

**FLÁVIO ABELHA PAOLIELLO**

**CORROSÃO DE DIGESTORES CONTÍNUOS:  
INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE COZIMENTO E  
ANÁLISE DAS TECNOLOGIAS PROTETORAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2010**

**FLÁVIO ABELHA PAOLIELLO**

**CORROSÃO DE DIGESTORES CONTÍNUOS:  
INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE COZIMENTO E  
ANÁLISE DAS TECNOLOGIAS PROTETORAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título *Magister Scientiae*.

APROVADA: 14 de junho de 2010

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Co-orientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Vanessa de Freitas C. Lins

---

Prof. Marcelo Cardoso  
(Orientador)

Idealmente, a ciência deveria estar associada à engenharia de forma a criar novos e melhores métodos de prevenção e aplicar os métodos existentes de forma mais inteligente e eficaz. Entretanto, os cientistas às vezes são devotados à busca do conhecimento puro, com pouca ou nenhuma perspectiva de possíveis aplicações de seu trabalho. Por outro lado, engenheiros frequentemente aplicam métodos comprovados pela experiência, mas com pouca ou nenhuma compreensão dos princípios nos quais se baseiam.

--D.A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*<sup>18</sup>.

Para minha esposa e filhos, que me deram seu incentivo, suporte e compreensão durante as muitas horas de dedicação a este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer, pelo suporte e encorajamento ao longo da execução deste trabalho, ao professor orientador, Dr. Marcelo Cardoso. Sua disposição em contribuir, com notável disponibilidade e desprendimento, foi muito útil e apreciada. Do mesmo modo agradeço ao professor co-orientador, Dr. Jorge Colodette, pelas ocasiões em que, emprestando-me um pouco de sua experiência na condução de trabalhos acadêmicos, ofereceu recomendações e sugestões que iluminaram o caminho da elaboração deste trabalho, em momentos de dúvidas e indefinições.

À equipe da Savcor Forest, em especial os engenheiros Pasi Niemeläinen, Martti Pulliainen, Franc Roxo, Marcelo Biasotto e Alexandre Duran, fico grato pela cessão de dados, informações técnicas e de material ilustrativo relativo aos experimentos eletroquímicos e testes de corrosão nos digestores, elementos centrais na composição do conteúdo experimental do trabalho.

Manifesto reconhecimento especial à Dr<sup>a</sup>. Angela Wensley por proporcionar-me a base fundamental de conhecimentos sobre o tema da corrosão em digestores, através de sua brilhante e extensa produção técnico-científica, estado da arte no assunto; pela sua presteza pessoal no atendimento às minhas várias consultas, inclusive por telefone, a partir de sua residência-escritório-laboratório no Canadá, com informações de fundamental importância; e principalmente por ser a maior referência profissional que encontro, no exercício diário da função de engenheiro de inspeção de equipamentos.

Aos dirigentes da CENIBRA, especialmente o Eng. Róbinson Félix, agradeço pelo amplo suporte dado ao projeto, inclusive com a abertura de informações internas da empresa, relativas aos casos de campo abordados. Também agradeço às demais gerências da CENIBRA que viabilizaram a participação neste prestigiado programa de Mestrado. Desejo também lembrar a ajuda de superiores e colegas que sem qualquer relutância materializaram a sua confiança em meu nome, ao subscrever as fundamentais cartas de recomendação em meu favor, quando do ingresso no programa.

E uma nota final de apreço vai para os colegas que ajudaram fornecendo dados industriais, literatura, ou atuaram como revisores do texto, ou de alguma forma contribuíram com opiniões e sugestões que ajudaram a moldar a forma final deste trabalho.

## BIOGRAFIA

Flávio Abelha Paoliello nasceu no dia 5 de junho de 1959 em Governador Valadares – MG. Possui nacionalidades brasileira e italiana.

Graduou-se em Engenharia Mecânica na Universidade Vale do Rio Doce, Univale, em 1984.

Trabalha desde 1985 na CENIBRA, na área de Manutenção, exercendo funções técnicas, gerenciais e supervisórias. Sua experiência profissional concentra-se em Inspeção de Equipamentos, Manutenção Preditiva, Confiabilidade, Gestão e Políticas da Manutenção. Nesta atividade, conduz trabalhos envolvendo inspeção de caldeiras e vasos de pressão, técnicas de monitoramento preditivo, ensaios não-destrutivos, corrosão e proteção, avaliação de integridade, entre outros.

Desde 1997, é professor-assistente na Faculdade de Engenharia da UNIVALE em Governador Valadares.

Contemplado com bolsa de estudos da agência governamental sueca SIDA, participou de programa internacional de treinamento avançado em *Total Maintenance Management*, na Suécia, em 1998.

Cursou pós-graduação *Lato-sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel pela Universidade Federal de Viçosa, concluindo em 2002.

Interessado em questões de confiabilidade e segurança de unidades de processo, especialmente caldeiras de recuperação química, é membro de comissões técnicas

permanentes da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP. É co-fundador do Comitê de Segurança em Caldeiras de Recuperação do Brasil – CSCRB, filiado à ABTCP. Presidiu o Comitê no biênio 2006-2007.

Possui artigos publicados nas revistas O Papel, TAPPI Journal e Tecnologia & Qualidade (Portugal). Em duas ocasiões, foi premiado pela apresentação de trabalhos técnicos no Congresso Internacional de Celulose e Papel da ABTCP.

Com a participação no programa de Mestrado Profissional na UFV, espera expandir seu horizonte profissional, buscando oportunidades de atuação ampliada como especialista, consultor e docente, no presente e no futuro.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
RESUMEN.....	xix
Introdução.....	1
2- Relevância e objetivos deste trabalho.....	6
3- Revisão bibliográfica .....	8
3.1- Sistemas modernos de cozimento <i>Kraft</i> .....	8
3.1.1- Os quatro princípios do moderno cozimento <i>Kraft</i> .....	14
3.1.2- Relações entre cozimento modificado e corrosão .....	16
3.2 - Corrosão em digestores contínuos.....	17
3.2.1 - Tipos de corrosão em digestores contínuos.....	20
3.2.2 - Variáveis que influenciam a corrosão dos digestores contínuos .....	29
3.3- Tecnologias de proteção de digestores contínuos contra corrosão .....	41

3.3.1 - Proteção anódica .....	41
3.3.2- <i>Weld overlay</i> .....	46
3.3.3- Outras tecnologias protetoras utilizadas em digestores contínuos .....	48
3.3.4- Seleção das tecnologias protetoras .....	50
4- Metodologia .....	52
4.1 - Medição contínua dos potenciais de corrosão no digestor .....	52
4.2- Determinação dos potenciais de passivação (delimitação da zona passiva ou segura) do costado do digestor através da técnica <i>Contact Electric Resistance</i> , CER.....	52
4.3 - Avaliação da suscetibilidade do aço inoxidável à SCC ( <i>Stress Corrosion Cracking</i> ) e ao ataque intergranular .....	57
4.4 - Testes de corrosão em laboratório ( <i>U-bends</i> ) .....	57
4.5 – Inspeções e ensaios de campo nos digestores .....	58
4.6- Análise de dados .....	59
4.7 – Análises químicas do licor preto .....	60
5- Resultados e Discussão .....	62
5.1 - Corrosão no digestor 1.....	63
5.2 - Corrosão no digestor 2.....	73
5.2.1- Análise estatística de dados.....	87
6- Conclusões .....	90
7- Referências Bibliográficas .....	93
8- Apêndice .....	97

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: falha catastrófica de digestor contínuo em Pine Hill, Alabama, 1980, devido à corrosão sob tensão fraturante, SCC (Wensley, 2008). .....	3
Figura 3.1: digestor contínuo, utilizando cozimento convencional (Klarin-Henricson, 2004; Cenibra, 2008). .....	9
Figura 3.2: esquemas de alguns tipos de cozimento modificado: (a) Cozimento Contínuo Modificado (MCC), (b) Cozimento Contínuo Modificado Estendido (EMCC) / Cozimento Isotérmico (ITC <sup>TM</sup> ) e (c) <i>LoSolids</i> <sup>TM</sup> (adaptado de Klarin-Henricson, 2004). .....	10
Figura 3.3: cozimento <i>Kobudo</i> <sup>Mari</sup> <sup>TM</sup> (CENIBRA, 2008). .....	11
Figura 3.4: sistema <i>Compact Cooking</i> <sup>TM</sup> (Metso, 2009). .....	11
Figura 3.5: lavagem contracorrente <i>Hi-Heat</i> com injeção de licor branco (Gullichsen, Fogelholm, 1999). .....	13
Figura 3.6: diagrama E-pH (diagrama de Pourbaix simplificado) para ferro em ambiente aquoso (Munro, Shim, 2001). .....	18
Figura 3.7: diagrama E-pH apresentado em conjunção com curva de polarização (Munro, Shim, 2001). .....	19
Figura 3.8: curva de polarização anódica para metais que apresentam transição ativo-passivo (Nunes, 2007). .....	20
Figura 3.9: superfícies ativas, corrosão uniforme (CENIBRA, 2002). .....	22
Figura 3.10: aspecto macrográfico (a) e micrográfico (b) da corrosão sob tensão fraturante (SCC) (CENIBRA, 2004; Wensley, 2006). .....	23

Figura 3.11: fatores de influência para a ocorrência de SCC (Yeske, 1983). .....	24
Figura 3.12: curva de polarização anódica destacando a zona de suscetibilidade a SCC (Nunes, 2007). .....	25
Figura 3.13: corrosão intergranular (IGA) (Barbosa, Costa, 2005). .....	28
Figura 3.14: estrutura do licor preto (Cardoso <i>et al.</i> , 2008). .....	36
Figura 3.15: uma representação da estrutura da lignina (RSC, 2010). .....	37
Figura 3.16: estrutura do catecol (Hazlewood, 2006). .....	39
Figura 3.17: Pirogalol (Klarin-Henricson, 2004). .....	39
Figura 3.18: ácido palmítico (Hazlewood, 2006). .....	40
Figura 3.19: o princípio da proteção anódica é ilustrado pelo diagrama <i>polarization scan</i> acima, típico para aço carbono em licor <i>Kraft</i> de digestor contínuo (Savcor, 2004). .....	43
Figura 3.20: esquema simplificado de um sistema de proteção anódica (Munro, Shim, 2001). .....	45
Figura 3.21: detalhe de um catodo fixado por solda intermitente à superfície interna do digestor (CENIBRA, 2006). .....	45
Figura 3.22: unidades de potência (retificadores) e de controle da proteção anódica, instaladas no CCM do digestor (CENIBRA, 2006). .....	45
Figura 3.23: eletrodo de referência (Wensley, 2004). .....	46
Figura 3.24: aplicação de <i>weld overlay</i> (CENIBRA, 2004). .....	48
Figura 3.25: <i>weld overlay</i> vertical acabado (Wensley, 2004). .....	48
Figura 4.1: esquema do princípio CER (Savcor, 2009). .....	55
Figura 4.2: ilustração de um resultado de teste <i>Contact Electric Resistance</i> , CER (Savcor, 2007). .....	56
Figura 4.3: equipamento utilizado para teste <i>Contact Electric Resistance</i> , CER (Savcor, 2009). .....	56
Figura 4.4: <i>U-bend</i> (Wensley, 2004). .....	58
Figura 4.5: localização das regiões-testemunha (MKS, 2004). .....	59

Figura 5.1: desenho esquemático do digestor 1. O vaso é constituído de seções (anéis) numeradas de 1 a 27 a partir do topo. A área hachurada corresponde à região afetada pela corrosão, isto é, os anéis 9, 10 e 11 (Paoliello, Gomes, 2005).....	65
Figura 5.2: área ativa do costado com corrosão uniforme (CENIBRA, 2002). ....	66
Figura 5.3: área com corrosão uniforme. Notar a perda de material junto à solda (CENIBRA, 2002). ....	66
Figura 5.4: corrosão de chapa cega (CENIBRA, 2002).....	66
Figura 5.5: trincas de SCC na região de transição do digestor 1 (CENIBRA, 2003).....	67
Figura 5.6: estrutura metalúrgica da liga ER312: matriz ferrítica com placas de austenita (Paoliello, Gomes, 2005).....	69
Figuras 5.7 (a), (b) e (c): regiões-testemunha para monitoramento rigoroso da evolução das espessuras, respectivamente anel 9, 10 e 11 (MKS, 2004). ....	70
Figura 5.8: tubo central destruído por trincas de SCC (CENIBRA, 2003).....	71
Figura 5.9: dados de processo do digestor 1, 2000 a 2002 (CENIBRA, 2003).....	72
Figura 5.10: digestor 2 com seu arranjo de peneiras CD0 a CD3 e eletrodos de referência R1 a R6 (Savcor, 2006). ....	74
Figura 5.11: esquema dos processos de cozimento da CENIBRA: (a) processo A, e (b) processo B (CENIBRA, 2008). LPf refere-se a licor preto para lavagem. ....	75
Figura 5.12: evolução do potencial eletroquímico (região CD0 no destaque) em função de dois processos de cozimento. As zonas sombreadas representam as faixas de potenciais seguros, onde a passivação das superfícies ocorre (Savcor, 2007).....	77
Figura 5.13: resultados CER do digestor 2, abril 2007 (Savcor, 2007). ....	79
Figura 5.14: coloração azul peculiar nas superfícies internas do digestor (CENIBRA, 2007).80	
Figura 5.15: coloração azul peculiar na região do separador de topo (CENIBRA, 2007).....	80
Figura 5.16: análise metalúrgica do material <i>clad</i> do digestor 2, revelando que não há sensitização do material, exceto na interface entre aço inoxidável e aço carbono (Wensley, 2007). ....	82
Figura 5.17: trinca de SCC com penetração total, próxima ao ápice de um espécime <i>U-bend</i> 304L após 712 h em licor com 25 g/L NaOH a 165°C (Wensley, 2007).....	84
Figura 5.18: diagrama de iso-corrosão para aços austeníticos em hidróxido de sódio (ASM).85	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: aços inoxidáveis comumente empregados na construção de digestores (NiDI, 2002).....	30
Tabela 3.2: aços carbono comumente empregados na construção de digestores (NiDI, 2002). .....	31
Tabela 3.3: composição (%) de arames de solda para <i>weld overlay</i> em digestores contínuos (Wensley, 2002).....	47
Tabela 4.1: resumo das técnicas de experimentação e observação utilizadas no trabalho. ....	61
Tabela 5.1 - características, mudanças no cozimento e implementações de sistemas de proteção dos dois digestores da Cenibra. ....	62
Tabela 5.2: composição do licor do digestor 1 para teste de corrosividade (Wensley, 2004). ....	68
Tabela 5.3: características do revestimento <i>weld overlay</i> aplicado ao digestor 1 (Paoliello, Gomes, 2005).....	69
Tabela 5.4: medições de espessura nos anéis 9, 10 e 11 após a instalação de proteção anódica. Medidas em mm (MKS, 2004). Medições realizadas com dois equipamentos diferentes (Krautkrämer DM-2 e DME-DL) em maio de 2003 e abril de 2004.....	70
Tabela 5.5: dados comparativos dos processos A e B (valores médios) (CENIBRA, 2010)...	75
Tabela 5.6: potencial eletroquímico do digestor 2 com o processo de cozimento B. Os dados foram obtidos através de teste CER em abril de 2007. ....	79
Tabela 5.7: sumário de resultados dos testes de corrosão com amostras ( <i>U-bends</i> ) de ligas dos tipos 304L e 316L, a 165°C (Wensley, 2007). ....	83

Tabela 5.8: estatísticas eletroquímicas do processo A (Savcor, 2010). .....	87
Tabela 5.9: estatísticas eletroquímicas do processo B (Savcor, 2010). .....	88
Tabela 5.10: estatísticas eletroquímicas do processo B, sob proteção anódica (Savcor, 2010). .....	88
Tabela 8.1: correlações relativas aos eletrodos de referência R1 e R2 (Savcor, 2010). .....	98
Tabela 8.2: correlações relativas aos eletrodos de referência R3 e R4 (Savcor, 2010). .....	99
Tabela 8.3: correlações relativas aos eletrodos de referência R5 e R6 (Savcor, 2010). .....	100

## RESUMO

PAOLIELLO, Flávio Abelha, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2010. **Corrosão de digestores contínuos: Influência dos processos de cozimento e análise das tecnologias protetoras.** Orientador: Marcelo Cardoso. Co-orientadores: Jorge Luiz Colodette e José Lívio Gomide.

A maior parte da celulose *Kraft* produzida no mundo provém de digestores contínuos. A corrosão destes digestores tornou-se uma questão relevante para a indústria de celulose, na medida em que trouxe a necessidade de elevados gastos com reparos, substituições de componentes e melhoria de materiais, bem como prejuízos por paralisações imprevistas e prolongadas da produção. O risco ao patrimônio e à vida humana é também considerável, já que há possibilidade real de falhas catastróficas em equipamentos pressurizados. Desde a década de 80 até os dias atuais, os problemas de corrosão em digestores de muitas fábricas de celulose *Kraft* vêm se acentuando, por razões que vão desde materiais e aspectos construtivos dos próprios digestores até mudanças nos processos desde então introduzidas. O presente trabalho examina este cenário, estuda o comportamento corrosivo dos digestores contínuos em suas diversas formas e procura evidenciar as principais causas. Casos reais de corrosão e proteção são apresentados e as principais tecnologias protetoras atualmente disponíveis são discutidas. Testes eletroquímicos, análises metalúrgicas, testes de corrosividade e inspeções de campo são utilizados para suportar as discussões e conclusões. Destaca-se a experiência com um digestor revestido em aço inoxidável tipo 316, sem similar conhecido, cujos riscos potenciais de corrosão instaram a execução de estudos e a adoção de providências inéditas

para digestores em material inoxidável. Os riscos de corrosão dos digestores em aço carbono ou inoxidável austenítico operando com processos atuais são evidenciados como sendo significativos. A eficácia das principais tecnologias protetoras, bem como a compatibilidade entre elas, foi comprovada. A necessidade de inclusão destas tecnologias em projetos de *retrofit* de cozimento foi estabelecida.

## ABSTRACT

PAOLIELLO, Flávio Abelha, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2010. **Corrosion of continuous digesters: Influence of the cooking processes and analysis of the protective technologies.** Advisor: Marcelo Cardoso. Co-advisors: Jorge Luiz Colodette and José Lívio Gomide.

Most of the Kraft pulp produced in the world come from continuous digesters. Digester corrosion has become a significant topic for the pulp and paper industry since it brought about the need for high expenditures with repairs, replacement of components and upgrade of materials, as well as losses in connection with unplanned outages. Risks to life and property are also significant, as catastrophic failure of pressure bearing equipment may also result. From the Eighties to present days, corrosion problems in many pulp and paper mills around the world have been increasing, for reasons ranging from materials and design aspects of the digesters themselves, to process modifications introduced ever since. The present work examines this scenario, studies the corrosive behavior of continuous digesters in its several forms, and seeks to indicate the main causes. Actual corrosion cases are presented and the main current protective technologies are discussed. Electrochemical testing, metallurgical analyses, corrosivity testing and field inspections are used to support the discussions and conclusions. Highlight is given to the field experience with a type 316 stainless-clad digester, the only known continuous cooker built in such material in the industry, whose prospective corrosion hazards prompted the execution of studies and protective measures that are unique

for stainless cooking vessels. The risks to carbon or austenitic stainless steel digesters running on modern cooking processes are demonstrated to be significant. The effectiveness of the main protective technologies, as well as the compatibility among them, was proved. The need to include these technologies in cooking plant retrofit projects was established.

## RESUMEN

PAOLIELLO, Flávio Abelha, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, junio de 2010. **Corrosión de digestores continuos. Influencia de los procesos de cocimiento y análisis de las tecnologías protectoras.** Tutor: Marcelo Cardoso. Co-tutores: Jorge Luiz Colodette y José Lívio Gomide.

La mayor parte de la pulpa *Kraft* producida en el mundo proviene de digestores continuos. La corrosión de estos digestores se ha convertido en una cuestión relevante para la industria de pulpa y papel, en la medida en que trajo la necesidad de dispendios elevados con reparos, reemplazo de componentes y mejoría de los materiales, como asimismo pérdidas por paradas prolongadas e imprevistas de la producción. El riesgo al patrimonio y a las personas es también considerable, ya que fallas catastróficas de equipos bajo presión pueden ocurrir. Desde la década de los 80 hasta los días actuales, los problemas de corrosión se manifiestan de forma más acentuada, por razones diversas que van desde materiales y aspectos constructivos de los propios digestores hasta cambios de proceso que se han implementado desde entonces. El presente trabajo examina este escenario, estudia el comportamiento corrosivo de los digestores continuos en sus diversas formas y busca evidenciar las principales causas. Casos reales de corrosión y las principales tecnologías protectoras disponibles en la actualidad son presentadas y discutidas. Testes electroquímicos, análisis metalúrgicos, testes de corrosión e inspecciones de campo son utilizadas para soportar las discusiones y conclusiones. Se destaca la experiencia de campo con un digestor revestido en

acero inoxidable tipo 316, sin similar conocido, cuyos riesgos potenciales de corrosión instaron la ejecución de estudios y providencias inéditas para digestores en material inoxidable. Se presentan evidencias de que los riesgos a los digestores de acero al carbón o inoxidable austenítico operando con procesos modernos son considerables. La eficacia de las principales tecnologías protectoras, así como su compatibilidad, fueran probadas. Se estableció la necesidad de inclusión de estas tecnologías en proyectos de *retrofit* de plantas de cocimiento.

## 1 - Introdução

### Corrosão na indústria de celulose e papel

Condições e ambientes corrosivos existem normalmente na maioria dos processos e estágios da produção de celulose e papel. As condições numa planta variam amplamente, com uma gama de pHs que vão desde fortemente ácidos a altamente alcalinos (Outokumpu, 2006). Isto penaliza esta indústria com altos custos relacionados a danos aos equipamentos, reparos dispendiosos, paradas imprevistas e necessidade de substituições e *upgrade* de materiais. Acidentes também podem ocorrer, com consequências tangíveis e intangíveis que podem assumir proporções desastrosas. Além disso, muitas mudanças de processos têm ocorrido nos últimos anos, contribuindo para o agravamento dos problemas de corrosão anteriormente existentes. Estas mudanças decorrem principalmente da busca por maior rendimento da produção e redução dos impactos ambientais, razões que permitem concluir com toda segurança que continuarão a ocorrer, nos dias atuais e no futuro.

Tais mudanças incluem: fechamento de circuitos, com conseqüente aumento da concentração de produtos químicos, inclusive com bio-organismos; novos processos químicos e novos fluxos de efluentes; aumentos da alcalinidade e sulfidez de licores; processos modificados de cozimento; aumentos da concentração de sólidos do licor preto; aumentos da temperatura de processos; aumento de fluxos de produtos; equipamentos operando acima da capacidade nominal; maior temperatura do vapor superaquecido; e emprego de combustíveis menos nobres.

Corrosão é um tópico inerentemente difícil de abordar com exatidão, já que exceções às regras gerais e estabelecidas são frequentemente encontradas. Isto se deve principalmente à

existência de variações da composição química dos materiais, dos métodos de fabricação, dos ambientes e processos a que o equipamento está exposto, e até mesmo das próprias técnicas utilizadas para o estudo e mensuração da corrosão (Andritz, 2007). Trata-se também de uma área em que muitos fenômenos e mecanismos não são ainda perfeitamente conhecidos, com numerosas questões em aberto, como ficará evidenciado em vários pontos ao longo deste trabalho.

Problemas de corrosão podem não ser de fácil equacionamento, como poderiam parecer numa análise superficial. A corrosão muitas vezes surge em locais, formas e intensidades diferentes das esperadas, mesmo sob análises especializadas. Com as citadas modificações continuamente introduzidas pela indústria, não somente a severidade da corrosão, mas também sua imponderabilidade e imprevisibilidade ficam aumentadas, dificultando a gestão da vida útil dos ativos. A corrosão em digestores não ocorre de maneira linear e previsível. Observações feitas em nível operacional indicam que mudanças sutis nas condições químicas do processo podem conduzir a condições corrosivas significativas (Delblanc-Bauer, Lundberg, 1997; Hazlewood, 2006).

### **Corrosão em digestores contínuos - cenário e histórico**

Os digestores contínuos eram, no passado, considerados como equipamentos relativamente livres de problemas de corrosão. Desde seu surgimento em escala industrial, ao final dos anos 50, e ao longo das duas décadas subsequentes, a corrosão não foi uma preocupação importante com relação aos digestores contínuos, com as raras exceções representadas pelos casos em que madeiras de espécies particularmente corrosivas eram processadas. Os digestores contínuos eram então construídos quase sempre em aço carbono, e o exame visual era o recurso de inspeção considerado suficiente para se verificar a integridade destes equipamentos.

O alerta para a indústria de celulose e papel somente foi dado em setembro de 1980, quando um digestor em Pine Hill, Alabama (USA), falhou catastróficamente devido à ocorrência de corrosão sob tensão fraturante (*Stress Corrosion Cracking, SCC*) em soldas do costado.

Observa-se na Figura 1.1 a parte superior do digestor, projetada violentamente de sua posição, vindo a acomodar-se entre o costado do digestor e o prédio da fábrica. O tubo central completamente deformado pode ser visto logo acima dos escombros. A análise técnica desta

falha revelou fissuração extensiva na zona termicamente afetada da solda inferior do cone do digestor, de forma que a seção resistente remanescente não mais pôde resistir à pressão de operação. A morfologia das trincas indicou tratar-se de corrosão sob tensão fraturante, SCC. A maioria das soldas circunferenciais do terço superior deste digestor estava trincada (Yeske, 1983). Reparos extensivos e demorados foram requeridos, até que o digestor fosse recolocado em operação. A despeito da violência do acidente, não houve vítimas.

O acidente motivou um grande aumento da atenção das fábricas à inspeção destes vasos, tendo sido adotado o método de ensaio por partículas magnéticas fluorescentes por via úmida como padrão para se detectar este tipo de problema, bem como da parte dos fabricantes, que adotaram a prática de alívio de tensões na fabricação (Wensley, 1996).

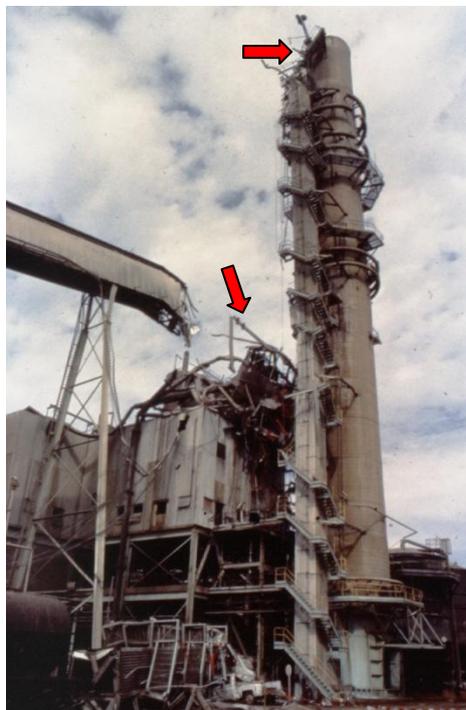


Figura 1.1: falha catastrófica de digestor contínuo em Pine Hill, Alabama, 1980, devido à corrosão sob tensão fraturante, SCC (Wensley, 2008).

Mais uma década se passou até que um novo e sério problema de corrosão em digestores se manifestasse, e desta vez na forma de perda acelerada de espessura do costado na região de extração e lavagem. Nos anos 90, um crescente número de casos de perda de espessura foi registrado. Estes casos estavam aparentemente relacionados à adoção de diversas tecnologias modificadas de cozimento que apresentavam como característica comum temperaturas mais elevadas na parte inferior do digestor.

Diversas tecnologias de proteção passaram então a ser adotadas para digestores contínuos existentes, incluindo proteção anódica, revestimentos por aspersão térmica e por deposição de solda (*weld overlay*) com aço inoxidável (Wensley, 1996).

Para digestores novos, materiais de construção mais resistentes à corrosão passaram a ser empregados em substituição ao aço carbono.

Tornou-se claro que há ainda muito que se aprender sobre as várias causas de corrosão em digestores contínuos, e sobre as tecnologias de proteção. Cada digestor possui uma combinação única de condições de corrosão, requerendo, portanto, soluções de proteção também específicas para cada caso. O monitoramento por meio de sensores de medição de potenciais eletroquímicos e taxas de corrosão ajudam a resolver estas questões. Testes de laboratório em autoclaves com licores reais de digestores permitem estabelecer o comportamento dos diversos materiais de construção, notadamente aços carbono e inoxidáveis austeníticos, bem como a efetividade de cada uma das tecnologias de proteção disponíveis (Wensley, 1996).

### **Motivação pessoal do autor para a realização deste trabalho**

Além da relevância atribuída ao tema, melhor explicitada no item 2 adiante, o autor deste trabalho encontrou motivação suplementar e pessoal para a sua realização. Como profissional de manutenção em fábrica de celulose, o mesmo vivenciou, com estreito envolvimento e responsabilidades formais, experiências de campo com dois digestores contínuos de grande porte que tiveram casos de corrosão com características inéditas e inteiramente distintas entre si. Trata-se de dois vasos construídos em materiais diferentes (aço carbono e aço inoxidável respectivamente) e com processos de cozimento também diferentes, o que resultou na condução de pesquisas e na adoção de tecnologias protetoras correspondentemente distintas. Como responsável pela inspeção dos vasos, o autor monitorou a evolução física dos processos corrosivos, participou de todas as decisões e definições técnicas e gerenciais e, por fim, conduziu o projeto de implementação da tecnologia protetora *weld overlay* em um dos vasos. A riqueza destas experiências, permeadas por contatos e discussões técnicas com os principais fabricantes de equipamentos e com alguns dos mais renomados profissionais do mercado internacional de consultoria técnica, suscitou o desejo de registrar a história dos digestores neste trabalho. Espera-se que ele tenha possibilidades não somente de cumprir um requisito acadêmico de Mestrado, mas também de prestar uma

contribuição prática a outras partes interessadas, possivelmente fábricas que tenham problemas similares em seus digestores contínuos.

## 2- Relevância e objetivos deste trabalho

A produção de celulose e papel representa uma indústria de intensivo investimento de capital. Grandes fábricas dominam cada vez mais o cenário mundial. Considera-se atualmente que a capacidade nominal mínima que viabiliza a implantação de uma nova fábrica de celulose *Kraft* está em torno de 1000 toneladas/dia, um projeto com um custo da ordem de US\$ 1 bilhão (Gomide, 2001). Na prática, contudo, testemunha-se hoje a implantação de fábricas quase sempre muito maiores, tanto em projetos *greenfield* como *brownfield*.

Ativos industriais de elevado valor estão, portanto, necessariamente presentes em empreendimentos deste tipo, sendo a caldeira de recuperação e o digestor contínuo, e respectivo sistema de cozimento, os itens de maior valor de investimento, não raramente alcançando a casa da centena de milhões de dólares. Trata-se, assim, de ativos que precisam necessariamente prover substancial retorno do investimento aos seus proprietários, ao longo de um extenso período de vida útil e exploração econômica, antes que uma eventual grande reforma ou substituição, com sucateamento total ou parcial do item original, se faça necessária.

Ao mesmo tempo em que as considerações de médio e longo prazo acima são feitas, é preciso também examinar a questão da confiabilidade e disponibilidade operacional imediata destes itens. Eventuais períodos de indisponibilidade dos mesmos por razões de manutenção, com interrupção imprevista da produção e cessação de receitas, impõem perdas econômicas ao empreendimento, especialmente considerando-se preços elevados da celulose no mercado internacional. É preciso assegurar que a operação destes equipamentos seja tão contínua quanto possível. Grandes reformas ou reparos demorados, a custos muito elevados, sobretudo se intempestivos, terão impacto considerável na economia do empreendimento tanto pelo seu custo direto, como também pela interrupção da produção resultante.

No cenário econômico atual, com as constantes restrições orçamentárias que se verificam em nível de fábrica, manter os equipamentos críticos em condições confiáveis de operação nunca foi tão difícil – e, ao mesmo tempo, tão importante.

Adicionalmente deve ser considerado o aspecto da segurança, especialmente quando equipamentos pressurizados como o digestor estejam em questão. A gestão da vida útil destes itens tem, portanto, implicações também com proteção à vida humana e a preservação do patrimônio circunvizinho. Não surpreende o fato de que esteja sujeita a rigorosa normalização e regulamentação, inclusive legal, no Brasil e em muitos outros países.

Por fim, as limitações da resistência dos materiais à corrosão podem ser também limitantes da eficiência da planta. Processos mais eficientes, atuais ou futuros, poderão requerer materiais correspondentemente mais resistentes à corrosão.

Com estes desafios em mente, os fatores acima se mostram suficientes para situar a corrosão de digestores, tema deste trabalho, como questão de alta relevância para a indústria de celulose e papel. Esta relevância torna-se ainda maior se for considerada a imponderabilidade introduzida por novos processos produtivos.

A busca contínua por maiores volumes de produção e crescentes pressões ambientais em nível mundial indicam que novas modificações de processo continuarão a ser implementadas. Isto deverá agravar ainda mais os problemas de corrosão, num círculo vicioso em que as equipes de operação, manutenção, inspeção e engenharia, além de consultores externos e os próprios fabricantes de equipamentos, precisarão esforçar-se cada vez mais para equacionar (Paoliello, Gomes, 2005).

O presente trabalho, enquanto focaliza o contexto acima, investiga os mecanismos de corrosão e proteção dos digestores contínuos, apresentando experiências reais e apontando algumas soluções para os problemas atuais e futuros de corrosão nestes equipamentos.

Dentro do contexto descrito acima, este trabalho tem os seguintes objetivos:

1. estudar o comportamento corrosivo dos digestores *Kraft* contínuos, especialmente com a utilização de processos de cozimento modernos. Examinar as características fundamentais destes processos;
2. descrever experiências reais de corrosão de digestores, e as contramedidas de proteção anticorrosiva adotadas nestes casos;
3. discutir as soluções técnicas atualmente disponíveis para a proteção de digestores existentes, bem como para o projeto de unidades novas, em termos de sua eficácia e compatibilidade;
4. avaliar a influência das variáveis operacionais e das características do licor preto de eucalipto na corrosão dos digestores.

Pretende-se, ainda, evidenciar a importância do tema para a indústria de celulose e papel e prover material de referência conciso para auxílio ao corpo técnico de fábricas de celulose envolvidos no equacionamento de problemas de corrosão em seus digestores contínuos.

### 3- Revisão bibliográfica

#### Generalidades

A maior parte da celulose *Kraft* produzida no mundo provém de digestores contínuos. Embora haja variações de configuração e processo, a maioria deles ainda compartilha um mesmo projeto básico e equipamentos fundamentais. O primeiro digestor contínuo iniciou operações na Suécia em 1938, mas a verdadeira consolidação do conceito veio somente em 1957, quando o método de descarga a frio (*cold blow*) foi introduzido. Isto se refere ao resfriamento da polpa antes da descarga do digestor. A resistência melhorada da polpa assim obtida despertou grande interesse da indústria no cozimento contínuo, desde então. A lavagem da polpa dentro do próprio digestor, em contracorrente na sua região inferior, surgiu em 1962, simplificando as operações de lavagem na planta. Praticamente todos os digestores instalados após 1962 possuem este sistema de lavagem por difusão, chamado *Hi-heat*. Em 1983, as primeiras experiências de campo com cozimento modificado (*Modified Continuous Cooking, MCC*), desenvolvidas por institutos de pesquisa escandinavos, foram feitas numa fábrica na Finlândia. O método proporcionou cozimento mais seletivo e melhor resistência da polpa, em comparação ao processo convencional (Gullichsen, Fogelholm, 1999). Muitos outros desenvolvimentos do cozimento contínuo se seguiram, com significativa influência na eficiência global das plantas. Porém, para os objetivos deste trabalho, os sistemas modificados de cozimento são o ponto de partida e o fundamento que remete às discussões sobre a corrosão dos digestores, passando a ser objeto de interesse especial e apresentação nos parágrafos que se seguem.

#### 3.1- Sistemas modernos de cozimento *Kraft*

Até o início dos anos 80, a maioria dos processos de polpação utilizava o modo de cozimento denominado convencional. O cozimento convencional, representado esquematicamente na Figura 3.1, é a prática de se adicionar todos os reagentes químicos de cozimento necessários, isto é, o licor branco –solução contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S)– no início do processo. Para digestores contínuos, isso significa adicionar todo o licor branco ao sistema de alimentação de cavacos. Como resultado, impregnação e cozimento ocorrem inteiramente nas zonas de cozimento concorrente situadas

acima das peneiras de extração. Sob tais condições a concentração de hidróxido de sódio na mistura de reação é máxima no início da impregnação. Ela progressivamente decresce enquanto prosseguem as reações de polpação, e o hidróxido de sódio é consumido.

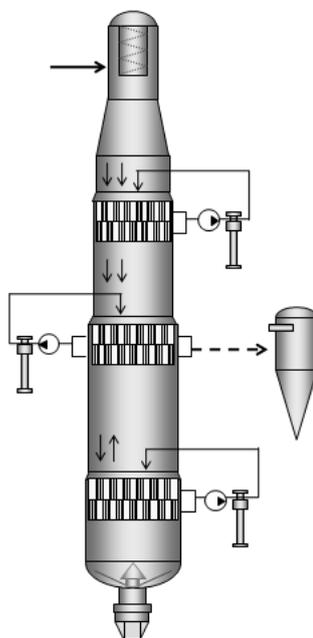


Figura 3.1: digestor contínuo, utilizando cozimento convencional (Klarin-Henricson, 2004; Cenibra, 2008).

Práticas modificadas de cozimento tornaram-se disponíveis na Escandinávia ao final da década de 70 e através da década de 80. A tecnologia evoluiu a partir de pesquisas de laboratório no Instituto Sueco de Produtos Florestais STFI (*The Swedish Forest Products Research Laboratory*) e no *Royal Institute of Technology* de Estocolmo (*Kungliga Tekniska Högskolan, KTH*), que investigaram a influência das condições operacionais do digestor sobre as propriedades da celulose. Especificamente estas pesquisas identificaram métodos para se alcançar deslignificação estendida através de uma seletividade melhorada. O termo seletividade se refere à remoção seletiva da lignina da madeira enquanto é minimizada a degradação dos componentes polissacarídeos. A seletividade é expressa pela viscosidade intrínseca da polpa celulósica a um determinado número *kappa*.

A Kamyrr, hoje Metso, desenvolveu modificações nos digestores contínuos de acordo com as condições especificadas nos estudos do STFI e KTH, e a maioria dos sistemas fornecidos a partir de 1986 incorporam estas características em seu projeto, ou a possibilidade

de implementá-las mediante modificações relativamente simples (Grace *et al.*, 1989; Gullichsen, Fogelholm, 1999).

O moderno cozimento *Kraft* seletivo é apresentado sob diversos nomes comerciais como Cozimento Contínuo Modificado (*Modified Continuous Cooking, MCC*), Cozimento Contínuo Modificado Estendido (*Extended Modified Continuous Cooking, EMCC*), Cozimento Isotérmico (*Iso Thermal Cooking, ITC™*), *LoSolids™*, *Kobudo<sup>Mari</sup>™*, *Compact Cooking™*, entre outros. As Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 apresentam, de forma simplificada, digestores com arranjos típicos para estes processos.

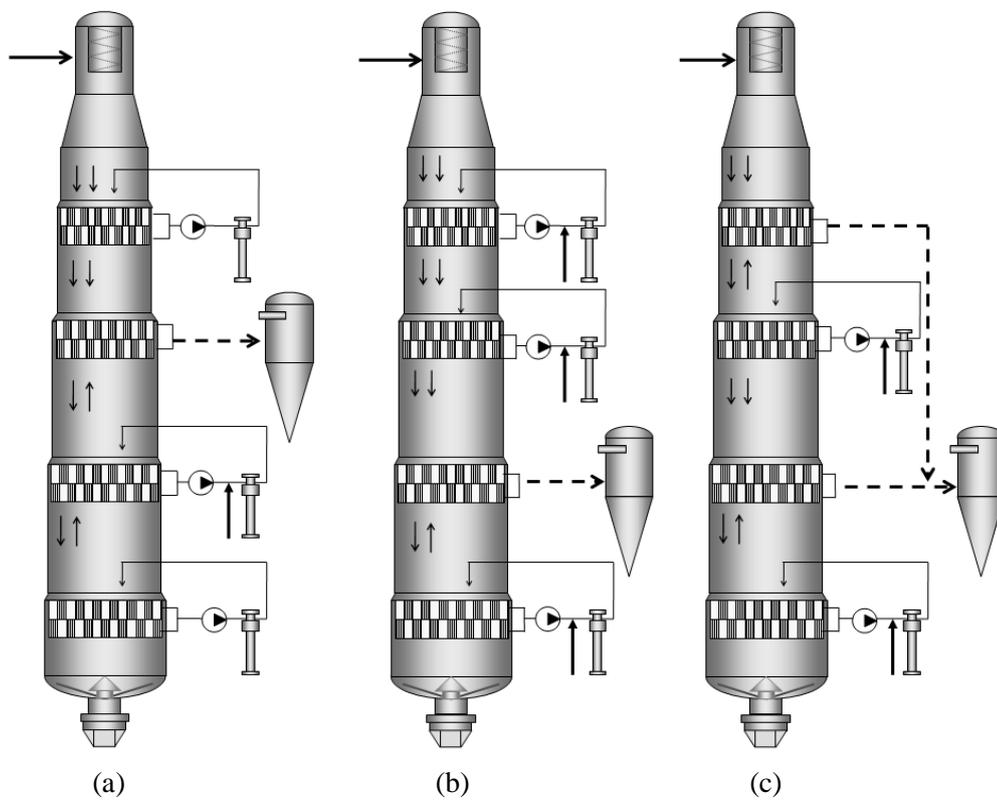


Figura 3.2: esquemas de alguns tipos de cozimento modificado: (a) Cozimento Contínuo Modificado (MCC), (b) Cozimento Contínuo Modificado Estendido (EMCC) / Cozimento Isotérmico (ITC™) e (c) *LoSolids™* (adaptado de Klarin-Henricson, 2004).

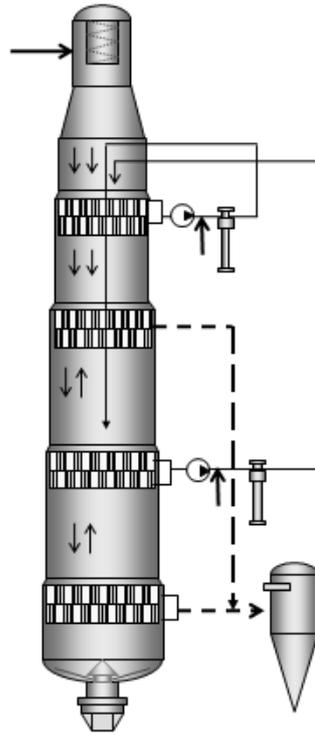


Figura 3.3: cozimento *Kobudo<sup>Mari</sup>™* (CENIBRA, 2008).

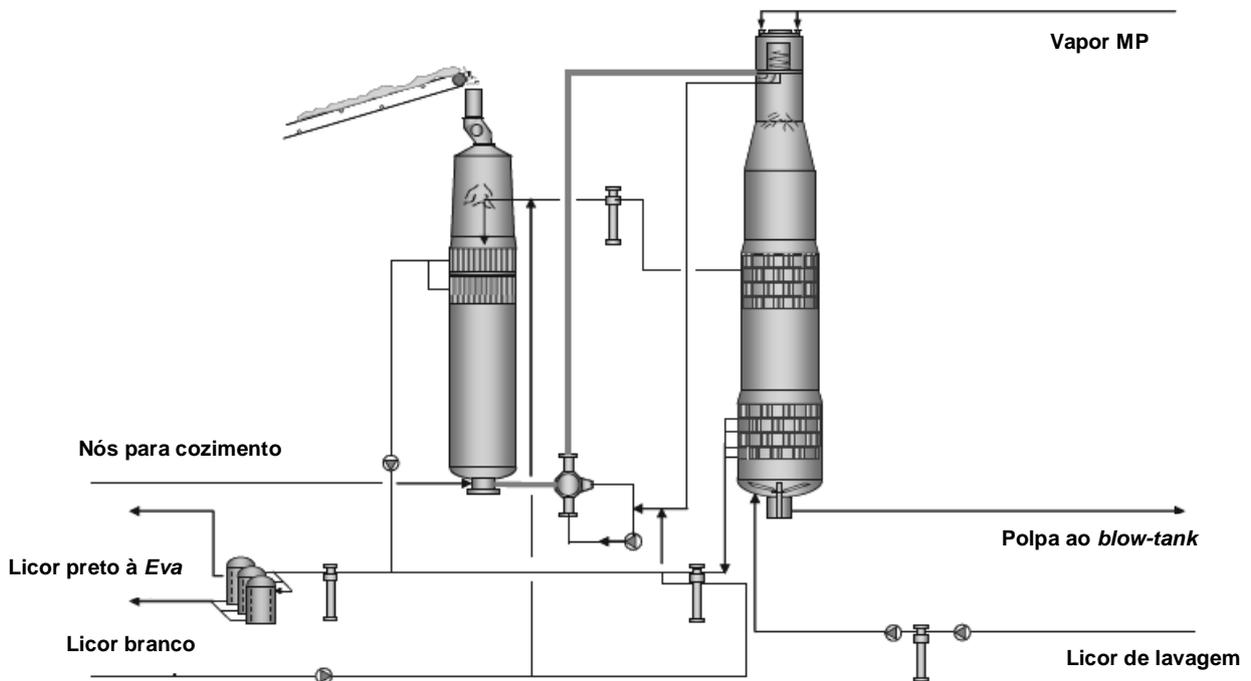


Figura 3.4: sistema *Compact Cooking™* (Metso, 2009).

O processo de Cozimento Contínuo Modificado (MCC) utiliza cozimento em dois estágios, sendo o primeiro concorrente e o segundo contracorrente. Parte da carga de licor branco é retirada da circulação de topo e adicionada ao sistema através da circulação MCC, onde se mistura com o licor retirado da coluna. A reinjeção é feita nos mesmos pontos de onde o licor foi extraído. Esta adição de licor branco durante o cozimento repõe o álcali consumido e reduz a reprecipitação de lignina às fibras antes da descarga. O sistema de circulação aquece e distribui esta mistura através da coluna, onde flui em contracorrente para cima na fase licor livre da coluna descendente de cavacos. Os produtos químicos de cozimento se difundem da coluna ascendente de licor livre à coluna descendente de cavacos e também ao licor ligado, reagindo com os cavacos. O cozimento em contracorrente e a lavagem ocorrem simultaneamente na zona MCC.

O processo de Cozimento Contínuo Modificado Estendido (EMCC) utiliza a zona de lavagem do digestor para melhorar a deslignificação. A divisão do álcali é maior. O processo envolve a adição de licor branco através do sistema de lavagem, circulação e aquecimento localizado no fundo da chamada zona *Hi-Heat* (zona de lavagem contracorrente, com introdução de filtrado de lavagem ao fundo do digestor, ilustrada na Figura 3.5). Ali, a temperatura de circulação de lavagem é elevada à temperatura plena de cozimento, e o volume em retenção (1 a 4 h) dentro da zona *Hi-Heat* proporciona cozimento e lavagem simultâneos.

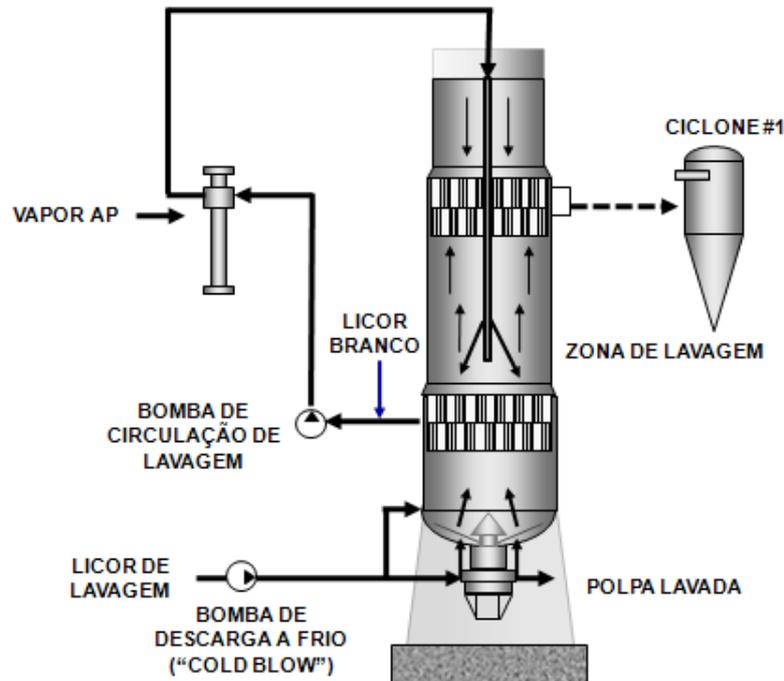


Figura 3.5: lavagem contracorrente *Hi-Heat* com injeção de licor branco (Gullichsen, Fogelholm, 1999).

O Cozimento Isotérmico (ITC<sup>TM</sup>) apresenta-se conceitualmente semelhante ao EMCC, utilizando também todo o digestor para cozimento e diferindo pelo tipo de equipamento utilizado para aquecer e circular o licor adicionado ao fundo. ITC eleva a temperatura da zona de lavagem ao nível das três zonas anteriores. A menor temperatura média global melhora a qualidade, reduz o consumo de vapor e rejeitos nas peneiras. A perda de rendimento em função do número *kappa* mais baixo é menor (Gullichsen, Fogelholm, 1999).

O processo de cozimento *LoSolids*<sup>TM</sup> baseia-se no decréscimo do tempo de retenção e da concentração de sólidos dissolvidos no digestor. Sabe-se que os sólidos da madeira dissolvidos reduzem a resistência da polpa, sua viscosidade e branqueabilidade. O sistema utiliza também múltiplas extrações e adições de filtrado de lavagem para minimizar a concentração de sólidos nos estágios de deslignificação principal e residual (Gullichsen, Fogelholm, 1999; Foelkel, 2009).

O processo *Kobudo*<sup>Mari</sup> <sup>TM</sup> encontra aplicação específica em *retrofits* de plantas existentes. Opera de forma semelhante ao MCC, mas o licor extraído da parte inferior da coluna é reinjetado na parte superior, e o extraído da parte superior é reinjetado na parte

inferior. Esta operação com circulações “cruzadas” tem por objetivo provocar a reprecipitação de hemiceluloses (CENIBRA, 2010).

*Compact Cooking*<sup>TM</sup> baseia-se na maior permanência de íons hidrossulfeto (HS<sup>-</sup>) e hidroxila (OH<sup>-</sup>) com a polpa, com longo tempo de impregnação e cozimento, baixa temperatura de cozimento e máxima extração no fundo do digestor. O cozimento é totalmente em concorrente. Todo o digestor é utilizado para o cozimento, exceto a zona abaixo das peneiras inferiores. Licor de lavagem é introduzido no fundo do digestor, formando um fluxo ascendente contracorrente até as peneiras de extração inferiores. Licor de lavagem é bombeado ao fundo do digestor, resfriando a polpa antes de ser enviada à estocagem. Não há circulações com aquecimento no digestor. As circulações dão-se entre o digestor e o vaso de impregnação atmosférico denominado *Impbin*<sup>TM</sup>. A integração térmica do sistema, com menores perdas de calor, resulta em economia de vapor (Metso, 2009).

### **3.1.1- Os quatro princípios do moderno cozimento *Kraft***

Os quatro princípios do cozimento *Kraft* seletivo, preconizados pelo STFI e KTH, estão enunciados abaixo. Comentários adicionais, de diversos autores, foram incluídos para maior clareza:

1. Estabilidade do perfil de álcali ao longo do digestor. Menor concentração de álcali na fase inicial do cozimento, em comparação ao processo convencional. A concentração do álcali efetivo deve ser nivelada e sem excessos durante o cozimento (escalonamento da carga alcalina, *i.e.*, injeções parceladas de álcali) (Gomide, 2001; Klarin-Henricson, 2004; Metso, 2009).
2. Alta concentração de sulfeto na deslignificação inicial e no começo da deslignificação principal (para proteção aos carboidratos). (Gomide, 2001; Klarin-Henricson, 2004; Metso, 2009).
3. Baixo teor de sólidos no licor de cozimento. A concentração de lignina dissolvida e de íons de sódio deve ser tão baixa quanto possível, especialmente na parte final do cozimento (início da zona de lavagem). O controle da concentração dos licores

adicionados e extraídos é fundamental (Gomide, 2001; Klarin-Henricson, 2004; Foelkel, 2008; Metso, 2009).

4. Baixa temperatura de cozimento. A temperatura de cozimento deve ser a mais baixa possível, com uniformidade térmica ao longo do cozimento (temperatura máxima menor que no passado). Condições de cozimento brandas e uniformes. Característica importante nas fases principal e residual (Gomide, 2001; Klarin-Henricson, 2004; Foelkel, 2008; Metso, 2009). A temperatura máxima de cozimento é diminuída e a zona de cozimento é expandida para dentro da zona de lavagem, com temperaturas aumentadas nesta região inferior do digestor (Kiessling, 1995).

Adicionalmente aos princípios acima, a descarga da polpa é efetuada a frio, o que melhora as suas propriedades de resistência mecânica (Gomide, 2001).

Os processos de cozimento seletivo contínuo incorporam todas as regras acima, enquanto os processos em batelada (*batch*) utilizam as duas primeiras. Se as quatro regras forem aplicadas o resultado deverá ser um número *kappa* menor que o convencional, sem prejuízo à taxa de deslignificação, rendimento e branqueabilidade da polpa (Klarin-Henricson, 2004). Alternativamente, pode ser mantido o número *kappa* enquanto se obtém rendimento e propriedades de resistência superiores (Headley, 1996). De acordo com Hazlewood (2006), se produz assim uma polpa mais uniforme, com maior rendimento, alvura e resistência.

Headley (1996) destaca que os quatro princípios do cozimento seletivo preconizados pelo STFI são cumulativos. Não é necessário aplicar os quatro simultaneamente para se obter melhor seletividade. Por exemplo, um sistema de cozimento que atenda a dois deles de forma plena poderá ser superior a outro que atenda aos quatro de forma parcial. Por esta razão, é difícil classificar os vários sistemas de cozimento comercialmente disponíveis numa ordem particular de eficácia ou excelência. Cada um tem seu próprio nicho particular de aplicações. Alguns se adéquam melhor a situações de *retrofit*. Outros se ajustam bem a aplicações para alto rendimento. Custos operacionais, custos de capital, capacidade do sistema, diversidade de produto e de espécie de madeira, entre outros, são fatores que entram nesta equação.

Nos sistemas modernos de cozimento o álcali é, portanto, utilizado de forma mais seletiva que no passado, com o cozimento convencional. De acordo com Gomide (2001), os objetivos dos modernos processos de cozimento com deslignificação seletiva são:

1. melhor seletividade (qualidade traduzida pelas relações entre degradação de carboidratos / taxa de deslignificação, *i.e.*, entre viscosidade / *kappa*);
2. menor degradação dos carboidratos;
3. melhor remoção da lignina;
4. deslignificação mais intensa.

Estes sistemas de cozimento modificado tornaram-se o padrão da indústria (Gullichsen, Fogelholm, 1999) a partir dos anos 90. Os diversos sistemas disponíveis comercialmente variam em aspectos de projeto, mas atingem resultados similares (Headley, 1996).

### **3.1.2- Relações entre cozimento modificado e corrosão**

Embora os processos seletivos de cozimento permitam atingir os objetivos pretendidos, problemas de corrosão acelerada têm sido associados a eles (Kiessling, 1995; Wensley, 1996; Pulliainen *et al.*, 2002; Klarin-Henricson, 2004; Andritz, 2007). As razões para maior corrosão com processos modificados de cozimento, numa coletânea de diversos autores (indicados a seguir, junto aos respectivos tópicos), são:

1. Alta sulfidez, significando alta quantidade de componentes voláteis liberados durante o cozimento. Alguns deles são corrosivos ao aço carbono. Contudo, os efeitos corrosivos de alguns ácidos orgânicos e componentes de enxofre, bem como suas interações mútuas, não são ainda conhecidos (Klarin-Henricson, 2004). Além disso, a espécie iônica sulfeto é considerada também um agente causador de SCC (Crowe, 1989; Wensley, 2007).
2. Baixo conteúdo de lignina na zona de lavagem como resultado de sucessivas extrações e de alta temperatura nas zonas de cozimento. A lignina teria efeito passivador e reduziria a corrosão (Kiessling, 1995). Substâncias ativas ligam-se à lignina ao invés de atacar os materiais (Delblanc-Bauer, Lundberg, 1997). Também a baixa concentração de extrativos da madeira, alguns dos quais seriam inibidores, teria efeito similar no aumento da corrosão (Pulliainen *et al.*, 2002; Hazlewood, 2006).

3. Temperaturas mais altas na parte inferior do digestor. A temperatura máxima do cozimento pode ser menor no cozimento modificado, mas ela se estende mais ao longo do digestor, quando a lavagem é transferida para fora deste. As operações EMCC e ITC tipicamente elevam a temperatura na zona de lavagem em cerca de 30°C (Wensley, 1996, 2007).
4. Maiores capacidades de produção (altos fluxos de licor e cavacos), aumentando a erosão e abrasão, e conseqüentemente a corrosão (Kießling, 1995). O aumento de produção em um mesmo digestor implica também em maior temperatura e/ou carga alcalina, para que se mantenha o fator H.
5. Temperaturas de extração mais altas (Wensley, 1996).
6. Com maiores níveis de NaOH, Na<sub>2</sub>S e temperatura, a passivação torna-se mais difícil (Delblanc-Bauer, Lundberg, 1997). A interpretação desta afirmação pode ser auxiliada referindo-se ao item 3.2.2.
7. Adições de licor branco em zonas inferiores do digestor, mas com tendência a operar com menores residuais de hidróxido (Wensley, 1996, 2007).

Assim, de acordo com Wensley (1996), o cozimento convencional não apresenta alta corrosividade pela ausência dos fatores acima, e ainda por apresentar residuais de NaOH mais altos na zona de lavagem, o que favorece a passivação do metal.

A aparente contradição entre os tópicos 6 e 7 acima é discutida adiante, no item 3.2.2.

## **3.2 - Corrosão em digestores contínuos**

### **Fundamentos. Atividade e passividade - Curvas de polarização**

O estudo dos mecanismos de corrosão de digestores depende da compreensão dos conceitos de atividade e passividade dos metais em um dado meio. Todo metal imerso em um eletrólito exibe um gradiente de voltagem na vizinhança da interface metal-líquido, isto é, um potencial. As variáveis fundamentais da corrosão eletroquímica são o pH da solução e o

potencial eletroquímico. A possibilidade de corrosão de um metal em um dado ambiente pode ser determinada termodinamicamente. A Figura 3.6 ilustra um digrama Potencial - pH (diagrama E-pH ou diagrama de Pourbaix) para ferro, ou aço, em ambiente aquoso. O diagrama exibe domínios distintos de imunidade, corrosão e passividade com relação ao potencial do ferro ( $E_H$ , onde o sub-índice H denota eletrodo de referência de hidrogênio, considerado padrão) e pH da solução. Cada domínio indica a região na qual uma espécie é termodinamicamente mais estável.

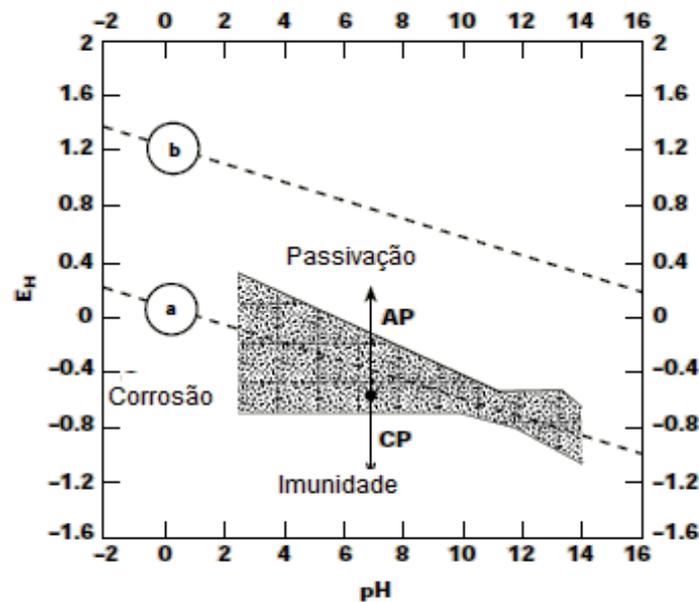


Figura 3.6: diagrama E-pH (diagrama de Pourbaix simplificado) para ferro em ambiente aquoso (Munro, Shim, 2001).

Se o próprio metal for a espécie mais estável, ele é considerado imune à corrosão, mas se um íon solúvel for mais estável, então o metal corroerá. A região em que um produto de corrosão insolúvel é a espécie mais estável é considerada como passiva. Muitos metais corroem dentro de uma faixa definida de potenciais eletroquímicos e pH de solução. Em potenciais mais negativos do que esta faixa, a corrosão cessa (efeito proteção catódica, CP); em potenciais mais positivos que aqueles correspondentes à corrosão, vários metais se tornam passivos (proteção anódica, AP). Neste estado, um filme de óxido protetor evita a dissolução do metal. Estes metais são ditos passiváveis, ou seja, exibem a chamada transição ativo / passivo quando polarizados na direção eletropositiva, pela injeção de corrente contínua. Se o

metal em questão for polarizado a potenciais ainda mais altos, ingressando na zona denominada transpassiva, haverá a quebra da película passiva, causando a suscetibilidade à corrosão tipo *pitting*.

Embora os cálculos termodinâmicos que conduzem à construção do diagrama E-pH possam determinar se o metal irá corroer, eles não predizem a taxa de corrosão. Um dos métodos mais comuns para examinar o comportamento corrosivo de materiais é o diagrama E-log  $i$ , ou curva de polarização, o qual relaciona o potencial com a corrente (ou a taxa de corrosão). Na Figura 3.7, o diagrama E-pH é apresentado em conjunção com a correspondente curva de polarização, E-log  $i$  (Nunes, 2007. Munro, Shim, 2001; Jones, 1996).

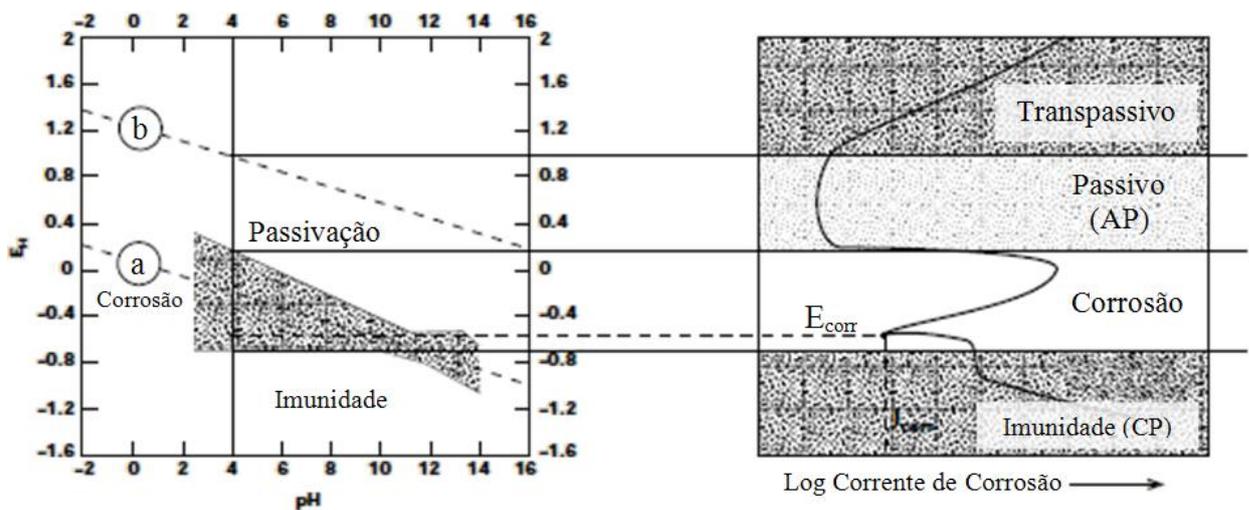


Figura 3.7: diagrama E-pH apresentado em conjunção com curva de polarização (Munro, Shim, 2001).

No entendimento do processo de corrosão, e na determinação de taxas de corrosão para processos industriais, é importante interpretar corretamente as curvas de polarização, e extrair delas informações relevantes. A corrosão causada por licores de digestor é um processo eletroquímico que envolve reações anódicas (oxidação) e reações catódicas (redução). Os aços carbono exibem comportamento ativo / passivo em licores de digestor. A condição ativa, caracterizada por altas taxas de corrosão, ou a condição passiva, caracterizada por baixas taxas de corrosão, dependem do potencial eletroquímico do aço no licor. Curvas de polarização demonstram a verdadeira relação entre o potencial e a taxa de corrosão, ou a densidade da corrente de corrosão. A forma em “S” destas curvas é devida à competição entre os processos de oxidação, nomeadamente dissolução do ferro e formação de óxidos. Quando o potencial de corrosão está abaixo do “nariz” da curva de polarização, um aumento de

potencial causa um aumento da taxa de corrosão. Acima do “nariz” a taxa de corrosão decresce com o aumento do potencial, numa aparente contradição. Isto é porque o processo de formação de óxidos se torna termodinamicamente possível a partir do valor de potencial correspondente ao “nariz” (que demarca, portanto, a transição entre o estado ativo e o estado passivo), e ocorre concomitantemente com o processo de dissolução. À medida que o potencial continua aumentando, a superfície do metal é coberta por um filme de óxido protetor de alta resistividade, e a taxa de corrosão se torna baixa e independente do potencial. A corrosão sob tensão fraturante, SCC, ocorre apenas em uma estreita faixa, possivelmente com apenas 50 mV de amplitude, situada imediatamente acima do “nariz” da transição (Munro, Shim, 2001; Wensley, 2003). A Figura 3.8 ilustra a curva de polarização anódica clássica para os metais passiváveis.

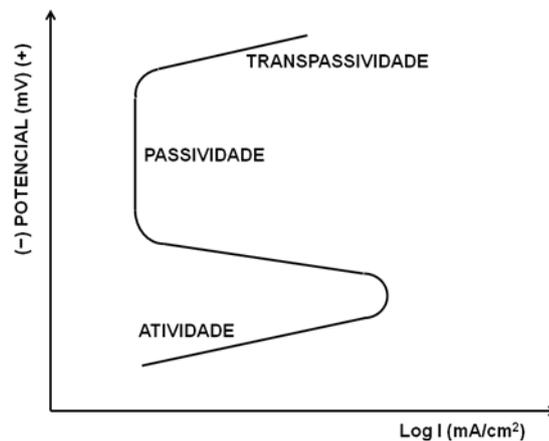


Figura 3.8: curva de polarização anódica para metais que apresentam transição ativo-passivo (Nunes, 2007).

Para o aço carbono em licores alcalinos, valores de potencial próximos a 0 mV *vs.* Mo (onde a indicação “*vs.* Mo” denota que a medição do potencial é feita contra um eletrodo de referência de molibdênio) são característicos de comportamento passivo, com baixa taxa de corrosão. Potenciais de -100 mV *vs.* Mo são característicos de corrosão ativa e alta taxa de corrosão. Valores intermediários são geralmente associados à ocorrência de SCC (Wensley, 2004).

### 3.2.1 - Tipos de corrosão em digestores contínuos

Segundo Wensley (1996, 2007), os tipos de corrosão que podem afetar os digestores contínuos são fundamentalmente:

Digestores em aço carbono:

- corrosão uniforme;
- corrosão sob Tensão Fraturante – *Stress Corrosion Cracking*, SCC;
- corrosão por *pitting*;
- ataque preferencial às soldas;
- corrosão-erosão.

Digestores em aço inoxidável:

- corrosão sob Tensão Fraturante – *Stress Corrosion Cracking*, SCC;
- corrosão intergranular -*Inter Granular Attack*, IGA.

As informações essenciais sobre cada um destes tipos de ataque corrosivo são dadas a seguir.

### **Corrosão uniforme**

A corrosão uniforme consiste do ataque a toda a superfície metálica em contato com o meio corrosivo e a conseqüente diminuição de espessura do material. Ocorre em geral por micro-células de ação local e é provavelmente o tipo mais comum de corrosão, e o de mais fácil acompanhamento. É um tipo de corrosão importante do ponto de vista de desgaste, podendo levar o equipamento a falhas estruturais significativas, ou limitar sua vida útil (Nunes, 2007). A aparência pode ser brilhante, de metal branco, com superfícies lisas ou ásperas.

A perda acelerada de espessura em digestores é resultado de corrosão ativa, Figura 3.9, que ocorre em potenciais de corrosão relativamente baixos. O monitoramento do potencial é extremamente útil para se avaliar se em uma dada região do digestor estão ocorrendo potenciais ativos (altas taxas de corrosão) ou potenciais passivos (potenciais mais altos caracterizados por baixas taxas de corrosão). Testes eletroquímicos são úteis para se estabelecer as faixas de potencial correspondentes aos comportamentos ativo e passivo.



Figura 3.9: superfícies ativas, corrosão uniforme (CENIBRA, 2002).

Flutuações entre o estado passivo e o estado ativo num digestor podem ser frequentes, ou o equipamento pode exibir comportamento relativamente constante, seja ativo ou passivo. O potencial de corrosão em um digestor pode variar em função da temperatura, concentração do licor, espécie de madeira processada e outros parâmetros operacionais como, por exemplo, vazões, ritmo de produção ou fator de diluição.

Casos de corrosão uniforme acelerada de digestores de aço carbono a taxas superiores a 5 mm/ano já foram reportados. Taxas de corrosão superiores a 0,5 mm/ano são consideradas como corrosão acelerada, segundo critério utilizado pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* -TAPPI. A corrosão uniforme acelerada tende a afetar mais as zonas inferiores, de extração e lavagem, onde há temperaturas mais altas e álcali residual baixo. A consequência da corrosão uniforme é o eventual esgotamento da sobre-espessura para corrosão, tipicamente  $\frac{1}{4}$  in ou 6 mm, o que já conduziu à necessidade de *de-rating* de digestores, isto é, sua reclassificação mandatória para pressões máximas de trabalho admissíveis (PMTA) mais baixas que o valor originalmente previsto em projeto (Wensley, 1996).

Não foi encontrado qualquer registro de corrosão uniforme apreciável em digestores contínuos construídos em aço inoxidável.

### **Corrosão sob tensão fraturante – *Stress Corrosion Cracking, SCC***

A corrosão sob tensão fraturante (SCC) é o principal problema de corrosão em digestores contínuos, afetando um grande número de unidades em todo o mundo. Digestores maiores e sem alívio de tensões na fabricação são naturalmente mais sujeitos a este mecanismo de dano.

SCC é um processo de fissuração observado em muitos materiais de engenharia, que ocorre pela ação combinada e simultânea de ataque corrosivo e tensões estáticas de tração, sejam estas aplicadas ou residuais. As trincas de SCC podem seguir um padrão intergranular ou, transgranular, dependendo do material e do meio corrosivo. Na SCC transgranular uma trinca se propaga em planos cristalográficos específicos através dos grãos do material. Já na SCC intergranular, os contornos de grãos governam o caminho seguido pela trinca. A propagação de uma trinca pode incorporar os dois padrões, constituindo um tipo de SCC “mista”. A morfologia da SCC, tipicamente com trincas finas e ramificadas, é apresentada na Figura 3.10 (a) e (b).



Figura 3.10: aspecto macrográfico (a) e micrográfico (b) da corrosão sob tensão fraturante (SCC) (CENIBRA, 2004; Wensley, 2006).

Os pré-requisitos para a ocorrência de SCC são:

1. material suscetível;
2. tensões estáticas de tração;
3. meio corrosivo (agente causador).

Estes três fatores são visualizados de forma esquemática na Figura 3.11.

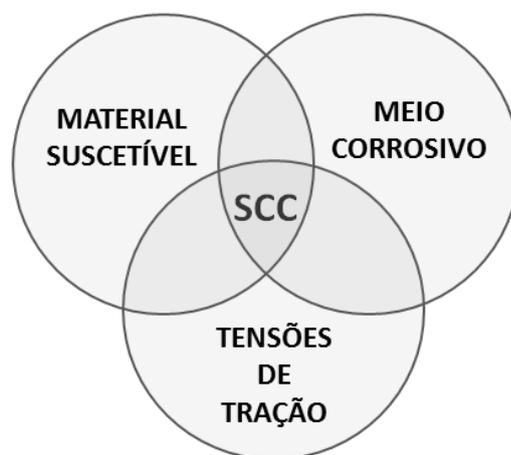


Figura 3.11: fatores de influência para a ocorrência de SCC (Yeske, 1983).

As tensões tração oriundas da operação do equipamento são geralmente muito baixas para causar SCC. Tensões mecânicas residuais são, portanto, os fatores de maior risco. A soldagem e a conformação a frio dos materiais podem produzir tensões suficientemente elevadas nos componentes do vaso para sustentar um processo de SCC. Quanto mais próximo do limite de escoamento for o nível de tensões, maior a probabilidade de o material desenvolver SCC.

Há três classes de agentes causadores de SCC para aços inoxidáveis austeníticos: cloreto, hidróxido e ácido politiônico. Cloreto é frequentemente o agente responsável por SCC de aços austeníticos em meios não-alcinos, como, por exemplo, a planta de branqueamento ou máquinas de papel. Hidróxido é o agente SCC em licores alcalinos, particularmente o licor branco. A ocorrência de SCC em ambientes alcalinos é conhecida como SCC cáustica (*Caustic Stress Corrosion Cracking, CSCC*) e afeta também o aço carbono (Wensley, 2006).

A manifestação da SCC é mais severa, em termos de profundidade, densidade de trincas e tempo de iniciação em mais altas concentrações do agente, e em maiores temperaturas (Wensley, 2006). As trincas por SCC se estabelecem somente após um período de “incubação”. Em outras palavras, SCC só pode ser detectada quando danos já se manifestam. Tempos de incubação de 40000 h já foram observados em testes de laboratório. Os processos que ocorrem durante o período de incubação não são bem compreendidos (Pulliainen *et al.*, 2002; Yeske, 1983).

A ocorrência de SCC em soluções alcalinas é mais provável em uma faixa de potenciais eletroquímicos situada na transição entre os estados ativo e passivo, Figura 3.12.

Esta se situa tipicamente ao redor de 0 mV para aços inoxidáveis austeníticos tipo 304 ou 316 e entre -50 e 0 mV vs. Mo para aço carbono. SCC pode ocorrer também na transição entre os estados passivo e transpassivo (Wensley, 2004, 2007).

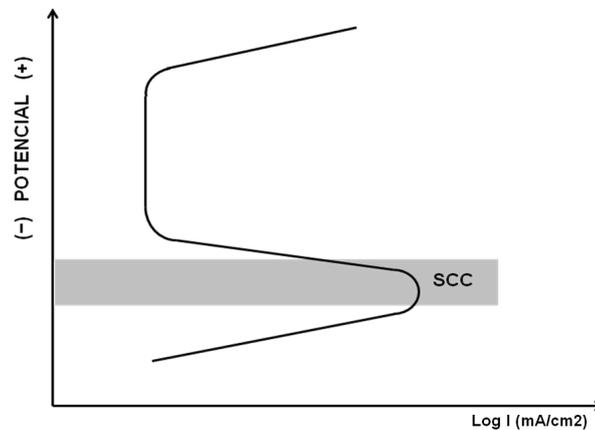


Figura 3.12: curva de polarização anódica destacando a zona de suscetibilidade a SCC (Nunes, 2007).

Diferenças na composição dos licores exercem considerável efeito sobre a suscetibilidade a SCC, especialmente a concentração de oxidantes como polissulfeto,  $\text{Na}_2\text{S}_n$ . Conforme relatado por Crowe (1989), Singbeil e Garner (1983) consideraram que licores com maiores concentrações de NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aumentam a suscetibilidade à fissuração e estreitam a faixa de potenciais em que o fenômeno ocorre. As correntes anódicas são, portanto, maiores em licores com maior concentração de sulfeto e hidróxido. Sulfeto de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}$ , foi considerado fator necessário para que haja fissuração: um teor mínimo de 8 a 20 g/L de NaOH em presença de 13 a 20 g/L  $\text{Na}_2\text{S}$  seria necessário para produzir SCC. Num digestor em operação, o licor é mais concentrado na zona de impregnação, antes do consumo dos químicos nas reações de cozimento. Por isto, esta é a região com maior probabilidade de SCC. Aparentemente, certos compostos orgânicos e inorgânicos residuais atuam como agentes inibidores, reduzindo a suscetibilidade a SCC (Crowe, 1989).

### **Corrosão por *pitting***

A corrosão por *pitting* em digestores de aço carbono pode ocorrer por dois diferentes mecanismos. A lavagem química com ácido muriático a temperaturas altas (acima de  $60^\circ\text{C}$ ), ou com circulação precária, ou ainda com inadequada concentração de inibidores, pode

produzir *pitting*. As perfurações puntiformes, ou pites, são tipicamente arredondadas e hemisféricas, caracterizadas também por ter pequeno diâmetro e profundidade apreciável. Lavagens ácidas repetidas podem resultar em superfícies de aparência mais grosseira.

A corrosão por *pitting* pode ocorrer também devido ao próprio licor do digestor. Os pites possuem forma tipicamente irregular e podem tender a produzir mordeduras no material adjacente. Em alguns casos em que corrosão por *pitting* extensivo seja produzida pela operação EMCC, as perfurações tendem a coalescer com o tempo, produzindo finalmente uma superfície relativamente lisa e dificultando a caracterização do fenômeno (Wensley, 1996).

### **Ataque preferencial às soldas**

As soldas de um digestor contínuo frequentemente experimentam ataque corrosivo preferencial com relação ao material-base adjacente. Isto se deve ao fato de as soldas, bem como as zonas termicamente afetadas, possuírem microestrutura metalurgicamente inferior (semelhante à de um fundido, e com granulação mais grosseira que o material-base).

As soldas também podem conter maior teor de silício que o metal base, respectivamente 0,6% e 0,25%. Um alto teor de silício pode ser relacionado com maior corrosão do aço em licores *Kraft*. Soldas feitas com eletrodos E7018, os mais comumente utilizados, podem ter consideravelmente mais silício que o material-base.

Os digestores mais antigos eram construídos com aço carbono SA285 Gr C, especialmente modificado com vistas a possuir baixo teor de silício. As soldas eram também revestidas usando consumíveis com baixo teor de silício. Os digestores de aço carbono mais modernos são feitos de aço SA516 Gr 70, que possui um teor de silício apreciavelmente mais alto que o do SA285 Gr C modificado. Soldas com alto silício não-revestidas irão corroer rapidamente. A corrosão lenta de uma solda de baixo silício, ou o esmerilhamento progressivo para a inspeção de soldas do digestor podem expor a solda subjacente com alto silício ao ambiente do digestor, resultando que as soldas “repentinamente” passarão a experimentar ataque preferencial corrosivo rápido (Wensley, 1996).

De maneira geral, podem ocorrer diferentes tipos de pilhas de corrosão nas regiões de solda. Soldas descontínuas podem gerar pilhas de aeração diferencial, materiais de solda diferentes do metal base geram pilhas galvânicas. Aços inoxidáveis soldados podem

apresentar o fenômeno da sensitização na região próxima à solda, sujeita a temperaturas entre 450 °C e 900 °C, com subsequente ataque intergranular.

### **Corrosão-erosão**

A erosão promove um ataque superficial que remove a camada de óxido superficial do metal, deixando-o desprotegido. Desta forma, um processo corrosivo torna-se mais intenso. O resultado é um desgaste maior do que ocorreria se apenas o processo corrosivo, ou o erosivo, agisse isoladamente (Nunes, 2007). A corrosão-erosão ocorre nos digestores contínuos em locais onde altas velocidades do fluxo de licor são possíveis, por exemplo, atrás de chapas de peneiras e coletores. A corrosão-erosão é tipicamente localizada, mas pode ser bastante profunda. A parede do digestor atrás dos coletores pode sofrer ataque especialmente severo, já que altas velocidades do fluido através dos orifícios nas barras circunferenciais entre a peneira e o coletor podem ocorrer (Wensley, 1996). Ritmos de produção superiores à capacidade de projeto do digestor podem causar corrosão-erosão, e conseqüente desgaste do costado (Kiessling, 1995).

### **Corrosão intergranular – IGA**

Muitos digestores contínuos construídos em aço inoxidável receberam tratamento térmico pós-soldagem (*Post Weld Heat Treatment, PWHT*), por ocasião da montagem. Este tratamento é tipicamente conduzido a cerca de 600°C, causando sensitização dos aços inoxidáveis tipo 304L. A sensitização (precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grãos) torna os aços inoxidáveis suscetíveis à corrosão intergranular ou IGA, Figura 3.13.

O mecanismo de IGA em licores de digestor envolve, inicialmente, a dissolução dos carbonetos precipitados. As zonas adjacentes dos grãos, que sofreram depleção do cromo, são então atacadas, alargando os contornos de grãos. A partir deste estágio, e especificamente no ambiente da polpação alcalina, os contornos de grãos apresentam-se preenchidos com um produto de corrosão rico em sulfeto de níquel. Com o progresso da IGA o ataque corrosivo continua, indo além das áreas empobrecidas em cromo e consumindo também os núcleos dos grãos ainda com pleno teor de liga e deixando grande massa de produtos de corrosão com sulfeto de níquel. Por atacar tanto os contornos de grãos como os núcleos dos grãos de

austenita, IGA é considerada uma forma de corrosão insidiosa e capaz de causar falhas catastróficas (Wensley, 2007).

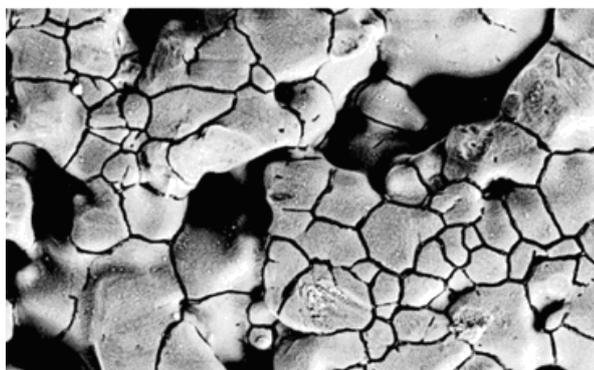


Figura 3.13: corrosão intergranular (IGA) (Barbosa, Costa, 2005).

### **Outros aspectos da corrosão de digestores**

Segundo Klarin-Henricson, 2004, Christensen e Lathrop (1964) analisaram problemas de corrosão em digestores no Canadá e identificaram dois conjuntos de mecanismos que se associam para causar corrosão no digestor:

- corrosão primária: ocorre na forma de amplo ataque sobre a superfície exposta do digestor. Ela resulta da interação entre aço, madeira e licor durante o cozimento. O mecanismo é geralmente de corrosão generalizada, ou corrosão-erosão;
- corrosão secundária: concentra e agrava o ataque, determinando a forma da corrosão. É influenciada por incrustações, método de produção, projeto do digestor, certos procedimentos operacionais e possíveis heterogeneidades do aço.

A corrosão mais severa ocorre quando as paredes do digestor são “lavadas” por licor, como, por exemplo, quando o licor escorre pelas paredes sob aberturas de entrada de licor; quando o licor circulante impinge as paredes; ou quando o licor é direcionado contra a parede por uma distribuição irregular de cavacos. Assim, devem ser evitadas condições em que o licor branco lave ou escorra livremente pelas paredes do digestor, sem reagir com os cavacos. Isto causa uma corrosão localizada severa —a corrosão secundária. A corrosão localizada assume muitas formas como pites, sulcos ou trincas. A erosão pode causar redução total ou localizada da espessura do digestor, pelo desgaste contra os cavacos, vapor, produtos

químicos ou licor. Corrosão e erosão ocorrem em diferentes graus, dependendo das condições operacionais e químicas da fábrica (Grace *et al.*, 1989).

A corrosão uniforme no topo de um digestor contínuo em aço carbono é tipicamente desprezível, devido à temperatura moderada e à concentração elevada de hidróxido neste ambiente. O ataque corrosivo acelerado ocorre na zona de lavagem, onde as temperaturas são elevadas e o álcali residual é mais baixo. O surgimento de SCC, por sua vez, é mais comum na parte superior do digestor, devido à alta concentração de hidróxido.

A maioria dos digestores contínuos sofre corrosão ao redor, ou abaixo, das peneiras de extração (Wensley, 2003, 2007).

A corrosão de digestores pode ainda ser influenciada pela erosão por areia, quando ocorre o ingresso desta no processo em quantidade apreciável. Isto ocorre em fábricas em que não há descascador de madeira (Wensley, 2003).

### **3.2.2 - Variáveis que influenciam a corrosão dos digestores contínuos**

As variáveis que influenciam a corrosão de digestores contínuos, segundo Klarin-Henricson (2004) podem ser agrupadas em três categorias:

- o material de construção utilizado, nomeadamente aço carbono, aço inoxidável austenítico ou aço inoxidável duplex (sólido ou *clad*). Esta é a única variável já bem estabelecida;
- as variáveis relacionadas com o processo, por exemplo, a composição do licor branco, pré-tratamento dos cavacos, tempo e temperatura de cozimento, e a circulação dos licores branco e preto;
- as espécies de madeira processadas no digestor.

Estas variáveis são apresentadas e discutidas nos tópicos que se seguem.

#### **Materiais de construção**

A correta seleção dos materiais de construção é de suma importância, devido ao ambiente corrosivo dos digestores contínuos. Por décadas, o aço carbono foi o material padrão utilizado para a construção de digestores contínuos e de batelada (*batch*). Tipicamente eram

utilizados aço carbono com 0,25% C, limite de resistência de 55-70 ksi e de escoamento de 35 ksi, juntamente com consumíveis de soldagem da classe 70. Modificações nos processos de cozimento aceleraram a corrosão, instando os fabricantes de equipamentos a buscar materiais mais adequados. Deve ser também considerado que os digestores mais antigos eram construídos com aço carbono SA285 Gr C modificado com baixo teor de silício. Posteriormente, passaram a ser construídos principalmente em aço acalmado SA516 Gr 70. Este material possui um teor de silício apreciavelmente mais alto que o do SA285 Gr C modificado (cerca de dez vezes maior), tornando os digestores ainda mais suscetíveis ao ataque corrosivo (Klarin-Henricson, 2004; Wensley, 1996).

A utilização de chapas de aço carbono revestidas com aço inoxidável (*clad*) SA264 tornou-se prática comum nos anos 90. A primeira instalação de um digestor batch completamente construído em aço duplex deu-se em 1988, e o primeiro digestor contínuo neste material surgiu alguns anos mais tarde, no início dos anos 90 (NiDI, 2002; Outokumpu, 2006).

As taxas de corrosão para aços inoxidáveis são da ordem de 10% daquelas verificadas em aços carbono, enquanto para os aços duplex as taxas são da ordem de 1% do aço carbono.

As Tabelas 3.1 e 3.2 abaixo apresentam os materiais de construção mais comumente empregados na construção de digestores contínuos, com sua composição química típica.

Tabela 3.1: aços inoxidáveis comumente empregados na construção de digestores (NiDI, 2002).

<b>Material</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>N</b>	<b>PRE#</b>
304L	0,03	18	8,3	--	--	18
2205	0,03	22	5,7	3,1	0,17	35
2304	0,03	23	4,8	0,3	0,1	26
2101	0,03	21,5	1,5	0,3	0,22	26

A utilização do aço inoxidável tipo 316 na construção de digestores contínuos é incomum. Por conter tipicamente 2% de cromo a menos que o aço tipo 304, o tipo 316 pode ser considerado como “menos inoxidável”, e como tal estará sujeito a taxas de corrosão consistentemente mais altas (diferenciadas por um fator de 2) que o tipo 304 em soluções alcalinas. Esta característica também torna mais fácil que ocorra a depleção de cromo nos contornos de grãos.

É também sabido que óxidos de molibdênio (elemento de liga presente somente no aço do tipo 316) não são estáveis em soluções alcalinas. Há uma hipótese de que a SCC se

propague por um mecanismo eletroquímico de dissolução anódica nas extremidades das trincas. Isto levaria à conclusão que o aço tipo 316 seria também menos resistente que o tipo 304 à SCC em ambiente alcalino (Wensley, 2007). Assim, entre os aços inoxidáveis austeníticos, o tipo 304L é considerado o padrão da indústria para este tipo de serviço (Andritz, 2007).

Tabela 3.2: aços carbono comumente empregados na construção de digestores (NiDI, 2002).

<b>Material</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>S max.</b>	<b>P max.</b>
A516 Gr. 70	0,27-0,30	0,15-0,40	0,85-1,20	0,035	0,035
A285 Gr. C	0,28	0,02	0,90	0,035	0,035

Certas condições metalúrgicas dos materiais de construção também exercem influência sobre seu comportamento corrosivo. Um aço inoxidável sensitizado, por exemplo, terá carbonetos de cromo precipitados nos contornos de grão. Os carbonetos podem ser frágeis e assim oferecer uma conveniente “trilha” para a propagação de trincas por SCC. Outro fenômeno que pode afetar os aços sensitizados é a corrosão intergranular (*Inter Granular Attack*, IGA), em que a corrosão ataca preferencialmente os contornos de grãos, onde houve depleção do cromo originalmente presente.

Embora a indústria de celulose e papel continue a empregar equipamentos construídos em aço carbono, os aços inoxidáveis austeníticos e duplex naturalmente encontram cada vez mais utilização. Devido à maior resistência mecânica dos aços duplex, a espessura requerida é significativamente menor que para vasos com *clad* ou aço carbono. Isto resulta em economia apreciável de peso e custo. O maior custo inicial destes materiais pode ser compensado pela sua maior durabilidade e confiabilidade a médio e longo prazo. De acordo com Outokumpu (2006) uma redução na espessura do costado de até 50% em relação ao aço carbono e de até 35% em relação ao *clad* pode ser obtida com os aços duplex, no projeto de um vaso de pressão. Esta redução deve-se à maior resistência mecânica (tensões admissíveis) e ao menor requerimento de sobre-espessura para corrosão, característicos dos aços duplex. Projetam-se também economias consideráveis em função de menores exigências de manutenção e inspeção, ao longo de toda a vida útil dos equipamentos.

O uso de aço duplex elimina todos os problemas de corrosão atualmente conhecidos para digestores contínuos, com exceção apenas de danos por lavagem com ácido muriático. A taxa de corrosão em serviço tem-se mostrado muito baixa, e uma sobre-espessura não maior

que 3 mm é provavelmente suficiente para uma vida superior a 20 anos (Wensley, 2001). Isto também contribui para a redução do peso. Entretanto, seu desempenho com licor preto oxidado não foi ainda comprovado (Hazlewood, 2006).

O aço inoxidável duplex tipo 2205 é considerado atualmente a melhor opção de material de construção para digestores contínuos (Wensley, 2006). Mas uma tendência recente são os aços conhecidos como *lean duplex* (ou duplex baixa-liga, com baixo teor de níquel, ver Tabela 3.1), notadamente o tipo 2101. Com reduzido teor de níquel em comparação aos aços duplex clássicos 2304 e 2205, os *lean duplex* mantêm a proposta de resistência e durabilidade similares. Unidades novas em aço *lean duplex* tipo 2101 começam a surgir com destaque em novos projetos.

A implementação de materiais mais resistentes e de custo mais baixo como este possibilitará à indústria de celulose e papel aumentar ainda mais as temperaturas e as faixas de concentração de hidróxido de sódio e de compostos sulfurosos em relação ao que se pratica atualmente. Com o advento da gasificação, e com a esperada variabilidade de recuperação de enxofre, a implementação de *lean duplex* poderá permitir, com segurança, o alcance de maiores eficiências na fábrica de celulose do futuro (Hazlewood, 2006).

## Variáveis do processo

### Ação dos compostos inorgânicos do licor na corrosão

Os componentes principais do licor de cozimento (licor branco, LB) são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), que são os reagentes ativos. A espécie sulfeto existe principalmente na forma hidratada (HS<sup>-</sup>), mas também na forma sulfeto (S<sup>2-</sup>) e polissulfetos (S<sup>2-n</sup>; n= 2, 3, 4, 5...), em pequenas quantidades (ressalva esta que evidentemente não se aplica quando o Cozimento Polissulfeto é utilizado). Além destes, o licor branco contém ainda quantidades menores de carbonato (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sulfato (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), tiosulfato (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e cloreto de sódio (NaCl), compostos minoritários originados principalmente no ciclo de recuperação. Os sólidos inorgânicos estão presentes como espécies dissolvidas. O licor contém também elementos não-processáveis (*Non Process Elements*, NPEs) como Mg, Al, Si, Mn, P, Ca, Cl, entre vários outros.

No cozimento o íon hidróxido (OH<sup>-</sup>) reage e é consumido por lignina, polissacarídeos e extrativos. O íon hidrossulfeto (HS<sup>-</sup>) participa apenas das reações com a lignina.

Ruus e Stockman (1953) estudaram os processos de corrosão em fabricas de polpa *Kraft* na Suécia e concluíram que a composição do licor branco tem efeito definido na corrosão, a qual aumenta com o aumento da concentração de  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{S}_n$  (Klarin-Henricson, 2004).

Historicamente a corrosividade de licores de cozimento tem sido apresentada como sendo função dos componentes inorgânicos ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) do licor. Sabe-se atualmente que nenhuma relação pode ser estabelecida unicamente entre os componentes inorgânicos e a taxa de corrosão (Klarin-Henricson, 2004).

Acredita-se, porém, que hidróxido, sulfeto e tiosulfato de sódio tenham efeito significativo na corrosão enquanto sulfato, cloreto e carbonato de sódio não tenham efeito apreciável (Wensley, 2004).

### **Hidróxido de sódio**

Hidróxido de sódio pode ser um fator negativo ou positivo para a corrosão. Embora seja certamente um agente corrosivo, a presença de certo teor de hidróxido é importante para manutenção da passivação do metal. Um aumento na concentração de hidróxido no licor de digestores pode ter efeito benéfico na passivação do aço carbono, sobre uma faixa estreita de concentrações (ex.: 10 - 20 g/L). Por outro lado, sabe-se bem que licor branco com 100 g/L  $\text{NaOH}$  é extremamente corrosivo ao aço carbono (Wensley, 2003). Note-se que o diagrama de Pourbaix para o ferro em ambiente aquoso apresenta duas zonas de corrosão, de acordo com o pH.

Ainda de acordo com Wensley (2003), os licores de extração são os mais corrosivos no digestor. Maiores residuais de álcali ajudam a minimizar a corrosão em aço carbono. Os regimes de corrosão em função de diferentes níveis de álcali residual são:

- < 2 g/L  $\text{NaOH}$ : muito corrosivo;
- > 2 a 12 g/L  $\text{NaOH}$ : moderadamente corrosivo;
- > 12 a 25 g/L  $\text{NaOH}$ : fracamente corrosivo;
- > 25 g/L  $\text{NaOH}$ : progressivamente mais corrosivo.

Muitos digestores operam com baixo nível de álcali residual, < 3 g/L  $\text{NaOH}$ . Alguns apresentam praticamente nenhum residual mensurável (< 1 g/L  $\text{NaOH}$ ) (Wensley, 1998).

A razão para as altas taxas de corrosão em licores com baixo teor de hidróxido pode ser simplesmente a perda de passivação quando o pH decresce a valores abaixo de 10 (Wensley, 2003, 2008).

Os digestores contínuos apresentam diferentes “ambientes”, dependendo da região (em termos de elevação) considerada. Níveis de hidróxido de sódio residual da ordem de 10 g/L são tipicamente encontrados em licores de digestores nas zonas inferiores, e da ordem de 25 g/L na zona de impregnação (Wensley, 2007).

### **Sulfeto de sódio**

A sulfidez mais elevada (associada naturalmente a maiores concentrações de sulfeto de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}$ ) tem sido progressivamente empregada na indústria, em busca de maiores rendimentos na polpação e melhores propriedades das fibras. Porém, já foi demonstrado que alta sulfidez torna os licores alcalinos mais corrosivos. Nestas condições, ocorre liberação de maiores quantidades de compostos voláteis (como metilmercaptana, dimetil sulfeto, dimetil dissulfeto) durante o cozimento, assim como na evaporação, e alguns destes vapores sulfurosos são altamente corrosivos ao aço carbono (Klarin-Henricson, 2004). De acordo com Hazlewood, 2006, a presença de sulfeto prejudica a passivação do metal, impedindo a formação de uma película protetora estável, provavelmente via adsorção na superfície.

O íon sulfeto é considerado também um agente causador de SCC. De fato, Crowe (1989) sugere que a presença de sulfeto é prerequisite para que ocorra fissuração por SCC. De acordo com Wensley, 2007, a espécie sulfeto pode contribuir para o processo SCC de três maneiras distintas:

1. atuando como um agente causador de SCC *per se* (o mecanismo de corrosão seria então designado “SCC sulfeto”);
2. facilitando a SCC cáustica (onde hidróxido de sódio é o agente causador), provavelmente pela modificação da natureza do filme passivo;
3. elevando o álcali efetivo.

### **Tiosulfato de sódio**

É sabido que licores brancos com alta concentração de tiosulfato de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (especialmente acima de 5 g/L) são muito corrosivos ao aço carbono (Grace *et al.*, 1989; Wensley, 2004). Tiosulfato eleva o valor das correntes anódicas e situa o valor de potencial eletroquímico na região de transição entre os estados ativo e passivo, onde altas taxas de corrosão e SCC ocorrem (Crowe, 1989). A passivação do metal é também prejudicada pela presença deste composto, conforme observado por Hazlewood (2006).

### **Elementos não-processáveis - NPEs**

De acordo com Cardoso *et al.*, 2008, Tran (1990) observou que os principais problemas operacionais causados pela presença de elementos não-processáveis é a incrustação nos equipamentos e a corrosão de suas superfícies.

Acredita-se que cloretos, em particular, não desempenhem papel significativo em processos corrosivos de digestores em licores alcalinos (Wensley, 2004). Cloretos são frequentemente o agente responsável por SCC de aços inoxidáveis austeníticos, mas apenas em ambientes não-alcalinos como a planta de branqueamento, a máquina de papel, ou ainda SCC externa sob isolamento térmico úmido de tanques em aço inoxidável sólido (Wensley, 2006).

O cloreto de sódio nos licores de cozimento é considerado uma impureza originada da água industrial e/ou dos cavacos (Singh, Anaya, 2006).

### **Temperatura**

A temperatura influencia o valor do potencial livre (Yeske, 1983), sendo um fator operacional com grande influência sobre a corrosão de digestores. A corrosão aumenta exponencialmente com a temperatura. Digestores operando a temperaturas superiores a 170 °C podem apresentar taxas de corrosão de 6 mmpy (mm/ano). Os efeitos combinados de sulfidez elevada, temperatura elevada e baixo álcali residual são maiores que as contribuições individuais de cada um destes fatores (Wensley, 2003). A temperatura também influencia a SCC em termos de severidade e rapidez (Wensley, 2006).

### **Ação dos compostos orgânicos do licor na corrosão. O licor preto e o efeito das espécies de madeira**

No processo *Kraft* os cavacos são cozidos em licor branco, que contém essencialmente hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Durante a polpação, a lignina e vários extrativos são dissolvidos no licor de polpação, enquanto as fibras de celulose são separadas. O licor resultante deste processo é o licor preto. Este consiste dos constituintes químicos inorgânicos residuais após a polpação, de numerosos extrativos e diversos constituintes produzidos pelas reações de fragmentação da lignina. As principais substâncias orgânicas presentes no licor preto são lignina, carboidratos degradados, ácidos orgânicos e extrativos (Cardoso, 2001). Um diagrama esquemático representando a estrutura do licor preto é apresentado na Figura 3.14.

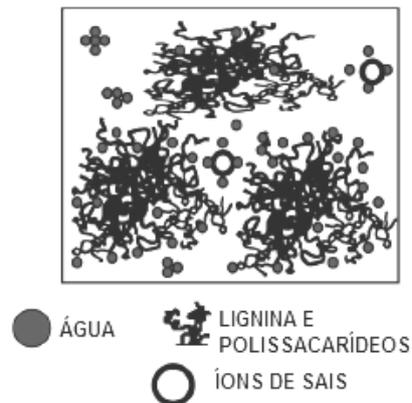


Figura 3.14: estrutura do licor preto (Cardoso *et al.*, 2008)

Uma representação da estrutura da lignina é apresentada na Figura 3.15. A lignina é um polímero aromático, heterogêneo, ramificado e amorfo. É formado por unidades de fenilpropano (C<sub>9</sub>) unidas por ligações éter e C-C. Possui composição distinta dependendo da espécie de madeira. A lignina é o agente de ligação das fibras das madeiras e de plantas fibrosas. Aumenta a rigidez da parede celular, e reduz a sua permeabilidade à água. Protege a madeira contra a ação de microorganismos, e confere-lhe resistência estrutural, permitindo crescimento vertical (Colodette, 2001).

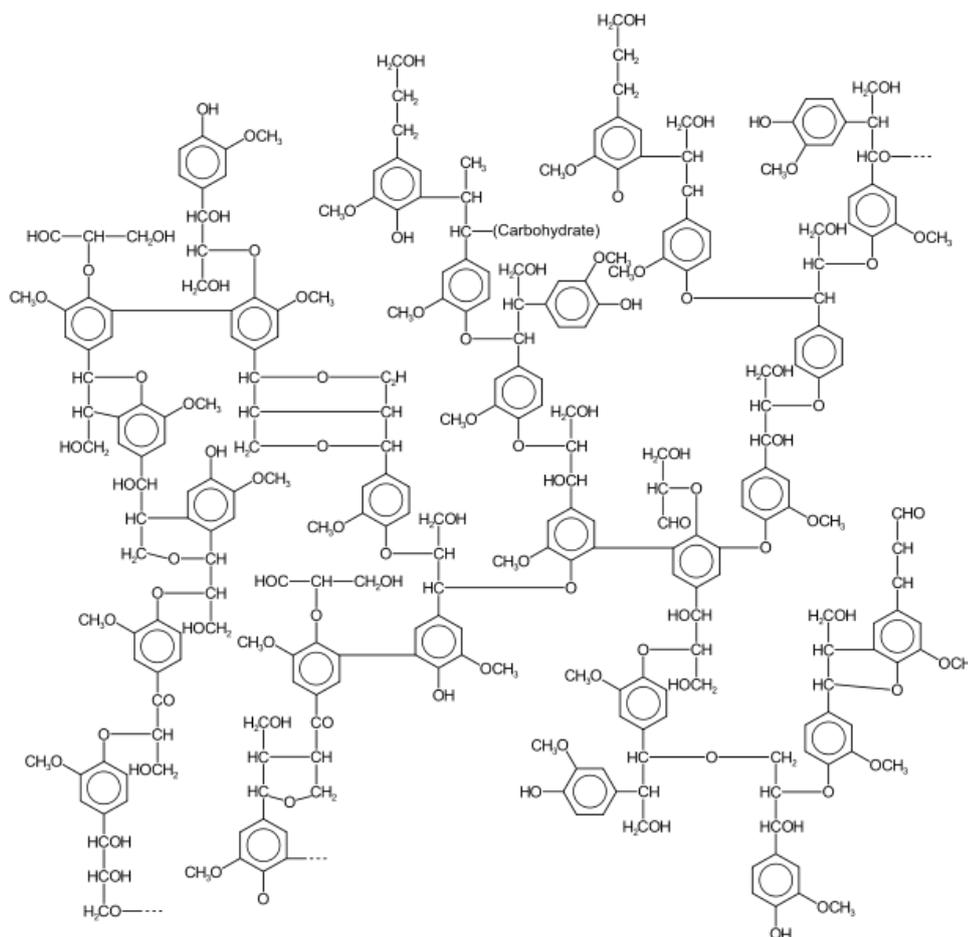


Figura 3.15: uma representação da estrutura da lignina (RSC, 2010).

A composição total do licor preto varia com a carga de álcali, os parâmetros de cozimento e a espécie de madeira processada, dependendo especialmente se madeiras *softwood* (como *Pinus*), *hardwood* (como eucalipto) ou ainda plantas fibrosas (como bambu) estejam em questão. Os licores pretos produzidos pela polpação de madeiras de diferentes espécies apresentam diferentes graus de corrosividade ao aço carbono nos equipamentos das fábricas (Klarin-Henricson, 2004; Singh, Anaya, 2006).

Os constituintes inorgânicos, isoladamente, não se correlacionam diretamente com a corrosividade dos diversos licores. Os constituintes orgânicos do licor preto têm efeito significativo na determinação da corrosividade. Note-se que o comportamento corrosivo dos licores sintéticos usados em experimentos de laboratório é diferente dos licores reais, confirmando que os compostos orgânicos (inexistentes nos licores sintéticos, mas presentes nos licores reais) exercem considerável influência, frequentemente no sentido de inibir a

corrosão (Crowe, 1989). Pela adição de licor preto ao licor branco, um licor menos corrosivo é obtido (Klarin-Henricson, 2004).

Existem centenas de compostos orgânicos identificados nos licores pretos, que variam de espécie para espécie de madeira. Porém, o papel de compostos orgânicos individuais ou grupos destes sobre a corrosão não é ainda perfeitamente compreendido. Os constituintes orgânicos dos licores pretos incluem vários produtos de degradação formados devido à fragmentação da lignina e incluem ácidos orgânicos, ácidos graxos e compostos alifáticos de enxofre (como dimetil sulfeto, DMS). Em adição a estes compostos orgânicos, extrativos como terpenos, resinas e fenóis estão também presentes. De acordo com Hazlewood (2006), e no contexto específico do presente trabalho, os componentes orgânicos do licor preto podem ser divididos em dois grandes grupos: os ativadores e os inibidores de corrosão.

Durante o cozimento, certa quantidade de lignina presente é degradada para compostos de baixa massa molar, mas a maior parte é dissolvida em grandes macromoléculas coloidais que contêm grupos hidrofílicos (vários tipos de grupos fenólicos e carboxílicos ionizados). A degradação da lignina também produz pequenas quantidades de compostos orgânicos --como catecol,  $C_6H_6O_2$ , e pirogalol,  $C_6H_6O_3$ , Figuras 3.16 e 3.17 --que podem formar fortes complexos quelatos com íons metálicos. Estudos demonstraram que estas substâncias são muito corrosivas na polpação alcalina (Klarin-Henricson, 2004; Singh, Anaya, 2006).

### **Catecol**

O catecol, 1,2-dihidroxibenzeno, um produto de degradação da lignina, tem sido historicamente proposto como um composto ativador de corrosão. Estudos de MacLean e Gardner (1953) citados por Singh, Anaya (2006) indicaram que o catecol pode ser a razão da natureza agressiva de certos licores pretos. Em concentrações apreciáveis (10 g/L), o catecol teria a propriedade de inibir a passivação de superfícies devido à sua capacidade de formar complexos metálicos com o ferro e desestabilizar óxidos de ferro, dissolvendo rapidamente o aço carbono em licores alcalinos. Diferentes espécies de madeira produzem diferentes quantidades de catecóis. O catecol está presente em muitas espécies de madeiras utilizadas para polpação, como *Pinus*, eucalipto e outras. O cedro vermelho do oeste norte-americano (*western red cedar*, *Thuja plicata*) é apontado como possuidor de teor especialmente alto desta substância (Singh, Anaya, 2006).

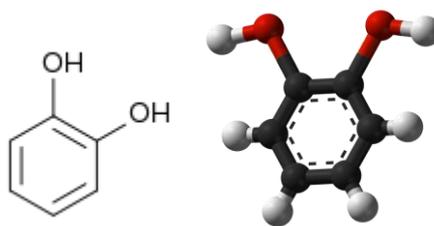


Figura 3.16: estrutura do catecol (Hazlewood, 2006)

### Pirogalol

Segundo Klarin-Henricson, 2004, Mueller (1957) fez experimentos com pirogalol adicionado a soluções de NaOH, com e sem sulfeto. As curvas de polarização mostraram que a corrente de corrosão do licor branco sintético aumentou com a adição de pirogalol (30 g/L). Pirogalol aumenta a taxa de corrosão do aço carbono estimulando a reação corrosiva do sulfeto de sódio.

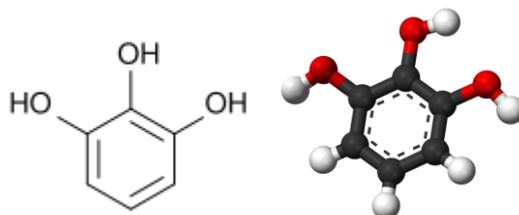


Figura 3.17: Pirogalol (Klarin-Henricson, 2004).

### Compostos inibidores: outros derivados da lignina. Extrativos

Foi visto que a corrosividade dos licores pretos pode ser também afetada por propriedades inibidoras de certos compostos orgânicos. Estes compostos podem ser extrativos, produtos de degradação da lignina e outros constituintes do cerne.

A lignina é o componente orgânico dominante na composição do licor preto. Foi visto anteriormente que, durante a polpação, a lignina é fragmentada, gerando uma variedade de compostos orgânicos. Vários destes produtos de degradação da lignina podem inibir a corrosão.

Kiessling (1995) adicionou lignina (60 g/L) ao licor branco de uma fábrica sueca e executou testes potencioestáticos a 104°C com licores pretos, com e sem a adição de lignina. A

adição de lignina diminuiu a densidade de corrente de corrosão por um fator de 3. Assim, Leif Kiessling (1995) concluiu que a lignina age como inibidor da corrosão do aço carbono.

Os extrativos são constituintes da madeira, não-pertencentes á parede celular, extraíveis em água ou solventes orgânicos neutros, de baixo ou médio peso molecular (exceto taninos e arabinogalactanas, de alto PM). Possuem funções de proteção, material de reserva e hormônios vegetais (Colodette, 2001). Hazlewood (2006) suspeitou que extrativos orgânicos como resinas, taninos e ácidos graxos, os quais se apresentam com consideráveis diferenças de concentração em madeiras de árvores de diferentes espécies e idades, seriam possuidores de possíveis propriedades inibidoras. Em seus experimentos, a adição de ácido palmítico,  $C_{16}H_{32}O_2$ , Figura 3.18, reduziu em 15% a corrosividade de licor *softwood* ao aço carbono.

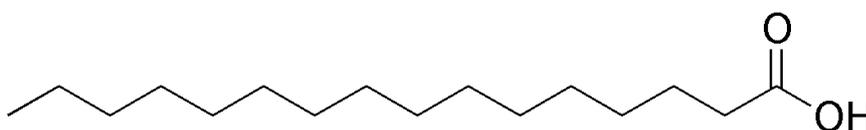


Figura 3.18: ácido palmítico (Hazlewood, 2006).

O tanino já foi reportado na literatura como sendo formador de um composto organometálico com o ferro em soluções alcalinas. Tanatos de metais alcalinos agem como inibidores de corrosão para o aço carbono e sua formação pode diminuir a corrosividade de licores pretos (Singh, Anaya, 2006).

Em resumo, a complexa solução de compostos orgânicos e inorgânicos conhecida como licor preto pode conter múltiplos ativadores e inibidores da corrosão. Mas seu estudo individualizado pode levar a conclusões errôneas, já que interações sinérgicas entre os compostos orgânicos, em sua maioria desconhecidas, podem desempenhar significativo papel na corrosividade geral do licor (Hazlewood, 2006).

A existência de compostos orgânicos desconhecidos foi apontada como a razão para a não-fissuração de alguns digestores enquanto outros são severamente atacados (Kiessling, 1995).

Wensley testou licores de várias fábricas que utilizavam *hardwood* e *softwood* e reportou que os licores de extração das espécies *softwood* eram consideravelmente mais agressivos que os de espécies *hardwood* (Singh, Anaya, 2006).

As espécies *Pínus* e, de forma especial, o cedro vermelho do oeste (*Western red cedar*, *Thuja plicata*) e o abeto Douglas (*Douglas fir*, *Pseudotsuga menziesii*) são apontadas como

sendo corrosivas. O eucalipto, como muitas espécies *hardwood*, não é considerado como particularmente corrosivo (Wensley, 2003, 2007). Não foram identificados, contudo, estudos quanto à presença e teor dos compostos especificamente corrosivos que são produzidos na polpação desta espécie.

Cardoso *et al.* (2008) caracterizaram a composição química e propriedades físicas de licores pretos de eucalipto de cinco fábricas de brasileiras celulose *Kraft*. Em seu trabalho, os valores médios da razão em massa entre compostos orgânicos e inorgânicos (O/I) e a concentração de lignina ( $C_{lig}$ ) para os licores de eucalipto resultaram respectivamente em 1,94 e 41,5%, maiores que os valores reportados na literatura para licores de *Pinus* de fábricas escandinavas (1,33 e 39%). Isto permite especular sobre razões da menor corrosividade dos licores de eucalipto em relação aos de *Pinus*, relacionando esta qualidade dos primeiros aos seus teores maiores de compostos orgânicos, entre os quais se encontram as substâncias inibidoras.

### **3.3- Tecnologias de proteção de digestores contínuos contra corrosão**

Desde que os importantes incrementos das taxas de corrosão, citados nos capítulos iniciais deste trabalho, foram observados em digestores contínuos, diversas tecnologias de proteção contra corrosão passaram a ser aplicadas, sendo as mais importantes os sistemas de proteção anódica e os revestimentos por deposição de solda ou *weld overlay*. Todos os digestores contínuos de aço carbono na Suécia e Finlândia encontram-se atualmente protegidos por uma destas duas alternativas (Klarin-Henricson, 2004).

Outras contramedidas de proteção com menor emprego também estão disponíveis no mercado, e entre estas se menciona a técnica de revestimento por aspensão térmica (*thermal spray coating*). A seguir são apresentadas informações mais detalhadas sobre as principais tecnologias protetoras atualmente em uso.

#### **3.3.1 - Proteção anódica**

A proteção anódica tem sido empregada com sucesso como medida preventiva de corrosão, contra SCC e corrosão uniforme.

## Princípio da proteção anódica

A corrosão em meio aquoso pode ser definida como a dissolução eletroquímica do material. É, portanto, um fenômeno dependente das reações eletroquímicas que ocorrem, e não mais existirá corrosão se tais reações forem evitadas.

A proteção anódica atua devido à possibilidade que o aço oferece de passivar-se nos licores do digestor. Na condição passiva, uma camada uniforme e aderente de óxido protege a superfície do metal contra a corrosão, reduzindo sua reatividade. O princípio da AP baseia-se na transposição dos potenciais de corrosão, dos valores “livres” originais (*E<sub>corr</sub>*), correspondentes à corrosão ativa, para valores mais eletropositivos, correspondentes ao estado de passivação (Munro, Shim, 2001; Troselius, 2003). O material fica assim protegido da corrosão em suas diversas formas, como corrosão uniforme, *pitting*, ataque preferencial às soldas e SCC. Trincas de SCC pré-existent, dependendo da profundidade, podem não ter sua propagação interrompida por este sistema.

Para tanto, o sistema de proteção anódica polariza o metal e modifica o potencial eletroquímico das superfícies protegidas, usando uma fonte externa de energia (Troselius, 2003). Em termos bastante amplos, pode-se dizer que se busca na prática manter potenciais eletropositivos, por exemplo, acima de +30 mV vs. Mo, nas várias zonas do digestor (aço carbono). Os valores exatos, contudo, precisam ser determinados através de testes que precedem o início da operação do sistema (Paoliello, Gomes, 2005).

A curva de polarização anódica na Figura 3.19 a seguir apresenta a relação entre o potencial eletroquímico e a densidade de corrente requerida (esta, por sua vez, correlacionável à taxa de corrosão), para aço carbono em licores de digestor contínuo.

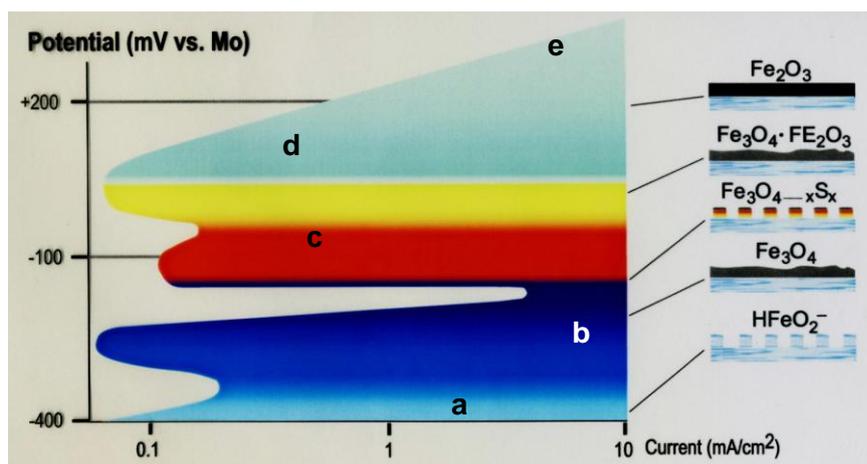


Figura 3.19: o princípio da proteção anódica é ilustrado pelo diagrama *polarization scan* acima, típico para aço carbono em licor *Kraft* de digestor contínuo (Savcor, 2004).

Observa-se na Figura 3.19 que a densidade de corrente, em mA/cm<sup>2</sup>, varia com o potencial, medido em mV contra um eletrodo de referência em molibdênio. Notar as zonas (identificadas de “a” até “e”) com comportamentos diversos de atividade ou passividade à corrosão, bem como a natureza das respectivas camadas protetoras resultantes, em função dos diferentes potenciais.

Existem cinco condições, correspondentes às zonas com diferentes cores no gráfico, que podem tipicamente existir na superfície do aço carbono em ambiente alcalino, consideradas no sentido de potencial de corrosão negativo ao positivo:

- a) Condição imune: em potenciais extremamente baixos o ferro do costado é quimicamente estável e praticamente imune ao ataque corrosivo, apesar de não haver camada protetora.
- b) Condição ativa: em potenciais de corrosão, o material é instável e forma complexos solúveis de ferro ou compostos de óxidos de ferro e enxofre que não protegem quanto à corrosão. As taxas de corrosão são elevadas.
- c) Condição favorável a SCC: numa faixa de potencial imediatamente acima da de corrosão, uma camada porosa de óxidos de ferro reduz a taxa de corrosão, mas não protege contra *pitting* e trincas de corrosão sob tensão fraturante, SCC.
- d) Condição passiva: em potenciais adequados de proteção uma camada aderente e contínua de óxido de ferro impede a corrosão. A efetividade desta camada de óxido em oferecer proteção contra corrosão pode ser objetivamente medida em termos de sua resistividade, para um dado potencial. Uma camada protetora ideal em aço

carbono assistida por proteção anódica apresentaria uma resistividade superior a 100  $\Omega$ .

- e) Condição transpassiva: em potenciais mais elevados (excessivamente altos) a camada de óxido se torna novamente instável, permitindo a ocorrência de corrosão.

(Savcor, 2004; Paoliello, Gomes, 2005; Munro, Shim, 2001)

### **Componentes e funcionamento do sistema de proteção anódica**

Os sistemas de proteção anódica são basicamente constituídos de retificadores, catodos, eletrodos de referência e cabos (Figura 3.20), mais a unidade de controle. Os retificadores, os quais constituem a chamada unidade de potência, são instalados externamente ao digestor e fornecem a corrente necessária para que ocorra a proteção anódica. Pela injeção controlada de corrente contínua à parede do digestor, o potencial pode ser modificado para a direção positiva (anódica). Os retificadores devem, portanto, ser capazes de produzir corrente suficiente para mover o potencial de corrosão para além do “nariz” ativo do diagrama de polarização, ingressando na zona passiva. Na fase inicial a demanda por corrente é mais alta, mas decresce a níveis relativamente baixos ao alcançar um regime estável de manutenção da passivação. Os catodos e os eletrodos de referência são instalados dentro do digestor. Estes últimos “sentem” o potencial da parede do digestor e retroalimentam os retificadores de modo que a corrente de saída possa ser ajustada para produzir exatamente os níveis desejados de potencial.

Um *software* especial, instalado na unidade de controle, gerencia o sistema 24 horas por dia. Há uma saída para modem, o que possibilita comunicações para monitoramento remoto do sistema, que possui ainda alarme para eventuais falhas. O sistema está permanentemente conectado ao sistema de controle digital (*Distributed Control System*, DCS) da planta. Os componentes principais estão apresentados nas Figuras 3.21, 3.22 e 3.23 (Paoliello, Gomes, 2005).

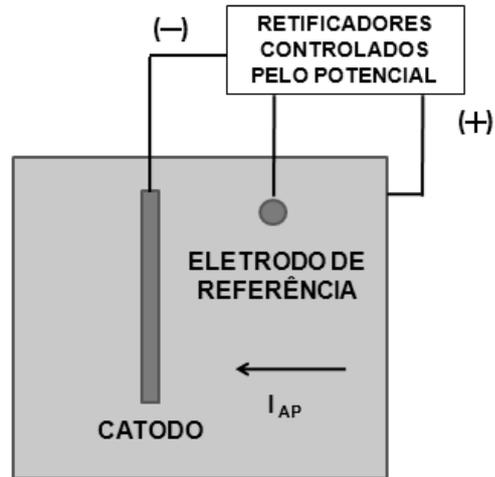


Figura 3.20: esquema simplificado de um sistema de proteção anódica (Munro, Shim, 2001).



Figura 3.21: detalhe de um catodo fixado por solda intermitente à superfície interna do digestor (CENIBRA, 2006).



Figura 3.22: unidades de potência (retificadores) e de controle da proteção anódica, instaladas no CCM do digestor (CENIBRA, 2006)



Figura 3.23: eletrodo de referência (Wensley, 2004).

### 3.3.2- *Weld overlay*

A expressão *weld overlay* designa a aplicação de uma barreira resistente à corrosão através de soldagem. *Weld overlay* tem sido cada vez mais aplicado como proteção de digestores contínuos na indústria de celulose e papel. À medida que a população de digestores contínuos envelhece e suas paredes em aço carbono se tornam inexoravelmente mais finas devido à corrosão, a tendência é de que a aplicação de *weld overlay* aumente. O revestimento é invariavelmente em liga inoxidável. Aços inoxidáveis austeníticos com um mínimo de 18% Cr e 8% Ni predominam, embora as ligas à base de níquel sejam também utilizadas. O documento TIP 0402-03 da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI* descreve as melhores práticas para aplicação de *weld overlay*. A experiência prática tem demonstrado que revestimentos aplicados dentro dos preceitos deste documento TAPPI resistem à corrosão na maioria das condições.

Atualmente os materiais predominantes são os aços inoxidáveis dos tipos 309 e 312, os quais têm exibido adequada resistência à corrosão no ambiente dos digestores contínuos. O tipo 312, pelo teor de ferrita apresentado em sua composição, possui estrutura semelhante à de um duplex, o que lhe confere maior resistência à SCC. A Tabela 3.3 a seguir apresenta a composição química dos dois materiais, que são os principais produtos consumíveis atualmente utilizados na aplicação de *weld overlay* em digestores contínuos.

Tabela 3.3: composição (%) de arames de solda para *weld overlay* em digestores contínuos (Wensley, 2002).

Material	Cr	Ni	C	Mn	P	S	Si	Mo	Cu	N	Ferrita
Gama ER309LSi	23.0- 25.0	12.0- 14.0	0.03	1.0- 2.5	0.03	0.03	0.65- 1.0	0.75	0.75	-	-
Arames típicos	23.1- 24.6	13.6- 13.9	0.012- 0.022	2.2- 2.3	0.02	0.003	0.8- 1.0	0.1- 0.3	0.08- 0.26	0.05- 0.13	10-15
Gama ER312	28.0- 32.0	8.0- 10.5	0.15	1.0- 2.5	0.03	0.03	0.3- 0.65	0.75	0.75	-	-
Arames típicos	30.0- 31.0	8.6- 9.3	0.09- 0.11	1.6- 1.9	0.02	0.004	0.3- 0.5	0.2	0.07- 0.17	0.05- 0.06	45-51

Atualmente dois processos de soldagem possuem ampla aplicação para *weld overlay* em digestores contínuos: GMAW (*Gas Metal Arc Welding*) e SAW (*Submerged Arc Welding*). Ambos são capazes de produzir revestimentos de excelente qualidade. SAW pode trazer problemas de diluição excessiva na soldagem. Equipamentos automatizados, especialmente utilizando diversas máquinas de solda simultaneamente, permitem a aplicação de *weld overlay* com rendimento suficiente para cobrir grandes áreas durante uma parada anual, por exemplo.

*Weld overlays* podem ser aplicados em modo horizontal ou vertical. SAW pode ser aplicado somente horizontalmente, enquanto GMAW pode ser aplicada tanto horizontal como verticalmente. Overlays verticais podem ser aplicados com uma taxa de rendimento maior, mas possuem menor conteúdo de cromo e menor espessura.

Um típico trabalho de *weld overlay* num digestor contínuo pode envolver entre 40 e 450 m<sup>2</sup> de parede. Áreas menores podem ser revestidas durante uma parada típica de 7 dias, enquanto áreas maiores exigem que o trabalho seja distribuído em várias paradas. Se a mínima espessura requerida não estiver muito próxima de ser alcançada, o trabalho pode ser conduzido em etapas. Se, contudo, houver uma preocupação urgente devido ao ataque corrosivo rápido, superfícies maiores precisarão ser trabalhadas, utilizando-se múltiplas máquinas de soldagem.



Figura 3.24: aplicação de *weld overlay* (CENIBRA, 2004).



Figura 3.25: *weld overlay* vertical acabado (Wensley, 2004).

A Figura 3.24 apresenta uma aplicação de revestimento *weld overlay* em um digestor contínuo e a Figura 3.25 um *overlay* vertical acabado.

### 3.3.3- Outras tecnologias protetoras utilizadas em digestores contínuos

#### Aspersão térmica

A técnica de revestimento por aspersão térmica, nas modalidades TWAS (*Twin Wire Arc Spray*) ou HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*), tem sido aplicada a digestores contínuos para proteção de grandes áreas acima e abaixo das peneiras de extração. A aplicação deste tipo de revestimento não implica em grandes aportes de calor, eliminando-se assim problemas

como deformações do costado, comuns com *weld overlay*. Como a aspersão também não produz zonas termicamente afetadas (ZTAs), ela protege também cordões de solda da SCC cáustica. A liga mais comumente utilizada é *Alloy 625*, bem como outras ligas à base de níquel similares. Embora testes de laboratório indiquem que aspersão térmica possa proteger contra a corrosão uniforme e contra SCC, experiências práticas têm tido resultados diversificados. Com boa preparação das superfícies o revestimento apresenta boa aderência e pode proporcionar desempenho protetor satisfatório por vários anos. No entanto, casos de destacamento e empoamento do revestimento têm sido registrados (NiDI, 2002).

### ***Weld buildup***

A recomposição de áreas corroídas do digestor por deposição de solda de aço carbono, procedimento conhecido por *weld buildup*, não é, a rigor, uma técnica protetora clássica, já que os consumíveis de soldagem utilizados no preenchimento (tipicamente eletrodos E7018) contêm caracteristicamente mais silício que o metal base da parede original do digestor, corroendo mais rapidamente do que este. Consumíveis de baixo silício (eletrodos LA7018-RCR) estão disponíveis, podendo minimizar o problema. A recomposição do substrato por *weld buildup* é, contudo, uma adequada medida de reparo temporário, até que medidas mais efetivas sejam tomadas. Além disso, é muitas vezes utilizada para restauração do costado antes da aplicação de *weld overlay* ou aspersão térmica, sendo assim uma boa prática coadjuvante, frequentemente utilizada desta forma (NiDI, 2002).

### ***Lining em chapas de aço inoxidável***

A aplicação de revestimento protetor em chapas de aço inoxidável soldadas ao costado de um digestor contínuo, ou *lining*, é, em princípio, factível. Porém, o projeto do *liner* e a qualidade da soldagem devem ser tais que minimizem a possibilidade de vazamento de licor e sua penetração sob o revestimento, por exemplo, através de trincas nas soldas. Este risco tem tornado *lining* uma alternativa pouco utilizada em digestores contemporâneos. De acordo com Wensley (2001), já houve casos em que o vazamento não produziu corrosão do aço carbono subjacente. Porém a impossibilidade de inspeção é por si só um sério inconveniente.

### 3.3.4- Seleção das tecnologias protetoras

A corrosão é um fenômeno natural que compreende questões técnicas e econômicas, bem como conexões filosóficas entre estes dois fatores. Ao se decidir pelo método de proteção contra corrosão mais conveniente a um determinado caso, deve ser levado em conta que a corrosão, em sua evolução, tem uma tendência a “buscar” as zonas mais vulneráveis da estrutura. Assim, uma vez detectada, a corrosão oferece sempre o risco de danos adicionais e continuados. Isto significa que métodos de proteção global, que tratem a estrutura como um todo, são geralmente preferíveis às medidas reparadoras localizadas (Pulliainen *et al.*, 2002).

Não apenas os problemas de corrosão existentes e atuais da planta devem ser considerados ao se decidir pela tecnologia de proteção. Problemas potenciais e futuros também devem ser também ponderados neste momento.

A duração de uma parada de fábrica poderá ser fator determinante da alternativa de proteção mais prática a ser adotada. Numa parada de 7 ou 8 dias, por exemplo, apenas cerca de 4 dias serão efetivamente disponíveis para trabalhos internos do digestor. Este tempo permite a instalação de um sistema completo de proteção anódica, mas será suficiente apenas para aplicação de uma extensão relativamente pequena de *weld overlay* ou aspersão térmica.

Em qualquer caso é importante que ações antecipadas de garantia da qualidade sejam exercidas para que a proteção atenda às expectativas. Com suficiente antecedência, testes de corrosividade devem ser feitos. Para o caso da proteção anódica, isto inclui também a determinação dos potenciais ótimos de proteção. Para *weld overlay*, isto envolve a determinação do teor de cromo mínimo da camada a ser depositada. Para aspersão térmica, isto envolve a determinação da liga e o método de aplicação que garantam a mínima taxa de corrosão.

Em muitas circunstâncias poderá ser recomendável a adoção de soluções combinadas. Por exemplo, um sistema de proteção anódica pode ser usado em associação com *weld overlay*, também para proteger as bordas do overlay do ataque de SCC. A proteção anódica também pode ainda ser eficaz na prevenção de corrosão em poros e pequenos defeitos eventualmente existentes no overlay. Aspersão térmica também pode ser usada para proteger as bordas de faixas com *weld overlay* contra corrosão preferencial (*fingernailing*) e SCC. *Weld buildup* pode ser requerido antes da aplicação das demais técnicas (Wensley, 2001).

Cada digestor possui uma combinação própria de condições de corrosão, requerendo, portanto, soluções de proteção também específicas para cada caso. Assim, cada equipamento

é único em suas necessidades de proteção. Uma técnica que funcione bem em um digestor poderá não ser tão eficaz em outro. Um estudo prévio cuidadoso, com o auxílio de especialistas, e o pleno conhecimento das variáveis relevantes do processo serão sempre necessários para se definir com acerto o método que será implementado (NiDI, 2002; Paoliello, Gomes, 2005).

## 4- Metodologia

Este trabalho utiliza diferentes abordagens ao estudar o comportamento corrosivo e as tecnologias protetoras para digestores. Numa primeira etapa, é realizada a análise do comportamento dos digestores e da sua susceptibilidade à corrosão, em função dos tipos de cozimento, das características do licor, do tipo de material e da proteção do digestor. Esta análise foi realizada a partir de estudos de casos, digestor 1 e digestor 2 da Cenibra. A segunda etapa consiste da análise de dados de potenciais e da susceptibilidade dos digestores à corrosão, em função de diversas variáveis operacionais do equipamento. Esta análise foi realizada a partir de dados do digestor 2 da Cenibra.

Assim, várias metodologias de experimentação e observação, tanto *in-situ* como em laboratório, são utilizadas para suportar as discussões e conclusões do trabalho. As principais são apresentadas abaixo:

### 4.1 - Medição contínua dos potenciais de corrosão no digestor

Os potenciais eletroquímicos no digestor, designados *E<sub>corr</sub>*, são medidos *on-line* através de eletrodos de referência permanentemente instalados no costado do equipamento. Estes eletrodos de molibdênio medem a diferença de potencial - DDP entre a parede do vaso e o eletrólito, isto é, o potencial eletroquímico. Através de um sistema de controle com o *software* especializado *Ukava*<sup>TM</sup>, propriedade da Savcor Forest (1990), obtém-se aquisição contínua e permanente destes dados.

### 4.2- Determinação dos potenciais de passivação (delimitação da zona passiva ou segura) do costado do digestor através da técnica *Contact Electric Resistance, CER*

Como a corrosão é um fenômeno eletroquímico, é natural que seja estudada por técnicas eletroquímicas. Varreduras de polarização tradicionais são um método para determinar os potenciais nos quais há maior ou menor risco de corrosão. O método consiste da aplicação de valores predeterminados de potencial ao material, enquanto é medida a corrente necessária para manter estes potenciais. A corrente irá variar porque, para cada potencial, um conjunto diferente de reações eletroquímicas ocorre. Uma curva de polarização anódica é descrita, identificando a região de potenciais em que ocorre o “nariz” de transição

que, comparada com os potenciais reais do digestor (indicados por eletrodos de referência), permite que uma razoável avaliação de riscos de corrosão seja feita.

Entretanto, em muitos casos, diversas reações catódicas e anódicas podem ocorrer concomitantemente num dado potencial observado, e somente a soma destas correntes pode ser medida pelas varreduras de polarização. Por exemplo, em licor *Kraft* em altos potenciais as correntes associadas à corrosão e as correntes de oxidação do sulfeto se misturam, sendo difícil separá-las. Assim, a determinação de taxas de corrosão e demais parâmetros de corrosão somente através de varreduras de polarização nem sempre é precisa (Pulliainen *et al.*, 2002). Por esta razão a técnica relativamente nova denominada CER foi preferida como base deste trabalho.

A delimitação das zonas passivas do diagrama da Figura 5.12 (valores seguros de potencial, em que o metal torna-se passivo e a corrosão não ocorre) é feita por meio de testes de medição da resistividade da camada de óxidos passivadores, técnica denominada resistência elétrica de contato (*Contact Electric Resistance, CER*).

Nesta técnica, as superfícies de duas amostras são colocadas em contato e separadas a intervalos regulares usando uma frequência selecionada. Quando as superfícies são desconectadas, elas ficam expostas ao ambiente, e oxidação e outras alterações superficiais podem ocorrer. Quando as superfícies estão em contato, uma corrente contínua é passada por elas e a alteração da resistência elétrica das amostras pode ser determinada pela medição da queda de tensão através das superfícies de contato usando a lei de Ohm.

A técnica CER, ilustrada na Figura 4.1, é baseada na medição contínua entre duas superfícies separadas que são colocadas em contato periodicamente em uma autoclave, enquanto uma corrente elétrica é alimentada através delas. A informação obtida é a resistência elétrica do filme superficial sob observação, na forma de dados de monitoramento em tempo real. Na unidade de teste é possível medir a resistência da superfície sob potenciais livres ou fixos, usando um potenciosatato. Isto oferece a possibilidade de combinar experimentos eletroquímicos com a medição da resistência do filme do eletrodo. O monitoramento da resistência superficial da amostra demonstra o nível de passivação desta. Quando a resistência sobe, a maior parte da corrente não pode mais fluir através da interface entre a amostra e uma contra-superfície de material inerte. A camada passiva que se forma na superfície da amostra evita o fluxo de corrente. Devido ao movimento periódico da amostra, a única composição que possui resistência elétrica significativa e detectável é o óxido do metal.

A resistência do filme passivo em aços inoxidáveis é tipicamente menor do que nos aços carbono, já que o filme passivo em inox possui características de semicondutor, enquanto nos aços carbono assemelha-se mais a um dielétrico. Assim, quando a resistência superficial sobe a valores superiores a  $100 \Omega$  em aço carbono e mais de  $10 \Omega$  em aço inox, a amostra está passivada. Se a resistência for baixa, nenhum óxido é formado e a passivação não ocorre (Savcor, 2009). A Figura 4.2 apresenta um resultado ilustrativo deste teste. A Figura 4.3 apresenta o equipamento utilizado (unidade CER), baseado em tecnologia proprietária.

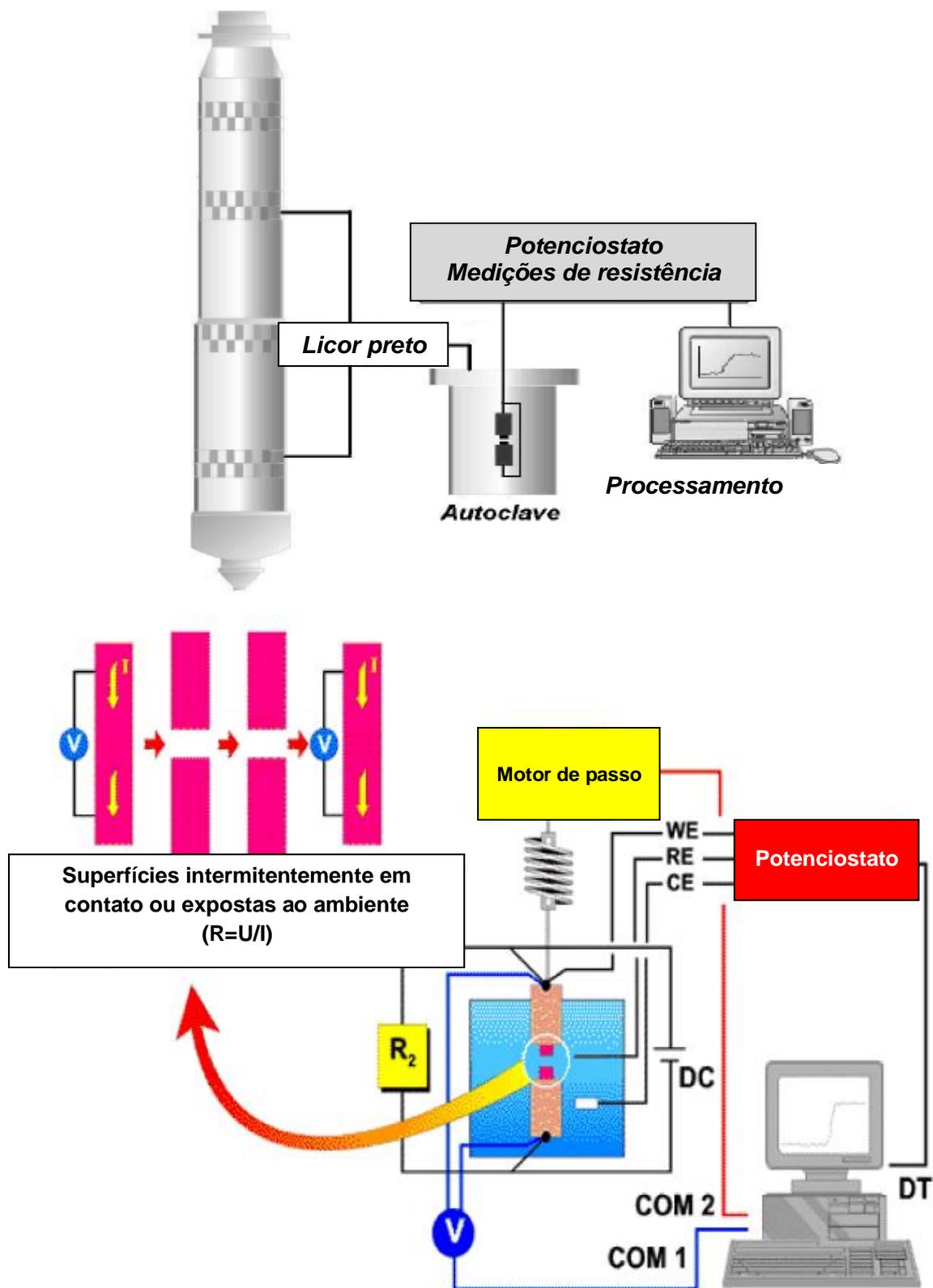


Figura 4.1: esquema do princípio CER (Savcor, 2009).

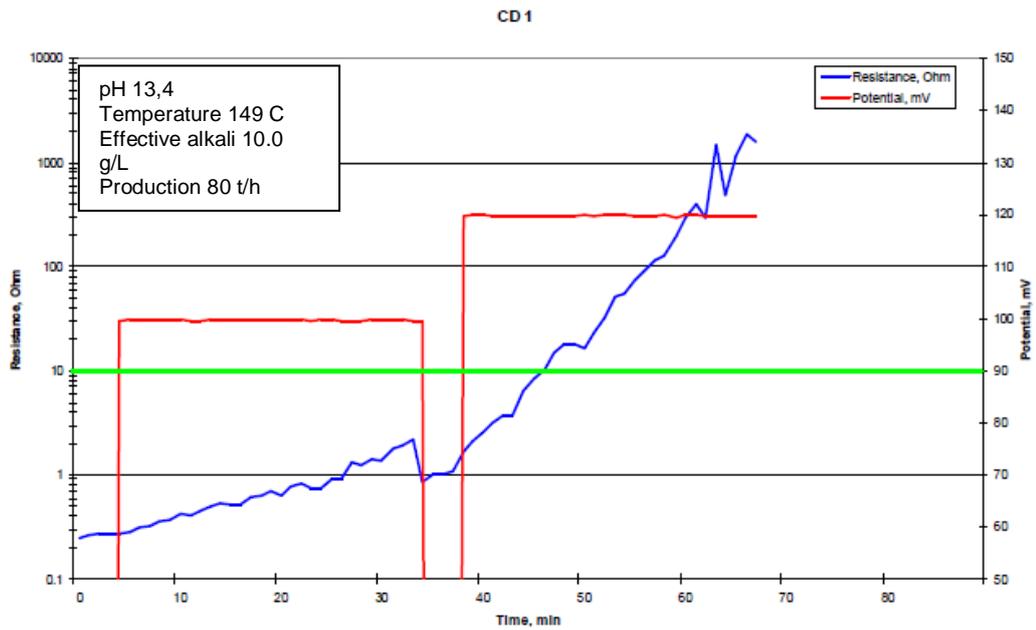


Figura 4.2: ilustração de um resultado de teste *Contact Electric Resistance*, CER (Savcor, 2007).

Observa-se na Figura 4.2 que o eixo x mostra o tempo decorrido de teste. O eixo y1 mostra a resistência medida (escala logarítmica, azul) e o eixo y2, o potencial medido. A linha verde demarca a zona passiva, *i.e.* > 10 ohms para aço inoxidável, onde não ocorre corrosão ou SCC.



Figura 4.3: equipamento utilizado para teste *Contact Electric Resistance*, CER (Savcor, 2009).

Os ensaios CER relevantes para este experimento foram executados em março de 2005 e abril de 2007.

### **4.3 - Avaliação da suscetibilidade do aço inoxidável à SCC (*Stress Corrosion Cracking*) e ao ataque intergranular**

#### **Avaliação da sensitização**

Sabe-se que o aço inoxidável sensitizado, além de tornar-se sujeito ao ataque intergranular (*Inter Granular Attack, IGA*) torna-se também mais suscetível a SCC, especialmente na modalidade com propagação intergranular de trincas (Wensley, 1997). Análises metalúrgicas são feitas para se determinar as condições microestruturais deste material, observando e quantificando suas condições de sensitização. Em laboratórios especializados, amostras do material sofrem exames metalográficos, constituído basicamente de polimento eletrolítico, ataque com Nital a 5% e observação ao microscópio ótico com convenientes ampliações de 100 X, 200 X ou 500 X. Isto permite observação e classificação da estrutura metalúrgica sob vários aspectos, principalmente sensitização. Neste trabalho, estas análises foram feitas nos laboratórios da então Cia. Acesita (hoje ArcelorMittal) em 13/04/2005 e na Acuren, Canadá, em 2006. Amostras circulares extraídas do costado do digestor com aproximadamente 43 mm de diâmetro foram utilizadas. A norma aplicável a este ensaio é a *ASTM A262 Practice A – Oxalic Acid Etch Test for Classification of Etch Structures of Austenitic Stainless Steels*.

#### **4.4 - Testes de corrosão em laboratório (*U-bends*)**

Testes de corrosão em laboratório são executados, utilizando autoclaves em aço duplex 2205. Nelas os espécimes em materiais 304L e 316L (*U-bends*, Figura 4.4) são expostos a soluções cáusticas com as concentrações e temperaturas especificadas e por tempos preestabelecidos (25 e 10 g/L NaOH, 165°C, 190 e 712 h neste caso). Antes e após os testes as amostras foram inspecionadas, verificando-se ao final se ocorreram trincas de SCC. A norma utilizada é *ASTM G58 –Standard Practice for Preparation of Stress-Corrosion Test Specimens for Weldments*. Os testes foram realizados em novembro de 2006, fevereiro e agosto de 2007 nos laboratórios de Angela Wensley Engineering, no Canadá.



Figura 4.4: *U-bend* (Wensley, 2004).

## 4.5 – Inspeções e ensaios de campo nos digestores

### Exames visuais

Exames visuais das superfícies internas dos digestores são executados nas paradas gerais anuais, com o objetivo de se verificar possíveis anormalidades como ataques corrosivos, trincas de SCC, danos mecânicos, alterações na textura ou coloração dos materiais, entre outras.

### Medições ultrassônicas da espessura do costado do digestor

O acompanhamento da corrosão uniforme nos digestores é feito através de medições da espessura do costado com medidores ultrassônicos portáteis Krautkrämer DM4 e transdutores piezoelétricos de 5 MHz. Graxa lubrificante mineral convencional é utilizada como acoplante. A precisão de medição é de  $\pm 0,1$  mm.

“Regiões-testemunha”, constituídas de grades de pontos de medição cuidadosamente demarcados em locais predeterminados do costado do digestor maximizam a repetibilidade e exatidão das medições. Neste trabalho estas medições foram realizadas nos anéis 9, 10 e 11 do digestor1, em maio de 2003, outubro de 2003, abril de 2004 e setembro de 2004. A localização destas regiões é apresentada na Figura 4.5.

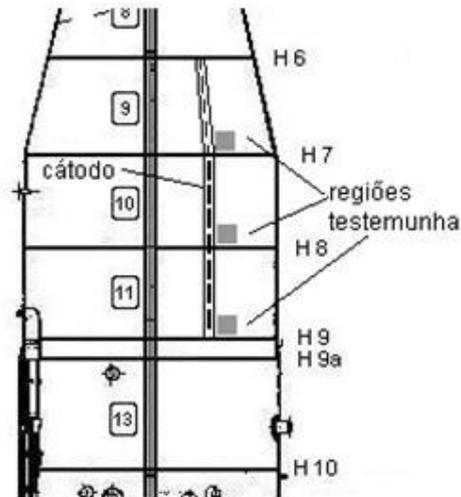


Figura 4.5: localização das regiões-testemunha (MKS, 2004).

### Ensaio por líquidos penetrantes

Ensaio por líquidos penetrantes executados nas superfícies internas do digestor durante as paradas gerais anuais evidenciam eventuais discontinuidades superficiais, especialmente trincas.

Nota: todos os ensaios de campo objeto do item 4.5 acima foram feitos segundo o código ASME, Seção V, e procedimentos internos das empresas de engenharia de inspeção contratadas.

### 4.6- Análise de dados

Um estudo estatístico (Savcor, 2010) foi conduzido entre dezembro de 2009 e janeiro de 2010, consistindo da análise de dados operacionais do digestor 2, buscando-se a seguir estabelecer correlações entre estes dados e os potenciais eletroquímicos, sob os processos de cozimento A e B. Foi utilizado o *software* proprietário de monitoramento, diagnóstico e otimização de processos WEDGE™, da Savcor Forest, cujos recursos para tratamento estatístico de dados são baseados no programa MATLAB™. Os objetos das análises foram os processos A e B com monitoramento de corrosão apenas (isto é, potenciais livres), e o processo B também com proteção anódica.

Foram analisadas 25 variáveis de processo do digestor. Os potenciais foram medidos em seis eletrodos de referência de molibdênio identificados como R1 a R6. Desenvolveu-se uma modelagem PCA (*Principal Components Analysis*) com as 25 variáveis para cada

eletrodo, e uma modelagem PCA foi também realizada com toda a massa de dados de processo, sem referência específica a sensores.

Para maior confiabilidade, os dados foram filtrados, eliminando-se paradas e distúrbios de processo. Ao todo, quarenta e quatro dias de dados filtrados foram processados. Os dados analisados pertencem aos seguintes intervalos de datas:

- processo A: 03.04.2006 a 27.05.2006;
- processo B: 01.06.2006 a 06.08.2006;
- processo B com proteção anódica: 25.01.2008 a 03.04.2008.

O tratamento de dados foi executado na Savcor Forest do Brasil em São José dos Campos-SP.

#### **4.7 – Análises químicas do licor preto**

Análises do licor preto do digestor 1 foram conduzidas. Estas análises evidenciaram seus constituintes e avaliaram a corrosividade do mesmo. Os testes de corrosividade foram executados por Canspec, Canadá. A determinação da composição de hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e cloreto de sódio (NaCl) foi realizada pela Econotech, Canadá. Com isto, subsidiaram a seleção da liga mais adequada para aplicação como *weld overlay* e aferiram a efetividade da proteção anódica.

A tabela 4.1 apresenta um resumo das técnicas experimentais empregadas no trabalho.

Tabela 4.1: resumo das técnicas de experimentação e observação utilizadas no trabalho.

Etapa do trabalho	Equipamento	Técnica empregada	Local e época
Análise do comportamento e da susceptibilidade dos digestores à corrosão, em função dos tipos de cozimento, das características do licor, do tipo de material e da proteção do digestor.	Digestor 1	Testes de corrosividade e composição do licor preto	Canspec e Econotech, Canadá, fevereiro 2004.
		Inspeções visuais e medições ultrassônicas de espessura do digestor	<i>In-situ</i> em maio de 2003, outubro de 2003, abril de 2004 e setembro de 2004. Anualmente até 2010.
	Digestor 2	Medição contínua dos potenciais eletroquímicos	<i>In-situ</i> a partir de janeiro de 2005.
		Determinação dos potenciais de passivação pela técnica CER.	<i>In-situ</i> em março de 2005 e abril de 2007
		Testes metalúrgicos	Cia. Acesita, Brasil, e Accuren, Canadá, janeiro de 2005.
		Testes de corrosão - <i>U-bends</i>	Angela Wensley Engineering, Canadá. Novembro de 2006, fevereiro e agosto de 2007
Inspeções visuais e ensaios por líquidos penetrantes	<i>In-situ</i> , anualmente até 2010		
Análise dos potenciais e da susceptibilidade dos digestores à corrosão, em função de diversas variáveis operacionais do equipamento.	Digestor 2	Análise de dados	Savcor Forest. Brasil. Processo A: 03 de abril a 27 de maio de 2006. Processo B: 01 de junho a 06 de agosto de 2006. Processo A com proteção anódica: 25 de janeiro a 03 de abril de 2008. Análises em 2010.

## 5- Resultados e Discussão

Compondo a parte observativa e experimental deste trabalho, dois estudos de casos são apresentados a seguir, sendo focalizados casos reais de corrosão em dois digestores contínuos de uma mesma fábrica de celulose. Trata-se de casos totalmente distintos em suas características e abordagens, já que se trata de um digestor construído somente em aço carbono, e o outro em aço carbono com *clad* de aço inoxidável austenítico. Estas circunstâncias naturalmente suscitaram a adoção de soluções tecnológicas de proteção igualmente diversas. Por esta razão, os dois casos compõem um conjunto de observações e experimentos relevantes e, em muitos aspectos, inéditos, sendo julgados pelo autor destas notas como merecedores deste estudo. A tabela 5.1 apresenta um resumo das características, das mudanças no processo de cozimento e as implementações de sistemas de proteção dos dois digestores.

Tabela 5.1 - características, mudanças no cozimento e implementações de sistemas de proteção dos dois digestores da Cenibra.

Equipamento	Material de construção	Início de Operação	Principais modificações
Digestor 1	Aço carbono sueco SIS1430 Chapas <i>clad</i> em aço inoxidável austenítico sueco SIS2352 nas oito seções superiores	1977	Mudança de processo em novembro de 2000, de cozimento convencional para um processo proprietário.
			Implementação de sistema de proteção anódica em maio de 2003.
			Implementação de <i>weld overlay</i> em aço inox ER312 com 3 mm de espessura, nos anéis 9, 10 e 11 em setembro de 2004.
Digestor 2	Chapas <i>clad</i> em aço inoxidável austenítico tipo 316 ELC	1995	Mudança de cozimento ITC para um processo proprietário, aqui chamado de A, em outubro de 2004.
			Nova mudança, para um processo de cozimento aqui chamado de B, em maio de 2006.
			Implementação de monitoramento de corrosão em janeiro de 2005, e sistema de proteção anódica em outubro de 2007, operando a partir de janeiro de 2008.
			Troca do raspador de fundo com trincas de SCC em 2010.

## Nota relevante

O autor ressalta que não se pretendeu atribuir, neste trabalho, maiores ou menores implicações de corrosão a qualquer processo proprietário ou comercial de cozimento, por suas características intrínsecas. É preciso registrar que todas as modificações de processo focalizadas no texto foram implementadas em digestores existentes, em uso há vários anos e sem alterações de seus materiais originais. Assim, as conclusões formuladas valem somente como referência comparativa entre diferentes processos aplicados ao mesmo vaso. Em todos os casos de modificações de processo de cozimento, os riscos foram devidamente compartilhados entre os fornecedores dos processos, empresas idôneas, e o proprietário dos equipamentos, sob as condições acima.

### 5.1 - Corrosão no digestor 1

O digestor da linha 1 é um vaso de pressão único, sem vaso de impregnação, construído conforme o Código Sueco (*Swedish Pressure Vessel Code, SPVC*), em aço carbono sueco SIS 1430 “Especial”. As oito seções superiores, correspondentes ao separador de topo, são em chapas *clad* em aço inoxidável sueco SIS 2352, similar em composição ao tipo 304L. Iniciou operações em 1977, recebendo tratamento térmico pós-soldagem (*Post Weld Heat Treatment, PWHT*) aproximadamente três anos após. Nesta época, o aço carbono era o material de construção padrão para digestores contínuos, oferecendo bom desempenho para as condições de corrosão que os processos então em uso traziam. Isto pode ser confirmado pelo histórico positivo do equipamento, desde sua partida em 1977 até o ano 2000, sem apresentar, nas muitas inspeções periódicas executadas, quaisquer problemas significativos de corrosão.

A inspeção feita em agosto de 2002, entretanto, trouxe uma grande surpresa. Um intenso processo corrosivo no costado e em chapas cegas foi constatado na parte superior do digestor, região compreendida entre as peneiras de ajuste C6 e o início das chapas *clad* que compõem o separador de topo, correspondendo aos anéis 9, 10 e 11 do digestor, ver área hachurada na Figura 5.1. Perdas de parede da ordem de 3,5 – 4,0 mm com relação à inspeção anterior foram medidas. O aspecto visual das superfícies metálicas (Figuras 5.2, 5.3 e 5.4) demonstrava a perda da passivação, evidenciada pela inexistência da camada escura de óxido protetor que normalmente se apresentaria, indicando processo corrosivo ativo e intenso.

Abaixo das regiões (anéis) citadas a corrosão diminuía de intensidade, sendo que abaixo do anel 16 praticamente não se observava qualquer ataque.

Medidas para conter o progresso da corrosão eram evidentemente requeridas. Com a taxa de corrosão que se verificava, logo seriam alcançados, ou até mesmo ultrapassados, os valores mínimos permitidos pelo código de projeto do digestor. A definição das providências a serem adotadas fazia-se urgente naquele momento. As alternativas disponíveis e tecnicamente apropriadas de medidas de proteção contra a corrosão não incluíam nenhuma solução simples. Qualquer uma delas seria complexa e dispendiosa. Optou-se então por um sistema de proteção anódica, que parecia ser, além de confiável, a alternativa com menor prazo de entrega e exigindo a mais curta parada do digestor.

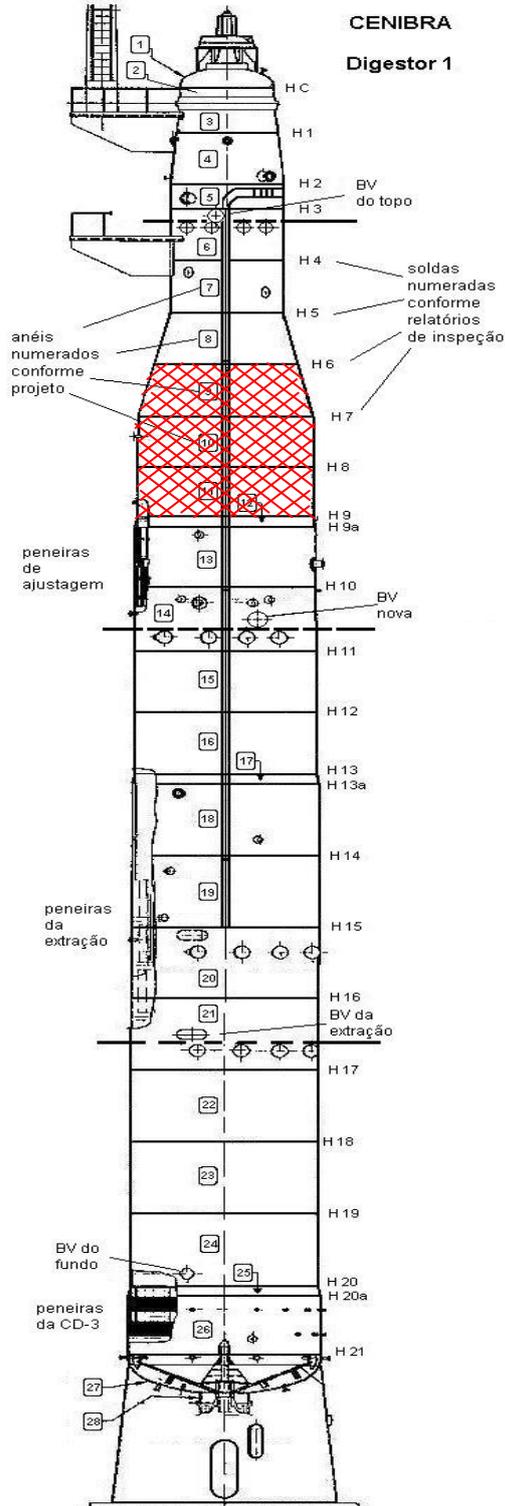


Figura 5.1: desenho esquemático do digestor 1. O vaso é constituído de seções (anéis) numeradas de 1 a 27 a partir do topo. A área hachurada corresponde à região afetada pela corrosão, isto é, os anéis 9, 10 e 11 (Paoliello, Gomes, 2005).



Figura 5.2: área ativa do costado com corrosão uniforme (CENIBRA, 2002).



Figura 5.3: área com corrosão uniforme. Notar a perda de material junto à solda (CENIBRA, 2002).



Figura 5.4: corrosão de chapa cega (CENIBRA, 2002).

Uma nova inspeção, agora após intervalo de tempo bem mais curto, foi feita em maio 2003, constatando a continuidade do processo corrosivo, com alarmantes perdas adicionais da ordem de 2 mm nos anéis 9, 10 e 11 do digestor.

Também em maio de 2003, trincas por corrosão sob tensão fraturante – SCC foram observadas em todo o perímetro do digestor, no início das chapas cladeadas que compõem o separador de topo, logo acima da região corroída, conforme Figura 5.5. Todas as evidências eram de que estas trincas não se propagavam ao material-base estrutural (aço carbono), limitando-se à espessura do *clad*, *i.e.* 3 mm. Por isto, foram removidas nas duas paradas subseqüentes. SCC também ocorreu no aço carbono, abaixo da borda inferior do *clad*: a solda de transição entre o costado de aço carbono e as chapas *clad* do separador de topo apresentou trincas, neste caso com profundidade de 10 mm ou mais, com evidente risco estrutural, tendo sido imediatamente reparadas.



Figura 5.5: trincas de SCC na região de transição do digestor 1 (CENIBRA, 2003).

Já nesta ocasião foi instalado o sistema de proteção anódica, a primeira medida importante contra a corrosão no digestor 1.

A despeito dos resultados positivos gerados pela proteção anódica, havia um problema adicional a ser equacionado. As perdas totais médias nas regiões atacadas do digestor 1 haviam sido da ordem de 5 mm. Em alguns locais a perda registrada era tal que a espessura de parede se avizinhava dos valores mínimos previstos no código de projeto do digestor. Caso a proteção anódica apresentasse desempenho abaixo do ideal, ainda que por curto período, poder-se-ia chegar a uma situação insustentável de integridade do digestor.

Assim, como segurança, buscou-se um recurso de proteção adicional que inserisse uma barreira física resistente ao progresso da corrosão, e ainda recompusesse parte da espessura perdida nos anéis corroídos. Tais requisitos são atendidos pela técnica de revestimento inoxidável por deposição de solda, ou *weld overlay*.

Apesar de dispendioso e demorado, *weld overlay* demonstra ser um processo economicamente defensável, pelas razões acima e por apresentar historicamente resultados

melhores do que alternativas de proteção como aspersão térmica (*thermal spray coating*), ou aplicação de *lining* com chapas de aço inoxidável.

Testes de corrosividade do licor preto do digestor 1 (Wensley, 2004) foram feitos antes das definições finais quanto a *weld overlay*. Estes testes orientaram a seleção da liga utilizada no revestimento, bem como avaliaram a efetividade da proteção anódica. A composição química do licor do digestor 1 (amostra extraída do anel 10) foi definida conforme Tabela 5.2:

Tabela 5.2: composição do licor do digestor 1 para teste de corrosividade (Wensley, 2004).

Constituinte	g/L
NaOH	13,2
Na <sub>2</sub> S	3,2
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21,2
NaCl	5,3
Sólidos totais	169

Em resumo, os testes concluíram que:

- o licor analisado do digestor 1 é inerentemente corrosivo e capaz de corroer o aço carbono a uma taxa de 1,88 mm/ano a 165 °C;
- o licor analisado do digestor 1 possui composição atípica, com teor de hidróxido de sódio (13,2 g/L) acima da média de outros digestores contínuos, de sulfeto (3,2 g/L) abaixo da média e o mais alto teor de tiosulfato de sódio (14,7 g/L) já observado pela analista;
- a liga ER309LSi apresentou taxa de corrosão baixíssima, <0,002 mm/ano;
- sob proteção anódica a +150 mV, a taxa de corrosão do aço carbono neste licor reduz-se em 92%.

Entre 20 e 30 de setembro de 2004 o digestor 1 recebeu revestimento *weld overlay* nos anéis 9, 10 e 11. A Tabela 5.3 apresenta um sumário de características do revestimento aplicado.

Tabela 5.3: características do revestimento *weld overlay* aplicado ao digestor 1 (Paoliello, Gomes, 2005).

Liga	ER312
Processo de soldagem	GMAW
Orientação	Vertical
Espessura, mm	3,0
Cr as deposited, %	23,6
Fe $\delta$ , %	30
Área, m <sup>2</sup>	110

A liga ER312 foi selecionada por ser considerada superior à ER309LSi. Esta superioridade deve-se ao maior teor de cromo e ao fato de ER312 possuir estrutura mista de austenita e ferrita, semelhante à de um aço duplex, ver Figura 5.6, o que lhe confere maior resistência à SCC (Paoliello, Gomes, 2005).

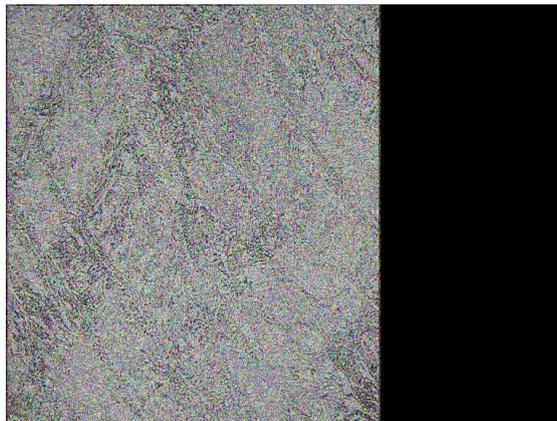
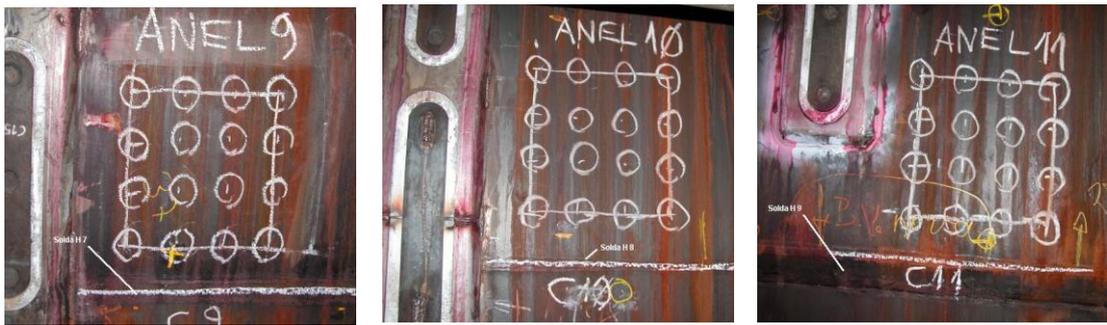


Figura 5.6: estrutura metalúrgica da liga ER312: matriz ferrítica com placas de austenita (Paoliello, Gomes, 2005).

## Controle

Daí por diante, e ainda hoje, inspeções anuais controlam o comportamento corrosivo do digestor 1, e a performance das tecnologias de proteção aplicadas.

Além das inspeções visuais, medições ultrassônicas de espessura registram o comportamento corrosivo do equipamento após a mudança no cozimento. Foram estabelecidas regiões-testemunha para a execução de medições mais rigorosas e repetíveis a cada parada, ver Figuras 5.7, (a), (b) e (c).



Figuras 5.7 (a), (b) e (c): regiões-testemunha para monitoramento rigoroso da evolução das espessuras, respectivamente anel 9, 10 e 11 (MKS, 2004).

A Tabela 5.4 abaixo demonstra que corrosão observada no digestor 1 após a instalação de proteção anódica pode ser considerada residual.

Tabela 5.4: medições de espessura nos anéis 9, 10 e 11 após a instalação de proteção anódica. Medidas em mm (MKS, 2004). Medições realizadas com dois equipamentos diferentes (Krautkrämer DM-2 e DME-DL) em maio de 2003 e abril de 2004.

Ponto	Anel 9						Anel 10						Anel 11					
	mai/03		out/03	abr/04		set/04	mai/03		out/03	abr/04		set/04	mai/03		out/03	abr/04		set/04
	Med. 1	Med. 2		DM-2	DME-DL		Med. 1	Med. 2		DM-2	DME-DL		Med. 1	Med. 2		DM-2	DME-DL	
1	26,7	26,6	26,4	26,5	26,6	26,6	25,8	25,7	25,2	25,8	25,8	25,8	24,8	24,8	24,5	24,6	24,6	24,6
2	26,6	26,5	26,3	26,3	26,4	26,3	25,9	25,9	25,4	26,0	26,0	26,0	24,8	24,7	24,5	24,6	24,7	24,7
3	26,5	26,5	26,2	26,4	26,4	26,4	25,8	25,8	25,1	25,9	25,9	25,9	24,4	24,6	24,1	24,4	24,2	24,2
4	26,2	26,3	26,0	26,1	26,1	26,1	25,7	25,6	25,2	25,8	25,8	25,8	24,6	24,5	24,3	24,4	24,4	24,4
5	26,6	26,7	26,4	26,5	26,6	26,6	25,7	25,6	24,9	25,5	25,6	25,6	24,7	24,6	24,4	24,6	24,7	24,7
6	26,6	26,6	26,4	26,4	26,5	26,5	24,9	24,8	24,4	25,0	25,1	25,0	24,8	24,7	24,8	24,8	24,7	24,7
7	26,4	26,5	26,3	26,4	26,5	26,4	24,8	24,7	24,3	24,7	24,7	24,7	24,7	24,7	24,4	24,6	24,6	24,7
8	26,3	26,3	26,2	26,1	26,2	26,2	24,8	24,7	24,3	24,9	24,8	24,8	24,7	24,7	24,4	24,6	24,7	24,6
9	26,7	26,7	26,6	26,6	26,7	26,7	25,7	25,6	24,9	25,7	25,7	25,7	24,6	24,5	24,6	24,7	24,7	24,7
10	26,6	26,7	26,5	26,5	26,6	26,6	24,8	24,8	24,4	24,9	24,9	24,9	24,7	24,6	24,7	24,6	24,6	24,6
11	26,5	26,6	26,4	26,5	26,5	26,5	25,0	25,1	24,2	24,8	24,8	24,8	24,5	24,4	24,5	24,5	24,5	24,5
12	26,5	26,6	26,4	26,4	26,4	26,4	25,4	25,4	24,9	25,6	25,6	25,5	24,6	24,6	24,6	24,5	24,5	24,5
13	27,2	26,3	27,0	26,9	27,1	27,0	25,5	25,4	24,9	25,6	25,6	25,6	24,4	24,3	24,3	24,3	24,3	24,3
14	26,7	26,6	26,6	26,6	26,7	26,7	25,6	25,6	25,0	25,7	25,7	25,7	24,5	24,4	24,2	24,2	24,2	24,2
15	26,7	26,8	26,6	26,6	26,6	26,6	25,4	25,3	24,8	25,5	25,5	25,5	24,3	24,3	24,1	24,1	24,2	24,2
16	26,7	26,8	26,7	26,6	26,6	26,6	25,3	25,2	24,7	25,4	25,4	25,4	24,5	24,4	24,3	24,2	24,2	24,1
Média	26,59	26,57	26,44	26,46	26,53	26,51	25,38	25,33	24,79	25,43	25,43	25,42	24,60	24,55	24,42	24,48	24,49	24,48
Total	26,58		26,44	26,50		26,51	25,35		24,76	25,43		25,42	24,58		24,41	24,48		24,48
	Variação maio 2003 - setembro 2004:					-0,07	Variação maio 2003 - setembro 2004:					0,07	Variação maio 2003 - setembro 2004:					-0,09

As regiões com *weld overlay*, pelas características inerentes de rugosidade, são controladas visualmente e com ensaios por líquidos penetrantes, de forma amostral. As regiões com *clad* são inspecionadas por líquidos penetrantes.

Adicionalmente às ocorrências acima, o digestor 1 apresentou outra falha grave por corrosão. Em outubro de 2003 ocorreu falha do tubo central (em serviço desde maio 2002, após queda do tubo anteriormente instalado), completamente destruído por trincas de SCC,

ver Figura 5.8. Atribuiu-se a falha à incorreta especificação do material do tubo, aço inoxidável tipo 316L que, de acordo com Savcor, 2004, seria impróprio para as condições de serviço em questão. O tubo danificado foi substituído por um novo tubo em aço duplex tipo 2205, em setembro de 2004.



Figura 5.8: tubo central destruído por trincas de SCC (CENIBRA, 2003).

## **Discussão**

### **Comportamento corrosivo e medidas de proteção ao digestor 1**

A alteração do comportamento corrosivo do digestor 1, objeto deste capítulo, foi atribuída à mudança de processo implementada em novembro de 2000, de cozimento convencional para um processo proprietário. O novo processo de cozimento, com vistas a um aumento de rendimento, envolvia o uso de licor branco com maior dosagem no topo em relação a outros processos (Wensley, 2004).

Uma verificação dos dados operacionais entre 2000 e 2003 revelou que a mudança de parâmetros mais significativa foi a da sulfidez, elevada de 23 para 29% ao longo do período, ver Figura 5.9. Houve ainda uma ligeira elevação da temperatura de circulação de 159 °C para 161 °C e decréscimo do álcali residual de 8 para 4 g/L NaOH.

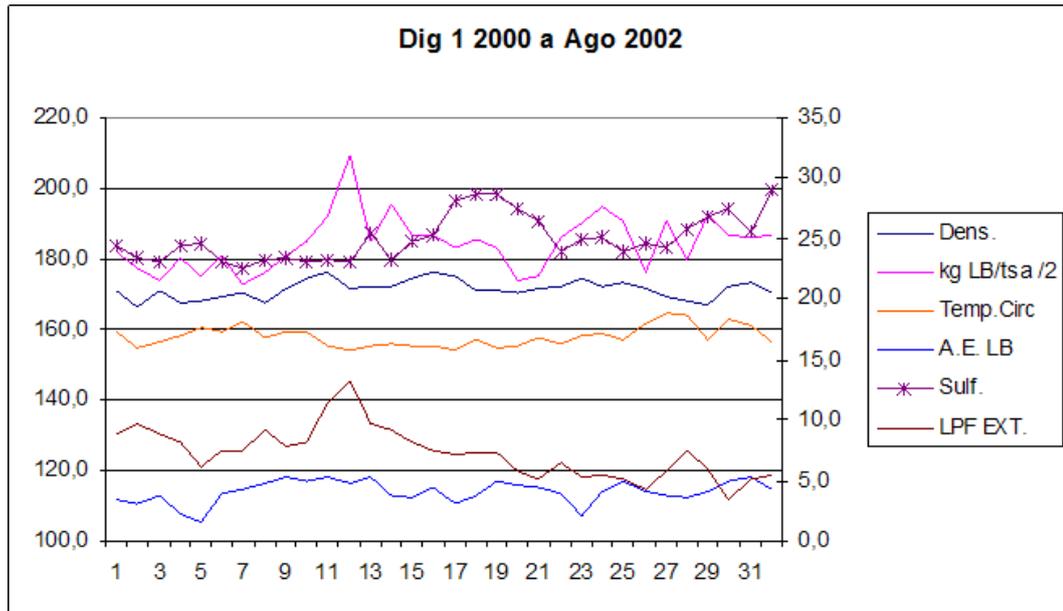


Figura 5.9: dados de processo do digestor 1, 2000 a 2002 (CENIBRA, 2003).

De acordo com Wensley (2003), nenhuma destas alterações pareceu profunda o suficiente para ativar o processo corrosivo.

As razões para o ataque corrosivo ter se desenvolvido na parte superior do digestor não puderam ser esclarecidas pelas pesquisas feitas. De acordo com a literatura, a corrosão no topo de um digestor contínuo em aço carbono é tipicamente desprezível, devido às temperaturas relativamente baixas e à concentração de hidróxido elevada neste ambiente. O ataque corrosivo intenso seria esperado nas regiões inferiores (zona de lavagem) onde as temperaturas são elevadas e o álcali residual é mais baixo (Wensley, 2003, 2007).

Apesar desta questão pendente, todos os fatos e constatações concorreram para a adoção das mesmas providências e soluções. Com a implementação da proteção anódica e de *weld overlay*, o digestor 1, que já havia passado por um programa de Avaliação de Integridade e Vida Remanescente em 1999/2000, recebeu em 2003 e 2004 medidas de proteção reconhecidas como as mais eficazes disponíveis atualmente na indústria. Estas medidas, embora com um custo absoluto vultoso, conferiram ao digestor uma vida remanescente “em aberto” no que diz respeito à corrosão, e condições de disponibilidade e segurança dentro de padrões internacionais, justificando o investimento realizado nas implementações. Esta premissa pode ser sustentada, ainda hoje, pelo controle exercido sobre o equipamento, na forma do monitoramento eletroquímico permanente, e de inspeções e ensaios anuais.

## 5.2 - Corrosão no digestor 2

O digestor 2 da CENIBRA teve seu *start-up* original em 1995. Trata-se de um vaso de pressão único, sem vaso de impregnação, construído segundo o código ASME VIII-I. O costado é fabricado em chapas SA264, *clad* em aço inoxidável austenítico tipo 316 ELC (*clad* por laminação, com espessura nominal de 3 mm) sobre aço carbono A516 Gr 70. A designação ELC indica *Extra Low Carbon*, ou carbono extra-baixo, denotando teor de carbono <0,015%, com a finalidade de minimizar a possibilidade de sensibilização do material na etapa de tratamento térmico pós-soldagem (*Post Weld heat Treatment*, PWHT). O digestor 2 recebeu PWHT parcial, desde o fundo até a elevação de 38,9 m, com duração de 28 h a temperaturas de 500 a 550 °C. Nunca foi submetido a lavagens ácidas.

Este digestor possui quatro grupos de peneiras, conforme apresentado na Figura 5.10. O sistema original de cozimento era o isotérmico (*Iso Thermal Cooking*, ITC). Em outubro de 2004 o sistema de cozimento foi modificado, em busca de maior rendimento, para um processo que neste texto será chamado de A. Porém, já havia sido levantada a hipótese de que a mudança poderia trazer maior risco de corrosão, mesmo em um digestor revestido em material inoxidável. Em função disso, como medida de precaução, foi implementado um sistema de monitoramento eletroquímico de corrosão constituído de 6 eletrodos de referência de molibdênio, identificados como R1 a R6, em janeiro de 2005.

O perfil eletroquímico modificou-se em função do novo processo, mas em patamares de potencial considerados aceitáveis, especialmente se parâmetros operacionais, como o álcali residual, fossem controlados (testes anteriores haviam evidenciado que um incremento de 10,8 para 12,3 g/L de álcali residual trouxeram significativa diferença na passivação da região em questão, de acordo com Savcor, 2004). Um teste CER feito em março de 2005 revelou que em potenciais acima de -60 mV vs. Mo o digestor estaria passivado em todas as suas regiões. Os potenciais livres (*E<sub>corr</sub>*) médios medidos situavam-se consistentemente acima deste valor, o que confirmava a viabilidade da operação com o sistema de cozimento A.

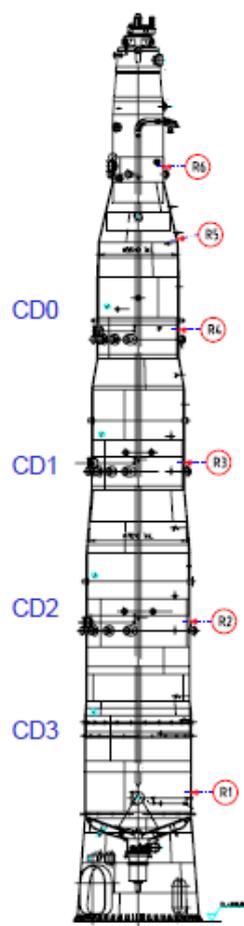


Figura 5.10: digestor 2 com seu arranjo de peneiras CD0 a CD3 e eletrodos de referência R1 a R6 (Savcor, 2006).

Em maio de 2006 o sistema de cozimento foi novamente modificado para um processo aqui designado como B. Os processos A e B são ilustrados esquematicamente na Figura 5.11, e alguns de seus dados característicos são apresentados na Tabela 5.5. Os valores desta tabela são médios: para o processo A o intervalo de coleta de dados é entre 01/04/2006 e 30/04/2006, e para o processo B, o intervalo é de 01/01/2009 a 31/01/2009.

Juntamente com um sistema de alimentação completamente novo, as modificações do cozimento proporcionaram ao digestor 2 um considerável incremento de produção. A partir daí o sistema de monitoramento passou a indicar potenciais eletroquímicos desfavoráveis quanto ao risco de corrosão (SCC), e sem a possibilidade de correção somente pelos parâmetros operacionais. Simultaneamente, novos testes CER realizados em 2006 e 2007 mostraram que as zonas de potenciais de passivação haviam se modificado, conforme Figura 5.12 e Tabela 5.6. Os resultados deste teste CER são apresentados na Figura 5.13.

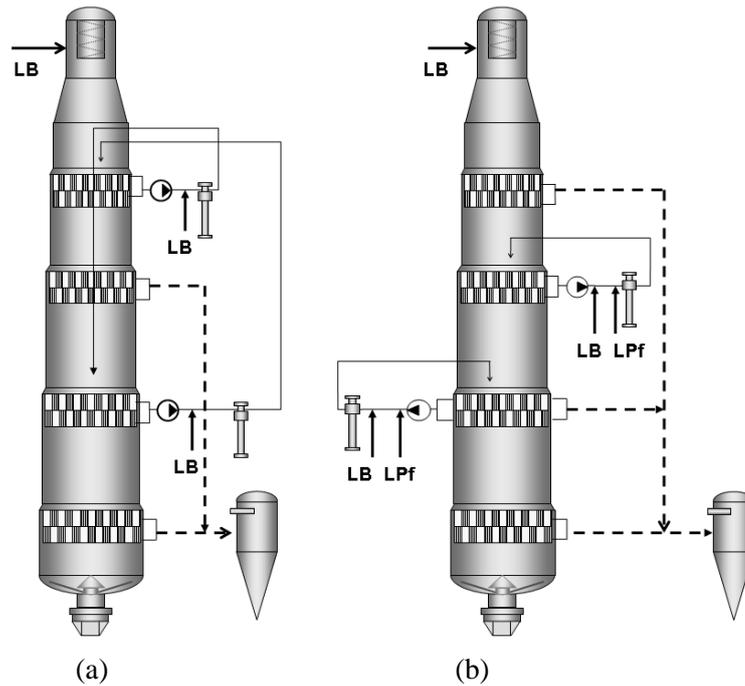
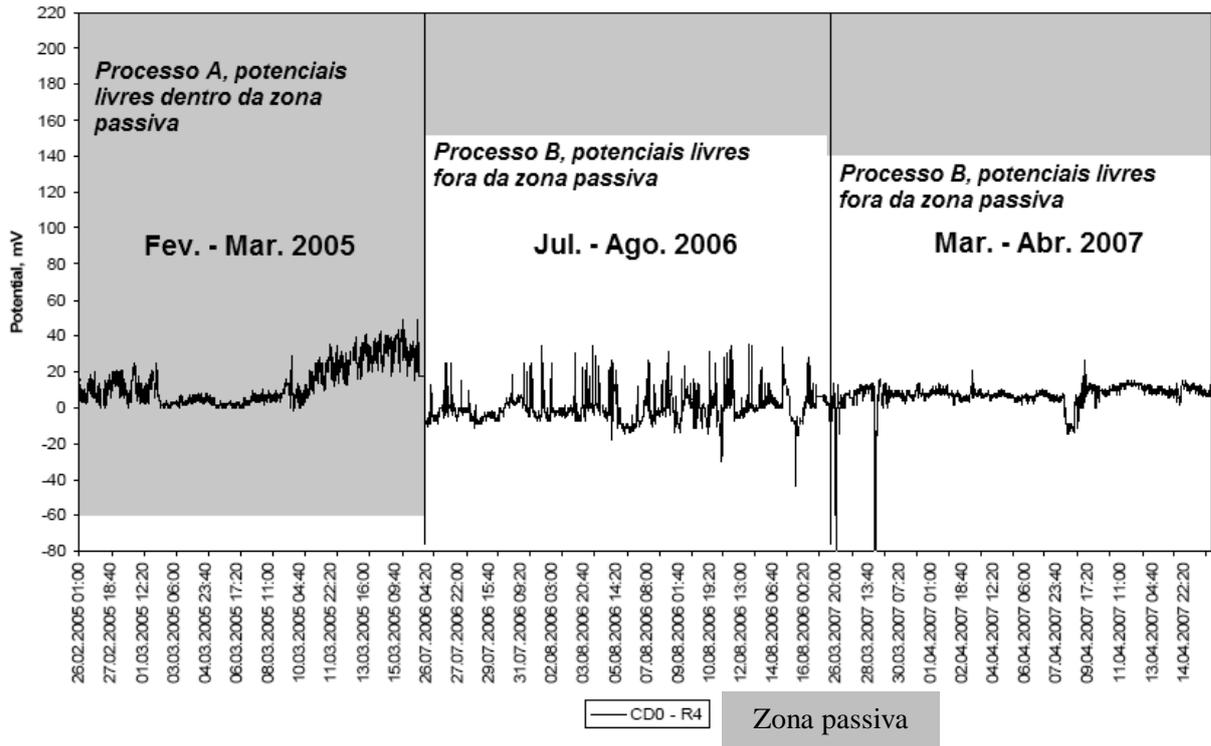


Figura 5.11: esquema dos processos de cozimento do digester 2: (a) processo A, e (b) processo B (CENIBRA, 2008). LPf refere-se a licor preto para lavagem.

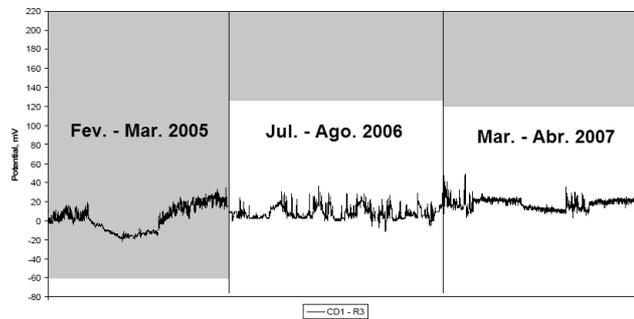
Tabela 5.5: dados comparativos dos processos A e B (valores médios) (CENIBRA, 2010).

Dado	Processo A	Processo B
Carga alcalina (CA) total (%)	19,9	16,9
% CA ao topo	62	48
Temperatura no topo	151	156
	<b>Circulação cozimento</b>	<b>Extração CD0</b>
Concentração licor (g/L NaOH)	11,8	7,8
% CA	16	–
Temperatura, °C	149	148
Vazão, m <sup>3</sup> /h	221	137
	<b>Extração</b>	<b>Circulação CD1</b>
Concentração licor (g/L NaOH)	9,5	12
% CA	–	33
Temperatura, °C	161	150
Vazão, m <sup>3</sup> /h	330	457
	<b>Circulação MCC</b>	<b>Circulação CD2</b>
Concentração licor (g/L NaOH)	9,5	12,5
% CA	21,8	22
Temperatura, °C	160	165
Vazão, m <sup>3</sup> /h	205	350
	<b>Circulação lavagem</b>	<b>Extração CD3</b>
Temperatura, °C	155	159

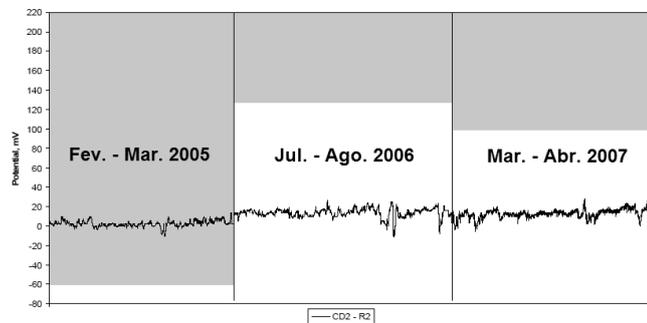
### CD0: Process Comparison, Ecorr



### CD1: Process Comparison, Ecorr



### CD2: Process Comparison, Ecorr



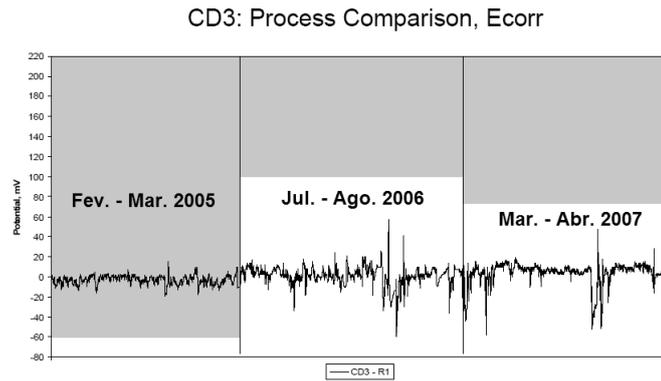
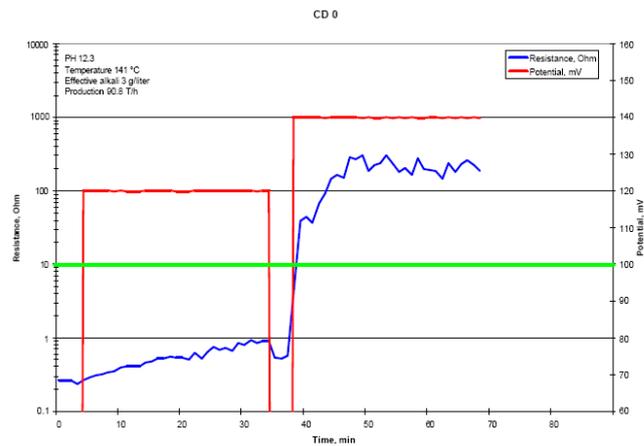


Figura 5.12: evolução do potencial eletroquímico (região CD0 no destaque) em função de dois processos de cozimento. As zonas sombreadas representam as faixas de potenciais seguros, onde a passivação das superfícies ocorre (Savcor, 2007).

### CD0: Free Potential vs. Passive Range

No proper passivation at  
+120 mV

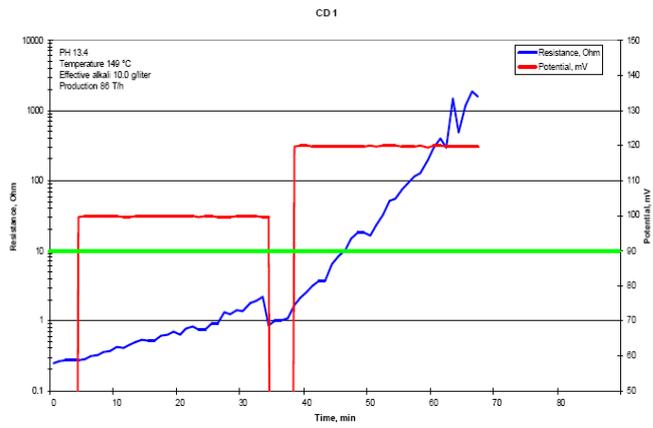
Good passivation forms  
above +140 mV



### CD1: Free Potential vs. Passive Range

No passivation at +100 mV

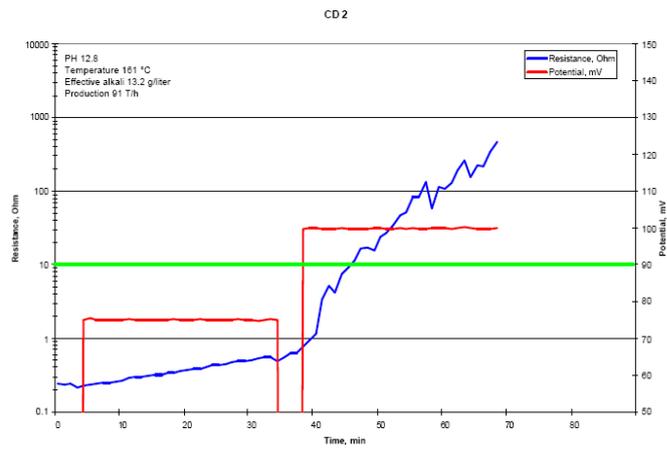
Good passivation above +120 mV



### CD2: Free Potential vs. Passive Range

No passivation at +75 mV

Good passivation above +100 mV



## CD3: Free Potential vs. Passive Range

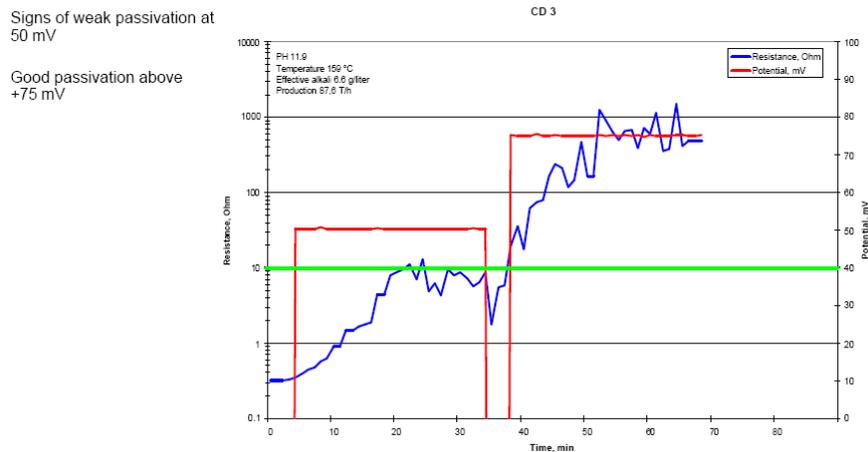


Figura 5.13: resultados CER do digestor 2, abril 2007 (Savcor, 2007).

Tabela 5.6: potencial eletroquímico do digestor 2 com o processo de cozimento B. Os dados foram obtidos através de teste CER em abril de 2007.

Região	$E_{corr}$ , média de monitoramento, mV	Limite passivo mV	Condição
CD0	10	>140	Não-passivação em todas as zonas ( $E_{corr}$ distante do limite passivo)
CD1	10	>120	
CD2	20	>100	
CD3	15	>75	

Após a mudança no processo de cozimento em 2006, uma coloração azul peculiar, Figuras 5.14 e 5.15, foi observada nas superfícies internas inoxidáveis do equipamento, desde a elevação do separador de topo até anéis situados mais abaixo, decrescendo em direção ao fundo até a zona de extração. Esta coloração azul suscitou polêmica e opiniões divergentes. De acordo com Niemeläinen (2007), o fenômeno foi associado por Pulliainen *et al.* (2007) ao enfraquecimento da camada passiva do material. Wensley *et al.* (2008), todavia, identificaram, através de análises laboratoriais, o filme azulado como se tratando de “óxidos mistos de ferro e cromo”,  $FeO-Cr_2O_3$ , significando simplesmente que se trata de produto inerente à passivação do aço inoxidável. O azul é, de acordo com esta avaliação, uma “cor de interferência”, consequência da luz atravessando o filme passivo.

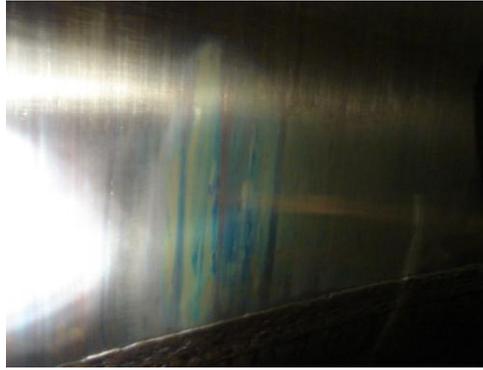


Figura 5.14: coloração azul peculiar nas superfícies internas do digestor (CENIBRA, 2007).

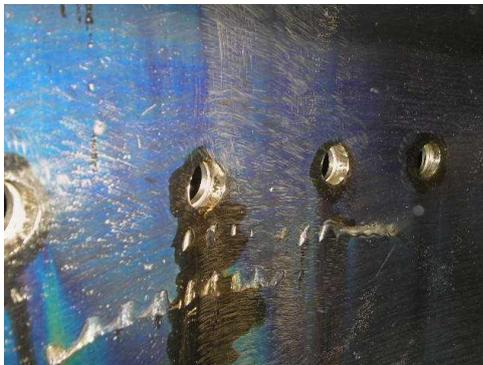


Figura 5.15: coloração azul peculiar na região do separador de topo (CENIBRA, 2007).

### **Testes para determinação da suscetibilidade a SCC**

O tempo decorrido entre o estabelecimento de condições eletroquímicas desfavoráveis no digestor 2 e a adoção das medidas finais de proteção (que viria a ser um sistema de proteção anódica) trouxe a preocupação de que o digestor já tivesse acumulado algum dano, especialmente o início de um processo de SCC. Testes foram executados para avaliar esta possibilidade, e principalmente para subsidiar as decisões em favor, ou não, da instalação de proteção anódica.

### **Testes metalúrgicos**

A Figura 5.16 abaixo ilustra um destes testes. Amostras do material do digestor 2 foram encaminhadas aos laboratórios metalúrgicos da então Cia. Acesita, hoje ArcelorMittal (Saturnino, 2005) e da Accuren, Canadá (Wensley, 2007). Estas amostras foram retiradas do

costado do vaso em janeiro de 2005, em função das aberturas feitas para instalação do sistema de monitoramento de corrosão. O objetivo dos testes foi verificar se a estrutura metalúrgica do material do digestor 2 estaria sensibilizada, e em que grau, já que esta condição aumenta a suscetibilidade à SCC e IGA; uma vez confirmada, reforçaria a necessidade e urgência da instalação da proteção anódica.

Os resultados mostraram que não há sensibilização extensiva do material na face em contato com o ambiente do digestor, reduzindo as preocupações neste sentido. Na Figura 5.15, isto pode ser evidenciado pela ausência de carbonetos precipitados nos contornos dos grãos poligonais austeníticos, ao longo do material. Alto grau de sensibilização do aço inoxidável na interface com o aço carbono pode ser observado, mas isto é inerente ao processo de fabricação da chapa *clad* por laminação a quente, caracterizando um aspecto que Wensley (2007) denominou *carbide affected zone*, ou “zona afetada por carbonetos”.

Estas mesmas amostras foram também examinadas ao microscópio com ampliação a 80X para observação da corrosão superficial, e apresentaram alta densidade de *pitting*, que apresentavam profundidade média de apenas 0,2 mm. *Pitting* é frequentemente apontado como fator iniciador de trincas por SCC, já que o líquido no interior das cavidades é mais agressivo do que no ambiente ao redor, e também pelo fator de concentração de tensões em relação às regiões vizinhas com superfície uniforme (Savcor, 2005; Yeske, 1983).

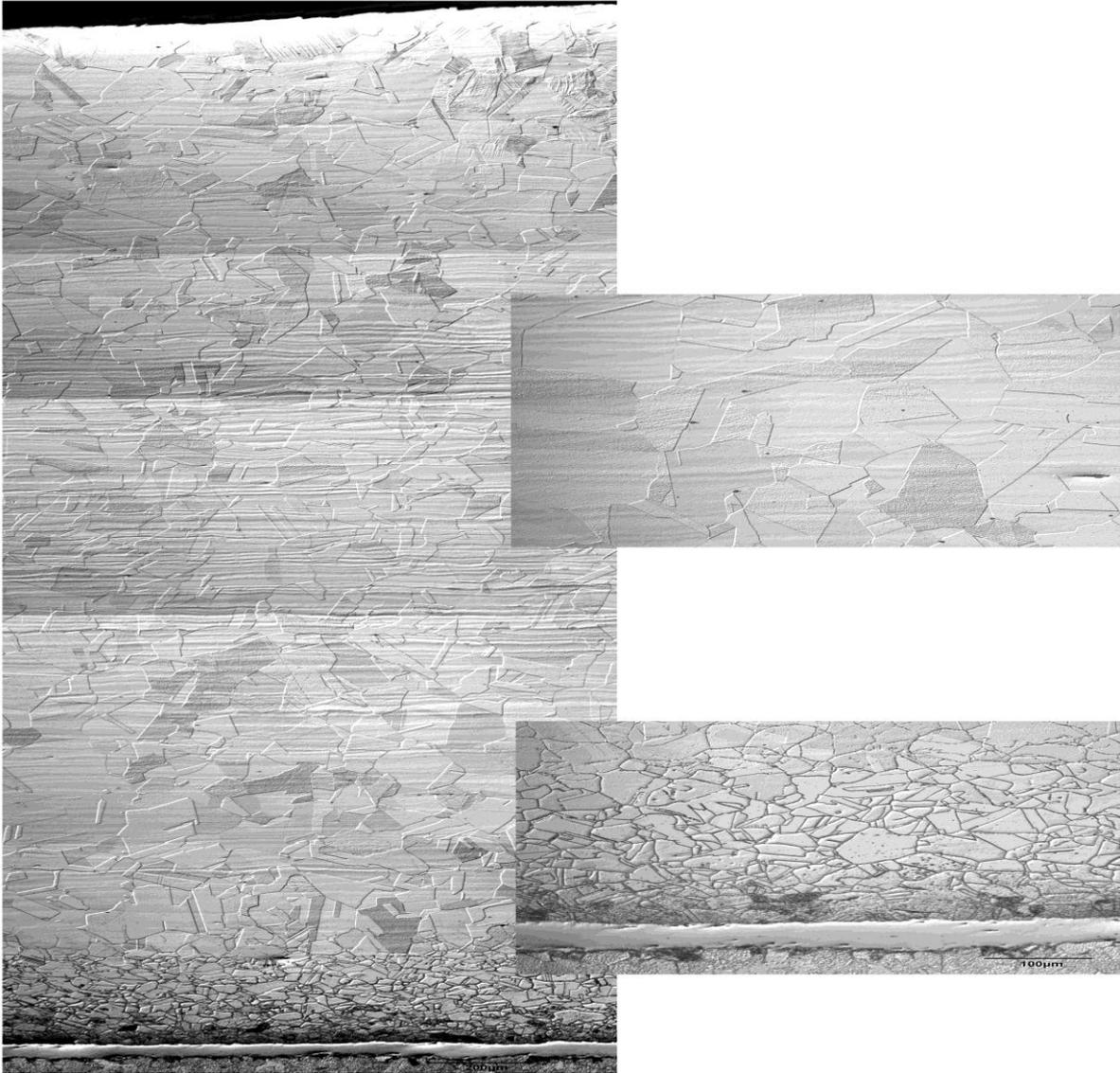


Figura 5.16: análise metalúrgica do material *clad* do digester 2, revelando que não há sensitização do material, exceto na interface entre aço inoxidável e aço carbono (Wensley, 2007).

### Testes de Corrosão

Com o mesmo objetivo dos testes metalúrgicos acima descritos, foram conduzidos testes de corrosão com amostras (*U-bends*) de materiais similares aos utilizados na construção do digester em questão e expostos por 190 e 712 h a licores contendo teores de hidróxido residual comparáveis com aqueles tipicamente encontrados em digestores contínuos (10 e 25 g/L NaOH) (Wensley, 2007). Diversas condições metalúrgicas foram testadas, a saber: AN = recozido, W = soldado, SE = sensitizado, SR = com alívio de tensões. Conforme apresentado

na Tabela 5.7, todos os espécimes sofreram trincas por SCC após a etapa de 712 h de exposição ao meio corrosivo. Um exemplo é ilustrado na Figura 5.17.

Tabela 5.7: sumário de resultados dos testes de corrosão com amostras (*U-bends*) de ligas dos tipos 304L e 316L, a 165° C (Wensley, 2007)

Table 4. Results of the Corrosion Testing.						
Test No.	NaOH (g/L)	Time (hours)	Alloy	Heat Treatment	Corrosion Rate (mpy)	Observations
I	25	190	304L	AN	0.11	No SCC
	25	190	304L	W	0.12	No SCC
	25	190	304L	SR	0.13	No SCC
	25	190	304L	SE	0.17	No SCC
	25	190	316L	AN	0.22	No SCC
	25	190	316L	W	0.19	No SCC
	25	190	316L	SR	0.19	SCC
	25	190	316L	SE	0.23	SCC
II	25	712	304L	AN	0.07	SCC; thru-wall
	25	712	304L	W	0.08	SCC; thru-wall
	25	712	304L	SR	0.08	SCC; thru-wall
	25	712	304L	SE	0.09	SCC; thru-wall
	25	712	316L	AN	0.17	SCC; thru-wall
	25	712	316L	W	0.15	SCC; thru-wall
	25	712	316L	SR	0.16	SCC; thru-wall
	25	712	316L	SE	0.18	SCC; thru-wall
III	10	190	304L	AN	0.07	No SCC
	10	190	304L	W	0.07	No SCC
	10	190	304L	SR	0.07	No SCC
	10	190	304L	SE	0.10	No SCC
	10	190	316L	AN	0.07	No SCC
	10	190	316L	W	0.07	No SCC
	10	190	316L	SR	0.06	No SCC
	10	190	316L	SE	0.07	No SCC
IV	10	712	304L	AN	0.05	SCC
	10	712	304L	W	0.05	SCC
	10	712	304L	SR	0.05	SCC
	10	712	304L	SE	0.06	SCC
	10	712	316L	AN	0.11	SCC; thru-wall
	10	712	316L	W	0.11	SCC; thru-wall
	10	712	316L	SR	0.10	SCC; thru-wall
	10	712	316L	SE	0.10	SCC; thru-wall

Conclui-se que os aços austeníticos sujeitos a elevadas tensões de tração (próximas ao limite de escoamento) estarão em risco de SCC quando imersos em licores tipicamente encontrados em digestores reais. O digestor 2 poderia, assim, estar sob este risco em suas regiões sujeitas a tensões mecânicas elevadas, nomeadamente soldas, bocais, regiões que suportam cargas de tubulações, locais sujeitos a acentuados diferenciais de expansão térmica, entre outros (Andritz, 2007).



Figura 5.17: trinca de SCC com penetração total, próxima ao ápice de um espécime *U-bend* 304L após 712 h em licor com 25 g/L NaOH a 165 °C (Wensley, 2007).

Adicionalmente, foram conduzidos testes similares aos descritos acima, mas com licores contendo 0 g/L Na<sub>2</sub>S. Não ocorreram trincas de SCC em nenhuma das condições testadas.

### **Definição final da tecnologia de proteção para o digestor 2**

Computados todos os testes e considerações acima, o corpo técnico-gerencial da planta chegou a uma definição final. Um sistema de proteção anódica compreendendo 27 catodos e 12 eletrodos de referência (dos quais 6 instalados previamente, em 2005) foi instalado no digestor 2 em outubro de 2007, e operado a partir de janeiro de 2008.

Daí por diante, e ainda hoje, o monitoramento eletroquímico permanente e as inspeções anuais (exames visuais, medições de espessura e ensaios por líquidos penetrantes) controlam o comportamento corrosivo do digestor 2, e a performance do sistema de proteção anódica.

## Discussão

### Justificativa para a AP do digestor 2

No caso do digestor 2, não obstante, pode-se observar que os testes e análises realizadas com o objetivo de mensurar os riscos de corrosão, sob o novo processo de cozimento, trouxeram resultados pouco conclusivos. A operação sob condições eletroquímicas desfavoráveis e a estranha coloração azul das superfícies internas eram as maiores incertezas. A coloração azul, descrita em mais detalhes no item 5.2, suscitou opiniões frontalmente divergentes entre respeitados especialistas, reforçando a existência de incertezas no processo de equacionamento de problemas de corrosão em digestores.

Outras abordagens de análise do problema não foram mais esclarecedoras. À luz do diagrama de iso-corrosão ASM para os aços austeníticos, Figura 5.18, observa-se que há risco de SCC a temperaturas da ordem de 165°C, similares à temperatura máxima no digestor 2, com concentração de soda da ordem de 10%, correspondente *grosso modo* ao licor branco puro. Para concentrações de 25 g/L NaOH, tipicamente encontradas em licores de digestor, o diagrama não prevê risco de SCC. Porém, esta possibilidade não pode ser prontamente rejeitada, tendo em vista que ocorreu SCC no topo do digestor 1.

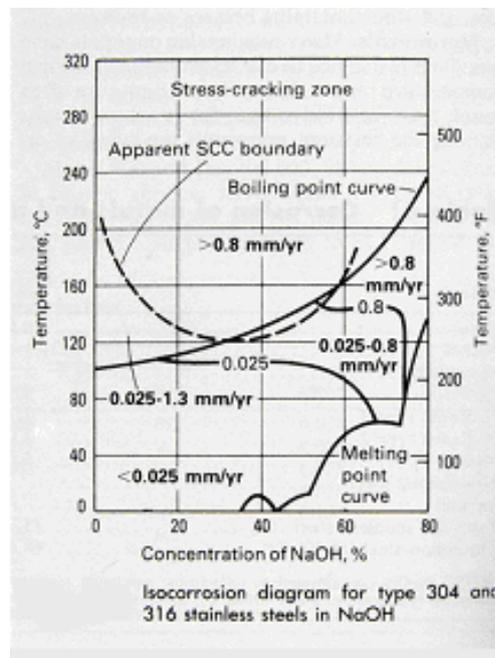


Figura 5.18: diagrama de iso-corrosão para aços austeníticos em hidróxido de sódio (ASM).

Em vista de todas estas considerações, e tratando-se de equipamento crítico para o qual uma falha grave seria inadmissível, uma decisão gerencial conservadora precisou ser tomada. Assim, em função do conjunto de resultados dos testes e análises apresentados em capítulos anteriores, que não proporcionaram suficientes garantias de que o digestor estivesse inteiramente livre de processos corrosivos, um sistema de proteção anódica foi instalado no digestor 2 na parada geral de outubro de 2007. Desde então, o vaso tem operado com potenciais eletroquímicos situados na faixa definida como segura.

Como já havia sido evidenciado que as taxas de corrosão uniforme do digestor 2 eram muito baixas, coerentes com o material austenítico e características de condição passiva, a decisão pela AP deu-se exclusivamente com vistas à proteção do equipamento contra SCC ou IGA.

Cumprе ressaltar que, apesar de ter operado um período sob condições eletroquímicas desfavoráveis, o digestor 2 não chegou a sofrer um processo observável de SCC. Isto tem sido atribuído pelo corpo técnico da planta e pelos consultores envolvidos às medidas adotadas, supostamente temporais, com a implementação de proteção anódica dentro de um prazo considerado razoável.

Sabe-se que o aparecimento de SCC se dá após um período de incubação, durante o qual nenhum sinal do fenômeno pode ser observado (Yeske, 1983). Para minimizar quaisquer riscos ainda prevalentes o digestor 2, mesmo protegido pelo sistema AP, permanece sendo atentamente inspecionado com este foco nas paradas gerais da planta, com exames visuais e ensaios por ultrassom e líquidos penetrantes, e mantendo-se o processo sob observação, até os dias atuais.

Não foi possível esclarecer, no curso deste trabalho, a razão para o material 316ELC ter sido especificado, na época, para a construção do digestor 2. Como observado anteriormente no texto, sabe-se que este material, apesar de mais caro, apresenta desempenho inferior ao 304L, na aplicação em questão.

### **Nota final sobre corrosão no digestor 2**

Em abril de 2009 o raspador de fundo foi inspecionado e encontrado com trincas de SCC no braço e na solda do *paddle*. O raspador foi substituído em abril de 2010 por um conjunto construído em aço carbono com os bordos de ataque revestidos em *weld overlay* com liga à base de níquel, num esforço para evitar a ocorrência de SCC.

### 5.2.1- Análise estatística de dados

Um estudo estatístico (Savcor, 2010) foi conduzido entre dezembro de 2009 e janeiro de 2010, buscando estabelecer correlações entre dados operacionais e potenciais eletroquímicos, sob os processos de cozimento A e B do digestor 2. Foi utilizado o *software* proprietário de monitoramento, diagnóstico e otimização de processos WEDGE™, da Savcor Forest, cujos recursos para tratamento estatístico de dados são baseados no programa MATLAB™. Os objetos das análises foram os processos A e B com monitoramento de corrosão apenas (isto é, potenciais livres), e o processo B também com proteção anódica. Para maior confiabilidade, os dados foram filtrados, eliminando-se paradas e distúrbios de processo. Ao todo, quarenta e quatro dias de dados filtrados foram processados. Os dados analisados pertencem aos seguintes intervalos de datas:

- processo A: 03.04.2006 a 27.05.2006;
- processo B: 01.06.2006 a 06.08.2006;
- processo B com proteção anódica: 25.01.2008 a 03.04.2008.

Um resumo de estatísticas de potenciais é apresentado nas Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10 a seguir:

Tabela 5.8: estatísticas eletroquímicas do processo A (Savcor, 2010).

Ponto de medida	Unidade	Média	Desvio	Máximo	Mínimo
R1	mV	4,334	6,039	22,6	-24,63
R2	mV	14,12	8,591	42,82	-8,733
R3	mV	11,95	13,11	54,1	-19,73
R4	mV	29,04	10,34	70,77	-33,43
R5	mV	64,71	16,48	184,8	-16,73
R6	mV	19,48	5,147	44,93	0,2333

Tabela 5.9: estatísticas eletroquímicas do processo B (Savcor, 2010).

Ponto de medida	Unidade	Média	Desvio	Máximo	Mínimo
R1	mV	-0,2471	7,909	19,17	-33,33
R2	mV	9,886	4,317	25,17	-7,5
R3	mV	10,2	6,322	39,8	-2,167
R4	mV	-0,8011	8,209	40,2	-19,6
R5	mV	21,15	19,84	197,3	-53,93
R6	mV	4,827	2,964	21,5	-7,033

Tabela 5.10: estatísticas eletroquímicas do processo B, sob proteção anódica (Savcor, 2010).

Ponto de medida	Unidade	Média	Desvio	Máximo	Mínimo
R1	mV	137,3	28,5	304,1	73,96
R2	mV	166,9	12,79	245,5	123,6
R3	mV	223,6	17,61	358,3	179,4
R4	mV	226	5,053	255,2	150,5
R5	mV	203,1	19,57	281,2	125,3
R6	mV	364,5	72,86	599,3	96,08

Foram analisadas 25 variáveis de processo do digestor. Os níveis de correlação observados, relativos a cada um dos eletrodos de referência R1 a R6, encontram-se apresentados nas Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3, no Apêndice.

## Discussão

Foi evidenciado neste trabalho que o potencial de corrosão em um digestor varia em função de diversos fatores operacionais como temperatura, concentração do licor, espécie de madeira processada, e ainda outros parâmetros como vazões, ritmo de produção ou fator de diluição.

As análises estatísticas de dados demonstraram a correlação existente entre diversas variáveis de processo do digestor e os potenciais eletroquímicos. Observa-se que vazões de circulação e extração aparecem com valores de correlação que em alguns casos foram superiores a fatores como temperatura e álcali residual, que são mais frequentemente destacados na literatura por sua influência típica sobre os potenciais e comportamento

corrosivo. Porém, este é um estudo ainda incipiente que deverá ser mais elaborado, em trabalhos futuros.

## 6- Conclusões

A partir das diversas atividades de observação e experimentação sobre corrosão de digestores conduzidas neste trabalho, e considerando as discussões já apresentadas, as seguintes conclusões podem ser formuladas:

1. o sistema de cozimento utilizado exerce forte influência sobre os potenciais eletroquímicos, as condições de passivação, e conseqüentemente sobre o comportamento corrosivo dos digestores contínuos. Os sistemas modificados de cozimento (deslignificação seletiva) utilizados atualmente aumentam sensivelmente a corrosão em relação ao cozimento convencional;
2. os atuais sistemas de cozimento modificado possuem a capacidade de provocar problemas de corrosão (SCC) mesmo em digestores construídos em aço inoxidável austenítico. Os aços inoxidáveis austeníticos dos tipos 304L e 316L quando sujeitos a tensões mecânicas de tração elevadas (soldas, bocais, tubulações, peças conformadas etc.) são suscetíveis à ocorrência de SCC, se expostos aos licores, temperaturas e demais condições tipicamente encontradas em digestores contínuos *Kraft* modernos;
3. de acordo com os testes realizados, a presença de sulfeto de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}$ , é pré-requisito para a ocorrência de trincas de SCC em aços inoxidáveis austeníticos em licores típicos de digestor contínuo;
4. os aços inoxidáveis do tipo 316 apresentam desempenho consistentemente inferior em serviço de cozimento contínuo, em comparação ao tipo 304, sendo contra-indicados para esta aplicação. A falha catastrófica de um tubo central neste material é evidência importante desta premissa. A maior suscetibilidade à SCC é a maior desvantagem dos aços tipo 316 nestas condições;
5. o nível de álcali residual é fator importante para passivação e resistência à corrosão de digestores contínuos;

6. é difícil definir antecipadamente se um digestor em serviço sofrerá danos por SCC. O estabelecimento de SCC ocorre somente após um período de incubação. A avaliação da extensão deste período é também muito difícil, mas alguns testes podem auxiliar na quantificação do risco e na tomada de decisões gerenciais. A suscetibilidade à SCC pode ser influenciada pelo estado de sensitização do material, o qual pode ser determinado por análises metalúrgicas. Testes de corrosão com *U-bends* se revelaram muito úteis para se estabelecer a suscetibilidade à SCC, mas não para determinar um eventual período de incubação. Há uma grande dificuldade em se relacionar com precisão o estado de tensões dos *U-bends* do experimento e as tensões residuais reais no costado do digestor. *U-bends* tipicamente são submetidos à tensão de escoamento. No digestor real, a maioria dos componentes encontra-se provavelmente submetida a tensões menores. Contudo, uniões soldadas, transições geométricas, regiões que suportam cargas de tubulações, ou com acentuado diferencial de expansão térmica, entre outras, podem estar sujeitas a tensões da ordem do limite de escoamento do material. Não se pode, portanto, presumir que as regiões de maior tensão do vaso estejam livres do risco de SCC em condições operacionais normais;
7. proteção anódica corretamente dimensionada, instalada e calibrada é um meio eficaz de reduzir a corrosão em digestores. A técnica CER é superior às varreduras potenciodinâmicas de polarização, empregadas isoladamente, como referência para calibrar os potenciais de proteção. Isto se deve ao fato de as varreduras de polarização não separarem as correntes de corrosão das correntes de oxidação do sulfeto, computando a soma das correntes, e resultando em menor precisão;
8. *weld overlay* corretamente especificado e aplicado provê adequada proteção anticorrosiva a digestores contínuos, com durabilidade satisfatória;
9. a aplicação de *weld overlay* em costados com menos que 25 mm de espessura residual causa deformações no costado. Isto ocorreu no digestor 1;
10. outras técnicas de proteção, como aspersão térmica, encontram muito menor emprego na indústria de C&P em comparação a proteção anódica e *weld overlay*. Isto foi

evidenciado em consultas a consultores e ao mercado fornecedor, na fase de especificação das soluções empregadas nos digestores 1 e 2;

11. a duração da parada de manutenção na fábrica é frequentemente o fator de maior influência sobre a decisão quanto à tecnologia de proteção a ser aplicada em um digestor. Um sistema de proteção anódica pode ser instalado em menos de quatro dias;
12. as principais tecnologias de proteção contra corrosão em digestores são compatíveis entre si e podem ser empregadas conjuntamente;
13. qualquer projeto de conversão (*retrofit*) de um digestor existente para um novo processo de cozimento deve considerar, com os necessários prazos e aportes orçamentários, medidas de proteção contra corrosão. Os grandes fornecedores destes projetos podem não incluir espontaneamente este item em suas propostas técnicas e comerciais;
14. não foram localizados na literatura estudos sobre a corrosividade de licores de eucalipto, em termos da concentração de compostos fenólicos.

## 7- Referências Bibliográficas

1. Andritz, Inc., Fiberline Division. *Kraft Digester Corrosion Discussion*. Apresentação de slides. Cenibra, Belo Oriente, Setembro 2007.
2. BARBOSA, L. P., COSTA, I. *Evaluation of the corrosion resistance of AISI 316 stainless steel filters*. Materials Research, Vol. 8, nº 2, São Carlos – SP, 2005.
3. CARDOSO, M., *Unidade de Recuperação*, apostila do curso de pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel. Viçosa-MG, 2001.
4. CARDOSO, M., OLIVEIRA, E. D., PASSOS, M.L. *Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian Pulp mills*. FUEL Journal, 88 (756-763), 2008.
5. CENIBRA, “digestor 1 – corrosão”. Apresentação de slides. Belo Oriente, 2003.
6. CENIBRA, arquivos fotográficos do setor de Inspeção de Equipamentos, material relativo aos anos 2000 a 2007.
7. CENIBRA, documento interno “digestor”. Belo Oriente, 2008.
8. COLODETTE, J. L. *Estrutura anatômica e química da madeira*. Apostila do curso de pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel. Viçosa-MG, 2001.
9. CROWE, D. C., *Stress corrosion cracking of carbon steel in kraft digester liquors*. The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wis., junho 1989.
10. DELBLANC-BAUER, A., LUNDBERG, M. *Choosing materials to solve corrosion problems in the pulp and paper industry*. Sandvik Steel, Sandviken Sweden, 1997.
11. FOELKEL, C., *Eucalyptus online book & newsletter/Perguntas*. Pergunta nº 19. Disponível online em [celso-foelkel.com.br](http://celso-foelkel.com.br). Acesso em 01/03/2009.
12. GOMIDE, J. L., *Tecnologia de Celulose*. Apostila do curso de pós-graduação em Tecnologia de Celulose e Papel. Viçosa-MG, 2001.
13. GRACE, T., LEOPOLD, B., MACOLM, E. W., *Pulp and Paper Manufacture*, vol. 5, Alkaline Pulping. 3<sup>rd</sup> edition. TAPPI, CPPA, Atlanta, GA, 1989.
14. GULLICHSEN, J., FOGELHOLM, C.-J., *Papermaking Science and Technology*, vol. 6b, Chemical Pulping, TAPPI, Finnish Paper Engineers Association, Fapet Oy. Helsinki, 1999.
15. HAZLEWOOD, P. E., *Factors affecting the corrosivity of pulping liquors*. Tese de doutorado, Georgia Institute of Technology, Atlanta GA, maio 2006.

16. HAZLEWOOD, P. E., SINGH, P. M., HSIEH, J. S., *Linking extractives to black liquor corrosivity*. NACE 61<sup>st</sup> Annual conference & Exposition 2006 paper 06245.
17. HEADLEY, R. L., *Pulp cooking developments focus on fiber yield, lower chemical use*. Pulp and Paper Magazine, pg. 49-57, Outubro 1996.
18. JONES, D.A. *Principles and prevention of corrosion*. 2<sup>nd</sup> edition. Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ, 1996.
19. KIESSLING, L., *A study of the influence of modified continuous cooking processes on the corrosion of continuous digester shell*. Stockholm, Sweden, 1995.
20. KLARIN-HENRICSON, A., *Corrosivity of black liquors from a modern digester to a high dry solids concentrator*. International Symposium of Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Charleston, SC, USA, 2004.
21. KLARIN-HENRICSON, A., *Corrosivity of liquors in continuous digesters*. Tappi Journal, vol. 3, n° 7, pág.13-18, 2004.
22. Metso Paper Brazil, Metso Technology Day. Apresentação de slides. CENIBRA, Belo Oriente, novembro 2009.
23. MKS Engenharia da Qualidade. *Relatório de Inspeção RI31856/04*. Porto Alegre, setembro 2004.
24. MUNRO, J. I., SHIM, W.W., *Anodic Protection – Its operation and application*. Materials Performance, Maio 2001.
25. NiDI - Nickel Development Institute. *Stainless steels and specialty alloys for the modern pulp and paper industry*, Reference Book. Toronto, Canada, 2002.
26. NIEMELÄINEN, P., correspondência pessoal a Flávio A. Paoliello em 07/05/2007.
27. NUNES, L. P., *Fundamentos de resistência à corrosão*. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2007.
28. Outokumpu Steel, *Stainless steel for pulp and paper processes*. Technical brochure. Finland, 2006.
29. PAOLIELLO, F., GOMES, J. L., *Medidas de proteção contra corrosão para o digestor 1 da CENIBRA*. In: 38° Congresso Internacional de Celulose e Papel, ABTCP-PI 2005, São Paulo, 2005.
30. PULLIAINEN, M. *et al. Corrosion and corrosion prevention of digesters operating with modern cooking processes*. Mikkeli, Finland, 2002.
31. PULLIAINEN, M. *et al. Corrosion prevention and passivation of carbon steel in modern cooking environment*. Mikkeli, Finland, 2002.

32. Royal Society of Chemistry, RSC. Structure of lignin, figura digital. Internet. Disponível online em rsc.org, acesso em 05/05/2010.
33. SATURNINO, P. P. *Lauda Técnico, análise metalográfica de amostras do costado do digester 2 da CENIBRA*. Laboratório Físico e Metalográfico de Produtos Planos Inoxidáveis, Cia. Acesita, Timóteo-MG, 22/04/2005.
34. Savcor Forest. *O aço carbono em meio de cozimento cáustico Kraft*. Panfleto técnico. São José dos Campos, 2004.
35. Savcor Forest. *Central tube report*. Relatório técnico. São José dos Campos, janeiro 2004.
36. Savcor Forest. *Digester 2 Corrosion Risks*. Relatório técnico. São José dos Campos, agosto 2005.
37. Savcor Forest. *Corrosion Risks of Digester 2*. Relatório técnico. São José dos Campos, abril 2007
38. Savcor Forest. *CER Technique*. Resumo técnico. São José dos Campos, agosto 2009.
39. Savcor Forest. *Informativo de correlações referentes a mudanças de processo de cozimento - Cenibra, digester 2*. São José dos Campos, janeiro 2010.
40. SINGH, P. M., ANAYA, A., *Effect of wood species on corrosion behavior of carbon steel and stainless steels in Black liquors*. Disponível online em ScienceDirect.com, Internet, acesso em janeiro 2009.
41. TROSELIUS, L. *et al. Methods for corrosion protection of digesters of carbon steel in pulp mills (summary)*. KI report 2003:7. Swedish Corrosion Institute. Estocolmo, Suécia, 2003.
42. WENSLEY, A., *Corrosion and Protection of Kraft digesters*. Tappi Journal, outubro 1996, p. 153-160.
43. WENSLEY, A., *9th Corrosion of batch and continuous digesters*. International Symposium of Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Ottawa, 1998.
44. WENSLEY, A., *Corrosion protection of Kraft digesters*. In: NACE Corrosion 2001. Paper 01423. Houston, TX, 2001.
45. WENSLEY, A., *Weld overlay for corrosion protection of continuous digesters*. TAPPI fall technical conference, San Diego, CA, 2002.
46. WENSLEY, A., *Anodic protection against corrosion and cracking of digester vessels*. TAPPI fall technical conference, 2003.

47. WENSLEY, A., *Inspection during line 1 shutdown*. Project AWE 3005. CENIBRA, junho 2003.
48. WENSLEY, A., *Corrosion testing in line 1 continuous digester liquor*. Project AWE4004. CENIBRA, fevereiro 2004.
49. WENSLEY, A. *A review of caustic stress corrosion cracking of stainless steels in alkaline liquors*. Report prepared for Andritz, Inc. White Rock, BC, Canada, setembro 2006.
50. WENSLEY, A. *Stress corrosion cracking testing of stainless steels in low caustic white liquor*. Report prepared for Andritz, Inc. White Rock, BC, Canada, novembro 2006.
51. WENSLEY, A. *Stress corrosion cracking testing of type 304L and 316L stainless steels in low caustic liquors*. Report prepared for Andritz, Inc. White Rock, BC, Canada, fevereiro 2007.
52. WENSLEY, A. *Stress corrosion cracking testing of 304L and 316L stainless steels in white liquor with low sulfide content*. Report prepared for Andritz, Inc. White Rock, BC, Canada, agosto 2007.
53. WENSLEY, A., LEAVITT, A., PAOLIELLO, F., *Stress corrosion cracking of stainless steel in continuous digesters*. In: TAPPI Engineering Conference, Portland, OR, 2008.
54. WENSLEY, A., correspondência pessoal a Flávio A. Paoliello em 30/12/2008.
55. YESKE, R. *Stress corrosion cracking of continuous digesters for Kraft pulping*. Project 3544. The Institute of Paper Chemistry, Appleton, WI, janeiro de 1983.

## **8- Apêndice**

Os níveis de correlação observados entre as variáveis do processo do digestor 2, relativos a cada um dos eletrodos de referência R1 a R6, conforme descrito na Metodologia, encontram-se apresentados nas Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3, a seguir.

Tabela 8.1: correlações relativas aos eletrodos de referência R1 e R2 (Savcor, 2010).

R1		R2	
Medida	Correlação	Medida	Correlação
Vazão extração	0,59	Temperatura circulação CD1	0,51
Temperatura circulação CD1	0,52	Vazão extração	0,5
Álcali residual 1ª peneira	0,52	Álcali residual 2ª peneira	-0,47
Vazão circulação	0,5	Álcali residual 3ª peneira	0,44
Temperatura zona vapor	0,45	Temperatura abaixo 3ª peneira	0,43
Temperatura abaixo 3ª peneira	0,45	Vazão circulação	0,38
Temperatura ac 1ª peneira	0,43	Álcali residual 1ª peneira	0,37
Temperatura abaixo 2ª peneira	0,43	Temperatura zona vapor	0,36
Temperatura acima 1ª peneira	0,42	Temperatura ac 1ª peneira	0,35
Temperatura zona de cavacos	0,41	Temperatura zona de cavacos	0,34
Temperatura próximo 3ª peneira	0,38	Temperatura acima 1ª peneira	0,34
Álcali residual 2ª peneira	-0,37	Temperatura abaixo 2ª peneira	0,33
Álcali residual 3ª peneira	0,37	Temperatura próxima 3ª peneira	0,32
Vazão de extração	0,35	Vazão extração	0,22
Vazão de extração 4ª peneira	0,33	Vazão 3ª circulação	-0,18
Vazão de extração 1ª peneira	0,16	Vazão de extração 4ª peneira	0,17
CA ao topo	-0,14	Temperatura próxima 2ª peneira	0,17
CA Total	-0,14	CA Total	0,16
Vazão 3ª circulação	-0,14	CA ao topo	0,16
Temperatura próxima 2ª peneira	0,12	Temperatura abaixo 1ª peneira	0,15
CA 2ª peneira	-0,12	CA 2ª peneira	0,13
CA 3ª peneira	-0,1	Temperatura próxima 4ª peneira	0,11
Temperatura próxima 4ª peneira	-0,1	Produção tSA/h	-0,09
Temperatura abaixo 1ª peneira	0,1	CA 3ª peneira	0,07
Vazão circulação CD1	0,04	Vazão de extração 1ª peneira	-0,03
Produção tSA/h	0	Vazão circulação CD1	-0,03

Tabela 8.2: correlações relativas aos eletrodos de referência R3 e R4 (Savcor, 2010).

R3		R4	
Medida	Correlação	Medida	Correlação
Álcali residual 2ª peneira	-0,25	Vazão circulação	0,72
CA Total	0,21	Vazão extração	0,71
CA ao topo	0,21	Vazão 3ª circulação	-0,7
Temperatura próxima 3ª peneira	0,19	Álcali residual 3ª peneira	0,6
Temperatura abaixo 2ª peneira	0,18	Temperatura acima 1ª peneira	0,57
CA 2ª peneira	0,17	Temperatura zona de cavacos	0,55
CA 3ª peneira	0,14	Vazão circulação CD1	-0,55
Temperatura zona de cavacos	0,14	Temperatura próxima 4ª peneira	0,5
Temperatura circulação CD1	0,13	Temperatura ac 1ª peneira	0,47
Temperatura acima 1ª peneira	0,12	Temperatura próxima 2ª peneira	0,45
Álcali residual 3ª peneira	0,12	Temperatura abaixo 1ª peneira	0,41
Temperatura abaixo 3ª peneira	0,1	Temperatura abaixo 2ª peneira	0,35
Temperatura próxima 2ª peneira	0,09	Álcali residual 1ª peneira	0,32
Temperatura abaixo 1ª peneira	0,09	Álcali residual 2ª peneira	-0,29
Temperatura ac 1ª peneira	0,08	Temperatura zona vapor	0,24
Vazão extração	0,08	Vazão de extração 4ª peneira	0,24
Temperatura próxima 4ª peneira	0,08	Temperatura circulação CD1	0,23
Vazão extração	0,07	Temperatura próxima 3ª peneira	0,2
Vazão 3ª circulação	-0,06	Temperatura abaixo 3ª peneira	0,19
Vazão circulação CD1	-0,06	Produção tSA/h	-0,16
Vazão circulação	0,03	Vazão extração	-0,12
Temperatura zona vapor	-0,02	CA 2ª peneira	-0,1
Vazão de extração 1ª peneira	-0,02	CA total	-0,06
Álcali residual 1ª peneira	-0,02	CA ao topo	-0,06
Produção tSA/h	0,01	Vazão de extração 1ª peneira	0,06
Vazão de extração 4ª peneira	0	CA 3ª peneira	0,03

Tabela 8.3: correlações relativas aos eletrodos de referência R5 e R6 (Savcor, 2010).

R5		R6	
Medida	Correlação	Medida	Correlação
Temperatura acima 1ª peneira	0,68	Vazão 3ª circulação	-0,75
Temperatura zona de cavacos	0,66	Vazão extração	0,67
Vazão extração	0,62	Vazão circulação	0,66
Vazão circulação	0,61	Vazão circulação CD1	-0,64
Vazão 3ª circulação	-0,61	Álcali residual 3ª peneira	0,63
Temperatura ac 1ª peneira	0,58	Temperatura acima 1ª peneira	0,58
Temperatura próxima 2ª peneira	0,55	Temperatura zona de cavacos	0,57
Temperatura abaixo 1ª peneira	0,52	Temperatura próxima 2ª peneira	0,5
Temperatura abaixo 2ª peneira	0,49	Temperatura ac 1ª peneira	0,49
Vazão circulação CD1	-0,48	Temperatura próxima 4ª peneira	0,48
Álcali residual 3ª peneira	0,47	Temperatura abaixo 1ª peneira	0,48
Temperatura próxima 4ª peneira	0,43	Temperatura abaixo 2ª peneira	0,35
Temperatura próxima 3ª peneira	0,36	Álcali residual 1ª peneira	0,32
Temperatura abaixo 3ª peneira	0,31	Álcali residual 2ª peneira	-0,24
Temperatura zona vapor	0,3	Temperatura próxima 3ª peneira	0,22
Álcali residual 1ª peneira	0,3	Produção tSA/h	-0,2
Álcali residual 2ª peneira	-0,28	Vazão de extração 4ª peneira	0,2
Temperatura circulação CD1	0,19	Temperatura zona vapor	0,19
Vazão de extração 4ª peneira	0,17	Temperatura circulação CD1	0,18
Produção tSA/h	-0,13	Temperatura abaixo 3ª peneira	0,18
Vazão extração	-0,1	Vazão extração	-0,17
Vazão de extração 1ª peneira	0,03	CA total	0,08
CA 3ª peneira	0,01	CA ao topo	0,07
CA 2ª peneira	-0,01	CA 3ª peneira	0,07
CA ao topo	0,01	CA 2ª peneira	0,05
CA total	0	Vazão de extração 1ª peneira	0,03

Uma modelagem PCA (*Principal Components Analysis*) foi também realizada com toda a massa de dados de processo, sem referência específica a sensores, apontando três correlações como sendo as mais significativas do processo, a saber:

1. Vazão de circulação CD1
2. Vazão de Extração
3. Álcali residual da 3ª peneira