dos grãos do metal como mostrado na Figura II.6 e tem consequências semelhantes à forma intergranular, isto é, perda de propriedades mecânicas podendo ocasionar fratura da peça quando tensionada (GENTIL, 2007).

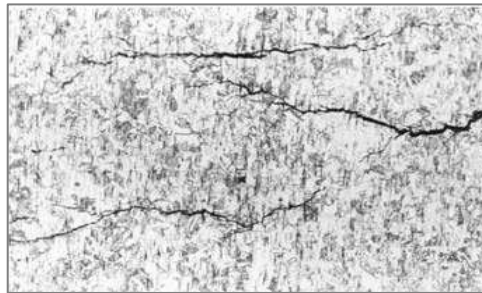


Figura II.6 - Corrosão transgranular ou transcristalina ou intragranular (GENTIL, 2007).

### *II.2.2.7 – Corrosão do Tipo Filiforme*

Este tipo de corrosão assume a forma de filamentos relativamente superficiais que se estendem por toda a superfície metálica como mostra a Figura II.7. No entanto, devido a características de repulsão elétrica do produto de corrosão, os filamentos formados jamais se cruzam. Ocorre geralmente em materiais metálicos revestidos superficialmente com tinta ou zarcão, por exemplo (GENTIL, 2007).



Figura II.7 - Corrosão filiforme. Filamentos se propagando em risco em chapa de aço (GENTIL, 2007).

#### II.2.2.8 – Corrosão por Esfoliação

Materiais que passaram pelo processo de extrusão, tendo seus grãos achatados e alongados são muito suscetíveis a sofrer este tipo de corrosão. Isto porque, esse processo oxidativo fornece um produto volumoso e folhado formado paralelamente à superfície do metal. É um processo mais comum em ligas de alumínio como mostra a Figura II.8 (GENTIL, 2007).



Figura II.8 - Peça de alumínio oxidada por esfoliação (GENTIL, 2007).

#### II.2.2.9 – Corrosão do Tipo Grafítica

Esse processo oxidativo seletivo ocorre com a liga de ferro com alto teor de carbono (ferro fundido cinzento). O ferro da liga é transformado em produto de corrosão gerando escavações na peça que, por sua vez, liberam todo o carbono contido na liga como mostra a Figura II.9. É possível verificar este tipo de corrosão depositando-se o suposto carbono sobre papel branco e riscar o papel com pó escuro formado comprovando ser mesmo a grafita (GENTIL, 2007).



Figura II.9 - Corrosão grafítica em ferro fundido cinzento (GENTIL, 2007).

### II.2.2.10 – Corrosão por Dezincificação

A corrosão por dezincificação é outro processo de corrosão seletiva que tem como alvo para a oxidação o zinco das ligas cobre-zinco (latões). Nas regiões em que ocorre dezincificação é notada a mudança de cor do latão de amarelado para vermelho indicando o consumo do zinco e a presença de cobre como ilustrado na Figura II.10 (GENTIL, 2007).



Figura II.10 - Peça de latão sofrendo dezincificação. Partes avermelhadas indicam consumo de zinco e presença de cobre (GENTIL, 2007).

### II.2.2.11 – Corrosão por Empolamento por Hidrogênio

A corrosão por empolamento pelo hidrogênio é um processo corrosivo devido a um mecanismo de transferência de massa. O hidrogênio atômico por ser uma molécula extremamente pequena consegue se difundir nas discontinuidades da matriz da peça metálica, uma vez que a difusão tenha ocorrido o hidrogênio atômico se transforma em  $H_2$ , hidrogênio molecular, que gera bolhas e pressão no interior da matriz como mostra a Figura II.11 (GENTIL, 2007).

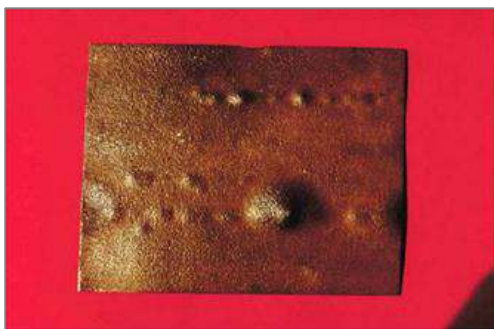


Figura II.11 - Placa que sofreu empolamento por hidrogênio (GENTIL, 2007).

### *II.2.2.12 – Corrosão em torno do Cordão de Solda*

Como o nome mesmo diz, surge em torno de cordões de solda como ilustra a Figura II.12. Esse processo só ocorre em aços com teores de carbono maiores que 0,03%, ou seja, em aços com baixíssimo teor de carbono como 304L e 316L esse processo não é observado (GENTIL, 2007).



Figura II.12 - Tubulação de aço inox que sofreu corrosão em torno do cordão de solda (GENTIL, 2007).

## **II.3 – Salmoura de Potássio**

### ***II.3.1 – Fontes de Potássio***

Atualmente o mundo produz o equivalente a 30 milhões de toneladas de potássio por ano, compreendendo o cloreto de potássio, sulfato de potássio e sulfato da mistura potássio-magnésio. A quantidade de potássio estimada nos depósitos existentes é da ordem de  $10^{11}$  toneladas e 98% destes estão localizados no Canadá (40%), países da Ex-União Soviética (40%) e Alemanha (18%). Estes três países lideram a produção de potássio com cerca de 80% de toda a produção mundial e em um segundo nível de produtores estão a França, Estados Unidos e a região do Mar Morto (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

Nos depósitos o cloreto de potássio frequentemente está associado com outros minérios. Ocorre principalmente uma mistura física entre a silvita (KCl) e halita (NaCl), mistura esta conhecida como silvinita. Estes dois cristais são semelhantes, ambos são cúbicos com quatro moléculas em uma célula unitária. Além de halita, outras impurezas podem estar presentes, como a anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), a Kieserita ( $\text{MgSO}_4$ ), carnallita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e

CaCl<sub>2</sub>. Alguns minérios são ricos em sulfato e o K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é o principal componente. A langbeinita (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.2MgSO<sub>4</sub>) é um destes exemplos.

Os depósitos subterrâneos de KCl são de origem marinha e ocorrem em camadas com profundidade que variam de 300 metros a mais de dois quilômetros. Em depósitos lacustres o KCl pode ser obtido sob a forma de salmoura ou de sais cristalizados.

Raramente obtêm-se KCl puro, independente da fonte. Por esta razão, se faz necessário o beneficiamento do sal. Usualmente a flotação (quando a mistura dos cristais é mecânica) e/ou a cristalização (quando as impurezas estão oclusas nos cristais de KCl) são as operações mais utilizadas (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

### ***II.3.2 – Eletrólise da salmoura de Potássio***

#### *II.3.2.1 – Processos Desenvolvidos*

A eletrólise da salmoura de potássio consiste na alimentação de uma salmoura concentrada juntamente com corrente elétrica produzindo potassa, cloro e hidrogênio gasosos e pode ser feita por meio de três diferentes formas:

- Via Mercúrio;
- Via Diafragma;
- Via Membranas.

Na eletrólise via mercúrio, apesar de ser realizada em um circuito fechado, ocorrem perdas substanciais através das emissões de vapores nas células eletrolíticas e geração de efluentes líquidos e sólidos, procedentes da manutenção, lavagem e vazamentos dos equipamentos e lama dos reatores de precipitação, respectivamente. Os vapores são facilmente absorvidos pelas vias respiratórias, o efluente líquido se acumula nos corpos receptores finais e o efluente sólido contamina os solos e, conseqüentemente, os lençóis freáticos (Parecer técnico ACPO – Associação de Combate aos Poluentes).

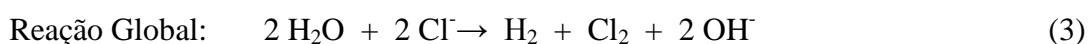
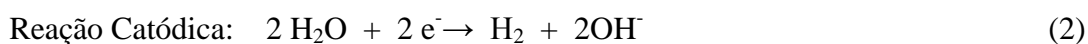
De acordo com o mesmo parecer técnico (ACPO), a eletrólise via diafragma com uso de asbestos oferece riscos à saúde humana, pois se trata de uma substância mineral nociva. O asbesto mineral, também conhecido como amianto é o responsável pela fibrose pulmonar (asbestose), câncer do sistema respiratório, dentre outras doenças.

Desta forma, o processo via membranas é a via mais limpa e segura existente atualmente. Este processo não gera poluentes, os produtos têm pureza bastante elevada e o requerimento de energia é menor em comparação com os outros processos. Entretanto, a salmoura que alimenta o eletrolisador deve ser extremamente pura, necessitando assim, de um tratamento de purificação mais completo e as membranas têm custo elevado e tempo de vida de serviço curto (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

### II.3.2.2 – Eletrólise de Membranas

Black & Veatch Corporation (2010) explica que na eletrólise de membranas (Figura II.16) gás cloro é formado no compartimento anódico enquanto que hidrogênio e potassa cáustica são formados no compartimento catódico e uma membrana impermeável de troca iônica divide estes dois compartimentos. Por esta membrana migram apenas os íons potássio e uma pequena quantidade de água para o compartimento catódico, ao passo que a mesma impede a passagem de íons cloreto e gás cloro do compartimento anódico para o catódico.

A salmoura concentrada entra no compartimento anódico e é eletricamente decomposta para fornecer íons cloreto e íons potássio para o processo. Uma salmoura menos concentrada (exaurida) deixa o eletrolisador para ser declorada, concentrada, purificada e reciclada. Potassa cáustica é produzida pelos íons potássio que são transportados através da membrana e pelos íons hidroxila resultantes da redução da água. Água pura é acrescida para reciclo da corrente com o objetivo de manter a concentração desejada de potassa, uma vez que uma parte da água é evaporada com o hidrogênio e consumida na reação de redução. Os íons cloreto são oxidados a cloro gasoso e este contém traços de oxigênio, ar e dióxido de carbono, que posteriormente são removidos por resfriamento, secagem e liquefação do cloro.

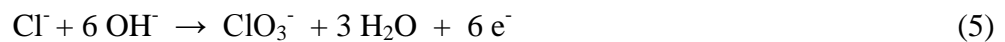


A salmoura de alimentação contém cerca de 320 g/L de cloreto de potássio e a salmoura exaurida tem uma faixa de pH de 2-5 e uma concentração de KCl de 170 g/L. O cloro produzido é 97 – 99,5% puro e contém de 0,5 - 3,0% de oxigênio. A potassa cáustica é concentrada em 30% em peso de hidróxido de potássio e contém de 40 - 50 ppm (mg/L) de

KCl e 5 - 15 ppm (mg/L) de íons cloreto. O hidrogênio gasoso tem pureza de aproximadamente 99,9% (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

Entretanto, uma pequena quantidade de íons hidroxila migra do compartimento catódico para o anódico (“back-migration”) e, desta forma, reage com os íons cloreto presentes, reduzindo assim, a produção de cloro. Desta maneira, a eficiência do anodo está intimamente relacionada com a eficiência do catodo (O’BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

As seguintes reações paralelas ocorrem no compartimento anódico:



O ácido hipocloroso e o clorato de potássio são removidos no tratamento de purificação da salmoura, enquanto que o oxigênio, por ser gasoso, é aspirado juntamente com o cloro.

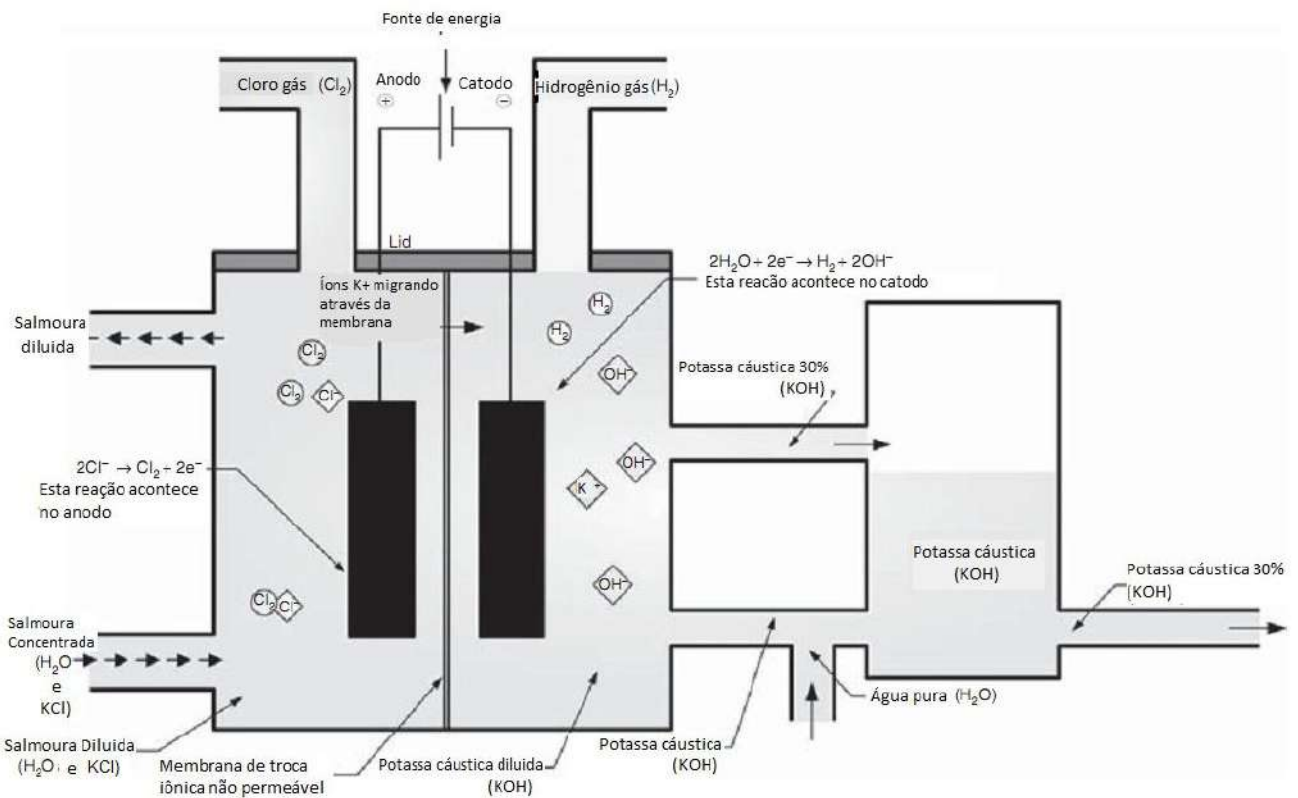


Figura II.13 - Esquema de uma célula de membranas (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).



### II.3.3 – Purificação da salmoura de Potássio

As impurezas na salmoura podem afetar a cinética das reações que ocorrem nos eletrodos, o desempenho das células e a qualidade do produto. O tratamento de remoção destas impurezas é essencial e representa uma parcela economicamente significativa do processo (Figura II.13). A utilização de células de membranas fez com que as especificações de pureza da salmoura ficassem mais rigorosas e com isso, a complexidade e os custos do processo de tratamento aumentaram. Uma salmoura pura é vital para o bom desempenho do eletrolisador (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

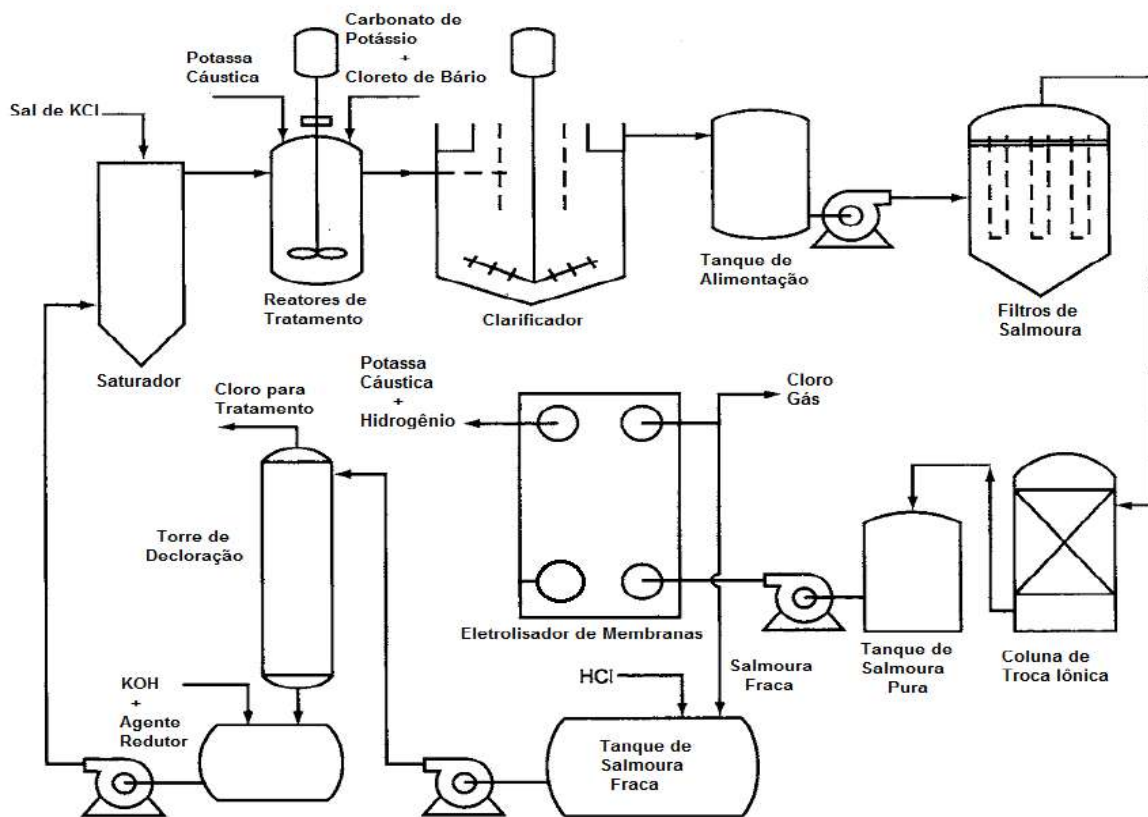


Figura II.14 – Processo completo de purificação da salmoura (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

#### II.3.3.1 – Controle do Clorato

No eletrolisador uma das impurezas formadas no anodo como resultado do “back-migration” de íons hidroxila é o clorato (ou  $\text{KClO}_3$ ). Eventualmente o  $\text{KClO}_3$  se acumula no

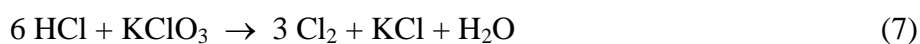
sistema e pode causar danos ao processo (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005), tais como:

- Interferência na solubilidade do sal base;
- Atuação como oxidante das resinas de troca iônica;
- Contaminação da potassa cáustica;
- Fonte de corrosão.

A quantidade de  $\text{KClO}_3$  formada é da ordem de 1– 2 Kg por tonelada de cloro produzido. Um método bastante popular para tal situação é purgar uma pequena fração do fluxo total de salmoura e enviá-la para um tratamento no qual este excesso será minimizado.

Usualmente é adicionada uma solução de ácido clorídrico concentrado de modo a formar uma salmoura resultante superacidificada. Os fluxos são misturados e a salmoura ácida segue para um reator no qual será aquecida até uma temperatura superior a  $80^\circ\text{C}$  por meio de vapor injetado diretamente no líquido.

A remoção do excesso de  $\text{KClO}_3$  ocorre de acordo com a seguinte reação química:



O cloro gasoso gerado na reação (7) é aspirado para o coletor de cloro para posterior recuperação. A salmoura ácida transborda do reator, através de um selo hidráulico e mistura-se com a salmoura exaurida tendo como objetivo reagir o HCl em excesso com todo o HClO produzido no eletrolisador e ao mesmo tempo reduzir o pH, pois assim facilitará a retirada do cloro livre na etapa seguinte (Figura II.15).

O pH da salmoura deve ser ajustado de modo a favorecer o deslocamento do equilíbrio da reação química abaixo para a esquerda, visando a formação de cloro gasoso.



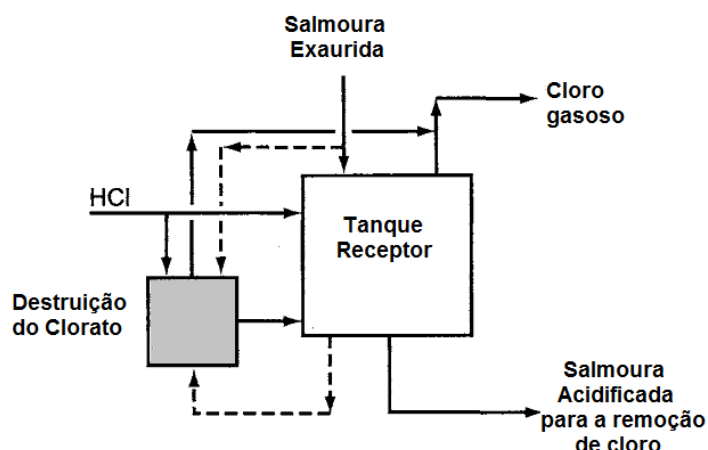


Figura II.15 - Remoção de clorato de uma fração da salmoura exaurida com transbordo para o tanque receptor (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

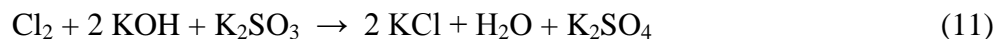
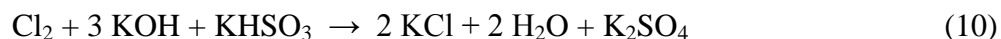
### II.3.3.2 – Decloração da salmoura

O cloro livre solúvel na salmoura deve ser removido não apenas para minimizar a corrosão dos equipamentos posteriores, mas principalmente para evitar a oxidação das resinas de troca iônica ao final do tratamento. A decloração também tem por objetivo a recuperação do cloro gasoso (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

A salmoura deste tanque é enviada ao declorador, que consiste em uma coluna recheada parcialmente operando a um terço ou a metade da pressão atmosférica. A salmoura é alimentada no topo e flui para o fundo da coluna. Devido ao vácuo, que pode ser aplicado no meio ou no fundo, a salmoura entra em ebulição no momento em que é alimentada e a maior parte do cloro dissolvido é removido juntamente com uma parte da água que também é evaporada. A mistura de cloro e vapor d'água é succionada e enviada para a unidade de tratamento de cloro.

No entanto a decloração a vácuo não remove totalmente o cloro dissolvido na salmoura, sendo necessária uma segunda decloração, que neste caso é feita com a adição de um agente de redução química. Dentre os agentes de redução mais utilizados estão o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), sulfito de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_3$ ), bissulfito de potássio ( $\text{KHSO}_3$ ) e metabissulfito de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Peróxido de hidrogênio e os métodos de catálise, quimiossorção e carvão ativado também podem ser aplicados (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

Os compostos de enxofre removem o cloro livre da seguinte maneira:



A decoloração química efetuada com a utilização de compostos de enxofre em meio alcalino remove efetivamente todo o cloro residual. Ao fim desta etapa a concentração de cloro livre na salmoura é “não detectável”.

### *II.3.3.3 – Saturação e Precipitação das Impurezas*

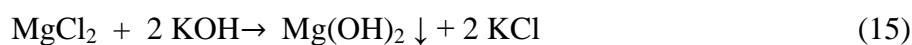
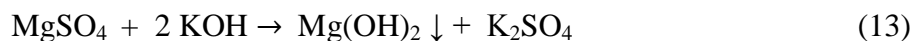
A Salmoura alcalinizada é direcionada para equipamentos de concentração conhecidos como saturadores. Esta salmoura necessita ser concentrada, pois será eletricamente decomposta no compartimento anódico do eletrolisador para fornecer íons cloreto e íons potássio para o processo.

Nesta etapa sal de KCl sólido e água são adicionados na salmoura exaurida a fim de obter a concentração desejada para a alimentação dos eletrolisadores (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010). Contudo, este sal contém impurezas como: cálcio, magnésio, níquel, ferro, estrôncio, bário, alumínio, sílica, sulfatos e brometos. Estas impurezas na salmoura afetam a cinética das reações que ocorrem nos compartimentos anódico e catódico, o desempenho e a condição de alguns componentes das células e a qualidade do produto final (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

O cálcio, magnésio e os sulfatos estão presentes em maiores proporções no sal de KCl, enquanto que as outras impurezas encontram-se em menores extensões. O magnésio, sob a forma de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , precipita no compartimento anódico bloqueando a passagem e assim, aumentando a queda de tensão através da membrana. O cálcio, também sob a forma de hidróxido, precipita no compartimento catódico reduzindo desta forma, a eficiência de corrente. Níquel e ferro se comportam como o magnésio, ao passo que o estrôncio, bário, sulfato, alumínio e sílica têm o comportamento do cálcio (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

A remoção das impurezas majoritárias (cálcio, magnésio e sulfato) é feita por precipitação seguida de filtração enquanto que as impurezas minoritárias (cálcio e magnésio não removidos pela precipitação e outros íons) são removidas por colunas de troca iônica.

O cálcio é removido com a adição de carbonato de potássio, o magnésio com hidróxido de potássio e o íon sulfato com cloreto/carbonato de bário.



O cloreto/carbonato de bário reage com o sulfato que é produzido na reação de remoção do cloro livre, com o sulfato proveniente das reações (12) e (13) e do sal sólido utilizado para a concentração da salmoura.



O precipitado de sulfato de bário é separado juntamente com o carbonato de cálcio e o hidróxido de magnésio nas etapas seguintes de sedimentação e filtração.

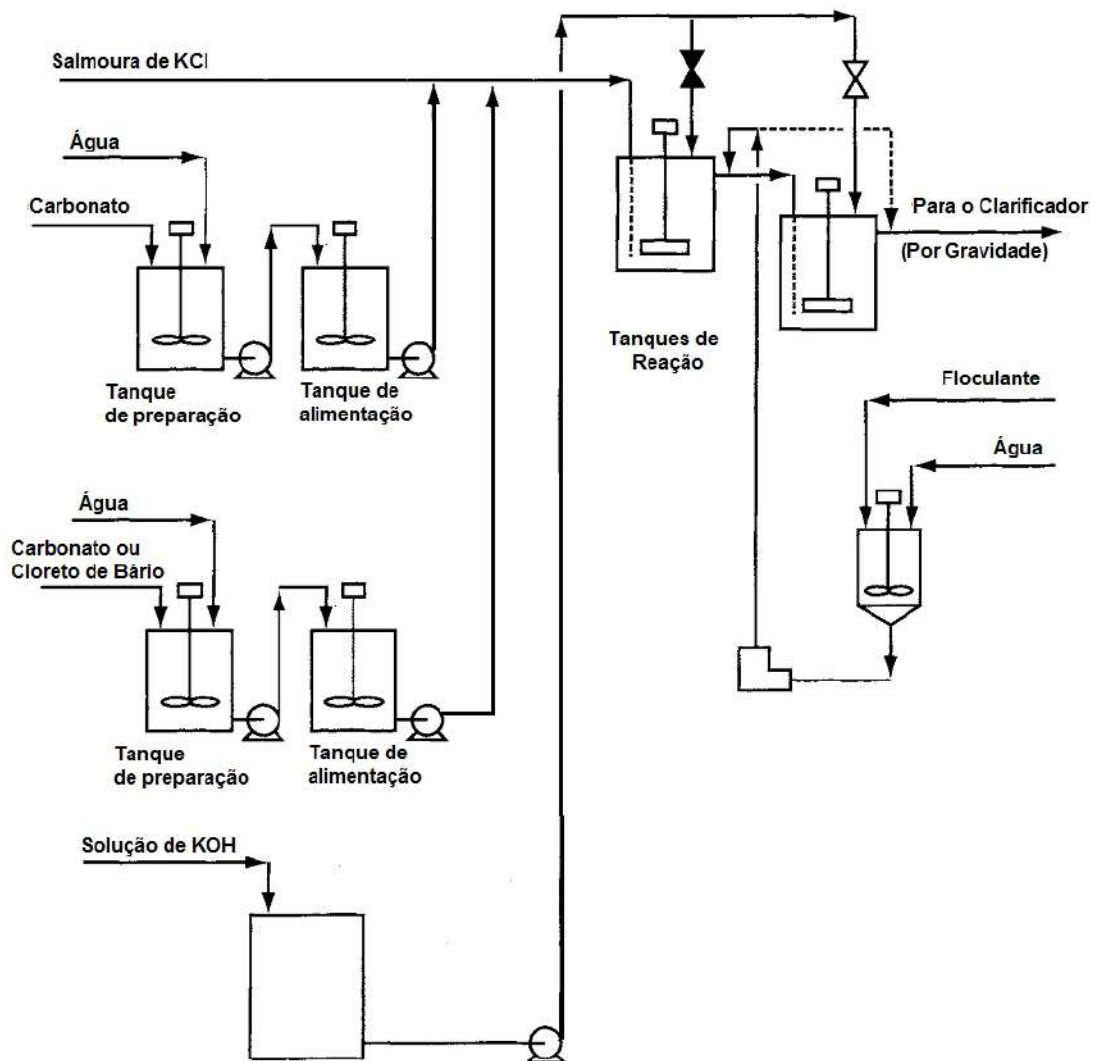


Figura II.16 - Fluxograma do tratamento de remoção de impurezas. Adaptado de (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

#### II.3.3.4 – Clarificação, Filtração e Colunas de Troca Iônica

O objetivo do clarificador no tratamento da salmoura é remover os sólidos gerados. Floculante é adicionado na corrente a jusante dos reatores para que as partículas precipitadas na etapa anterior sedimentem com maior velocidade. Os sólidos sedimentam para o fundo e o líquido clarificado é removido no topo por transbordo (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

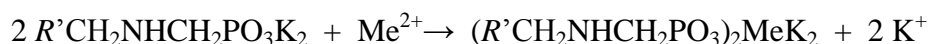
Esta salmoura clarificada é coletada em um tanque e depois bombeada para os filtros primários e subsequentemente para os filtros secundários. A filtração é um processo no qual

os sólidos são removidos de um líquido ao passar por um meio poroso, no qual ficam retidos. A lama proveniente destes filtros primários e secundários é removida através de um filtro prensa. Filtros de vela de cerâmica, filtros cartucho e filtros folha são os mais comuns para este tipo de aplicação. A salmoura passa através do tecido ou elementos, deixando os sólidos retidos e a torta formada é compressível.

Esta salmoura concentrada livre de impurezas sólidas é então direcionada para torres de troca iônica, que podem ser definidas como a troca reversível de íons entre um material de troca iônica sólido e um líquido. Sua função é a troca de íons de metal alcalino da sua estrutura por outros íons presentes na solução, tais como: cálcio, magnésio, níquel, ferro, estrôncio, bário e alumínio.

Neste processo são necessárias resinas especiais como as resinas quelantes, que tem como grupamentos finais o iminodiacetato ou o aminofosfonato (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005 apud WHITE, 1990).

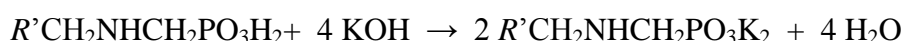
Troca Iônica:



Regeneração:



Conversão:



Me se refere a qualquer metal bivalente.

Esta salmoura ultra pura segue então para a eletrólise com células de membrana.

### ***II.3.4 Materiais de Construção e Corrosão***

O sal de potássio, KCl, não é corrosivo quando seco, porém quando exposto a atmosfera é muito higroscópico. Superfícies de aço expostas em uma planta de KCl devem ser revestidas com resina epóxi ou um bom esmalte. A corrosividade da salmoura de potássio aumenta com a agitação, aeração e temperatura elevada. A salmoura aquecida encontrada em plantas de cristalização pode ser bastante corrosiva e as ligas Inconel (76% Ni, 15,5% Cr, 8% Fe, 0,08% C<sub>max</sub>, 0,2% Si<sub>max</sub>, 0,5% Mn e 0,2% Cu) e Monel (66% Ni, 1,2% Fe, 0,2% C<sub>max</sub>, 0,2% Si<sub>max</sub>, 1% Mn e 31,5% Cu) e aço inoxidável são utilizados na maioria dos principais equipamentos. Tubulações não metálicas, incluindo FRP (Plástico Reforçado com Fibra de Vidro), são comuns, dentro de sua faixa de temperatura operacional. Linhas de aço carbono subterrâneas são protegidas por anodos de sacrifício de magnésio ou zinco ou pela aplicação de corrente elétrica direta (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

Aços inoxidáveis se mostram bons a excelentes em resistência à corrosão em diversos ambientes industriais. No entanto, em ambientes contendo cloro, tais como salmouras de potássio, muitos aços inoxidáveis são severamente degradados pela corrosão localizada (por exemplo, corrosão por pite e crevice) (HUANG; OGUOCHA; YANNACOPOULOS, 2004). Huang (2004 apud SHIRAZI, 1996) testou os aços inoxidáveis AISI 304L, 304LN, 316L, 316LN, 904L e UNSS31254 (254SMO) através de numerosos experimentos eletroquímicos na salmoura de potássio estagnada a 22 e 90°C para a medição do potencial de pite. As ligas foram classificadas em ordem decrescente de seus potenciais pite da seguinte forma: 254SMO > AISI 904L > AISI 316LN > AISI 316L > AISI 304LN > AISI 304L.

Alguns estudos utilizando a salmoura de cloreto de sódio nos mostram que os íons cloreto afetam significativamente a resistência ao desgaste por corrosão em aços inoxidáveis, independente da sua fonte, sendo que a taxa de corrosão aumenta linearmente com a concentração destes íons em solução (HUANG; OGUOCHA; YANNACOPOULOS, 2004).

A água do mar é uma solução salina uniforme consistindo predominantemente de cloretos de sódio e magnésio dissolvidos em água. Muitos outros minerais solúveis presentes na água do mar têm efeitos individuais e cumulativos insignificantes devido a suas pequenas concentrações, em comparação aos cloretos dominantes. Desta forma, a água pode ser considerada equivalente a uma solução 0,5 mol/L de cloreto de sódio. Nesta concentração a solução de cloreto de sódio tem um pico de corrosividade atuando mais agressivamente sobre



o aço. A taxa de corrosão mais comumente referenciada para aço carbono em água do mar é 130  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (0,13 mm/ano) (MARIANO, 2008).

### III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi avaliado o poder corrosivo da salmoura de cloreto de potássio procedente da empresa PAN-AMERICANA S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS sobre os aços inoxidáveis AISI 304L, AISI 316L e sobre o aço carbono AISI 1020. Para tal estudo, foram realizados experimentos em laboratório na temperatura ambiente e em regime estático. A taxa de corrosão pôde ser avaliada através de testes de perda de massa.

#### III.1 - Materiais e Métodos

##### 1) Materiais Utilizados

- Balança analítica com precisão de quatro casas decimais;
- Béqueres de 500 e 100 mL;
- Células eletroquímicas;
- Dessecador;
- Fios de nylon;
- Papel absorvente;
- Secador com jato de ar frio;
- Termômetro.

##### 2) Soluções Utilizadas

- Ácido nítrico 10% (v/v);
- Água destilada;
- Salmoura de cloreto de potássio 294 g/L;
- Solução de Clark.

### 3) Salmoura de Potássio

A salmoura de cloreto de potássio foi retirada de um ponto da tubulação que alimenta os eletrolisadores. Esta salmoura é considerada ultra pura, pois é proveniente do tratamento de purificação, estava na temperatura de 60°C e seu aspecto era límpido. A salmoura foi resfriada e encaminhada para o laboratório da própria empresa PAN-AMERICANA, no qual foram feitas as análises químicas principais. A Tabela III.3 mostra o pH, o teor dos componentes presentes e os respectivos métodos de análise.



Figura III.17 –Aspecto da salmoura de KCl retirada do processo.

Tabela III.3 - Teor dos principais componentes presentes na salmoura e seus métodos de análise.

<i>Componente</i>	<i>Teor</i>	<i>Método de Análise</i>
KCl (g/L)	294	Método Mohr
pH	11,74	pHmetria
KOH (g/L)	0,17	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/L)	0,40	Ácido-Base
KClO <sub>3</sub> (g/L)	14,1	Permanganometria
Dureza (Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> ) (µg/L)	Não Detectável	Método Colorimétrico
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	9,8	Turbidimetria
Hg <sup>2+</sup> (mg/L)	0,4	Fotometria
SiO <sub>2</sub> (mg/L)	Não Detectável	Método Colorimétrico
Al <sup>3+</sup> (mg/L)	0,3	Método Colorimétrico
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Não Detectável	Método Colorimétrico

#### 4) Corpos de Prova: Confeção e Limpeza (Jateamento)

A partir de três chapas, uma de aço inoxidável AISI 304L, outra de aço inoxidável AISI 316L e uma última de aço carbono 1020, foram confeccionados um total de 12 corpos de prova (CP's), quatro para cada material, cujas dimensões, em média, foram:

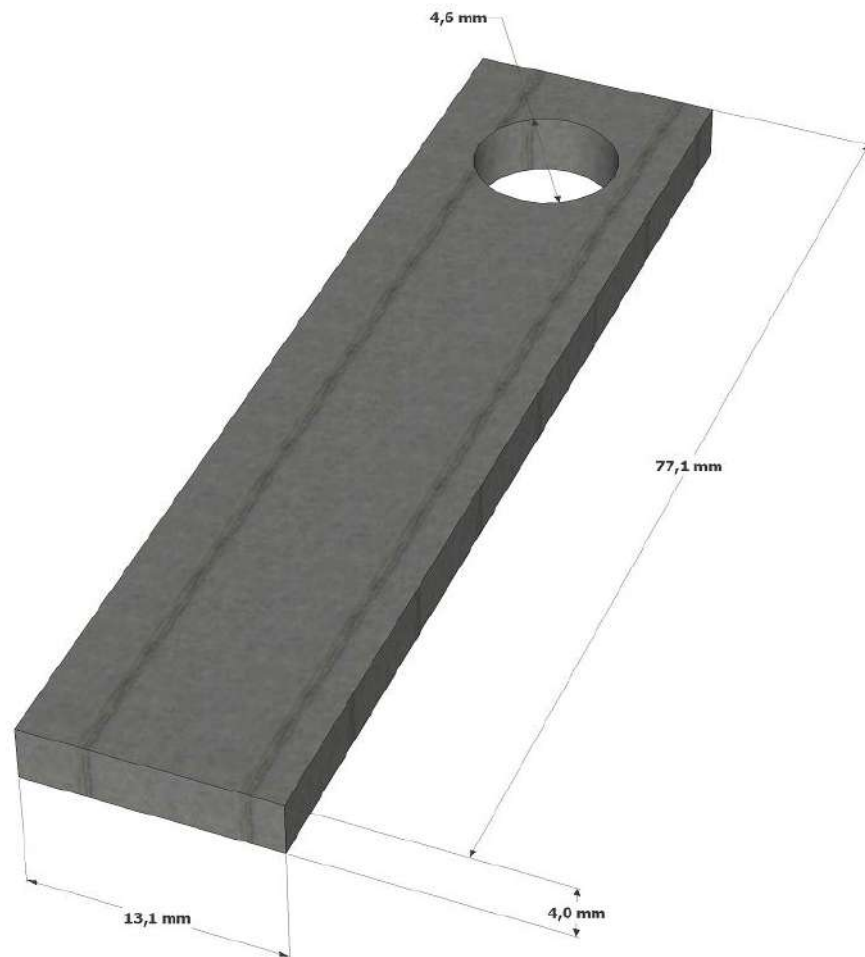


Figura III.18 – Dimensões médias dos corpos de prova utilizados.

Os CP's foram devidamente identificados na face superior por números e logo após jateados, para a remoção de gorduras, óxidos e impurezas formadas na superfície. Os CP's foram pesados em balança analítica com precisão de quatro casas decimais e logo após envolvidos em papel absorvente e acondicionados em um dessecador para evitar a ocorrência de qualquer tipo de oxidação até o momento do experimento.



Figura III.19 – Equipamento utilizado para o jateamento dos corpos de prova.



Figura III.20 – Corpos de prova antes e após o jateamento. A letra “A” escrita acima do corpo de prova indica que o mesmo é feito de aço inoxidável 304L, enquanto que a letra “B” indica o aço inoxidável 316L e a letra “C” indica que o material é de aço carbono.

### III.2 – Ensaio de Imersão

Em uma primeira etapa lavou-se em água corrente três células eletroquímicas e as mesmas ficaram expostas ao ambiente para que pudessem secar completamente. Após a secagem as células foram rinsadas três vezes consecutivas com a salmoura de KCl. Adicionou-se aproximadamente 400 mL de salmoura de KCl em cada célula eletroquímica. Com o auxílio de luvas, os corpos de prova foram amarrados, através do orifício na parte superior, com fios de nylon. Quatro CP's de cada material foram submersos em uma célula contendo salmoura. Cada corpo de prova ficou suspenso pelo fio de nylon, de modo que não encostasse na parede e nem no fundo da célula e rolhas de borracha foram utilizadas na tampa a fim de manterem presos os CP's por meio do fio de nylon.

Ao final da montagem, quatro corpos de prova de cada um dos três materiais estudados estavam suspensos e submersos em uma célula eletroquímica contendo aproximadamente 400 mL de salmoura, de acordo com as Figuras III.21 a III.25 a seguir. O experimento teve duração média de 14 dias.

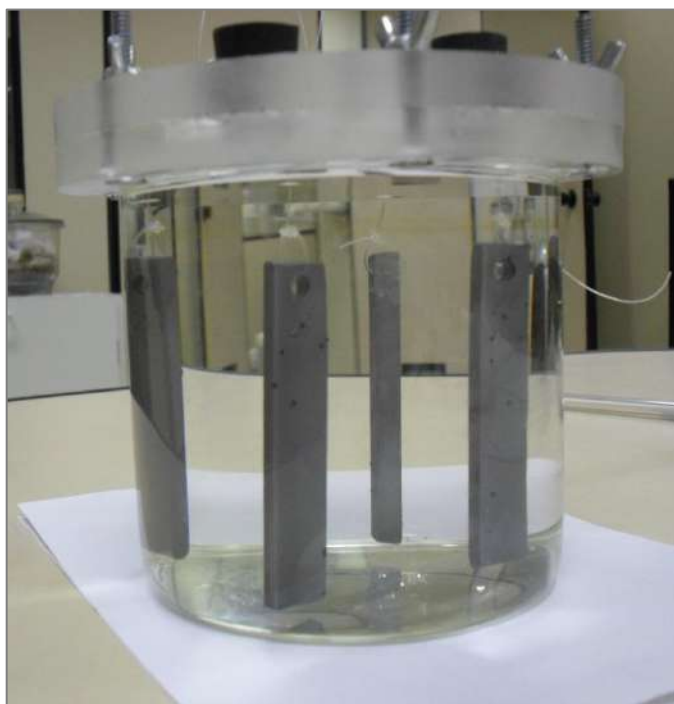


Figura III.21 – Montagem de uma célula eletroquímica com corpos de prova de aço carbono. Registrada após 30 minutos de contato com a salmoura de cloreto de potássio.



Figura III.22 – Células com corpos de prova de aço carbono, aço inoxidável 316L e aço inoxidável 304L (da esquerda para a direita). Registrada após 2 horas de contato.



Figura III.23 - Células com corpos de prova de aço carbono, aço inoxidável 316L e aço inoxidável 304L (da esquerda para a direita). Registrada após 5 dias de contato.



Figura III.24 - Registrada após 9 dias de contato.





Figura III.25 - Registrada após 14 dias de contato.

### III.3 – Limpeza: Ensaio de Decapagem

A resistência à corrosão do aço inoxidável é devido a um filme óxido ‘passivo’ complexo rico em cromo, que se forma naturalmente na superfície do aço. O processo de decapagem dos aços consiste basicamente em remover a camada de óxidos formada sobre a superfície metálica, através da ação solvente de uma solução ácida diluída na temperatura específica (LEITE, 2008).

Para tal procedimento tomou-se como base as normas ASTM G1-90 e NACE Standard TMO169-2000, no qual estabelece que os aços inoxidáveis 304L e 316L devem ser decapados em solução de ácido nítrico 10% (v/v) à 60°C e o aço carbono em solução de Clark (1000 mL de ácido clorídrico + 20g de trióxido de antimônio + 50g de cloreto estanoso) à temperatura ambiente. Os CP’s eram imersos na solução de decapagem durante um intervalo de 5 segundos, quando então eram retirados desta solução, lavados em água destilada, secos utilizando jato de ar frio e pesados em balança analítica. Este procedimento, que foi realizado em triplicata, era repetido até que fosse atingido um valor de massa constante para cada corpo de prova. Desta forma, levantou-se a curva de decapagem para cada material metálico, procedendo-se ao cálculo das respectivas taxas de corrosão.

Apesar das normas citadas acima indicarem a temperatura de 60°C (ácido nítrico) para a decapagem de aços inoxidáveis, foi utilizada a temperatura ambiente (25°C) para a limpeza.



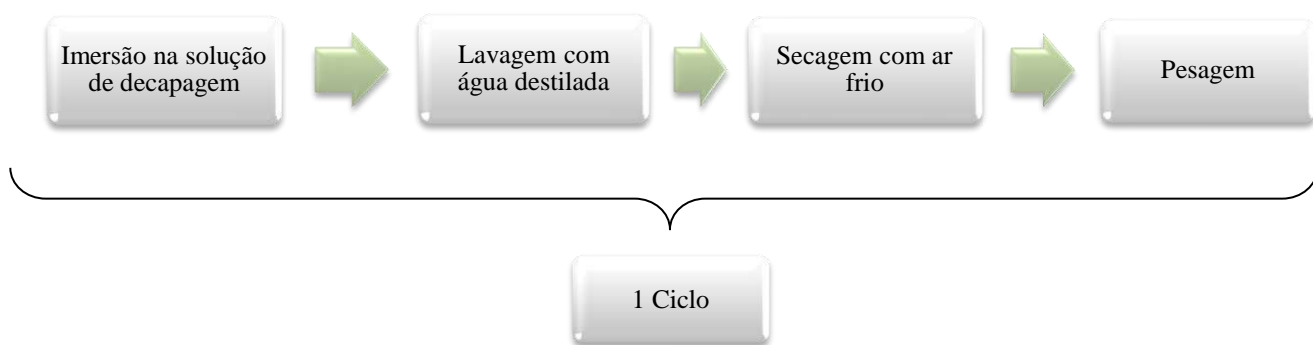


Figura III.26 – Esquema simplificado do ensaio de decapagem.



Figura III.27 - Corpos de prova após decapagem. Aço inox 304L seguido por 316L e por último o aço carbono (da esquerda para a direita).

### III.3 – Taxa de Corrosão

A intensidade do processo corrosivo pode ser expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, que pode ter como unidade: milésimos de polegada ao ano (mpy), milímetros por ano (mm/ano), polegadas por mês (ipm), polegadas por ano (ipy), micrometros por ano ( $\mu\text{m}/\text{y}$ ), picometros por segundo (pm/s), gramas por metro quadrado por hora ( $\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$ ), miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd) e microgramas por metro quadrado por segundo ( $\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{s}$ ), conforme indicação das normas ASTM G1-99, NACE Standard TMO169-2000 e NACE Standard RPO775-2005, empregando-se a equação (1):

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{K \times \Delta M}{A \times t \times \rho} \quad (1)$$

Onde:

K = é uma constante ( $8,76 \times 10^4$  para unidades em mm/ano);

$\Delta M$  = perda de massa em g;

A = área exposta em  $\text{cm}^2$ ;

t = tempo de exposição em h;

$\rho$  = massa específica do material em  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

## IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 - Resultados

#### IV.1.1 - Ensaio de Decapagem

A Figura IV.31 mostra os valores de perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem ( $\text{HNO}_3$  10%) a  $25^\circ\text{C}$  para os aços inox 304L e 316L e em solução de Clark ( $25^\circ\text{C}$ ) para o aço carbono.

$$\text{Perda de Massa Média} = \text{Massa}_{\text{antes do experimento}} - \text{Massa}_{\text{após cada ciclo de decapagem}}$$

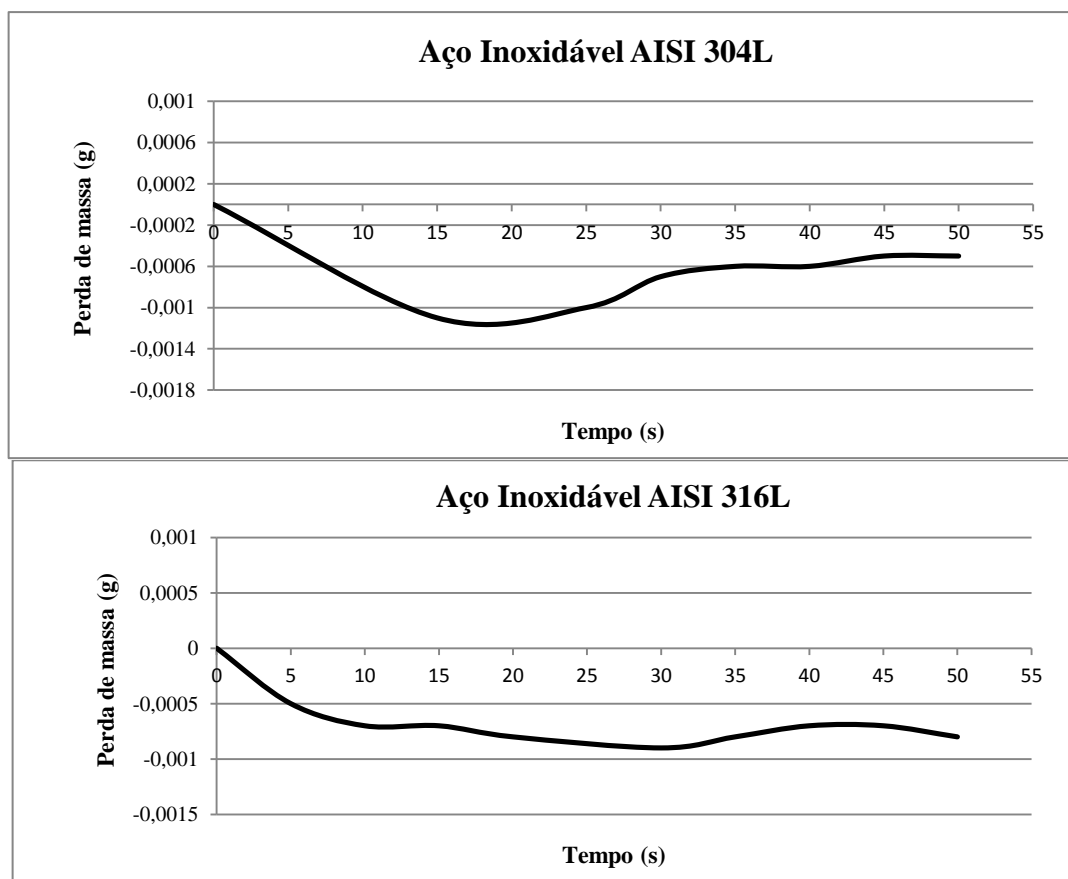


Figura IV.28 - Variação da perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem.

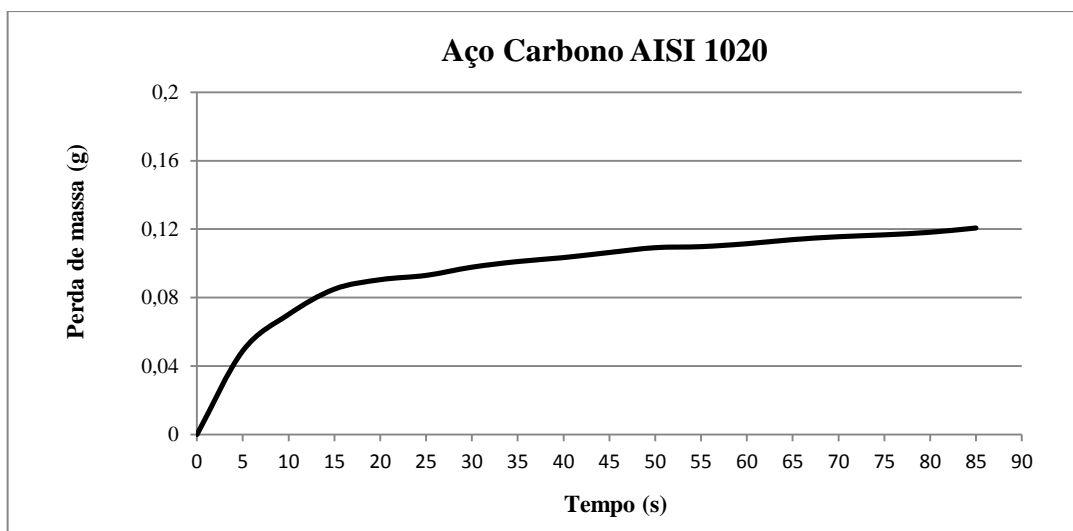


Figura IV.29 - Variação da perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem.

A partir das duas primeiras curvas de decapagem pode-se avaliar a influência da temperatura da solução de decapagem sobre a remoção do produto de corrosão formado na superfície do corpo de prova. Ao se utilizar a temperatura de 25°C (ao invés de 60°C) o resultado obtido foi exatamente o inverso do esperado, isto é, foi observado um ganho de massa. Provavelmente o HNO<sub>3</sub> a 25°C formou uma camada passiva que protegeu o material, não deixando que houvesse a perda do produto de corrosão formado. Entretanto quando observamos os valores médios de ganho de massa para os dois aços inoxidáveis ( $\approx 6,0 \times 10^{-4}$  para o 304L e  $8,0 \times 10^{-4}$  para o 316L), é visto que os mesmos são da ordem de  $10^{-4}$ , ou seja, o produto de corrosão formado somado a camada passiva criada pelo HNO<sub>3</sub> é de ordem muito baixa. Desta forma o produto de corrosão tem valores inferiores aos citados acima e observa-se que os mesmos são oriundos da variação na quarta casa decimal da balança analítica, onde vale a pena ressaltar que há um erro embutido, o que nos indicaria uma perda de massa imperceptível (caso o produto de corrosão fosse removido).

Para o aço carbono é notada uma crescente perda de massa ao longo do tempo de imersão na solução decapante (Clark), ou seja, após a remoção do óxido, a solução ácida ataca em proporções menores ao metal base, o que é indesejável.

#### IV.1.2 – Taxas de Corrosão

A partir da equação (1) a taxa de corrosão, em mm/ano, pode ser calculada para o aço carbono, uma vez que é inviável estimar esta taxa para os dois outros materiais. Para tal cálculo foi feito o uso dos seguintes valores para as variáveis K,  $\Delta M$ , t, A e  $\rho$ :

- $K = 8,76 \times 10^4$
- $\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$
- $t = 330$  horas

	<b>Aço Carbono</b>
$\Delta M$ (g)	0,0847
Área (cm <sup>2</sup> )	27,98

Desta forma obtemos a seguinte taxa de corrosão:

Tabela IV.4 – Taxas de corrosão, em mm/ano. Média dos valores utilizados para o tempo de imersão na solução decapante de 15s.

<i>Taxa de Corrosão</i>	<i>Desvio Padrão</i>
<b>0,1024</b>	0,0053

Como valor final utilizou-se a média das taxas de corrosão obtidas para os três corpos de prova.

## IV.2 – Discussão dos resultados

### *IV.2.1 - Premissas*

No presente estudo trabalhou-se com os aços inoxidáveis AISI 316L, AISI 304L e aço carbono AISI 1020 em salmoura concentrada de cloreto de potássio, situações sobre as quais existem poucos dados em literatura. Desta forma, os dados para comparação com os resultados obtidos através dos experimentos já citados acima, são escassos nos obrigando a basear as análises nas seguintes premissas ou suposições:

**1° Premissa:** Como se sabe que os íons cloreto presentes na solução tem como papel no processo corrosivo, basicamente, o ataque pontual à camada de passiva (formação de pite) não influenciando significativamente na questão de estabilidade global da camada de óxido (CASTELLETTI et al, 2010).

**2° Premissa:** No sistema há a presença também de íons potássio, contudo o mesmo não tem influência sobre a estabilidade da camada protetora de óxido.

**3° Premissa:** Devemos lembrar ainda que, os aços inoxidáveis testados são ligas que contém em sua composição ferro, níquel, cromo e molibdênio (no 316L). Sendo que, nessas condições, tem-se de maneira geral o ferro metálico sendo protegido por uma camada protetora de óxido de cromo onde o molibdênio (no 316L) e o níquel melhoram a homogeneidade, uniformidade e compactação da camada protetora, como também a força da ligação entre o óxido e o metal desta camada, porém ainda assim a camada protetora é basicamente de óxido de cromo (FARAH E LEMAITRE).

Partindo das afirmações acima e do Diagrama de Pourbaix do cromo e do ferro em água pode-se tirar algumas conclusões a fim de explicar os resultados obtidos para os aços inoxidáveis.

#### IV.2.2 – O Diagrama de Pourbaix do Cromo

Através das afirmações acima e levando em consideração que a camada protetora para os aços inoxidáveis é composta, principalmente, de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) analisa-se os diagramas de Pourbaix descritos pelas Figuras IV.30 e Figura IV.31.

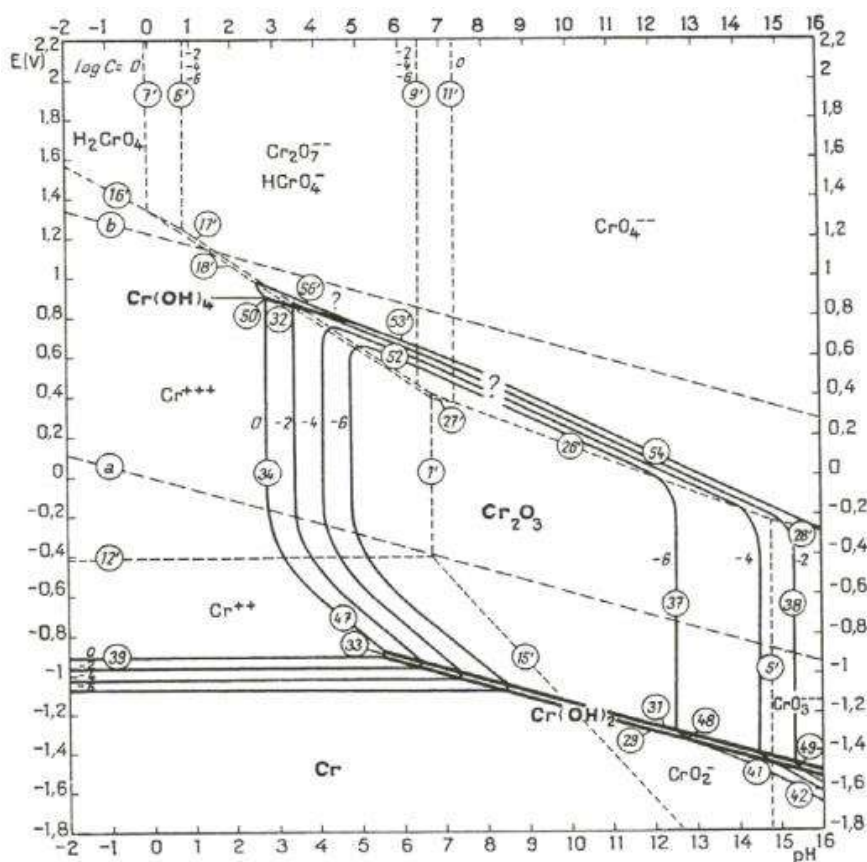


Figura IV.30 – Diagrama de Pourbaix do cromo em água, 25°C. Considerando  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sendo a solução isenta de íons cloreto (POURBAIX, 1974).

Mesmo não tendo realizado a medição do potencial nos experimentos é razoável usar o Diagrama de Pourbaix para explicar os resultados obtidos.

Analisando o diagrama de Pourbaix acima, notamos que quando estamos em soluções ácidas temos, para quase toda a escala de potencial, a transformação do  $\text{Cr}_{(s)}$  em espécies solúveis como  $\text{Cr}^{2+}_{(aq)}$  ou em  $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$  na região situada entre as curvas 39 e 47.

Para valores de pH intermediários temos uma grande área de passivação, ou seja, uma grande área no diagrama onde temos a estabilidade da camada protetora de óxido de cromo

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  (esta grande área tem limites superiores de potencial relativamente altos demarcados pela linha 52) mas evidentemente que para um dado pH intermediário se houver aumento significativo no valor de potencial chega-se a um ponto (ou a linha 52) no qual a camada protetora começa a torna-se solúvel transformando-se em íons como  $\text{HCrO}_4^-$  (aq).

De forma semelhante, quando se trabalha com soluções alcalinas, dependendo do valor de pH, ainda é possível que haja a preservação do material através de passivação. No entanto, quanto mais próximo do fim da escala, ou seja, quanto mais alcalina é a solução de trabalho mais baixos serão os valores limite de potencial a partir do qual em um determinado pH começamos a ter o fim da passivação (linha 54), como consequência da transformação da camada protetora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  em formas solúveis, como os íons cromato,  $\text{CrO}_4^-$ . Caso seja atingido um valor de pH elevado o suficiente, no qual o limite de passivação (região de estabilidade do óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) acabe por completo, observa-se então uma situação semelhante a de pH baixo no qual é inexistente a camada de passivação.

O Diagrama de Pourbaix da Figura IV.29 é convenientemente simplificado ao diagrama da Figura IV.31 abaixo. Onde podemos ver facilmente o que anteriormente foi esclarecido.

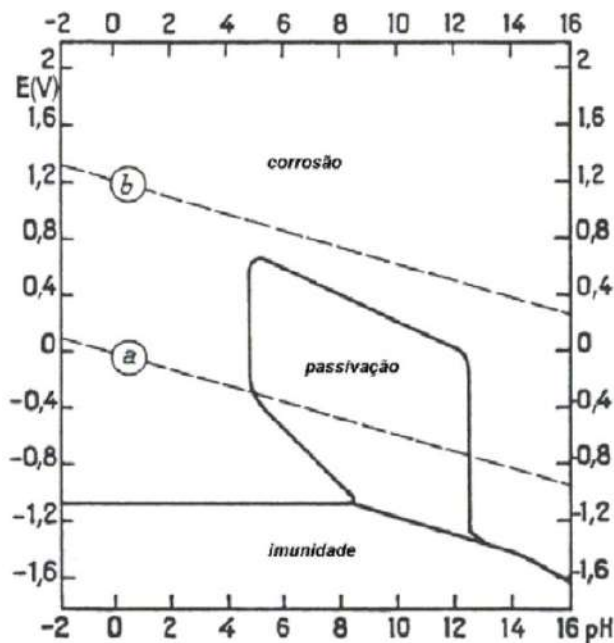


Figura IV.31 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o cromo em água, 25°C considerando  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e meio isento de cloreto (POURBAIX, 1974).

Através da discussão tomando como base o diagrama Pourbaix do cromo é esperado uma ampla faixa de potenciais onde ocorre corrosão em pH ácido, uma faixa menor em pH



intermediário, devido a presença de ampla região de passividade, e por fim uma maior faixa de potenciais onde a corrosão pode ocorrer em pH extremamente alcalino.

No pH do ensaio, 11,74, existe a possibilidade de haver a passivação da superfície ou a corrosão do metal de acordo com o potencial do meio.

Por inspeção visual notou-se que a célula permaneceu até o fim com a salmoura límpida e alguns poucos pites nos corpos de prova como mostram as Figuras III.22 à III.25. Esses pites podem ser devido a um rompimento pontual da camada passiva devido a ataques isolados pelos íons cloreto (supõe-se que não influenciam de forma generalizada a estabilidade da camada protetora - Premissa 1), os quais, o Diagrama de Pourbaix utilizado não leva em consideração.

Outra hipótese levantada para explicar o produto de corrosão encontrado e, até a mais provável, seria de que a corrosão notada seja devida ao preparo da superfície, uma vez que todos os pites observados estão em áreas das quais tiveram contato com as ferramentas de corte/perfuração, podendo assim haver a deposição de algum material ferroso oriundo das ferramentas. Existem ainda dois pontos que sustentam essa hipótese: a evolução dos pites e a morfologia do produto de corrosão.

O primeiro ponto é de que os pites não evoluíram desde o momento em que surgiram até o fim do experimento como mostram as Figuras III.22 à III.25, o que indicaria uma quantidade limitada de material para a corrosão nessas condições. Já o segundo ponto seria a morfologia do produto de corrosão, que é muito semelhante ao do aço carbono, o que nos leva a pensar que houve a formação de uma pilha eletrolítica nessas regiões, uma vez que teríamos dois metais diferentes em contato e em um meio com eletrólito, fazendo com que o metal depositado funcione como anodo de sacrifício.

Acreditando-se nas hipóteses citadas acima, pode-se concluir que os aços inoxidáveis 304L e 316L estiveram passivados e são resistentes a essas condições (meio com íons cloreto, temperatura ambiente e sem agitação).

### IV.2.3 – Diagrama de Pourbaix do Ferro

De forma semelhante como foi feito para o cromo, sendo a camada protetora do aço carbono composta de óxido de ferro analisa-se os Diagramas de Pourbaix do Ferro descritos pelas Figuras IV.32 e Figura IV.33.

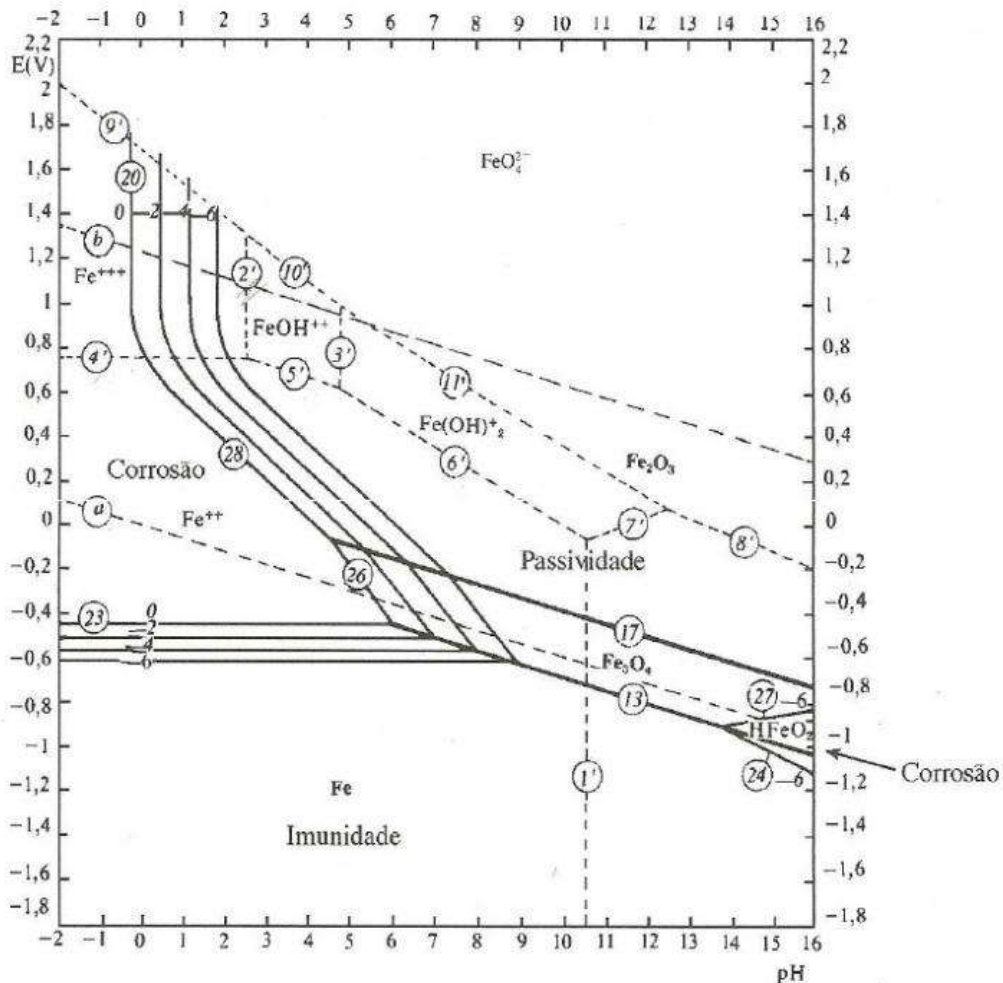


Figura IV.32 – Diagrama de Pourbaix do ferro em água, 25°C. Considerando óxido de ferro, sendo a solução isenta de íons cloreto (POURBAIX, 1974).

O Diagrama de Pourbaix da Figura IV.31 mostra, em função do pH e do potencial do meio, a possibilidade de haver camada passiva de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) ou de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita). No entanto, através de inspeção visual nos corpos de prova, notou-se a coloração escura no começo do experimento, como mostra a Figura III.21. Com o passar de algumas horas a coloração do produto de corrosão passou a ser marrom-alaranjada permanecendo assim até o fim do experimento. Levando-se em consideração apenas o Diagrama de Pourbaix do Ferro

não é possível entender claramente este fenômeno de mudança de coloração, pois, é improvável que um óxido como a magnetita seja formado antes do aparecimento da hematita sobre a superfície do aço carbono. A coloração escura, visualizada após a formação dos primeiros pites pelos íons cloreto, pode estar associada à presença de sulfatos na salmoura que, uma vez migrando para dentro da região confinada de um pite, encontram ambiente extremamente ácido (pH em torno de zero) e são reduzidos à forma de sulfetos. Estes sulfetos, reagindo com os íons ferrosos dentro do pite, levam à formação do composto FeS, de coloração escura que pode ser visualizado na Figura III.22. Portanto, em um curto período de tempo observa-se a nucleação de pites, seguida da provável saturação dos mesmos com sulfeto ferroso e a conseqüente formação de hematita (devido à coloração marrom-alaranjada dos óxidos) sobre a superfície do aço carbono. Assim, utilizaremos o Diagrama de Pourbaix simplificado ilustrado pela Figura IV.33 considerando a camada de passivação como sendo composta somente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

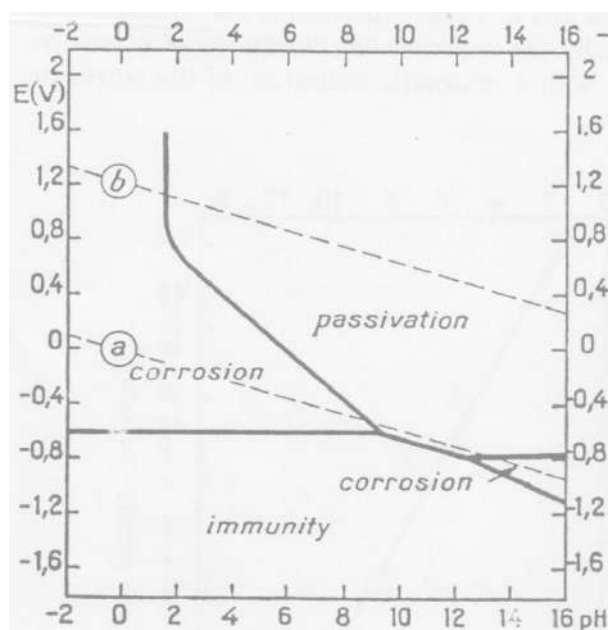


Figura IV.33 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o ferro em água, 25°C considerando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e meio isento de cloreto (POURBAIX, 1974).

Ao analisar o Diagrama de Pourbaix da Figura IV.33 conclui-se que para o pH de estudo, 11,74, estaríamos na região de passivação, ou seja, teríamos uma camada protetora de óxido de ferro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aproximadamente após 30 minutos da submersão dos corpos foi notada o início da corrosão por pite mostrado pela Figura III.21.

O acompanhamento através de fotografias ilustradas pelas Figuras III.21 à III.25, no qual é mostrado o crescimento dos pites, bem como a quantidade dos mesmos, indica que

como previsto nas premissas 1 e 2 o cloreto presente ataca a camada protetora gerando pontos de corrosão localizada.

Essa diferença de comportamento da camada protetora do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se deve ao fato de que o óxido de cromo aliado aos componentes do aço inoxidável, tais como níquel e molibdênio, fornecem uma camada protetora mais homogênea (CARBÓ, 2001; PERRY; CHILTON, 1980) e compacta em comparação com a do óxido de ferro, que apresenta defeitos em sua estrutura (SILVA, 1967).

## V – CONCLUSÕES

- ❑ Independente da utilização e do material, se o mesmo é passível de sofrer corrosão, um estudo prévio é fundamental a fim de evitar acidentes, perdas e prejuízos de maneira geral.
- ❑ Para qualquer equipamento que opere nas condições de pH, potencial e temperatura idênticas as estudadas chega-se as seguintes conclusões:
  - ✓ Tanto o aço inoxidável 304L como o 316L mostraram satisfatória resistência a corrosão para a dada situação estudada o que faz com que os mesmos possam ser utilizados para qualquer operação nessas mesmas condições;
  - ✓ O aço carbono mostrou baixa resistência à corrosão na salmoura de KCl, apresentando taxa de corrosão moderada, da ordem de 0,1 mm/ano;
  - ✓ Para os aços inoxidáveis e principalmente para o aço carbono testado a presença de íons cloreto gera corrosão por pite o que é, muitas vezes, difícil de perceber e reparar, além de ter manutenção dispendiosa dos equipamentos. Por mais que as taxas sejam pequenas deve-se ter muita atenção, pois a perda de massa necessária para abrir um pequeno orifício e transpassar produto podendo causar diversos acidentes é muito pequena.

## VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACPO - Associação de Combate aos Poluentes. **PARECER TÉCNICO - PRODUÇÃO DE CLORO - LEI N.º 9.976.** Disponível em: <[http://www.acpo.org.br/biblioteca/02\\_substancias\\_quimicas/mercurio/parecer\\_tecnico\\_1\\_ei\\_cloro.pdf](http://www.acpo.org.br/biblioteca/02_substancias_quimicas/mercurio/parecer_tecnico_1_ei_cloro.pdf)>. Acesso em: 20/01/2012.
2. ASTM G1-90 (Reapproved 1999): **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.** Annual Book of ASTM Stands, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.
3. Black & Veatch Corporation. **White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants.** New Jersey: Ed. John Wiley & Sons. Inc, 5. ed, p. 4-20, 572-592, 2010.
4. CARBÓ, H.M. - ABINOX – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. **Aços Inoxidáveis - Aplicações e especificações.** Disponível em: <[http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita\\_Aplica\\_Especificica.pdf](http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita_Aplica_Especificica.pdf)>. Acessado em: 07/12/2011.
5. CASTELETTI, L.C. - ABINOX – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. **Estudo do Mecanismo de Corrosão por Pites em Água do Mar de aços Inoxidáveis Supermastensíticos Microligados com Nb e Ti.** Disponível em: <[http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg\\_103-108.pdf](http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_103-108.pdf)>. Acessado em: 17/12/2011.
6. FARAH, L. e LEMAITRE, C. - Revista Matéria, COPPE, UFRJ. **Condução em Filmes Passivos num Aço Inoxidável contendo Molibdênio.** Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/artigos/artigo10031/>>. Acessado em: 07/12/2011.
7. FERNANDES, J. C. **Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico.** Dissertação de Mestrado, Itajubá, 2010. Disponível em: <http://adm-net-a.unifei.edu.br/phl/pdf/0036190.pdf>. Acessado em: 20/01/2012.

8. GENEROSO, R.L. - **MECANISMOS DE CORROSÃO**. Disponível em: <<http://ruyalexandre.zzl.org/arquivos/engcor5meccor.pdf>>. Acessado em: 07/12/2011.
9. GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007.
10. Hita Comércio e Serviços Ltda. **Parecer Técnico – Belzona: Revestimento Interno do Tanque de Salmoura**. Disponível em: <http://www.hita.com.br/tecnologia/tanques/TQ%200303%20Revestimento%20Interno%20de%20Tanque%20de%20Salmoura.pdf>. Acessado em: 20/01/2012.
11. HUANG, Y.L., OGUOCHA, I.N.A., YANNACOPOULOS, S. **The Corrosion Wear Behavior of Selected Stainless Steels in Potash Brine**. Elsevier, 2004.
12. MARIANO, C. **Obtenção de Revestimentos de Nióbio Depositados por Aspersão Térmica para Proteção a Corrosão Marinha**. Dissertação de Mestrado, Curitiba, 2008. Disponível em: <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/152%28b%29.pdf>. Acessado em: 15/01/2012.
13. NACE Standard RPO775-2005: **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**. NACE International, Houston.
14. NACE Standard TM0169-2000: **Laboratory Corrosion Testing of Metals**. NACE International, Houston.
15. O'BRIEN, Thomas F.; BOMMARAJU, Tilak V.; HINE, Fumio. **Handbook of Chlor-Alkali Technology**. Ed. Springer, vol 2, p. 443-969, 2005.
16. PERRY, R.H., CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**. Guanabara Dois, 5ª edição, tradução de Horácio Macedo, Luiza M. Barbosa e Paulo Emídio de F. Barbosa. Rio de Janeiro, 1980. pgs 11-26 a 11-30.
17. POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solution**. 1996.

18. SCHWEITZER, P. A. **Corrosion and Corrosion Protection Handbook**, Marcel Dekker, New York, 1996.
19. Silva, P.F. – **Corrosão – Proteção das superfícies metálicas**. 2. Ed. Minas Gerais: Universidade Federal de Minas Gerais, 1967.
20. SHIRAZI, M. **M.Sc. Thesis, University of Saskatchewan**. Canada, 1996.
21. SHREIR, L.L. - **Corrosion**. Vol. 1, New York, 1963.
22. **Tipos de Evaporadores** – Universidad de Sevilla. Disponível em: [http://ocwus.us.es/arquitectura-e-ingenieria/operaciones-basicas/contenidos1/tema10/pagina\\_06.htm](http://ocwus.us.es/arquitectura-e-ingenieria/operaciones-basicas/contenidos1/tema10/pagina_06.htm)>. Acesso em: 25/11/2011.
23. WHITE, I.F.; O'BRIEN, T.F. **Secondary Brine Treatment: Ion-Exchange Purification of Brine**. In N.M. Prout and J.S. Moorhouse (eds). *Modern Chlor-Alkali Technology*, vol. 4, Elsevier Applied Science, London (1990), p. 271.