

# EFICIÊNCIA DO ANODO ELETRÔNICO NA PREVENÇÃO DA CORROSÃO

**Autores:** Letícia Soares Monteiro <sup>1</sup>, Anderlino Gomes Fialho da Silva <sup>1</sup>, Fabio Machado de Oliveira<sup>1</sup>, Flavio Calixto Xavier <sup>1</sup>, Deiwis Brambati Pedruzzi<sup>1</sup>

*1 Suzano S.A., Mucuri-BA, Brasil*

## RESUMO

Os aços carbono e inoxidáveis são de uso comum em fábricas de papel e celulose. Entretanto, esse meio apresenta alguns fatores que podem ocasionar a aceleração à corrosão desses metais como pH elevado, presença de cloretos e sulfetos, alto teor de oxigênio dissolvido e salinidade proveniente da atmosfera costeira. A fábrica da Suzano – Mucuri-BA vem apresentando elevada taxa de corrosão na sua parte estrutural, sendo mais crítica em regiões próximas às caldeiras, torres de resfriamento e planta química. Levando em consideração tais fatores, foi instalado na região do pipe rack linha 2, fabricado em aço carbono SAE1020, o anodo eletrônico em teste com o intuito de verificar a eficácia do sistema naquele microclima. Assim, o trabalho em questão tem como objetivo a verificação da eficiência do dispositivo considerando as variáveis tempo, microclima, particulados contaminantes e o material. Para tal, foram realizadas análises de microscopia eletrônica e de varredura (MEV) e difração de raios X, no qual foi possível verificar o surgimento da camada de passivação conhecida como magnetita.

**Palavras-chave:** *proteção anticorrosiva, anodo eletrônico, fábrica de celulose*









## INTRODUÇÃO

A fábrica Suzano S.A. em Mucuri-BA, na implantação da expansão linha 2 realizada no ano de 2007, optou pela utilização nas estruturas metálicas de pipe rack e prédios o aço carbono SAE1020. Durante o tempo de operação da fábrica, foram formados microclimas com expressivas

quantidades de contaminantes agressivos oriundos do processo, como cloretos, sulfatos, particulados presentes da chaminé, salinidade, entre outros elementos sempre associados à alta umidade (Gentil, 2011; Jones, 1996; Pannossian, 1993; Cardoso, 2012). Esses fatores conduziram ao aumento da corrosão ao longo do tempo com mecanismo predominante chamado de corrosão atmosférica, apresentando perda significativa de espessura além de pontos com ausência completa de material (Silva *et al.*, 2015). Em decorrência disso, a empresa Elétron Química foi contratada para realizar a instalação do anodo eletrônico em fase de teste com o objetivo de verificar a resposta desse dispositivo frente à corrosão provocada pelo ambiente. Dessa forma, o anodo eletrônico foi inicialmente instalado nas regiões do pipe rack L2- eixos 163 a 164 (aproximadamente 20 m lineares de estrutura) e escada de acesso, no qual foram monitorados por um período de um ano para que seja verificada sua eficácia quanto ao combate à corrosão.

Os aços carbono são a categoria de aços mais utilizada devido ao seu baixo custo além da ampla variedade de propriedades que pode ser obtida variando, dentro outros fatores, o teor de carbono e o tratamento térmico. Portanto, ainda que não haja tratamento térmico para esse tipo de material, ele atende grande parte das aplicações práticas. O grande problema com relação a sua utilização se deve à presença da atmosfera industrial devido aos fatores inerentes do processo. Esses elementos impedem a formação da camada de passivação do aço resultando na formação de hidróxidos decorrente da interação do metal com o meio. A Figura 1 mostra oito diferentes ti-

**Figura 1. Descrição das amostras de óxidos (Zhao, 2011)**

Sample	A	B	C	D
Source	An open-air ironwork in Ningbo (a coastal city at eastern China)	A facility from a factory <sup>b</sup> for treatment of urban sewage in Shanghai, China	An ironwork <sup>c</sup> at a waste yard in Gansu province (western China)	An iron rack in the durability laboratory of Zhejiang University, Hangzhou, China
Collecting method	Knocking & Peeling	Peeling	Peeling	Peeling
Conservation method	Packed in bags	Packed in bags	Packed in bags	Packed in bags
Corroding time	8 years	5 years	10 years	5 years
Conserving Time	6 months	5 months	2 months	1.5 months
Classical environment <sup>a</sup>	Moderate humidity (XD1)	Cyclic wet and dry (XD3)	Wet, rarely dry (XD2)	Moderate humidity (XD1)
Appearance Image	Red Brown & dense 	Yellow Brown & relatively soften 	Yellow Brown & relatively soften 	Red brown & very dense 
Source	A steel plate near the sea, Ningbo, China	The rebar in RC port, Yokosuka, Japan	The rebar in RC specimens, being electro-osmosis treated	The rebar being electrochemical treated in NaCl solution
Collecting method	Knocking	Knocking & Peeling	Peeling	Peeling
Conservation method	Packed in bags	Packed in bags	Packed in bags	Drying suspended products
Corroding time	6 years	40 years	2 months	1 months
Conserving Time	2 years	1 months	1 months	1.5 years
Classical environment <sup>a</sup>	Structures near to or on the coast (XS1)	Tidal, splash and spray zones (XS3)	Wet, rarely dry (XD2)	Permanently submerged (XS2)
Appearance Image	Dark Brown & dense 	Dark Brown & very dense 	Red Brown & relatively dense 	Black & very soften 

<sup>a</sup> As Eurocode 2: Design of concrete structures – Part 1-1: General rules and rules for buildings (EN1992-1-1:2004).

<sup>b</sup> Frequently wetted by the sewage.

<sup>c</sup> Part of this ironwork was submerged in waste water; the rust sample was peeled from the part exposed to air.

pos de óxidos que podem ser formados na superfície do aço carbono e, conseqüentemente, apresentar diferentes características, conforme a modificação de coeficientes lineares ( $\alpha$ ), aderência, espessura, entre outros fatores. De acordo com Zhao *et al.*, 2011, todas as amostras apresentam óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sendo que a coloração escura apresenta características protetoras superiores, principalmente por apresentar uma dureza inferior.

Assim, o desenvolvimento do anodo eletrônico surgiu decorrente da limitação da duração da proteção efetiva da pintura no avanço do processo corrosivo. Tal sistema apresenta o funcionamento similar à proteção catódica, mas é utilizado em equipamentos aéreos, no qual são instalados dispositivos, que alimentam com uma corrente de baixa intensidade o metal criando uma nuvem de elétrons impedindo o metal de interagir com o meio e, conseqüentemente, não perdendo massa metálica. Com a formação dessa nuvem de elétrons, o material de aço carbono consegue formar a camada de magnetita, protegendo a estrutura.

O trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do anodo eletrônico na prevenção de corrosão na região do pipe rack linha 2, visando verificar e comparar a formação da película passivadora antes e depois de sua instalação. O período de teste teve duração de um ano com

acompanhamento fotográfico semanalmente; além desses resultados foi realizado de ensaios de difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica e de Varredura (MEV) realizados mensalmente.

## MÉTODOS

O anodo eletrônico foi instalado no dia 8 de março de 2018 pela empresa Elétron Química na região do Pipe Rack – eixos 163 a 164 e escada de acesso, como pode ser observado na Figura 2.



**Figura 2. Instalação do anodo eletrônico no pipe rack linha 2**

Foram selecionados 5 pontos de corrosão nesse local já em estado avançado de corrosão para que fossem monitorados por meio de fotos a formação da camada de passivação por meio de fotos e ensaios metalográficos (MEV) e de difração de Raios X (DRX). As fotos foram tiradas semanalmente, sendo que os ensaios de MEV e DRX ocorreram mensalmente.

O ensaio de micrografia eletrônica e de varredura por elétrons retroespalhados foi realizado com o objetivo de verificar a morfologia das fases presentes no óxido formado na superfície do material. Além de observar se houve alguma modificação de microestrutura do material ou surgimento de outra fase.

No caso do ensaio de difração de raios X, esta técnica tem como objetivo verificar qual a fase existente no óxido, conseguindo comprovar a partir dele se houve a formação da fase de passivação ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) desejada.

### 1. Difratoograma de raios X

Esta técnica de Difração de raio - X tem como objetivo analisar as fases cristalinas presentes nos materiais. Portanto, o equipamento utilizado foi o Shimadzu - XRD - 7000 disponível na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) nas seguintes condições de operação:

varredura do tipo contínua, num passo de  $0,02^\circ$ , com uma faixa de ângulo de difração  $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$  e velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ .

Os difratogramas foram obtidos pelo programa Origin 8.0 e a identificação das fases foi realizada com auxílio do banco de dados do programa Joint Comitee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Com relação à preparação das amostras, foi destacado da superfície o pó presente na estrutura e triturado até obter a presença de pó.

### 2. Microscopia Eletrônica e de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. O objetivo da análise consiste em analisar com maiores detalhes a microestrutura presente nas amostras de aço, compreender as mudanças morfológicas presentes no óxido e possíveis modificações causadas pelo ambiente e possíveis alterações microestruturais responsáveis pela aceleração da corrosão. Uma forma de observar as fases do óxido formado é por meio de uma técnica elementar ao MEV chamada de elétrons retroespalhados. Este procedimento permite uma análise mais clara das diferentes formas de oxidação ou passivação do aço.



Figura 3. Foto do local protegido pelo anodo eletrônico no início da instalação, após seis semanas, doze semanas e ao final de um ano



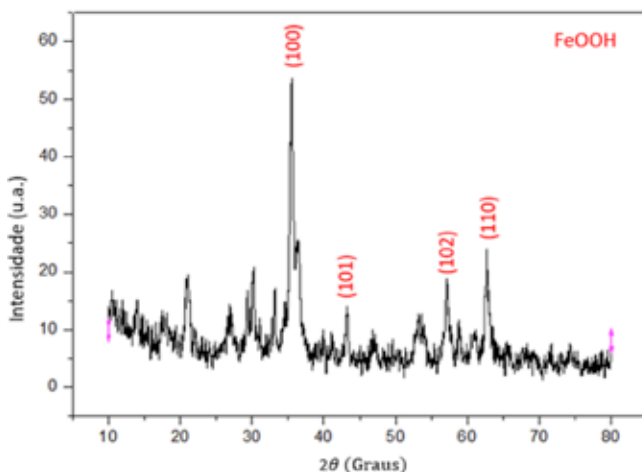
**Figura 4.** Foto do início da instalação do anodo eletrônico, após seis semanas e ao final de um ano

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

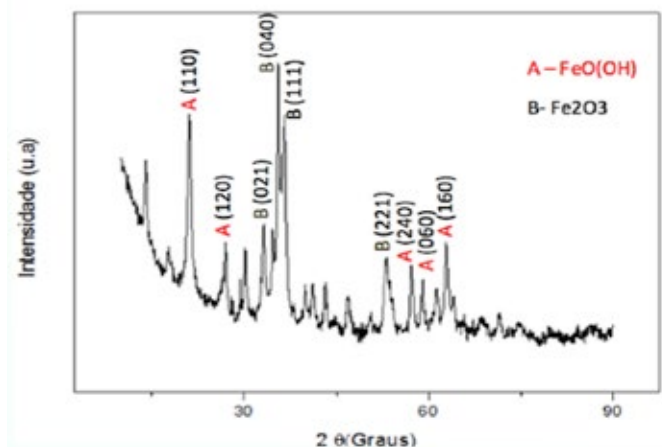
O anodo eletrônico tem como objetivo criar uma película de passivação na estrutura do material a partir de uma diferença de potencial ocasionada pela passagem de uma corrente de baixa tensão que passa pelo material fazendo com o que a taxa de corrosão seja significativamente reduzida.

As Figuras 2 e 3 ilustram fotos tiradas no início do processo, ao longo de seis semanas de instalação do anodo

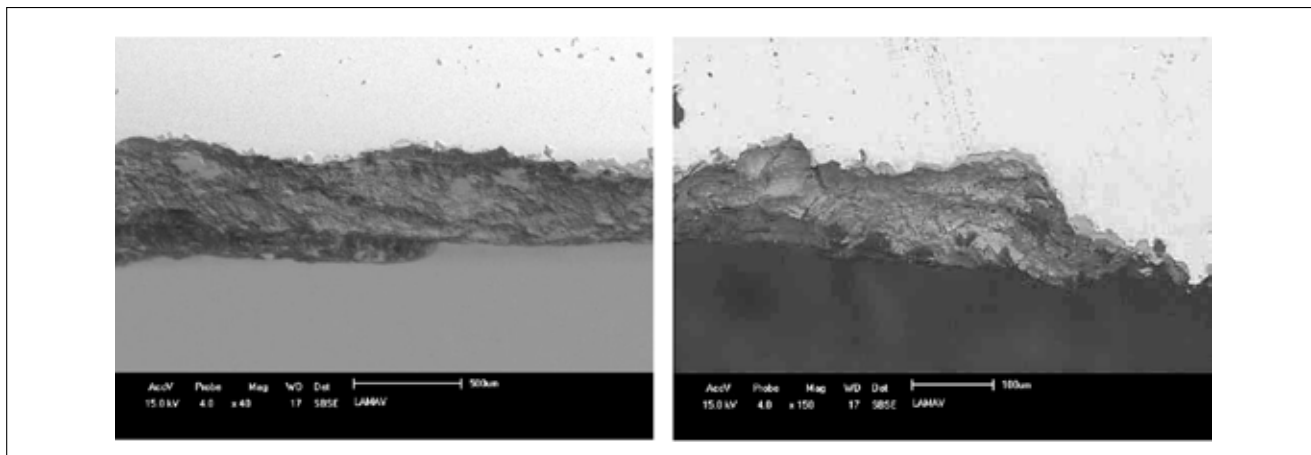
eletrônico, após doze semanas de instalação e, por fim, ao final de um ano. Como é possível observar, à medida que o óxido protetor é formado (magnetita) há uma modificação na coloração tornando-a mais escura, correspondente ao surgimento da fase magnetita, conforme é possível comparar com a Figura 1. Além da presença de uma camada mais escura é possível observar que o óxido se torna mais brilhoso, modificando o aspecto de ferrugem identificado no início do processo.



**Figura 5.** Difratoograma de raio X de Hidróxido de Ferro (FeOOH)



**Figura 6.** Difratoograma de raios X da goetita

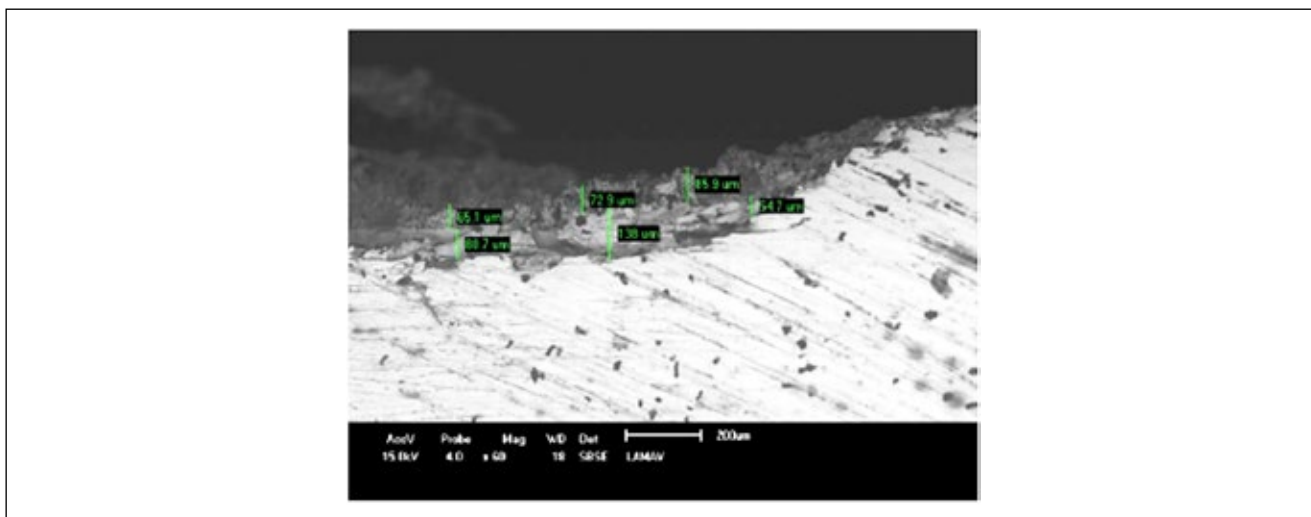


**Figura 7. Microscopia Eletrônica e de Varredura de uma parte da estrutura do aço carbono**

Também foi realizado o ensaio de difração de raios X antes e após dois meses da instalação do anodo eletrônico, no qual foi verificada a amostra inicial (Figura 4), ou seja, antes da instalação do anodo eletrônico, que a fase presente na superfície do óxido era um hidróxido de ferro ( $\text{FeOOH}$ ), no qual pode ser observado os picos referentes ao difratograma correspondentes à amostra retirada do local e o difratograma padrão. Os picos foram identificados pelos índices (100), (101), (102) e (110) respectivos à fase hidróxido de ferro (óxido de ferro hidratado), sendo que os picos não identificados se referem à impureza do porta amostra. Eles são compatíveis com a ficha F (Power Diffraction File) 029-0713, referente ao óxido de ferro hidratado ( $\text{FeOOH}$ ). De acordo com Zhao (2011), a formação da fase  $\text{FeOOH}$  se deve principalmente à presença de cloretos na estrutura, responsável por dissolver a camada de passivação. Dessa forma, com a passagem da corrente pelo anodo eletrônico, é esperado a presença de picos

referentes à magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , conforme observado por meio da análise macroscópica.

No intuito de verificar a fase predominante no processo de oxidação do aço carbono, após doze semanas de instalação do anodo eletrônico, foi realizado o ensaio de difração de raios X. Os picos foram identificados pelos índices (110), (120), (021), (040), (111), (221), (240), (060) e (160) da fase goetita e os picos restantes se referem a impurezas de alumínio da porta amostra. Eles são compatíveis com a ficha JCPDF (Power Diffraction File) 029-0713, referente à goetita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e revelam uma estrutura cristalina do tipo ortorrômbica com parâmetro celular  $a=4,6080 \text{ \AA}$ . Zhao *et al.* (2011), indica que a presença de goetita ocorre em ambientes que apresentam íons de cloreto. Os picos correspondentes ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  também apareceram na amostra, entretanto em menor intensidade, indicando a fase formada pelo processo de passivação. Os picos correspondentes ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  são correspondentes ao (021), (040), (111) e (221).



**Figura 8. Microscopia Eletrônica e de Varredura da estrutura do pipe rack**

A análise de MEV foi realizada antes da instalação do anodo eletrônico, após um mês e meio e, em seguida, após três meses de instalação do equipamento, que ocorreu com o objetivo de observar as possíveis mudanças na camada de óxido durante este tempo. Os resultados obtidos são demonstrados por meio da Figura 7 na qual pode ser observado o óxido formado antes da instalação do anodo eletrônico. O material observado com o auxílio do DRX ilustra apenas a fase formada pelo FeOOH, que apresenta um material com estado de oxidação avançado, com uma camada espessa correspondente a uma média de 1,25 mm, indicando um elevado índice de corrosão. Com o avanço do trabalho realizado pela Elétron Química, a Figura 7a mostra o surgimento de outra camada de óxido com menor tamanho com relação à camada anterior, indicando a formação de uma película mais fina e com menor número de poros em relação à camada mais interna. Outra observação de grande relevância sobre a microscopia é o fato da camada ainda não ser contínua, ou seja, não se apresentar ao longo de toda a superfície do óxido, indicando que a formação da camada está ainda em transição devendo ser observada ainda a presença de fase que foi formada na superfície e se esta irá se apresentar de forma contínua ao longo de toda sua superfície (Gomes, 2013).

Após o período de doze semanas o ensaio foi realizado novamente, o qual pode ser observado com auxílio da Fi-

gura 8. Para essa situação, é possível analisar a presença de duas fases correspondentes à fase remanescente FeOOH e ao surgimento da fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fase com características de passivação. Além disso, é possível observar que a camada de passivação se apresenta como uma película passivadora ao longo da amostra devido a seu aspecto aderente e como um filme com espessura média de 82,80 µm.

## CONCLUSÕES

Aço carbono, em ambiente industrial, apresenta elevado teor de corrosão devido à presença de particulados, cloretos, sulfatos, entre outros elementos. Assim, a Suzano percebeu a importância de contratar uma empresa que oferecesse uma solução para impedir o avanço da corrosão no material, conhecido como elétron química. O material se demonstrou eficaz ao longo de um ano de instalação, apresentando a presença de uma camada passivadora por meio das análises de MEV, DRX e o ensaio visual realizados. O próximo passo será a instalação dos dispositivos nas áreas do papel, caldeira e linha de fibras. ■

## AGRADECIMENTOS

A Suzano agradece à Elétron Química e à UFRJ pelo auxílio na execução dos resultados.

## REFERÊNCIAS

- Cardoso, M.; Oliveira, E. D.; Passos, M. L. *Chemical composition and physical properties of Black Liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazil Pulp mills*. Fuel, v. 88, n. 4, p. 756-763, 2012.
- Gentil, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2011.
- Gomes, E. A. *Análise comparativa da resistência à corrosão de aços carbono em ensaios de campo e testes eletroquímicos*. Dissertação de Mestrado: Minas Gerais, MG, Brasil: Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2013.
- López, D.A., Schreiner, W. H., SÁNCHEZ, S. R., SIMISON, S. N. *The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers: An XPS and SEM characterization*. Elsevier, v. 207, p. 69-85, 2003.
- Jones, D. A., *Principle and prevention of corrosion*, 2.ª Ed., Ed. Prince Hall, 1996.
- Panossian, Z. *Manual de Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*, 1.ª ed., Ed. IPT, 2011.
- Silva, M. V. F., Pereira, M. C., Codaro, E. N., Acciari, H. A. *Corrosão do Aço Carbono: Uma Abordagem com Cotidiano no Ensino de Química*. Química Nova, v. 38, n. 2, p. 293-296, 2015.
- Zhao, Y., Ren, H., Dai, H., Jin, W. *Composition and expansion coefficient of rust based on X-ray diffraction and thermal analysis*. Elsevier, v. 53, p.1646-1658, 2011.