



**Estudo da Corrosão do Aço Inoxidável 316L  
nas Fases líquida e Vapor em Salmoura de KCl  
para Operação em Evaporadores**

**Diego Nogueira Jacob  
Gabriele de Azevedo Cunha**

**Projeto Final de Curso**

**Orientadores:**

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

**Profa. Leila Yone Resnik, D.Sc.**

**Dezembro de 2011**

# **Estudo da Corrosão do Aço Inoxidável 316L nas Fases líquida e Vapor em Salmoura de KCl para Operação em Evaporadores**

**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 Engenheiro Químico.

Aprovado por:



---

Estevão Freire, D.Sc.



---

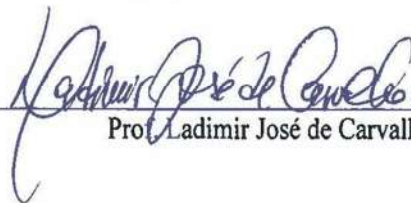
Gustavo Fernandez Bastos, M.Sc.



---

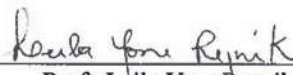
Nielson Fernando da P. Ribeiro, D.Sc.

Orientado por:



---

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.



---

Profa. Leila Yone Resnik, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2011

Jacob, Diego Nogueira; Cunha, Gabriele de Azevedo.

Estudo da Corrosão do Aço Inoxidável 316L nas Fases líquida e Vapor em Salmoura de KCl para Operação em Evaporadores / Diego Nogueira Jacob e Gabriele de Azevedo Cunha.

Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2011

vii, 48 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Ladimir José de Carvalho e Leila Yone Resnik.

1. Aço inoxidável 316L. 2. Salmoura de KCl. 3. Corrosão. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/ EQ). 5. Ladimir José de Carvalho e Leila Yone Resnik. 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 Resnik 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 de agradecer também ao Francisco Assis Barbosa e a Márcia Gama, responsáveis pelo laboratório da empresa e a todos os laboratoristas que nos cederam o espaço para a realização dos experimentos.

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 Engenheiro Químico.

## **ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL 316L NAS FASES LÍQUIDA E VAPOR EM SALMOURA DE KCL PARA OPERAÇÃO EM EVAPORADORES**

Diego Nogueira Jacob  
Gabriele de Azevedo Cunha  
Dezembro, 2011

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

Profa. Leila Yone Resnik, D.Sc.

A salmoura de cloreto de potássio utilizada para a produção de cloro e hidrogênio pode ser corrosiva sob determinadas condições, principalmente em evaporadores utilizados na indústria de cloro-soda/potassa. 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 o aço inoxidável 316L. Desta forma, conduziu-se experimentos em laboratório, na temperatura de 100°C, em três diferentes valores de pH (2,0, 6,9 e 11,4) e na fase líquida e vapor da salmoura. Os experimentos foram feitos em duplicata tendo submerso na salmoura aquecida dois corpos de prova, além de outros dois que foram expostos ao vapor, formado pelo refluxo, estando esses últimos suspensos por um fio de nylon. A agressividade do meio sobre o material foi mensurada através do cálculo da taxa de corrosão obtida através dos ensaios de decaagem. Baseando-se em premissas razoáveis chega-se a conclusão que se pode usar o diagrama de Pourbaix do cromo para estimar em quais valores de pH o metal estará passivado ou não. Em ordem decrescente de taxa de corrosão, temos o pH 2,0 > pH 11,4 > pH 6,9 indicando em pH 6,9 o metal estar passivado. A pequena variação de perda de massa notada entre pH 11,4 e 6,9 leva a concluir que deve ser possível que neste pH básico o metal também esteja passivado.

# ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO.....	1
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
II.1 – Aços Inoxidáveis e a Corrosão.....	3
II.1.1 - Aços inoxidáveis.....	3
II.2 - Corrosão.....	5
II.2.1- Conceito e importância .....	5
II.2.2 - Formas ou Tipos de Corrosão.....	6
II.2.2.1 – Corrosão do Tipo Uniforme.....	6
II.2.2.2 – Corrosão por Placas .....	7
II.2.2.3 – Corrosão do Tipo Alveolar .....	7
II.2.2.4 – Corrosão do Tipo Puntiforme ou Por Pite.....	8
II.2.2.5 – Corrosão do Tipo Intercristalina .....	8
II.2.2.6 – Corrosão do Tipo Intragranular .....	9
II.2.2.7 – Corrosão do Tipo Filiforme .....	9
II.2.2.8 – Corrosão por Esfoliação.....	10
II.2.2.9 – Corrosão do Tipo Grafítica .....	11
II.2.2.10 – Corrosão por Dezincificação.....	11
II.2.2.11 – Corrosão por Empolamento por Hidrogênio.....	12
II.2.2.12 – Corrosão Entorno do Cordão de Solda .....	12
II.3 – Corrosão de Aços Inoxidáveis em Altas Temperaturas .....	13
II.4 – Salmoura de Potássio .....	15
II.4.1 – Fontes de Potássio.....	15
II.4.2 – Eletrólise da salmoura de Potássio.....	16
II.4.2.1 – Processos Desenvolvidos .....	16

II.4.2.2 – Eletrólise de Membranas.....	17
II.4.3 – Purificação da salmoura de Potássio.....	19
II.4.3.1 – Controle do Clorato.....	20
II.4.3.2 – Decloração da salmoura.....	21
II.4.3.3 – Saturação e Precipitação das Impurezas.....	22
II.4.3.4 – Clarificação, Filtração e Colunas de Troca Iônica.....	24
II.4.4 Materiais de Construção e Corrosão.....	26
II.5 – Evaporadores.....	27
III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	30
III.1 - Materiais e Métodos.....	30
III.2 – Ensaio sob temperatura elevada.....	34
III.3 – Limpeza: Ensaio de Decapagem.....	35
III.4 – Taxa de Corrosão.....	37
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
IV.1 - Resultados.....	38
IV.1.1 - Ensaio de Decapagem.....	38
IV.1.2 – Taxas de Corrosão.....	39
IV.2 – Discussão dos resultados.....	41
IV.2.1 - Premissas.....	41
IV.2.2 – O Diagrama de Pourbaix do Cromo.....	42
V – CONCLUSÃO.....	45
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46



## 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.

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 com suspensões de partículas de cloreto de potássio. Desgaste à corrosão é a degradação dos materiais em que ambos os mecanismos de corrosão e desgaste são encontradas e muitas vezes interagem. Metais passivos são propensos a danos por desgaste à corrosão, pois a ação de desgaste mecânico pode remover a o filme passivo de proteção, expondo a superfície de metal a um ambiente corrosivo. A rápida corrosão da superfície pode ocorrer antes da renovação da camada protetora (HUANG; OGUOCHA; YANNACOPOULOS, 2004).

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).

O presente estudo teve como objetivo a avaliação do poder corrosivo da salmoura de KCl procedente da PAN-AMERICANA S.A INDUSTRIAS QUÍMICAS no aço inoxidável 316L. Tal material é objeto de estudo da empresa para a construção de um evaporador que terá por objetivo a cristalização do sal de KCl puro a partir da salmoura de potássio.

No capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o os aços inoxidáveis, 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 uma discussão sobre evaporadores industriais.

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

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

O Capítulo V é referente a conclusão do estudo de uma forma geral, compreendendo a avaliação das condições de operação do evaporador.

## II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 – Aços Inoxidáveis e a Corrosão

#### II.1.1 - Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas que tem 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. (PERRY; CHILTON, 1980).

<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

Teores maiores de cromo no aço inoxidável aumenta 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 oxido 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 tem resistência à corrosão inferior aos aços austeníticos e podem ser usadas em ambientes fracamente corrosivos como água doce, solventes orgânicos e exposto a atmosfera (PERRY; CHILTON, 1980).
- Estas ligas metálicas denominadas aços inoxidáveis ferríticos possuem de 15 a 30% de cromo e 0,1% de carbono. Os aços ferríticos tem 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 a corrosão. Para evitar o efeito de formação de carbeto foram desenvolvidos vários outros aços com titânio, nióbio e tântalo em sua composição além de desenvolverem outra 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).

O aço inox 316L de composição descrita na Tabela II.2 será estudado:

Tabela II.2: Composição do aço inoxidável 316L. (PERRY; CHILTON, 1999)

<b>Tipo</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Mo</b>	<b>%C</b>	<b>%Mn</b>	<b>%Si</b>
<b>316L</b>	17-21	9-13	2-3	0,03	1,5	1,5

## II.2 - Corrosão

### *II.2.1- Conceito e importância*

Entende-se por corrosão toda a deterioração sofrida por qualquer material devido a reações químicas 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 elétrons, é simplesmente uma reação química direta entre o material e o meio. Já a corrosão via eletroquímica ocorre devido a 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).

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 tem.

### ***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).

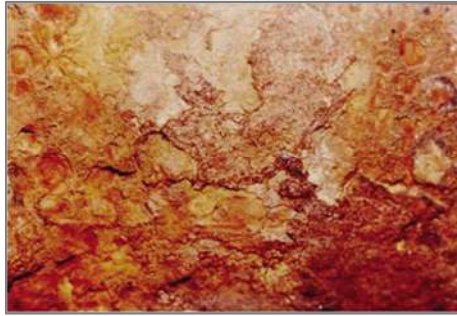


Figura II.1 – Corrosão uniforme em tubo enterrado (GENTIL, 2007).

#### *II.2.2.2 – Corrosão por Placas*

Na corrosão por placas a corrosão 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):

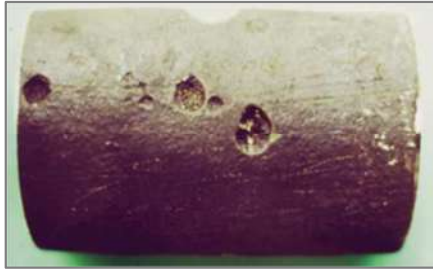


Figura II.3 Corrosão Alveolar em tubo  
(GENTIL, 2007).

#### *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).



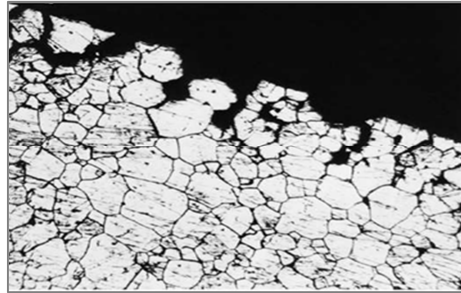


Figura II.5 - Corrosão intergranular ou intercristalina (GENTIL, 2007).

### III.2.2.6 – Corrosão do Tipo Intragranular

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

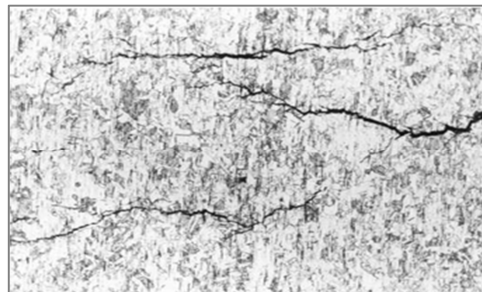


Figura II.6 - Corrosão transgranular ou transcristalina ou intragranular (GENTIL, 2007).

### 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 superfícies metálicas dotadas de algum inibidor revestimento (tinta ou zarcão) (GENTIL, 2007).



Figura II.7 - Corrosão filiforme-filamentos se propagando de 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 a 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 que 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 e liberando nas escavações 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 notado 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 processo de transferência de massa. O hidrogênio atômico por ser uma molécula extremamente pequena consegue se difundir nas descontinuidades da matriz da peça metálica, uma vez que a difusão tenha ocorrido o hidrogênio atômico se transforma em H<sub>2</sub>, 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 Entorno 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, com os 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 – Corrosão de Aços Inoxidáveis em Altas Temperaturas

Apesar do trabalho se tratar de corrosão eletroquímica, serão utilizados dados de corrosão química com a finalidade de analisar como composição do aço inoxidável interfere sobre sua resistência a corrosão em altas temperaturas devido a característica de novidade do presente estudo.

Para a análise deste comportamento utiliza-se um experimento de Hatfield (1927) que utiliza o aparato ilustrado na Figura II.13. No aparato temos gás combustível e ar entrando a vazões e razões controladas tendo o ar com 5% de oxigênio livre. A mistura é queimada e enviada para a câmara na qual as amostras de aço inoxidáveis estão depositadas em duplicata e em formato cilíndrico de aproximadamente 0,5 in de diâmetro com o mínimo contato possível com seu suporte (SHREIR, 1963).

O experimento é feito em ciclos com duração de 6 horas na temperatura requerida e entre cada ciclo é feito resfriamento dos corpos. No entanto, para alguns poucos casos pode ser desejável que o teste seja feito de maneira continua por um longo período. Hatfield (1927) usou em seus experimentos 7 ciclos cada um com 6 horas de duração e com resfriamento entre cada um.

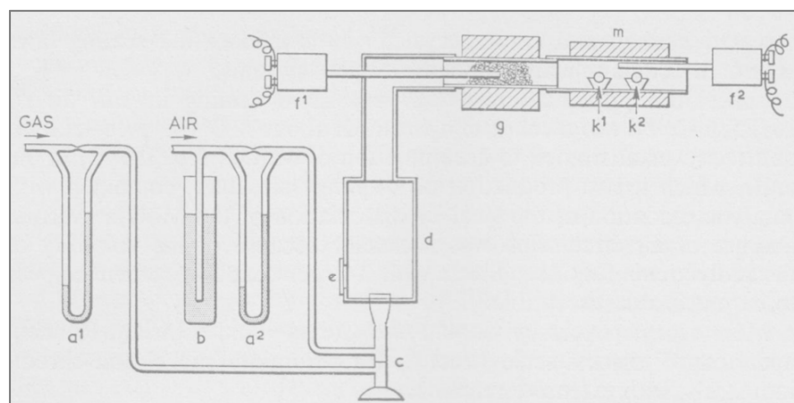


Figura II.13 - Aparato do experimento de Hatfield (1927) (SHREIR, 1963).

Neste tipo de teste é medido o ganho de massa do corpo de prova gerando gráficos como o da Figura II.14.

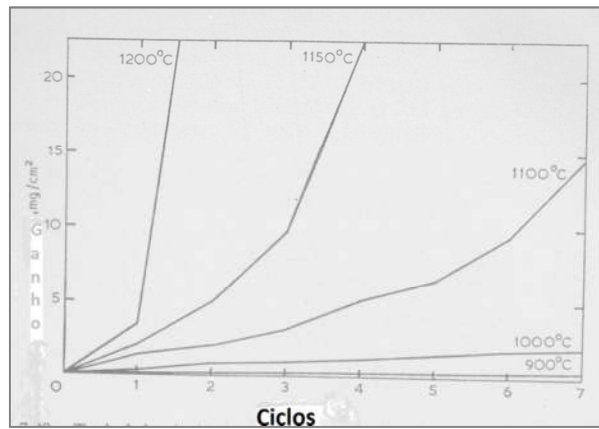


Figura II.14 - Curva típica de ganho de massa por ciclos de 6h com resfriamento intermediário para o aço 23/12/3 Cr Ni W. Usando proporção ar: gás de 6:1 (SHREIR, 1963).

É evidente que a temperatura máxima de serviço de um dado material é função de sua composição e os experimentos de Hatfield (1927) mostraram que depende mais especificamente do teor de cromo na liga como mostrado no gráfico da Figura II.15.

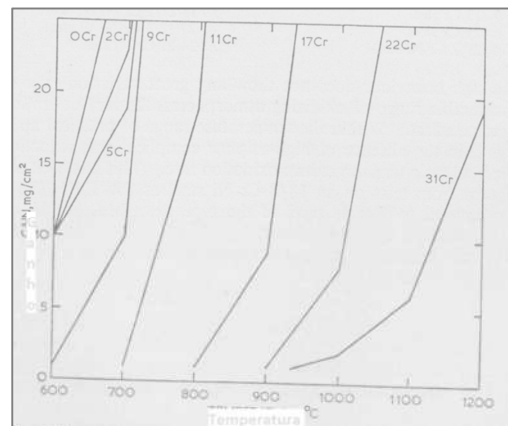


Figura II.15 - Efeito do teor de cromo nos aços inox. Testes feitos em 7 ciclos com proporção 6:1 ar: gás combustível (SHREIR, 1963).

Como mostra o gráfico quanto maior o teor de cromo na liga maior é sua resistência à corrosão em altas temperaturas.

Dependendo do tipo de aplicação a qual a liga será destinada e a fatores de custo, segundo Shreir (1963) aços inox que apresentem ganhos de massa de 100 até 200 mg/dm<sup>2</sup> em experimentos de 7 ciclos para temperaturas a baixo 800°C pode ser usado para muitas aplicações, enquanto que para temperaturas maiores que 1000°C taxas mais altas são

aceitáveis e um exemplo disso é o aço 14/21 Cr Ni que é usado em temperaturas de até 1100°C que tem ganhos da ordem de 1200 mg/dm<sup>2</sup> (SHREIR, 1963). O experimento de Harfield (1927) serve como ponto de partida para a seleção dos materiais que sofrerão posteriores testes para saber qual melhor se adapta a condição de trabalho.

## II.4 – Salmoura de Potássio

### II.4.1 – 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<sup>11</sup> toneladas e 98% destes estão localizados no Canadá (40%), 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 a outros minérios. Ocorre principalmente em 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 (CaSO<sub>4</sub>), a Kieserita (MgSO<sub>4</sub>), carnallita (KCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>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 mais utilizadas(O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

## ***II.4.2 – Eletrólise da salmoura de Potássio***

### *II.4.2.1 – 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 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).

De acordo com o mesmo parecer técnico, 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.

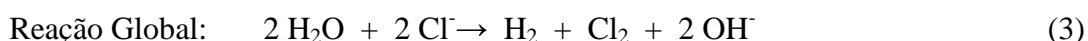
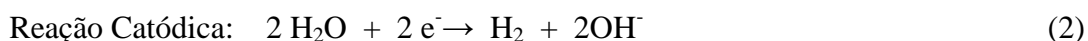
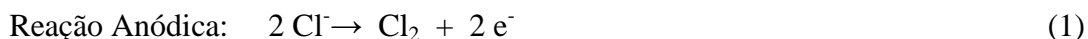
Desta forma, o processo via membranas é a via mais limpa e segura existente atualmente. Este processo não gera poluentes, os produtos têm pureza bastante elevada e o requerimento de energia é menor em comparação com os outros processos. Entretanto, a salmoura que alimenta o eletrolisador deve ser extremamente 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.4.2.2 – Eletrólise de Membranas

Black & Veatch Corporation (2010) explica que na eletrólise de membranas (Figura II.16) gás cloro é formado no compartimento catódico enquanto que hidrogênio e potassa cáustica são formados no compartimento anódico 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.

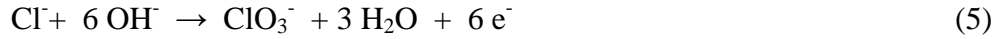
A salmoura concentrada entra no compartimento anódico e é eletricamente decomposta para fornecer íons cloreto e íons potássio para o processo. Uma salmoura menos concentrada (exaurida) deixa o eletrolisador para ser declorada, concentrada, purificada e reciclada. Potassa cáustica é produzida pelos íons 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 gpl de cloreto de potássio e a salmoura exaurida tem uma faixa de pH de 2-5 e uma concentração de KCl de 170 gpl. 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 de KCl e 5 - 15 ppm 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 presente, reduzindo assim, a produção de cloro. 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.

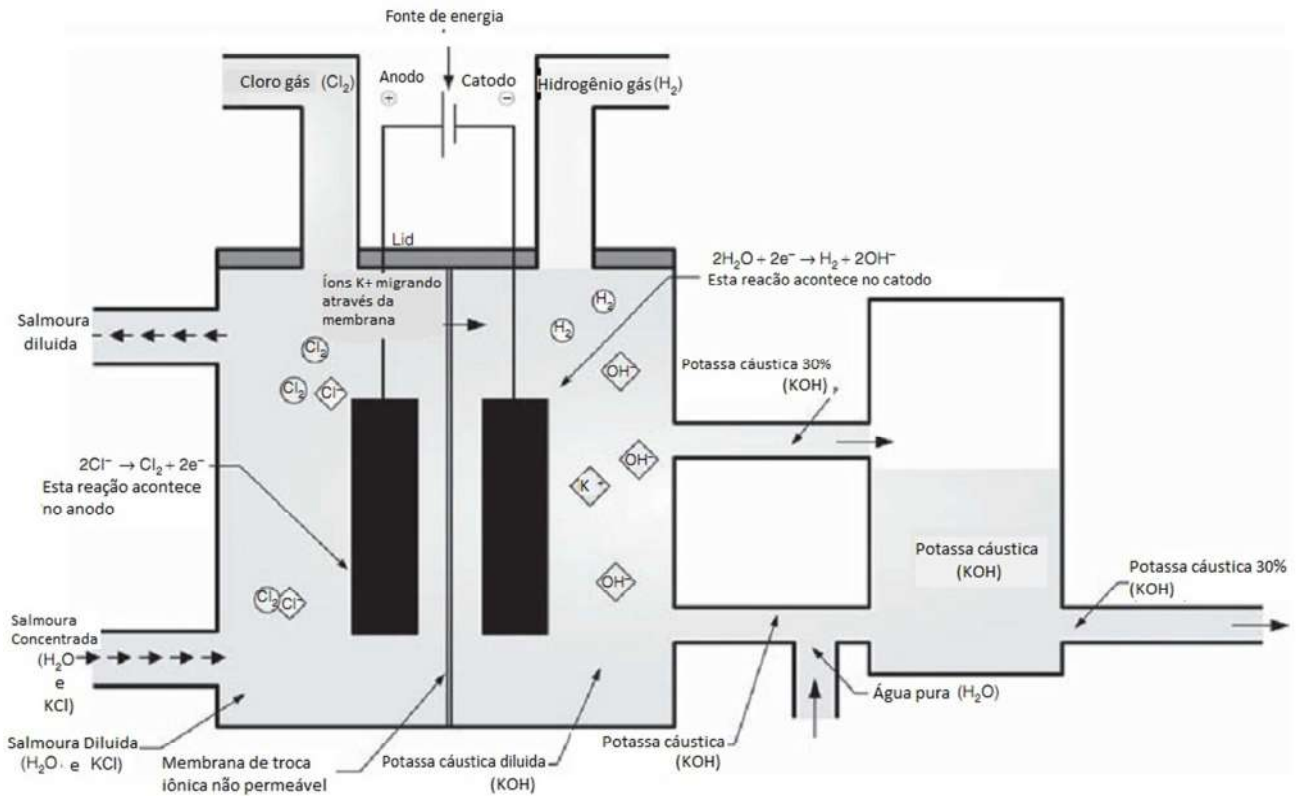


Figura II.16 - Esquema de uma célula de membranas (BLACK & VEATCH CORPORATION, 2010).

### II.4.3 – 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. 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).

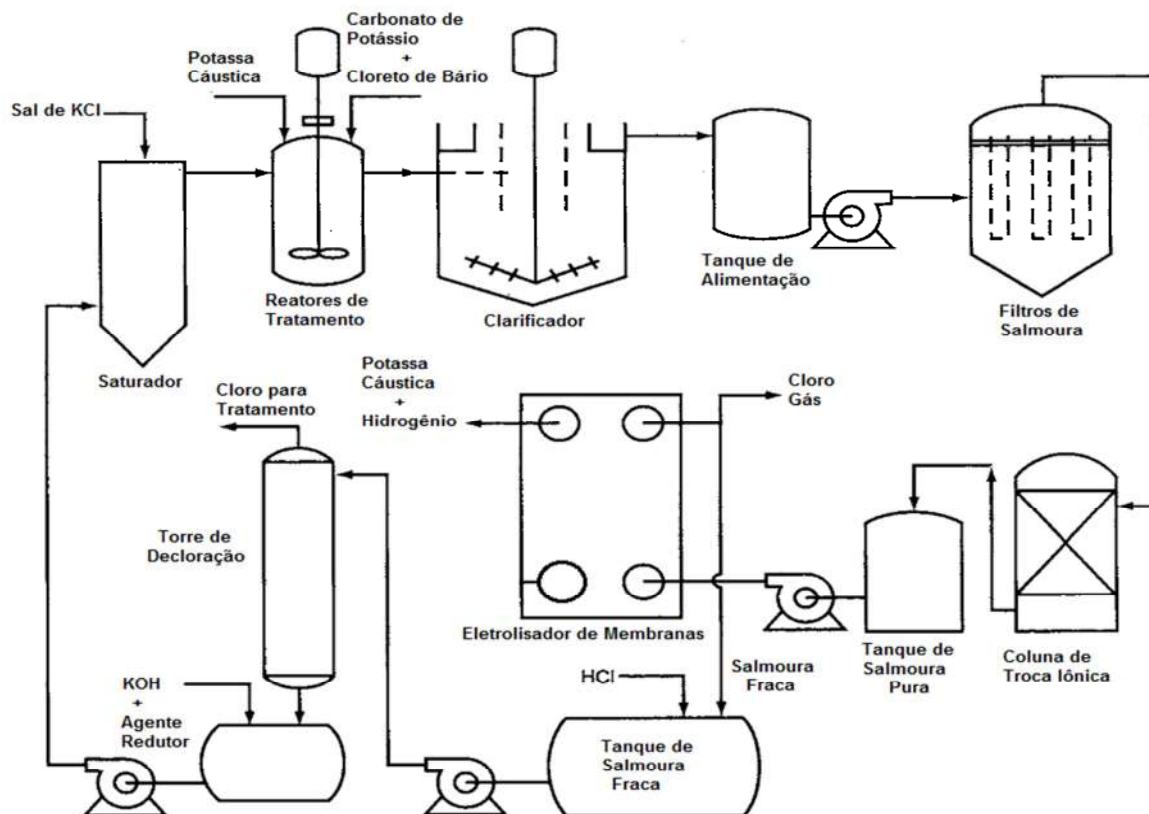


Figura II.17 – Processo completo de purificação da salmoura (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

### II.4.3.1 – 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 a 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.17).

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.



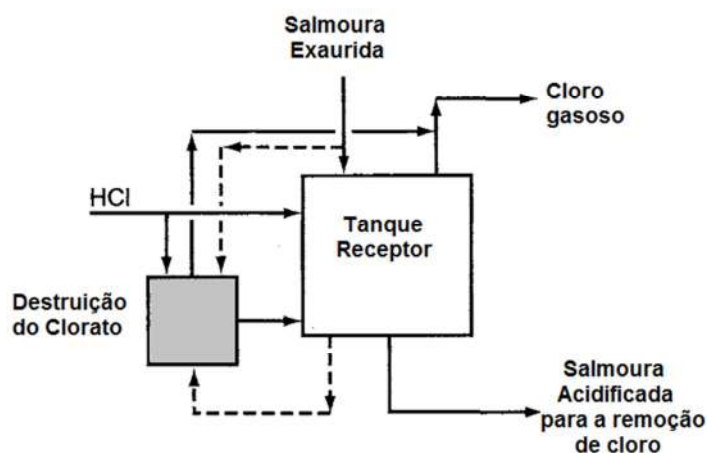


Figura II.18 - Remoção de clorato de uma fração da salmoura exaurida com transbordo para o tanque receptor (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

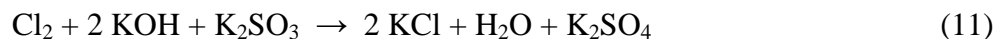
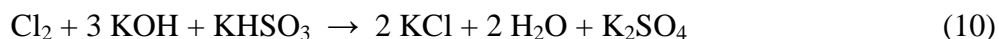
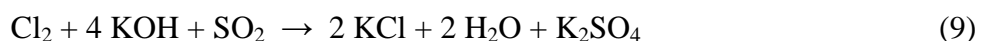
#### II.4.3.2 – Decloração da salmoura

O cloro livre solúvel na salmoura deve ser removido não apenas para minimizar a corrosão dos equipamentos posteriores, mas principalmente para evitar a oxidação pelo cloro 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 mais 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, quimissorção 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.4.3.3 – Saturação e Precipitação das Impurezas*

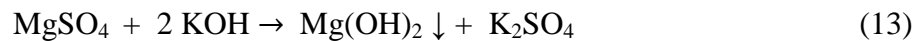
A Salmoura alcalinizada é direcionada para equipamentos de concentração conhecidos como saturadores. Esta salmoura necessita ser concentrada, pois será eletricamente decomposta no compartimento anódico do eletrolisador para fornecer íons cloreto e íons potássio para o processo.

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.

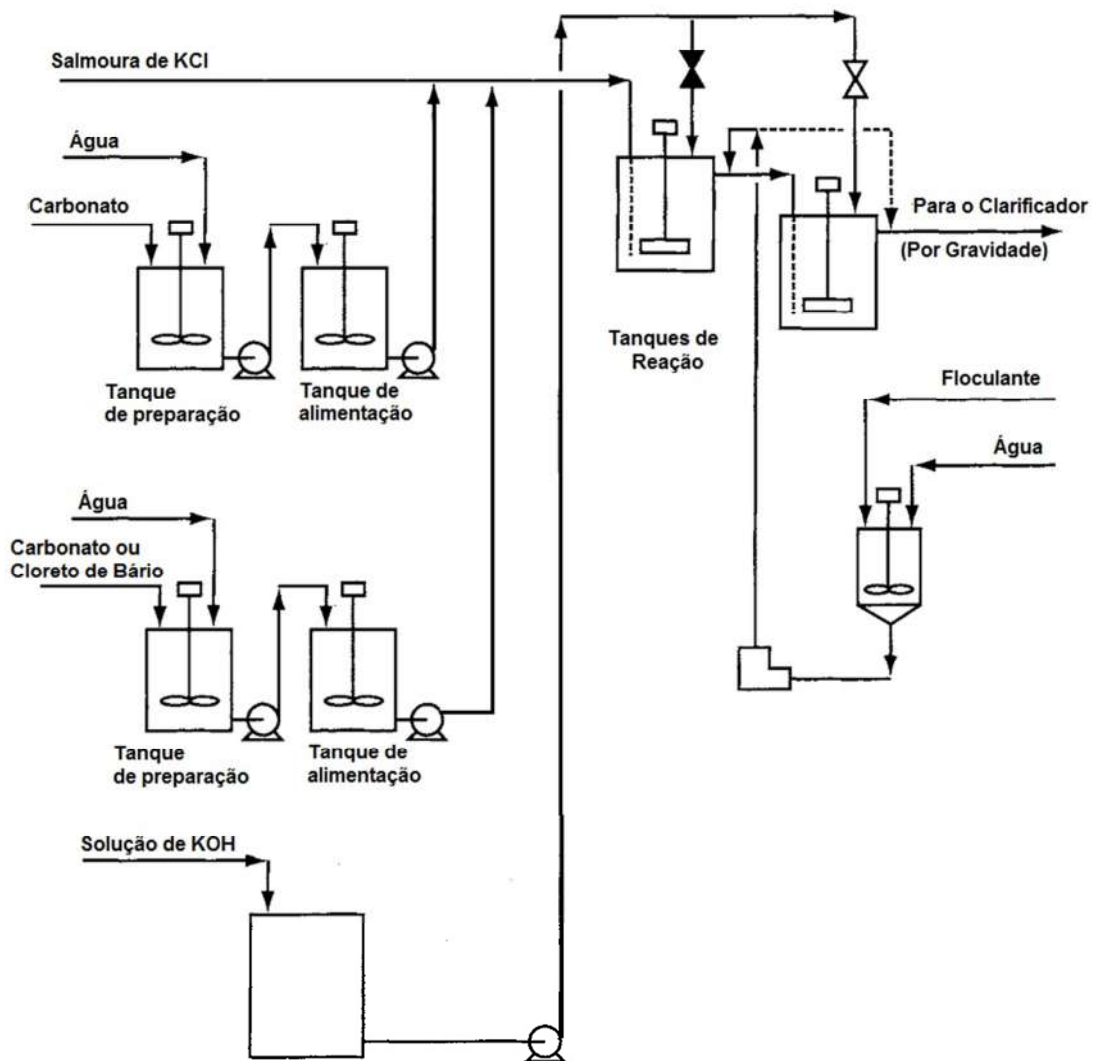


Figura II.19 - Fluxograma do tratamento de remoção de impurezas. Adaptado de (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

#### II.4.3.4 – 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 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

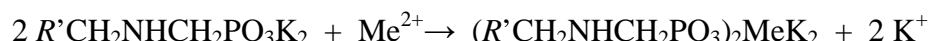


os sólidos são removidos de um líquido ao passar por um meio poroso, no qual ficam retidos. A lama proveniente destes filtros primários e secundários é removida através de um filtro prensa. Filtros de vela de cerâmica, filtros cartucho e filtros folha são os mais comuns para este tipo de aplicação. A 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).

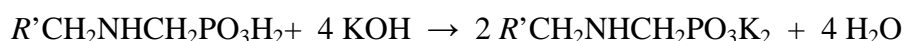
Troca Iônica:



Regeneração:



Conversão:



No qual Me se refere a qualquer metal bivalente.

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

#### ***II.4.4 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 epóxi ou um bom esmalte. A corrosividade da salmoura de potássio aumenta com a agitação, aeração e temperatura elevada. O material comum de construção das embarcações na maioria das plantas de beneficiamento é de aço revestido com borracha. O revestimento de concreto em metal expandido é um substituto popular. 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 (fiberglass-reinforced plastic), são comuns, dentro de sua faixa de temperatura operacional. Linhas de aço de carbono subterrâneas são protegidas por anodos de sacrifício de magnésio ou zinco ou pela aplicação de corrente elétrica direta (O'BRIEN; BOMMARAJU; HINE, 2005).

As ligas de aço inoxidável mostram resultados de bons ou até excelentes na resistência a corrosão em diversos ambientes industriais. Entretanto, em ambientes contendo cloro, como na salmoura de potássio, muitos aços inoxidáveis são severamente degradados por corrosão localizada (por exemplo, corrosão por pites e crevice) (HUANG; OGUOCHA; YANNACOPOULOS, 2004). De acordo com Huang (2004 apud SHIRAZI, 1996) os aços inoxidáveis AISI 304L, 304LN, 316L, 316LN, 904L e UNSS31254 (254SMO) foram testados através de numerosos testes 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, e a taxa de corrosão aumenta linearmente com a concentração destes íons em solução (HUANG; OGUOCHA; YANNACOPOULOS, 2004).

## II.5 – Evaporadores

O sal de cloreto de potássio comercializado, frequentemente contém impurezas como cálcio, magnésio, sulfatos dentre outras. Este sal pode ser usado em indústrias químicas que utilizam a eletrólise deste sal em seus processos, na indústria alimentícia, na medicina etc. Por esta razão se faz necessária a produção deste sal na sua forma mais pura. Para este fim são empregadas duas operações de separação: a evaporação da solução de KCl seguida da cristalização do sal com alta pureza.

A transferência de calor é o fator mais importante no projeto do evaporador, pois a superfície de aquecimento constitui a maior parte do custo do mesmo e seu desempenho é expresso pela economia de vapor – massa de solvente evaporada por massa de vapor utilizado. O calor é necessário para elevar a temperatura da alimentação do seu valor inicial até a temperatura de ebulição; para fornecer a energia mínima necessária à separação do solvente presente na alimentação; vaporizar o solvente (PERRY; CHILTON, 1980).

Além das considerações sobre a transferência de calor, a escolha do tipo de evaporador mais apropriado para um serviço particular é governada pelas características da alimentação e do produto. Devemos considerar alguns aspectos, tais como: a cristalização, a salga e a incrustação, a qualidade do produto, a corrosão e a formação de espuma. No caso particular de um evaporador para cristalização (cristalizador), a importância de se obterem cristais de um tamanho definido e uniforme usualmente limita a escolha do evaporador àqueles que têm circulação forçada. A salga é a deposição, nas paredes e nas superfícies de aquecimento do evaporador, de uma substância cuja solubilidade aumenta com a elevação de temperatura, sendo frequentemente observada nos cristalizadores. Entende-se como incrustação precipitante a deposição e o crescimento nas paredes, especialmente nas superfícies de aquecimento, de substância que sofre uma reação química irreversível no evaporador, ou cuja solubilidade diminui com o aumento da temperatura.

A qualidade do produto pode vir a ser crucial na escolha do material para a construção do evaporador, pois se deve evitar a contaminação metálica ou efeito catalítico de decomposição do produto. A corrosão pode também influenciar na escolha do evaporador, pois as vantagens dos que tem altos coeficientes de transferência de calor são grandes quando se usam materiais de construção com custo elevado. A corrosão e a erosão são frequentemente mais severas nos evaporadores do que em qualquer outro tipo de equipamento, em virtude das

velocidades elevadas do líquido e do vapor, da presença corrente de sólidos em suspensão e das diferenças de concentração que são indispensáveis à operação (PERRY; CHILTON, 1980).

Quanto ao meio de aquecimento, os evaporadores podem ser classificados da seguinte maneira:

1. Meio de aquecimento separado do líquido evaporante por superfícies tubulares;
2. Meio de aquecimento confinado em serpentinas, camisas, paredes duplas, chapas planas, etc;
3. Meio de aquecimento em contato direto com o líquido evaporante;
4. Aquecimento mediante radiação solar.

Como exemplo de evaporadores que aquecem mediante superfícies tubulares, temos:

- *Evaporadores de circulação forçada* – apropriados em operações de cristalização, nos quais os sólidos devem ser mantidos continuamente em solução.
- *Evaporadores verticais com tubos curtos* – aplicado na evaporação da calda de cana-de-açúcar.
- *Evaporadores verticais com tubos longos* – utilizado na concentração de soda cáustica e da lixívia negra na indústria de papel e celulose.
- *Evaporadores com tubos horizontais* – utilizado para a preparação da água de alimentação de caldeiras e com líquidos muito incrustantes.

Os modelos especiais de evaporadores são as vezes aconselháveis quando as cargas térmicas são pequenas, ou se desejam características especiais do produto, ou o produto é especialmente difícil de manusear. Usam-se caldeiras encamisadas, frequentemente com misturadores, para operar produtos muito viscosos, em partidas pequenas, quando se exigem mistura íntima e/ou facilidade de limpeza. Utilizam-se, para líquidos incrustantes, evaporadores com serpentinas a vapor.

Evaporadores com películas finas agitadas são os que usam como superfície de aquecimento um tubo de grande diâmetro, que pode ser cilíndrico ou afunilado, horizontal ou vertical. Podem ser usadas diferenças de temperatura muito alta, com isso a capacidade pode atingir valores razoáveis.

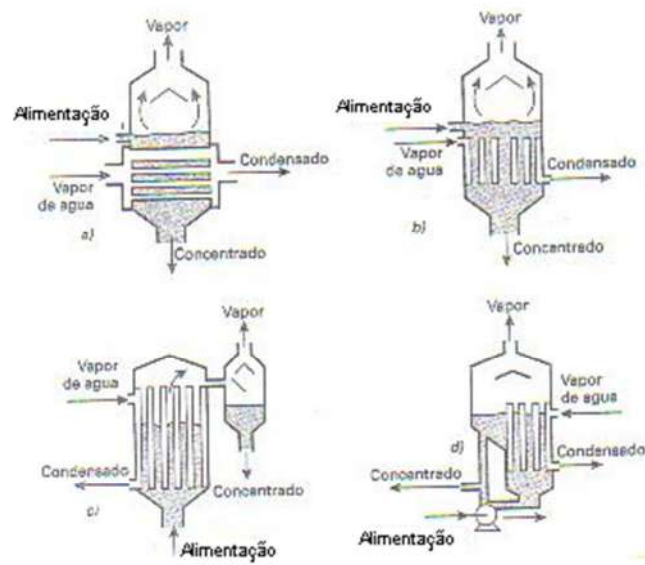


Figura II.20 - Tipos de evaporadores tubulares: a) de tubos horizontais; b) de tubos verticais curtos; c) de tubos longos d) de tubos verticais com circulação forçada (Universidad de Sevilla).

### 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 o aço inoxidável AISI 316L. Para tal estudo, foram realizados experimentos em laboratório na temperatura de ebulição e variando-se o pH da salmoura. A taxa de corrosão pode ser avaliada através de testes de perda de massa.

#### III.1 - Materiais e Métodos

##### 1) Materiais Utilizados

- Balança analítica com precisão de 4 casas decimais
- Balão de fundo chato de 500 mL
- Béqueres de 500 e 100 mL
- Condensador de bolas
- Dessecador
- Fio e tubo de nylon
- Papel absorvente
- Pérolas de vidro
- Placa aquecedora
- Secador com jato de ar frio
- Termômetro

##### 2) Soluções Utilizadas

- Ácido clorídrico 1,0 N
- Ácido nítrico 10% (v/v)
- Água destilada
- Salmoura de cloreto de potássio 280 g/l

### 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 para o bom andamento do processo. A tabela III.3 mostra o pH, o teor dos componentes presentes e os respectivos métodos de análise.



Figura III.21 –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)	280	Método Mohr
pH	11,42	pHmetria
KOH (g/L)	0,15	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/L)	0,32	Ácido-Base
KClO <sub>3</sub> (g/L)	15,1	Permanganometria
Dureza (Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> ) (µg/L)	0,0	Método Colorimétrico
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	11,7	Turbidimetria
Hg <sup>2+</sup> (mg/L)	0,8	Fotometria
SiO <sub>2</sub> (mg/L)	0,0	Método Colorimétrico
Al <sup>3+</sup> (mg/L)	0,0	Método Colorimétrico
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	0,0	Método Colorimétrico

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

A partir de uma chapa de aço inoxidável AISI 316L foram confeccionados 18 corpos de prova (CP's) cujas dimensões, em média, são:

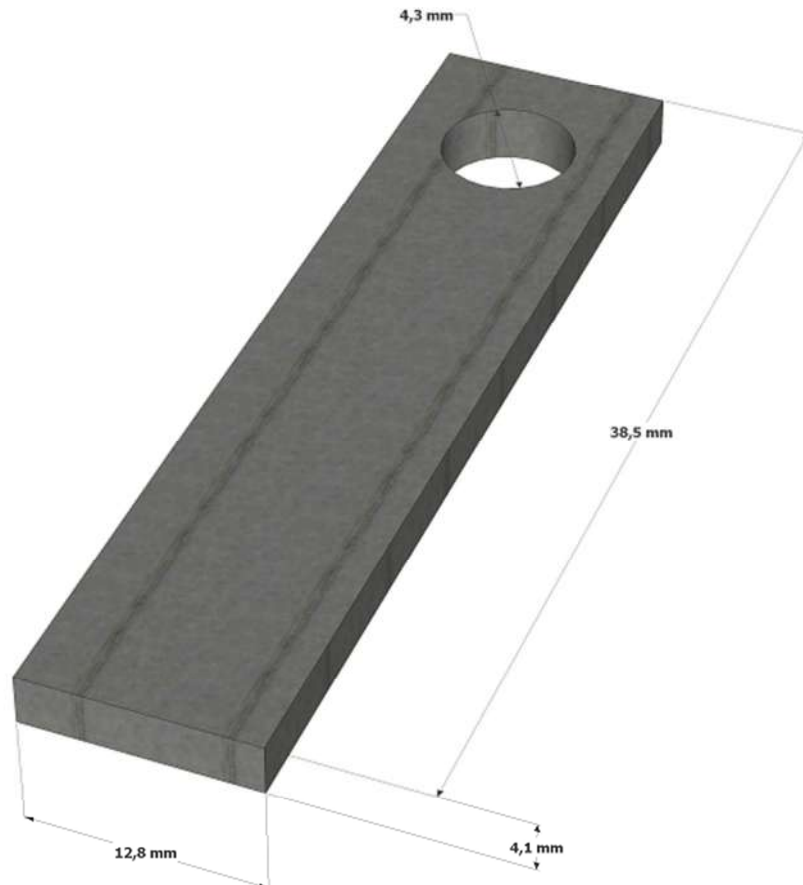


Figura III.22 – Dimensões médias dos corpos de prova utilizados.

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.23 – Equipamento utilizado para o jateamento dos corpos de prova.



Figura III.24 – Corpos de prova após o jateamento.

### III.2 – Ensaio sob temperatura elevada

Em uma primeira etapa retirou-se duas amostras de 1 litro cada e variou-se o pH da salmoura para os valores de 6,90 e 2,05. Foi utilizado ácido clorídrico 1,0 N produzido na própria fábrica da PAN-AMERICANA. O pH foi medido através de pH-metro digital. Desta forma, três amostras de salmoura de potássio foram utilizadas na etapa seguinte, uma com o pH original de 11,42 e outras duas com o pH ajustado para 6,90 e 2,05.

Em um balão de fundo chato com boca esmerilhada com capacidade para 500 mL adicionou-se a salmoura de KCl. Os corpos de prova foram espaçados por um pequeno tubo de nylon e suspensos por fios também de nylon através do interior do condensador. A aparelhagem de refluxo é montada verticalmente e consiste em um condensador de bolas, que é mantido frio por água fluindo em seu revestimento ao redor da parede externa em sentido contrário ao sentido do vapor formado, acoplado a um balão de 500 mL que está em contato com uma placa aquecedora. No balão encontra-se a salmoura de potássio juntamente com pérolas de vidro, dois corpos de prova em contato com o líquido e outros dois em contato com o vapor que será formado. A fonte de calor faz com que a solução entre em ebulição e o vapor, ao passar pelo condensador, retorne como gotas condensadas, as quais caem novamente na solução de forma que a água evaporada durante o processo seja recuperada, retornando ao conjunto, mantendo a concentração da solução constante. O experimento teve duração média de 6 a 7 dias, ininterruptos. A aparelhagem completa é mostrada na Figura III.25.



Figura III.25 – Aparato experimental para o teste em temperatura elevada.

### 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 o aço 316L deve ser decapado em solução de ácido nítrico 10% (v/v) a 60°C. Os CP's foram imersos na solução de decapagem e então estes foram lavados em água destilada e secos utilizando ar frio. Determinou-se a perda de massa dos corpos de prova (em duplicata) pesando-os após cada ciclo de imersão na solução de decapagem (cinco segundos), lavagem com água e secagem. Este procedimento é repetido até atingir um valor de perda de massa constante (valor este que será utilizado no posterior cálculo de taxa de corrosão).

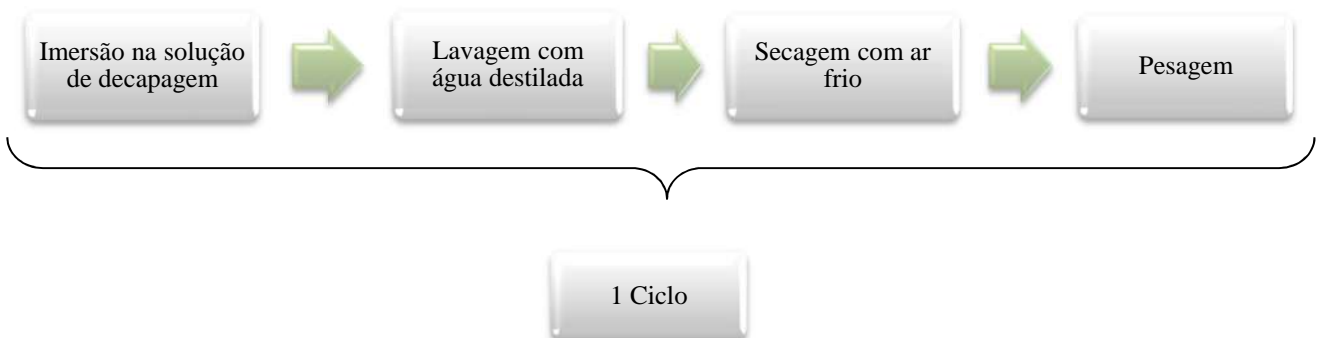


Figura III.25 – Esquema simplificado do ensaio de decapagem.

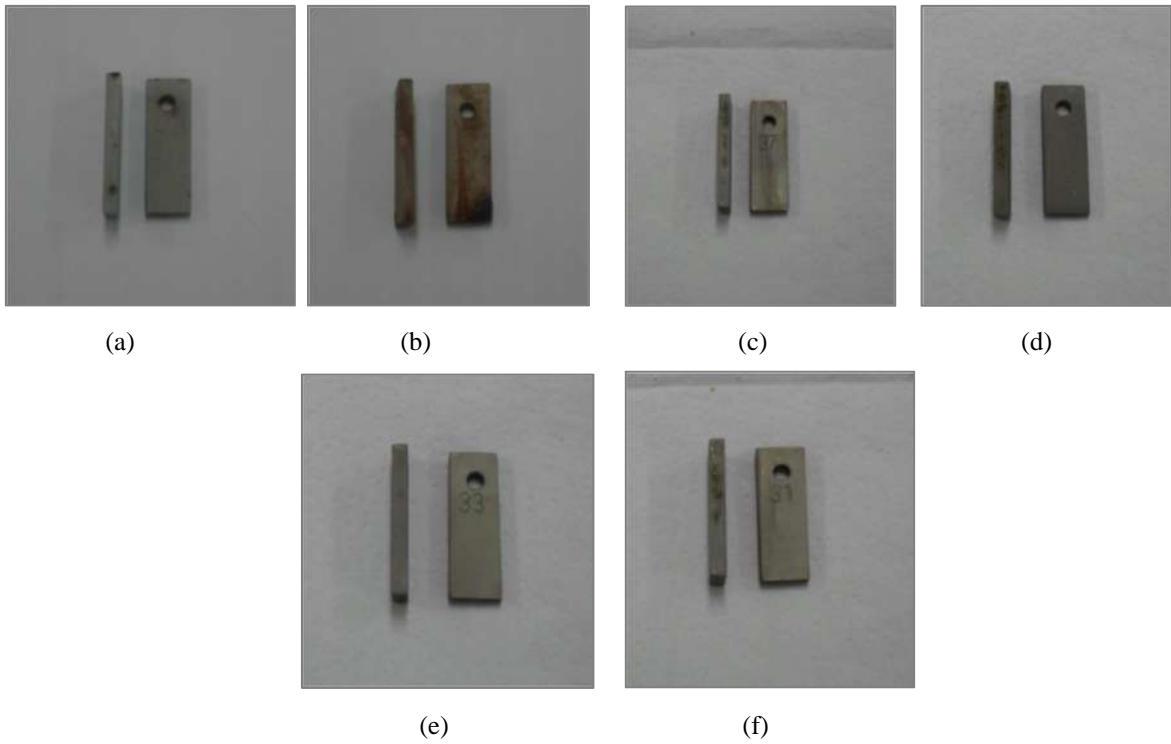


Figura III.26 - corpos de prova após decapagem; (a) e (b) foram imersos na salmoura de  $\text{pH} = 2,0$  no líquido e vapor, respectivamente; (c) e (d) foram imersos na salmoura de  $\text{pH} = 6,9$  no líquido e vapor, respectivamente; (e) e (f) foram imersos na salmoura de  $\text{pH} = 11,4$  no líquido e vapor, respectivamente.

### III.4 – 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  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

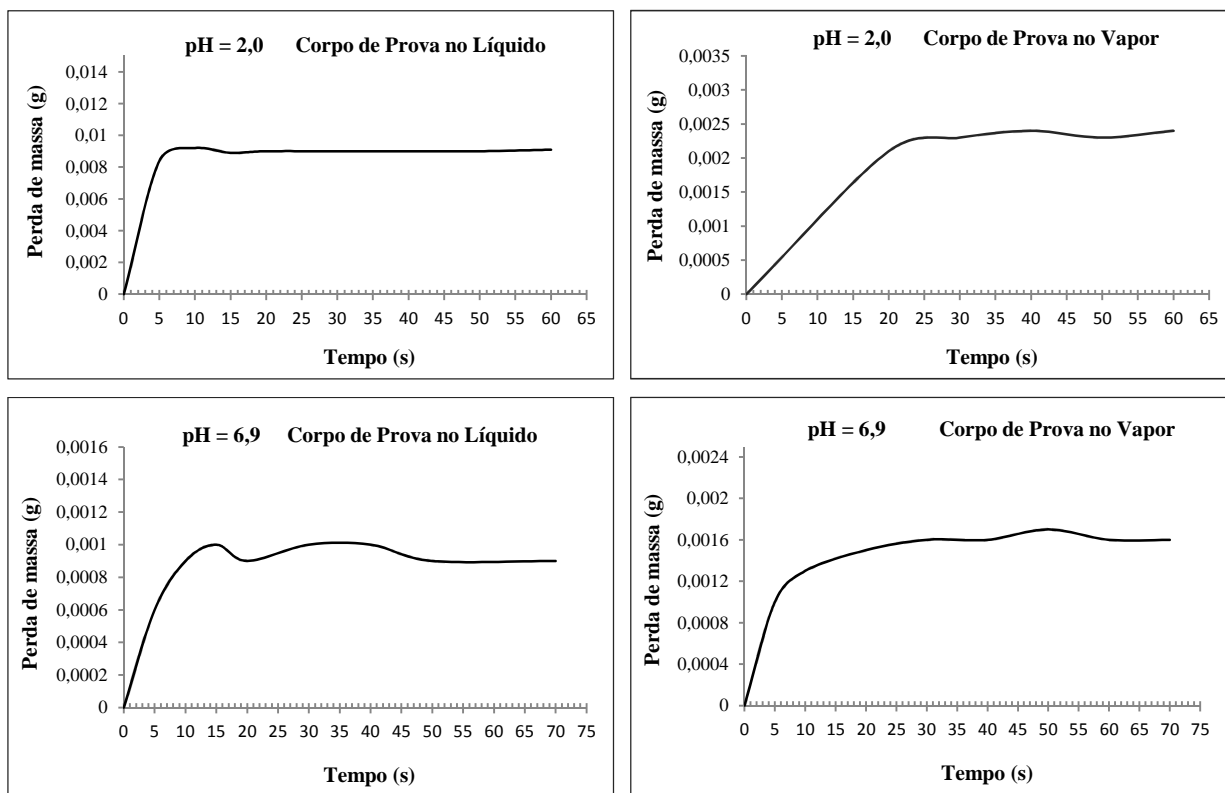
## IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 - Resultados

#### IV.1.1 - Ensaio de Decapagem

A Figura IV.27 mostra os valores de perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem ( $\text{HNO}_3$  10%) a  $60^\circ\text{C}$  para todos os três valores de pH avaliados.

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



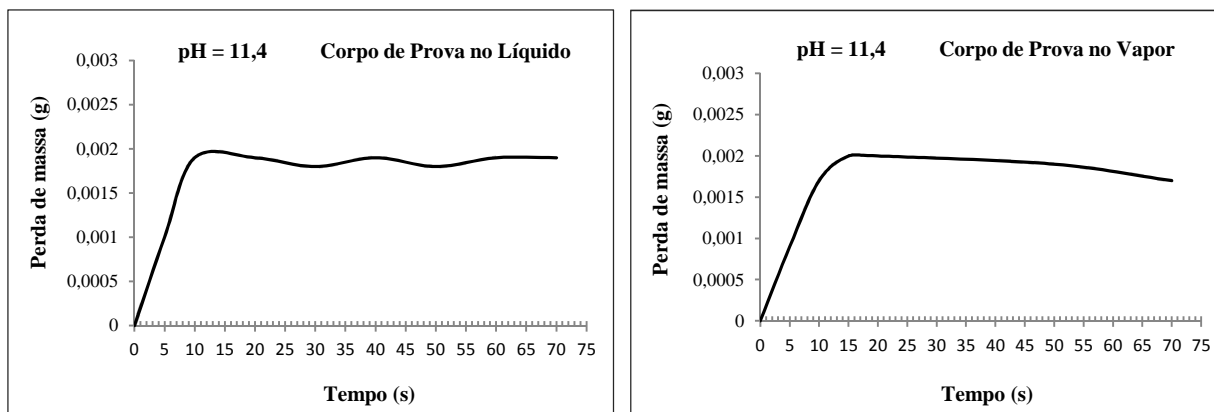


Figura IV.27 - Variação da perda de massa média acumulada em função do tempo de imersão na solução de decapagem.

A partir das curvas de decapagem podemos perceber os diferentes comportamentos da perda de massa em função do tempo para os diferentes pH's. Para o pH = 2,0 a perda de massa metálica é mais intensa em comparação com os pH's iguais a 6,9 e 11,4. Dentre os três pH's estudados o de valor igual a 6,9 obteve a menor perda de massa, o que indica uma corrosão mais branda da salmoura de potássio no aço inoxidável 316L em pH neutro em contraste com os pH's ácido e básico.

Para o pH igual a 6,9 a perda de massa dos CP's que estiveram em contato com o vapor foi um pouco mais intensa dos que estiveram em contato com o líquido. Podemos considerar como sendo aproximadamente a mesma perda de massa dos corpos de prova no líquido e no vapor para o pH 11,4. Contudo, para o pH 2,0 a perda de massa metálica foi mais forte nos CP's imersos no líquido se comparado com os que estiveram em contato com o vapor.

#### IV.1.2 – Taxas de Corrosão

A partir da equação (1) a taxa de corrosão, em mm/ano, pode ser calculada para os três valores de pH's, sendo líquido e vapor. Para tal cálculo foi feito o uso dos seguintes valores para as variáveis K,  $\Delta M$ , t, A e  $\rho$ :

- $K = 8,76 \times 10^4$
- $\rho = 7,98 \text{ g/cm}^3$
- t = 143 horas (pH's = 6,9 e 11,4) e 164 horas (pH = 2,0)

	pH = 2,0		pH = 6,9		pH = 11,4	
	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
$\Delta M$ (g)	0,0084	0,0022	0,0010	0,0014	0,0017	0,0017
Área (m <sup>2</sup> )	14,27	14,36	14,50	14,44	14,54	13,75

Desta forma obtemos as seguintes taxas de corrosão para os três valores de pH estudados:

Tabela IV.4 – Taxas de corrosão, em mm/ano.

pH	Líquido		Vapor	
	Taxa de Corrosão	Desvio Padrão	Taxa de Corrosão	Desvio Padrão
2,05	<b>0,0394</b>	0,0043	<b>0,0103</b>	0,0013
6,9	<b>0,0050</b>	0,0004	<b>0,0075</b>	0,0016
11,4	<b>0,0092</b>	0,0012	<b>0,0095</b>	0,0006

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

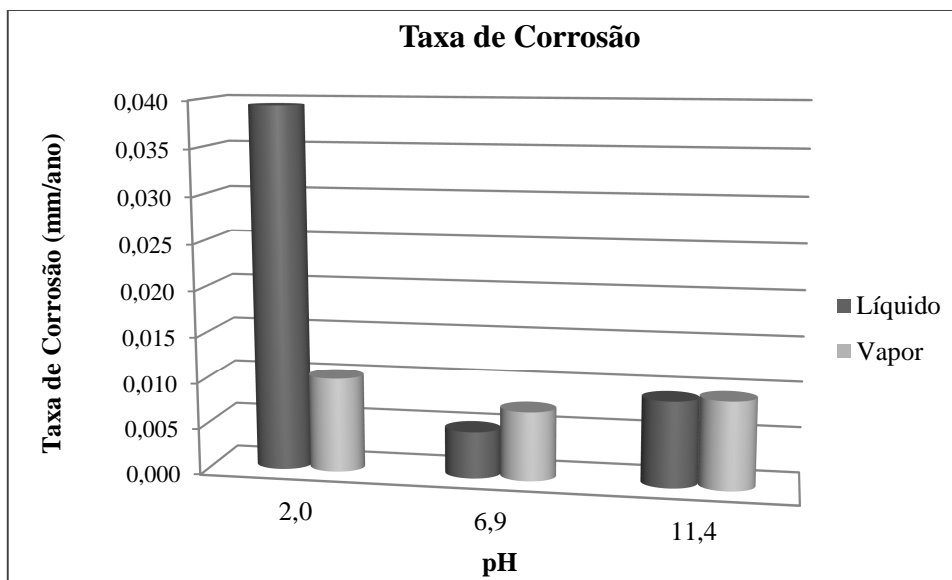


Figura IV.28 – Taxas de corrosão.



## IV.2 – Discussão dos resultados

### *IV.2.1 - Premissas*

No presente estudo trabalhou-se com aço inoxidável 316L em salmoura concentrada de cloreto de potássio, situação sobre a qual 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 nossas análises nas seguintes premissas:

**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, a liga metálica testada é um aço inoxidável que contém em sua composição ferro, níquel, cromo e molibdênio. 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 e o níquel melhoram a homogeneidade, uniformidade e compactação da camada protetora e melhora 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 em água pode-se tirar algumas conclusões a fim de explicar os resultados obtidos.

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

Através das afirmações acima e levando em consideração que a camada protetora é composta, principalmente, de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) analisamos o diagrama de Pourbaix descrito pela Figura IV.28.

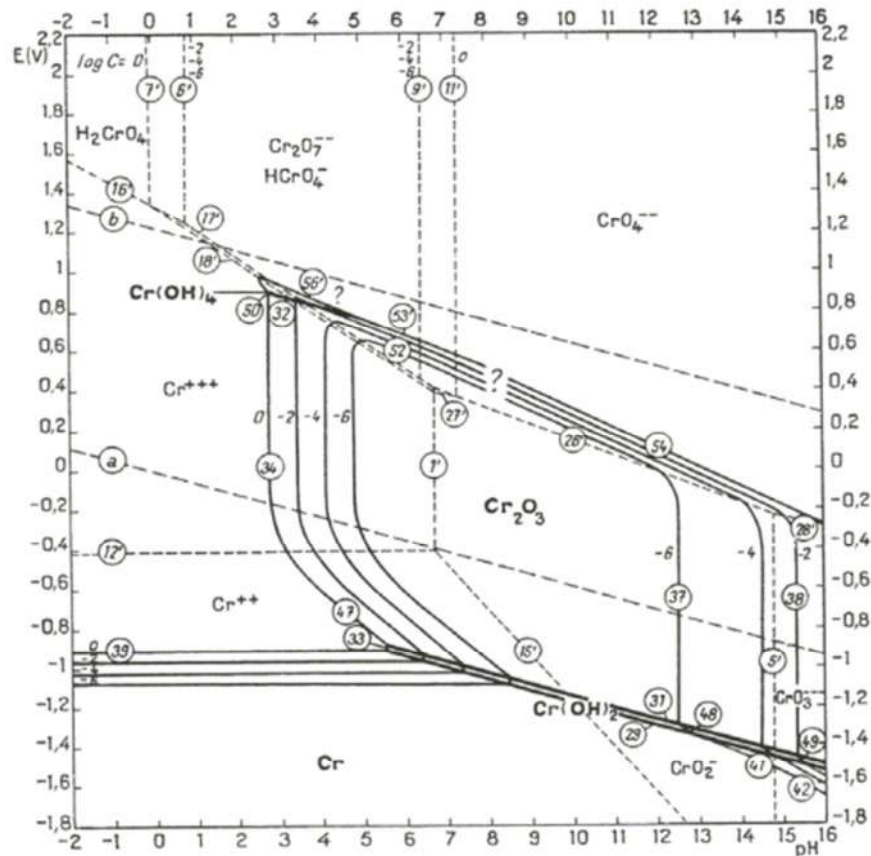


Figura IV.29 – Diagrama de Pourbaix do cromo em água, 25°C. Considerando  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sendo a solução isenta de íons cloreto (POURBAIX, 1974).

Mesmo não tendo medido o 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

exorbitante 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.28 é convenientemente simplificado ao diagrama da Figura IV.29 abaixo. Onde podemos ver facilmente o que anteriormente foi esclarecido.

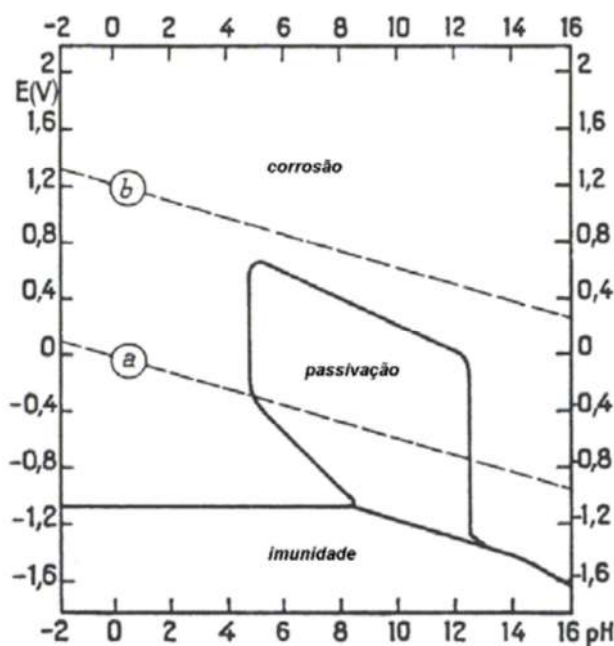


Figura IV.30 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o cromo em água, 25°C considerando  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e meio isento de cloreto (POURBAIX, 1974).

Através da discussão tomando como base o diagrama Pourbaix do cromo é esperado uma corrosão mais intensa em pH ácido, uma corrosão mais suave (ou nula em água que não é exatamente o caso de estudo) em pH intermediário, devido a região de passividade ser nessa faixa de pH e uma corrosão também elevada em pH extremamente alcalino.

Observando as taxas de corrosão mostradas na Tabela IV.3 notamos que tanto para o líquido quanto para o vapor obtivemos como resultado taxas de corrosão com a tendência esperada.

Tanto para o líquido quanto para o vapor foi observada uma elevada taxa de corrosão em pH baixo (2,0) o que mostra que estamos em uma região onde não há passivação nem imunidade do metal. Desta forma é inviável supor uma faixa de potencial.

Em pH intermediário (6,9), como esperado para os dois sistemas (vapor e líquido), foi notada a menor taxa de corrosão dos três pH. Pelo diagrama de Pourbaix, essa é a faixa de pH na qual ha maior probabilidade de se estar presente na região de passivação onde, por definição, não ocorre a oxidação. No entanto, como na salmoura de KCl há a presença massiva de íons cloreto (o qual não tem sua influencia levada em consideração pelos diagramas usados). De tal modo, com base na literatura acredita-se que o metal encontra-se na região onde há a estabilidade do óxido de cromo, mas o mesmo sofre corrosão devido aos ataques locais (pites) promovidos pelos íons de cloreto o que pode ser notado com facilidade através de inspeção visual.

Quando analisamos as taxas de corrosão tanto do líquido quanto do vapor em pH elevado (11,4) notamos uma taxa de corrosão intermediária mostrando que, mesmo existindo nesse pH uma região de passivação, é provável que o potencial seja superior a 0,2V, ou seja, superior a linha 54 (fora da região de passivação), gerando assim, a corrosão observada. Por outro lado, quando é feita a comparação levando em conta os valores de desvio padrão calculados observa-se que a taxa de corrosão para pH alcalino é praticamente igual a de pH neutro. Mostrando nesse caso (em que o desvio padrão é levado em conta fornecendo taxas quase iguais) que é provável que se esteja na região de passivação daí teríamos condições semelhantes às de pH 6,9.

Contudo, se compararmos as taxa de corrosão nos CP's em contato com o vapor, fica evidente que em pH igual a 2,0 a corrosão é mais intensa. De acordo com a tabela III.3, a salmoura utilizada tem concentração de  $\text{KClO}_3$  igual a 15,1 g/L e por meio da equação (7), chega-se a conclusão de que houve a formação de cloro gasoso no meio. O gás cloro reage com o vapor d'água também presente no meio, formando ácido clorídrico e ácido hipocloroso (GENTIL, 2007) o que acarretou em uma maior corrosão do material estudado.



## V – CONCLUSÃO

- ❑ 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.
- ❑ O trabalho de Hatfield nos indica que para altas temperaturas quanto maior o teor de cromo no aço inoxidável maior será sua resistência à corrosão.
- ❑ Evaporador da PAN-AMERICANA com aço 316L em condições normais: pH e temperatura próximos a 11,0 e 100°C.
  - ✓ Não é a condição mais drástica nem a mais favorável (pH aproximadamente 7,0).
  - ✓ Caso haja perda de controle no pH que o leve para valores em torno de 2,0, deve-se controlar rapidamente, uma vez que no projeto o pH é 11,0, que corresponde a uma taxa de corrosão aproximadamente 25% da apresentada em pH = 2,0.
  - ✓ Se possível operar em pH na faixa do neutro e com confiabilidade o custo de produção do equipamento seria minimizado.
  - ✓ 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: 20/11/2011.
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: 07/12/2011.
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. GENEROSO, R.L. - **MECANISMOS DE CORROSÃO.** Disponível em: <<http://ruyalexandre.zzl.org/arquivos/engcor5meccor.pdf>>. Acessado em: 07/12/2011.

8. GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007.
9. HUANG, Y.L., OGUOCHA, I.N.A., YANNACOPOULOS, S. **The Corrosion Wear Behavior of Selected Stainless Steels in Potash Brine**. Elsevier, 2004.
10. NACE Standard RPO775-2005: **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**. NACE International, Houston.
11. NACE Standard TM0169-2000: **Laboratory Corrosion Testing of Metals**. NACE International, Houston.
12. O'BRIEN, Thomas F.; BOMMARAJU, Tilak V.; HINE, Fumio. **Handbook of Chlor-Alkali Technology**. Ed. Springer, vol 2, p. 443-969, 2005.
13. 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.
14. POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous Solution**. 1996.
15. SCHWEITZER, P. A. **Corrosion and Corrosion Protection Handbook**, Marcel Dekker, New York, 1996.
16. SHIRAZI, M. **M.Sc. Thesis, University of Saskatchewan**. Canada, 1996.
17. SHREIR, L.L. - **Corrosion**. Vol. 1, New York, 1963.
18. **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.

19. 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.