

UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

WILSON JOSÉ BIGUETTI

CORROSÃO DE TUBOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS EMPREGADOS EM
REATORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE PVC

SANTOS/SP

2020

WILSON JOSÉ BIGUETTI

**CORROSÃO DE TUBOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS EMPREGADOS EM
REATORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE PVC**

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob a orientação da Profa. Dra. Emmanuelle Sá Freitas Feitosa e coorientação do Prof. Dr. Felipe Bertelli.

SANTOS/SP

2020

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

620.11223 Bigueti, Wilson José.

B492c Corrosão de tubos de aços inoxidáveis empregados em reatores para polimerização de PVC. / Wilson José Bigueti.

- 2020.

- 84p.

Orientador: Profa. Dra. Emmanuelle Sá Freitas Feitosa

Coorientador: Prof. Dr. Felipe Bertelli

Dissertação (Mestrado) - Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2020.

1. Trocadores de calor. 2. Mecanismos de corrosão por cloretos e ácidos clorídricos. 3. Aço inoxidável. 4. Cloreto de Vinila.

I. Freitas, Emmanuelle Sá. II. Bertelli, Felipe. III. Corrosão de tubos de aços inoxidáveis empregados em reatores para polimerização de PVC.

Elaborada pelo SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas – Unisanta

Dedico este trabalho aos meus pais José e Elizabeth, por todo o empenho que tiveram para que esse momento pudesse acontecer; à minha esposa Edna Prado, pela confiança, parceria, paciência e todo o suporte; e ao meu filho Víctor Prado Biguetti, por ser a minha razão de viver.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus por me permitir ter o privilégio de chegar até aqui.

Aos meus orientadores, Profa. Dra. Emmanuelle Sá Freitas e Prof. Dr. Felipe Bertelli, por todos os ensinamentos ao longo do mestrado e por acreditarem no meu trabalho.

À equipe da secretaria de Mestrado, Sandra e Imaculada, pelo auxílio e pronto atendimento em todas as fases do processo de estudo.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e Grupo de Pesquisa de Solidificação (GPS) pela colaboração na realização dos ensaios de corrosão, em especial à pesquisadora Clarissa Cruz.

Ao amigo, engenheiro Vitor Augusto Pereira Lopes, pelas sugestões e ajuda nas análises.

Ao amigo, engenheiro João Carlos Lazarini especialista em materiais e estudos sobre corrosão, pelo apoio e dedicação dado ao tema.

Ao amigo, engenheiro Neilson Aragão Santos, pelas sugestões e ajuda nas análises dos dados.

Aos professores Aldo Ramos Santos e Deovaldo de Moraes Júnior pelas sugestões concernentes ao aprimoramento do texto.

RESUMO

No processo de produção de resinas de Policloreto de Vinila (PVC) é comum a utilização de equipamentos fabricados em aços inoxidáveis devido à boa resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas. Trocadores de calor utilizados em reatores para polimerização sofrem uma exposição contínua a cloretos e ácido clorídrico, neste sentido, nas paredes internas dos tubos do trocador de calor ocorre aderência de produtos de corrosão provenientes da reação de polimerização, produzindo regiões mais susceptíveis à corrosão localizada. O presente trabalho teve como objetivo analisar o desempenho de tubos fabricados em aço inoxidável austenítico ASTM A 249 TP-316L e AISI-316L, empregados em trocadores de calor (TC) e tubos de purga (TP), respectivamente, que operam em meio a cloreto de vinila (VC) contido na reação para a polimerização de PVC. A observação metalográfica das superfícies degradadas dos tubos dos trocadores apresenta o mecanismo de corrosão por frestas sob depósitos e nos tubos de purga de saída dos trocadores uma corrosão generalizada, além de pites que se formaram devido à presença de cloretos (produto de corrosão) e quebra da camada passiva protetora. Os resultados dos ensaios eletroquímicos, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica, apontam a notável superioridade do aço ASTM A 249 TP-316L em relação ao aço Inox AISI 316L quanto a resistência à corrosão na presença de solução íons cloreto. O estudo demonstrou que as amostras dos tubos do trocador de calor (TC) apresentaram maior concentração de Ni e Cu na sua composição em comparação aos valores encontrados para os mesmos elementos nas amostras do tubo de purga, esses elementos de liga não somente reduzem a ocorrência de nucleação de pites, mas também diminuem a sua taxa de crescimento.

Palavras-Chave: Trocadores de Calor. Mecanismos de Corrosão por cloretos e ácidos clorídricos. Aço Inoxidável. Cloreto de Vinila.

ABSTRACT

In the production process of Polyvinyl Chloride (PVC) resins, it is common to use equipment manufactured in stainless steel due to good corrosion resistance and excellent mechanical properties. Heat exchangers used in reactors for polymerization suffer continuous exposure to chlorides and hydrochloric acid, in this sense, on the internal walls of the tubes of the heat exchanger there is adhesion of corrosion products provided by the polymerization reaction, producing regions more susceptible to localized corrosion. The present work aimed to analyze the performance of tubes manufactured in ASTM A 249 TP-316L and AISI-316L austenitic stainless steel, used in heat exchangers and purge tubes, respectively, that operate in the middle of vinyl chloride contained in the reaction for the polymerization of PVC. The Metallographic observation of the degraded surfaces of exchanger's tubes observes the mechanism of corrosion by cracks under deposits and in the purge outlet tubes of the exchangers, generalized corrosion, in addition to pits formed due to the presence of chlorides (corrosion product) and breakage of the passive protective layer. The results of electrochemical tests, linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy, point out the remarkable superiority of ASTM A 249 TP-316L steel over AISI 316L stainless steel in terms of corrosion resistance in the presence of chloride ions solution. The study demonstrated that the samples of the tubes of the heat exchanger (TC) presented a higher concentration of Ni and Cu in their composition compared to the values found for the same elements in the samples of the purge tube, these alloy elements not only reduce the susceptibility to pitting nucleation, but also decrease its growth rate.

Keywords: Heat Exchangers. Corrosion Mechanisms by Chlorides and Hydrochloric Acids. Stainless Steel. Vinyl Chloride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de fases da mistura PVC/VCM.....	31
Figura 2- Representação de um Reator a Batelada.....	33
Figura 3- Feixe tubular trocador de calor com tubos plugados	36
Figura 4- Tubo de purga sistema de degasagem do trocador de calor	37
Figura 5- Perda de espessura interna causada por corrosão microbiológica	38
Figura 6- Classificação de diferentes aços inoxidáveis em função do PREN.....	40
Figura 7- Representação esquemática do mecanismo de quebra do filme passivo..	42
Figura 8- Representação esquemática do mecanismo de penetração dos íons agressivos no interior da camada passiva	45
Figura 9- Curva de polarização potenciodinâmica	48
Figura 10- Kit cabeçote utilizado na técnica de ensaio de IRIS	50
Figura 11- Apresentação de resultados em A-Scan	51
Figura 12- Desenho esquemático do reator, espelho condensador (TC) e tubo de purga (TP) corte “A” para observação dos locais de corte de corpos de prova.....	53
Figura 13- Fluxograma: Seleção de material para amostras de ensaios.....	54
Figura 14- Áreas dos tubos do TC com discordâncias	56
Figura 15- Análise gráfica dos pites encontrados durante ensaio IRIS no TP.....	56
Figura 16- Superfície interna do tubo de purga com presença de áreas de corrosão	57
Figura 17- Esboço do dispositivo utilizado na realização do experimento e seus componentes: (1) tubo de acrílico, (2) suporte para fixação tubo/placa de acrílico; (3) corpo de prova; (4) contra-placa de acrílico; (5) o-ring de vedação; (6) porcas e parafusos de fixação e (7) terminal de contato em cobre.	60
Figura 18- Dispositivo para ensaios eletroquímicos nas amostras TC e TP.....	60
Figura 19- microestrutura da costura de fabricação do tubo do trocador de calor.....	63
Figura 20- microestrutura da costura de fabricação do tubo do trocador de calor – Aumento de 500x	63
Figura 21- Microestrutura do núcleo do tubo do trocador de calor constituída de matrix austenítica - Aumento de 500x.....	64
Figura 22- Microestrutura do núcleo do tubo de purga constituída de matriz austenítica com presença de ferrita - Aumento de 500x.....	65
Figura 23- Vista da superfície interna tubo do trocador com presença de corrosão localizada e generalizada.....	66
Figura 24- Micrografia de mecanismos de corrosão: Vista geral da superfície degradada	67
Figura 25- Micrografia de mecanismos de corrosão: Detalhe de produtos de corrosão	67
Figura 26- Espectro de EDS do produto de corrosão do tubo do trocador de calor, região delimitada em vermelho	68
Figura 27- Microestrutura da superfície interna do tubo do trocador de calor constituída de matriz austenítica - Aumento de 200x	69
Figura 28- Amostras da superfície interna do tubo de purga presença de camada marrom.....	70
Figura 29- Micrografia de mecanismos de corrosão: Vista geral da superfície contendo produto de corrosão e pites.....	71
Figura 30- Micrografia de mecanismos de corrosão: Detalhe de um pite com produto de corrosão em seu interior.....	71

Figura 31- Espectro EDS do produto de corrosão do tubo de purga fora do pite, região delimitada em vermelho	72
Figura 32- Microestrutura da superfície interna do tubo de purga com corrosão generalizada e pites - Aumento de 200x.....	73
Figura 33- Curvas de polarização linear obtidas com amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).	74
Figura 34- Extrapolação de Tafel nas curvas de polarização das amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).	75
Figura 35- Diagramas de impedância eletroquímica, Bode e Bode fase, obtidos com amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).	77
Figura 36- Diagramas de Nyquist obtidas com amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química % em peso do tubo trocador condensador de calor (TC)	52
Tabela 2- Composição química % em peso do tubo de purga (TP)	52
Tabela 3- Composição química dos tubos do trocador de calor fabricados em aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L	61
Tabela 4- Composição química do tubo de purga fabricado em aço inoxidável AISI 316L	62

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Bactérias comuns encontradas em água para resfriamento.....	38
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	–	Alumínio
AISI	–	Sistema americano para a classificação dos aços (<i>American Iron and Steel Institute</i>)
ASTM	–	Sociedade Americana para Testes e Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
C	–	Carbono
CA	–	Corrente Alternada
Cl	–	Cloro
CR	–	Condensador de Refluxo
Cr	–	Cromo
Cu	–	Cobre
DDP	–	Diferença de Potencial
EDS	–	Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIE	–	Espectroscopia da Impedância Eletroquímica
END	–	Ensaio Não Destrutivo
HCl	–	Ácido Clorídrico
HNO ₃	–	Ácido Nítrico
IRIS	–	Sistema de Inspeção por Rotação Interna (<i>Internal Rotary Inspection System</i>)
MEV	–	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	–	Microscópio Óptico
Mo	–	Molibdênio
N	–	Nitrogênio
Ni	–	Níquel
O	–	Oxigênio
OCP	–	Potencial do Circuito Aberto (<i>Open Circuit Potential</i>)
pH	–	<i>Potencial Hidrogeniônico</i>
Ppm	–	Partes por Milhão
PRE	–	<i>Pitting Resistance Equivalent</i>
Si	–	Silício
T	–	Temperatura
TC	–	Trocador de Calor
TH	–	Teste Hidrostático
TP	–	Tubo de Purga

V	–	Volt
VCg	–	Cloreto de Vinila Gasoso
VCM	–	Monômero de Cloreto de Vinila

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	–	Micrômetro
X	–	Conversão do monômero em %
Xf	–	Conversão crítica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	26
1.1 Objetivo.....	27
1.2 Justificativa e Relevância do Tema.....	28
2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO	29
2.1 Reatores Industriais	32
2.2 Sistema de Resfriamento de Trocador de Calor	35
2.2.1 Água para Resfriamento	37
2.3 Aços inoxidáveis austeníticos Tipo 316 L utilizados em reatores e trocadores de calor na fabricação de PVC	40
2.4 Camada passiva protetora	41
2.5 Quebra do filme passivo.....	42
2.6 Principais mecanismos de corrosão de ligas inoxidáveis	43
2.7 Potencial de corrosão por pite.....	44
2.8 Potencial de corrosão por frestas.....	45
2.9 Técnicas eletroquímicas.....	46
2.9.1 Ensaios eletroquímicos de corrosão	46
2.9.2 Polarização.....	46
2.9.3 Curvas de Polarização	47
2.9.4 Impedância Eletroquímica.....	48
2.10 Ensaios não destrutivos aplicados	49
2.10.1 IRIS - Internal Rotary Inspection System	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Materiais.....	51
3.2 Procedimento experimental.....	54
3.2.1 Ensaios Não Destrutivos: Preparação para ensaio IRIS.....	55
3.2.2 Preparação de Corpos de Prova para análise metalográfica.....	57
3.2.3 Ensaios Eletroquímicos: Polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de impedância eletroquímica	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 Confirmação da composição química dos aços.....	61

4.1.1 Análise da microestrutura dos tubos do trocador de calor (TC).....	62
4.1.2 Análise da microestrutura do tubo de purga (TP)	64
4.1.3 Análise da superfície interna do tubo do trocador condensador de refluxo (CR) após degradação	65
4.1.4 Análise da Superfície Interna do Tubo de Purga após degradação.....	69
4.2 Análise Eletroquímica dos Aços usados em tubo de purga e tubos do trocador de calor	73
4.2.1 Polarização Linear em Aços Inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI- 316L (TP).....	73
4.2.2 Impedância Eletroquímica para aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).....	76
5 CONCLUSÃO.....	79
6 TRABALHOS FUTUROS	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

A demanda por processos mais produtivos é contínua na indústria petroquímica, principalmente em função dos recentes avanços tecnológicos que permitem explorar mais de máquinas e equipamentos.

Nem todas as alternativas para aumento de produtividade são exequíveis em curto prazo, pois dependem de altos investimentos ou geram efeitos colaterais na qualidade da resina, além da redução da vida útil dos equipamentos pelo aumento das taxas de corrosão (TACIDELLI, 2007). O controle das temperaturas do reator e da reação é o principal fator limitante na produtividade de unidades que operam com reações exotérmicas. Trocadores de calor casco e tubos são comumente empregados no processo de fabricação de PVC, recebendo através de seus tubos VCg (cloreto de vinila gasoso) e em seu casco água refrigerada e tratada em torres de resfriamento, que operam em circuito fechado, mantendo nos cascos dos trocadores um fluxo contínuo de água que apresenta variação controlada de temperatura entre 20 e 25°C. Ao passarem uns pelos outros, internamente e externamente nas paredes dos tubos, trocam calor, fazendo com que a temperatura se modifique entre eles, aumentando ou diminuindo, dependendo da variação de temperatura que os fluidos apresentam (INCROPERA et al, 2008; SONNTAG; BORGNAKKE; VAN WYLEN, 2003).

No topo de cada reator existe um condensador de refluxo (CR) que tem a função de recuperar em torno de 30% da energia dispendida com a condensação de cloreto de vinila (VC). Na saída do CR existe um tubo de purga para condução e recuperação do VCg não condensado e gases inertes. O uso do CR é bem conhecido na polimerização de monômeros vinílicos, de modo a aumentar a área de troca térmica do sistema, possibilitando, desta forma, a realização de bateladas com menores tempos de reação. O vapor, incluindo o monômero, entra no condensador e retorna como condensado. A inserção do CR na produção do PVC somente se torna uma boa prática se combinado com etapas que previnam a polimerização no interior dos tubos. Sem nenhuma proteção, o condensador pode ter seus tubos obstruídos.

Os reatores são a parte principal da unidade de produção de PVC, onde ocorre a transformação dos reagentes em produtos. Antes de entrarem no reator, os

reagentes percorrem vários equipamentos onde há a preparação de carga para o reator. Variáveis como pressão, temperatura, composição e fase são ajustados para que sejam alcançadas as condições necessárias para as reações químicas. Normalmente a temperatura da reação ocorre em torno 60°C com pH entre 3 e 4 (meio ácido) e no final do processo é adicionado amônia para neutralização da mistura. A utilização de água desmineralizada no interior da autoclave é realizada através do topo do trocador de calor, podendo umedecer o VCg, inserindo cloreto livre e formando ácido clorídrico, que é posteriormente escoado pelo tubo de purga.

Em decorrência do processo normal de corrosão, os tubos dos condensadores e sistema de purga apresentam falhas que reduzem a eficiência do processo e, em longo prazo, reduzem a vida útil dos materiais, gerando um gasto excessivo, tanto para reposição das peças quanto para a manutenção. Desta forma, compreender os mecanismos associados ao processo de corrosão dos tubos é de essencial importância para o desenvolvimento de estratégias mais eficientes para a redução das taxas de corrosão (BELLEZZE; GIULIANI; ROVENTI, 2018).

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo analisar o desempenho de tubos fabricados em aço inoxidável austenítico ASTM A 249 TP-316L e AISI-316L, empregados em trocadores de calor (TC) e tubos de purga (TP) que operam em meio a cloreto contido na reação para a polimerização de PVC, resina termoplástica obtida pela poliadicação do monômero de cloreto de vinila (VC).

1.1.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral foram elencadas as seguintes metas:

Caracterizar por metalografia os aços utilizados nos tubos do trocador de calor e de purga conforme fornecidos;

Caracterizar por metalografia os aços utilizados nos tubos do trocador de calor e de purga após degradação no processo de produção do PVC;

Verificar por ensaios eletroquímicos em meio de cloreto, a resistência à corrosão dos aços ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).

1.2 Justificativa e Relevância do Tema

A crescente demanda da produção de polímeros faz com que se aumente a importância de estudos que possibilitem que a produção fique mais eficiente, segura e econômica. Os processos industriais de polimerização em suspensão, categoria em que se enquadra a produção do PVC, são realizados, tipicamente, em reatores em batelada (HAMIELEC; TOBITA, 1992; KIPARISSIDES, 1996; SIDIROPOULOU; KIPARISSIDES, 1990).

O aumento da produtividade de processos descontínuos passa pela redução do tempo necessário para completar cada batelada, aumentando-se o máximo possível a taxa de reação. Uma restrição importante, que precisa ser considerada, está relacionada com a qualidade do polímero produzido. As alterações de processo visando aumentar a velocidade de polimerização não podem causar mudanças significativas nas propriedades do polímero a ser produzido, por exemplo a massa molar média e a distribuição de massas molares. Estas propriedades estão em geral restritas a faixas de especificação definidas pela aplicação/utilização do produto final, que definem os chamados “grades” do polímero.

A limitação típica dos processos de polimerização para o aumento da produtividade é a capacidade do sistema de resfriamento do reator, responsável pela dissipação do calor gerado pela reação exotérmica de polimerização. O aumento de velocidade de polimerização deve, portanto, respeitar esta restrição operacional.

Os custos da produção de PVC são diretamente impactados em decorrência de paradas abruptas de produção, em função de falhas em condensadores de refluxo e sistemas de purga que operam em reatores. Em decorrência dessas falhas, não há incremento de produção, produtos não atendem as especificações técnicas, clientes não são atendidos e a crescente demanda de manutenção onera ainda mais o processo em função de paradas não programadas.

2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

A polimerização do cloreto de vinila é radicalar (reação química envolvendo radicais livres) e, portanto, fortemente dependente da concentração de radicais livres. Seu mecanismo consiste em quatro etapas elementares: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia (HAMIELEC; TOBITA, 1992).

Na etapa de iniciação acontece a decomposição do iniciador que produz radicais continuamente durante a reação, sendo estes chamados de radicais primários. A propagação é a etapa de crescimento através da adição de moléculas de monômero ao radical da cadeia. A terminação é chamada bimolecular quando ocorre a reação entre dois radicais, podendo ser ainda classificada como terminação por desproporcionamento ou combinação (TEIJI et al, 1986). Nesta última, dois radicais poliméricos se ligam gerando uma única cadeia de polímero morto; no outro caso, formam-se duas cadeias de polímero morto com os mesmos tamanhos dos dois radicais poliméricos. No caso da polimerização do Monômero de Cloreto de Vinila (VCM), há evidências experimentais de que a terminação por desproporcionamento é responsável por cerca de 75% dos eventos de terminação bimolecular, sendo 25% via terminação por combinação (XIE et al, 1991).

A transferência de cadeia a monômero acontece quando um radical “migra” para uma molécula de monômero, cessando o crescimento da cadeia, enquanto transforma o monômero em um novo radical. No caso da polimerização de VCM, a transferência de cadeia a monômero é o principal evento de transformação dos radicais em moléculas de polímero “morto”; há evidências experimentais de que apenas 19% a 40% das moléculas de polímero são produzidas via terminação bimolecular (XIE et al, 1991a; SIDIROPOULOU; KIPARISSIDES, 1990).

As reações de transferência de cadeia para polímero (abstração de hidrogênio) e de transferência de cadeia intramolecular são responsáveis pela formação de ramificações longas e de ramificações curtas, respectivamente, porém este fato não interfere no número total de cadeias de polímeros vivos e, portanto, a taxa de polimerização não é afetada (SIDIROPOULOU; KIPARISSIDES, 1990).

Processos de polimerização podem ser classificados ainda como homogêneos ou heterogêneos. O que os diferencia é o fato de os primeiros serem

realizados em uma única fase (KIPARISSIDES, 1996).

A polimerização em suspensão é uma polimerização heterogênea, sendo que os monômeros, insolúveis no meio aquoso, ficam neste dispersos em forma de pequenas gotas, juntamente com o iniciador, com o auxílio de agentes de dispersão como, por exemplo, tensoativos, que agem de forma a diminuir a tensão interfacial entre as gotas do monômero e a água. Estes agentes formam uma fina camada ao serem adsorvidos na superfície das gotas, evitando a coalescência entre elas que poderia levar à desestabilização da suspensão. Agindo desta maneira, eles auxiliam no controle da dimensão e da estrutura das partículas durante a reação (GIGOTTO; DE PAOLI, 1999).

Com o progresso da reação, as gotas transformam-se em partículas “pegajosas” e viscosas para, enfim, ficarem mais rígidas com o aumento da conversão (HAMIELEC; TOBITA, 1992; KIPARISSIDES, 1996). Como a polimerização do cloreto de vinila ocorre dentro de cada gota onde estão contidos o monômero e o iniciador, ela pode ser vista como uma polimerização em massa. Em comparação com a polimerização em massa, a reação em suspensão apresenta a vantagem de a temperatura poder ser mais facilmente controlada, já que no primeiro caso há um aumento considerável da viscosidade, provocando dificuldades na agitação, o que acaba gerando pontos de superaquecimento no reator. O resfriamento necessário ao controle da taxa de liberação de calor na reação em suspensão é feito, em parte, pelo próprio meio dispersante (água). Além disso, a taxa de geração de calor por unidade de volume do reator é menor na polimerização em suspensão, já que a água ocupa uma parte considerável do volume do reator.

A agitação é um importante fator a ser controlado, pois além de facilitar a dissipação do calor do reator para a camisa de resfriamento, também ajuda a evitar a coalescência das gotas, fato este que pode interferir na característica do produto final (HAMIELEC; TOBITA, 1992; KIPARISSIDES, 1996).

Como o polímero formado (PVC) não é completamente miscível com o respectivo monômero (VCM), sob condições típicas de polimerização formam-se duas fases dentro da gota: uma fase rica em polímero, contendo monômero dissolvido, e uma fase rica em monômero, com praticamente nenhum polímero nela

dissolvido. O diagrama de fases da mistura PVC/VCM ilustra a existência destas duas fases e os valores das composições das fases em equilíbrio, como pode ser observado na Figura 1. Partindo-se de monômero puro (conversão 0%), a polimerização se inicia em uma única fase (rica em monômero), mas, após uma conversão de 0,1%, passa a existir uma segunda fase rica em polímero, cuja composição é fixa até a conversão X_f . Para conversões acima de X_f , o sistema volta a ter apenas uma fase, rica em polímero.

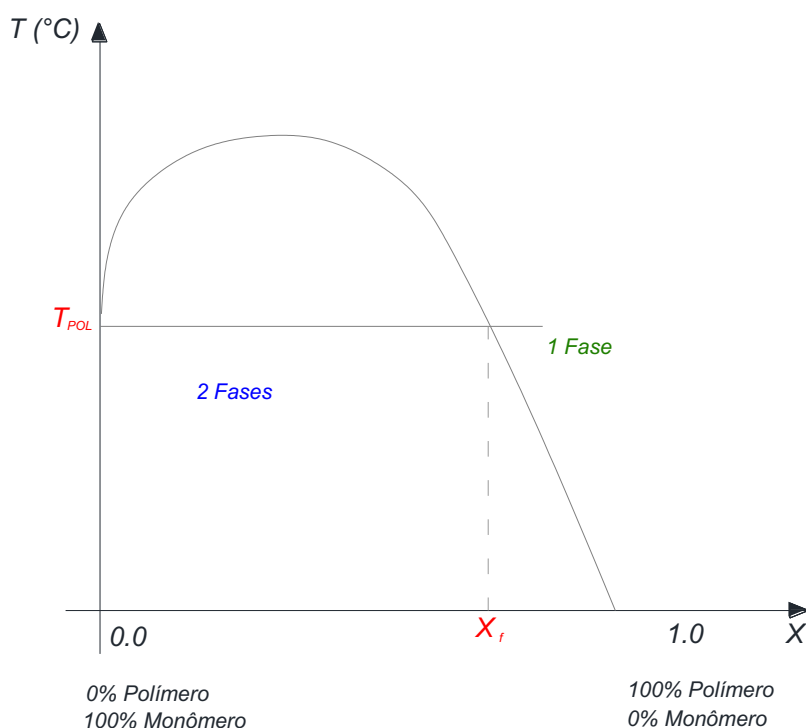


Figura 1- Diagrama de fases da mistura PVC/VCM

Fonte: Kiparissides (1996)

Tendo em vista esta particularidade na polimerização do VCM, para questões de cinética, o modelo pode ser separado em três estágios:

a) Primeiro estágio ($X < 0,1\%$): ocorre a decomposição do iniciador e formação de radicais primários que reagem rapidamente com as moléculas de monômero. Neste período, a concentração do polímero no meio é muito baixa (abaixo de seu limite de solubilidade no monômero) e, portanto, a mistura contém praticamente apenas monômero puro.

b) Segundo estágio ($0,1\% \leq X \leq X_f$): a concentração do polímero vai crescendo com o tempo e começa a surgir uma fase polimérica. A reação ocorre nas fases rica em monômero e rica em polímero, a diferentes taxas. Ocorre, ainda, transferência de monômero para a fase polimérica, que assim é mantida saturada neste componente. Este estágio se prolonga até o momento de desaparecimento da fase monomérica, fato este que ocasiona uma diminuição da pressão no interior do reator, devido à transferência de monômero da fase gasosa para a fase polimérica, uma vez que esta fica então subsaturada (KIPARISSIDES, 1996; TEIJI et al, 1986).

c) Terceiro estágio ($X > X_f$): acontece para altos valores de conversão, para os quais somente a fase rica em polímero existe. A concentração de monômero vai decrescendo com o decorrer do tempo até sua conversão limite.

2.1 Reatores Industriais

Os reatores são a parte principal da unidade de produção do PVC onde ocorre a transformação dos reagentes em produtos. Antes de entrarem no reator, os reagentes percorrem vários equipamentos onde há a preparação de carga para o reator. Variáveis como pressão, temperatura, composição e fase são ajustados para que sejam alcançadas as condições necessárias para as reações químicas (KIPARISSIDES, 1996).

No caso do processo de polimerização de cloreto de vinila, o processo de produção das cadeias de polímero é dominado principalmente pelas reações de transferência de cadeia ao monômero, de modo que o peso molecular médio do polímero depende apenas da temperatura (KIPARISSIDES, 1996). Neste caso é possível manusear a taxa de iniciação de modo a acelerar o processo sem efeitos significativos sobre o peso molecular (SIDIROPOULOU; KIPARISSIDES, 1990).

Para evitar perdas de reagentes requeridos em sistemas semi-batelada, uma alternativa interessante (e efetivamente usada em processos industriais de produção de PVC) é usar misturas de iniciadores (“coquetel”) carregados no início da batelada (PINTO; GIUDICI, 2001). A mistura de diferentes tipos de iniciadores pode modular a taxa de geração de radicais livres de modo a manter a taxa de polimerização

constante e igual (dentro de uma tolerância de segurança) à máxima taxa de polimerização permitida pelo sistema de resfriamento instalado (SIDIROPOULOU; KIPARISSIDES, 1990).

Na polimerização em suspensão, o MVC é disperso na forma de gotas de diâmetro entre $30\mu\text{m}$ a $150\mu\text{m}$ (micron), em meio à fase aquosa contínua, por agitação vigorosa e na presença de um coloide protetor, também chamado dispersante ou agente de suspensão.

O processo de polimerização em suspensão utiliza reatores de batelada cujo tamanho aumentou significativamente, ao longo dos anos, com intuito de maximizar a produção. A reação de polimerização do MVC é extremamente exotérmica e a capacidade de remoção de calor do meio reacional é, geralmente, o fator limitante para redução dos tempos de reação por batelada. Uma vez que a reação é iniciada, o reator deixa de ser aquecido e passa a ser resfriado, pois a reação é exotérmica, sendo a conversão da reação atingida, geralmente, na faixa dos 75% aos 95%, a reação é encerrada e o monômero remanescente é recuperado (GIGOTTO; DE PAOLI, 1999; RAMÍREZ, 2001).

Na Figura 2 é possível verificar o desenho esquemático de um reator para polimerização.

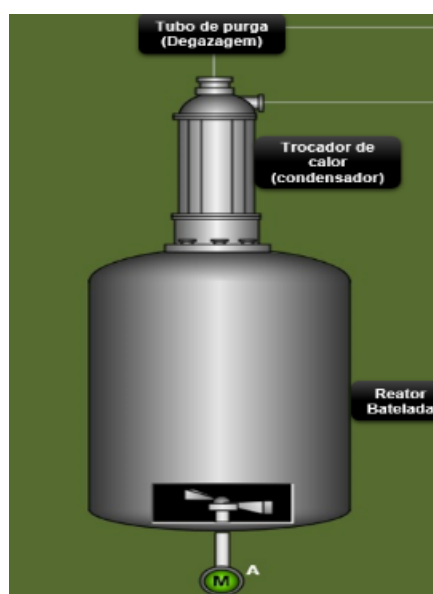


Figura 2- Representação de um Reator a Batelada

Após iniciada a reação, devido ao aumento da viscosidade, há uma nova fase onde a formação de bolhas é intensa (o aumento da viscosidade é gerado pelo aumento da interação entre as partículas do polímero e esse aumento se inicia a partir de 5% do tempo de reação ou 60% de conversão). É possível conduzir uma polimerização e suprimir a formação de bolhas através do ajuste da remoção de calor pela introdução de água quente ou fria nas câmaras e sistemas de controle de temperatura do reator. Com o ajuste desses parâmetros pode-se alcançar estabilidade da mistura durante a reação e incremento de produção.

Pesquisas da empresa Monsanto reforçam este método, afirmando que, de 10% a 20% de conversão, a troca térmica deve ser feita apenas pela camisa, a partir daí o condensador é gradualmente ativado. No entanto, sugerem que, devido ao aumento da conversão e consequente aumento da viscosidade e diminuição da pressão de vapor, a eficiência do CR e da camisa caem e é necessário, portanto, o uso de outro meio para resfriar a reação; sugerem, ainda a adição de água; e observam que de 20% a 50% do calor gerado deve ser removido pelo CR (MONSANTO COMPANY, 2011; CHEM, 1975).

Na patente de 1975, CHEM cita que para o meio reacional constituído de VC, água e PVC, ácido cítrico e nitrito de sódio, a temperatura da reação foi mantida em torno de 60°C e o pH variando entre 3 e 4 (ácido). No final do processo é adicionado amônia para neutralização. A pressão do processo variou de 4 Bar a 6 Bar; o nível do reator foi mantido em torno de 90% a 92% da sua capacidade. Constatou-se que, durante o processo, pode ocorrer a necessidade de introdução de água desmineralizada no interior do reator através do topo do trocador de calor. O VCg por ser úmido (saturado em água), pode apresentar cloretos livres e formação de ácido clorídrico. A adição de um spray de água desmineralizada pelo topo para lavagens dos tubos durante a operação, juntamente com a injeção contínua de uma solução de antiespumante, evitará a formação de casca e espuma.

No processo é possível prevenir a formação de espuma produzindo resina de excelente qualidade. Para tal, faz-se adição contínua de antiespumante até que a recuperação à própria pressão, do monômero não reagido, seja concluída. Utiliza-se o recurso de reduzir a quantidade de MVC na carga e adiciona-se de 0,5% a 8 %

quando a conversão atinge de 80% a 95% (GIGOTTO; DE PAOLI, 1999).

A técnica empregada para elevar a produtividade, consiste na adição contínua de um iniciador muito rápido durante a reação, aumentando o número de bateladas por dia, de forma a maximizar o uso da capacidade de troca térmica dos reatores e condensadores de refluxo (PINTO, J. M., GIUDICI, R, 2001). A taxa reacional é determinada pela dosagem controlada desse iniciador. Além do aumento de produtividade, apresenta melhoria na qualidade do produto final e mais segurança nas operações industriais (TEIJI et al, 1986).

2.2 Sistema de Resfriamento de Trocador de Calor

Equipamentos como condensadores e trocadores de calor, que fazem parte de sistemas de arrefecimento de reatores, operam sob temperaturas de aproximadamente 60°C, em meio agressivo, como água de refrigeração que contém sulfatos, sais, matéria orgânica e outros. Podem ser construídos em aço inoxidável desde que avaliadas as condições de processo e taxas de corrosão. Critérios técnicos e econômicos muitas vezes inviabilizam a utilização de ligas nobres resistentes à corrosão, como as ligas de cobre (Cu) e Níquel (Ni), que também são utilizadas em processos químicos diversos (SANCHES, 2009).

Os aços inoxidáveis ASTM A249 TP-316L e AISI-316L austeníticos são empregados nesses equipamentos, pois apresentam alto teor de Cromo (Cr) (16 a 20%), Níquel (Ni) (14%) e Molibidênio (Mo) (2 a 3%) na sua composição química. Durante a reação e recuperação do VC, o trocador é submetido a arraste de líquido, abrasão pela velocidade de transporte, produtos iniciadores e reagentes durante a polimerização. Através da degasagem de VC, que desprende da reação durante a batelada, ocorre resfriamento do gás no topo do reator, sendo que esse VC resfriado retorna à reação e o processo exotérmico continua até atingir a polimerização completa para obtenção do PVC.

Devido à agressividade do meio reacional e ao processo contínuo de produção, os equipamentos apresentam falhas recorrentes em tubos fabricados em aço inoxidável ASTM A 249 TP-316L, utilizados na construção dos trocadores de

calor. Também, os tubos de purga que são fabricados em AISI-316L e instalados na saída dos trocadores de calor (condensadores) para a degasagem não suportam a constante exposição a cloretos e ácidos que se formam durante a reação no processo de polimerização em reatores destinados à fabricação de PVC (SEDRIKS, 1996).

Na Figura 3 é possível verificar um trocador de calor utilizado em reatores com vários tubos plugados após constatação de falhas (medida paleativa).



Figura 3- Feixe tubular trocador de calor com tubos plugados

Fonte: Relatório German Engenharia (0537/2017)

Na Figura 4 é possível observar um tubo de purga com reparo em área que apresentou corrosão (GERMAN ENGENHARIA, 2017).



Figura 4- Tubo de purga sistema de degasagem do trocador de calor

Fonte: Relatório German Engenharia (0537/2017)

2.2.1 Água para Resfriamento

A água para resfriamento tem uma grande importância, não apenas na troca do calor, mas, também, no controle ou aceleração do mecanismo de corrosão dos tubos, reduzindo a eficiência e vida útil do equipamento. Entre outras, as principais falhas decorrentes nos permutadores de calor são por problemas de corrosão, seja por acúmulo de depósitos ou principalmente por corrosão localizada, todas interferindo na estrutura do equipamento e, conseqüentemente, na eficiência da troca térmica, nos parâmetros do processo e nas especificações do produto (LEÃO, 2003; DEEN; VIRK; HAQUE et al, 2010; RAO; BABU; KUMAR, 2018).

Impurezas presentes na água de refrigeração, tais como matéria orgânica, sólidos suspensos, microorganismos, gases dissolvidos (oxigênio, cloro e sulfeto de hidrogênio, óxidos de enxofre, amônia e outros), produtos de corrosão e sais solúveis como o cloreto de sódio principalmente, são fatores de grande influência no ataque corrosivo à estrutura metálica do equipamento (SANCHES, 2009). A corrosão microbiológica é confundida com a corrosão por pites, ocorrendo geralmente em águas consideradas "benignas". O termo "influenciada" é frequentemente utilizado porque as bactérias por si só não causam a corrosão. Comumente, as bactérias formam "filmes" que favorecem a formação de uma

película de água com composição química muito diferente da água que circula pelos tubos, a qual contém compostos químicos produzidos pelo metabolismo das bactérias, que podem ser muito agressivos. O quadro 1 lista algumas bactérias comuns e os compostos químicos produzidos por elas (SILVA; ARAÚJO, 2015).

Quadro 1- Bactérias comuns encontradas em água para resfriamento

Organismo	Ação	Problema
Thiobacillus	Redução de Sulfatos	Produz H_2SO_4
Desultovibrio	Redução de Sulfatos	Produz H_2S
Gallionella	Fixa Mn/Fe	Precipita MnO_2 , Fe_2O_3
Crenotrix	Fixa Mn/Fe	Precipita MnO_2 , Fe_2O_3
Spaerotilus	Fixa Mn/Fe	Precipita MnO_2 , Fe_2O_3
Nitrobacter	Redução de Nitratos	Produz HNO_3

Fonte: Silva; Araújo (2015)

Na Figura 5 é possível verificar perda de espessura em uma amostra de tubo utilizado em trocadores de calor e caldeiras sob ação de corrosão microbiológica.



Figura 5- Perda de espessura interna causada por corrosão microbiológica

Fonte: Silva; Araújo (2015)

Esses dutos sofrem fraturas ou desgaste prematuro devido à influência da temperatura, pH, metalurgia dos tubos e velocidade de escoamento da água, que atuam da seguinte forma na superfície dos tubos:

- a) **pH:** Dependendo do material e do meio, o pH pode tanto acelerar quanto diminuir a velocidade de corrosão. Por exemplo, a solubilidade do óxido metálico pode ocorrer em meios ácidos ou alcalinos ou os dois ao mesmo tempo, sendo nesse último a estabilidade na faixa intermediária de pH.
- b) **Temperatura:** Com o aumento da temperatura, maior é a velocidade de corrosão, pois promove a agitação do meio e aumenta a difusão dos íons dissolvidos, que terão mais rápido e fácil acesso à superfície catódica.
- c) **Metalurgia:** Precipitados nos contornos de grão e inclusões metálicas podem formar células de corrosão e defeitos de superfície devido a possíveis irregularidades na mesma, aumentando o potencial de dissolução metálica. Logo, alguns aspectos metalúrgicos, como tensões internas e particularidades microestruturais, podem favorecer a formação de pontos anódicos intergranulares ou superficiais em um metal ou liga.
- d) **Velocidade de escoamento:** Quando é laminar, a velocidade é baixa aumentando a sedimentação e a formação de nódulos de corrosão por pilha de aeração diferencial. Quando a velocidade aumenta, o regime é o turbulento, o qual irá evitar a formação de pilhas de aeração, mas, em contrapartida, removerá a camada passiva formada por produtos de corrosão, acelerando o processo corrosivo.

Os principais agentes agressivos presentes na água de refrigeração a serem considerados são os cloretos dissolvidos, que tem origem na cloração da água de refrigeração para controle do "bio-fouling" (material acumulado consiste de organismos vivos). Entretanto, esta adição deve ser controlada e o material dos tubos do condensador escolhidos de acordo.

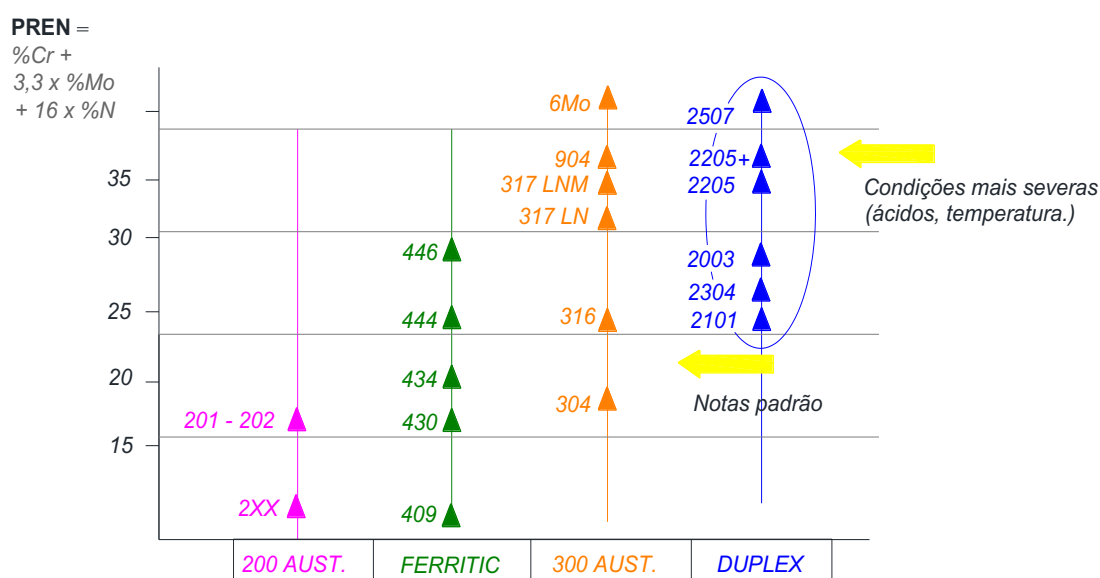
O "PREN - Pitting Resistance Equivalent Number" é o mais fácil e comumente critério utilizado para classificação dos materiais para utilização em água de refrigeração de condensadores, ele compara a resistência à corrosão por pites por cloretos de diferentes ligas. É empírico e calculado utilizando a Equação 1:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo}) + 16 (\% \text{N})$$

A Equação 1 apresenta os número equivalentes de resistência a corrosão:

- Ordinária - Aços inoxidáveis com PREN entre 18 e 30;
- Elevada resistência - Ligas com PREN entre 30 e 40;
- Aços superinoxidáveis - acima de 40.

A figura 6 contém alguns dos materiais utilizados na fabricação de tubos para trocadores de calor classificados por sua resistência à corrosão por pites (PREN) (CHARLES, 2007).



PREN (Número equivalente de resistência à corrosão)

Figura 6- Classificação de diferentes aços inoxidáveis em função do PREN

Fonte: Charles (2007)

2.3 Aços inoxidáveis austeníticos Tipo 316 L utilizados em reatores e trocadores de calor na fabricação de PVC

Os aços inoxidáveis tipo 316L contêm um baixo teor de carbono, o que oferece a característica adicional de prevenir a precipitação excessiva de carbonetos de cromo nos contornos de grão (SCHWEITZER, 2007). Muitas vezes, os contornos de grãos foram considerados responsáveis de serem um lugar para a formação do pite, pois diferentes tipos de impurezas são segregadas a eles, o que faz pensar que

isso seja a principal razão para mais alta reatividade em relação ao grão (DEXTER, 1987; SATO, 1971). Esses aços são ligas à base de ferro, cromo (16%-30%) e níquel (8%-35%) predominantemente austeníticas após tratamento térmico adequado. O níquel melhora consideravelmente a resistência à corrosão e a resistência à oxidação a altas temperaturas, já que, na maioria dos reagentes, o níquel é mais nobre que o ferro e, além disso, forma uma camada de óxido que protege o aço espontaneamente. A restauração dessa película inerte protetora, caso tenha sido retirada, ocorre muito mais rápida em um aço inoxidável ao Cr-Ni do que em um aço inoxidável somente ao cromo.

O molibdênio é adicionado em alguns dos aços austeníticos para aumentar sua resistência aos mecanismos de corrosão localizados, tais como corrosão galvânica, por pite e alveolar. As propriedades mecânicas desses aços dependem essencialmente da condição do material (recozido ou encruado), da forma do produto acabado ou semiacabado (barras, fios, tiras, chapas etc.) e da composição química. Como esses aços não são endurecíveis por tratamento térmico de têmpera, o aumento da dureza e da resistência mecânica só pode ser obtido por encruamento (SEDRIKS, 1996).

2.4 Camada passiva protetora

Vários estudos indicam que a susceptibilidade dos metais (aços inoxidáveis) aos diferentes tipos de corrosão localizada, está estreitamente relacionada à qualidade da película passiva. Por esta razão, a composição química da película passiva, sua estrutura, espessura e propriedades químicas e físicas são de extrema importância na nucleação do pite (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986). A passividade é definida como a condição na qual a superfície do metal é resistente à corrosão, em um meio onde a oxidação ocorre pela reação do metal com o ambiente agressivo (SATO, 1982).

A camada protetora (película passiva) reduz drasticamente a transferência de íons metálicos do metal para o meio ambiente. Mesmo que este filme seja rompido, este filme se regenera em atmosferas oxidantes mantendo, assim, a propriedade protetora do material (CHAWLA; GUPTA, 1995; DAVIS, 1996;

SEDRIKS, 1996; GENTIL, 2003).

Alguns autores se referem à melhora da resistência à corrosão por pite com a adição do molibdênio devido ao aumento da resistência da película passiva para se romper, melhorando as características de repassivação (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986; KANEKO, M; ISAACS, 2002). Sobre a ação de íons agressivos, o rompimento da película passiva ocorre principalmente em zonas heterogêneas, causando, desta forma, a corrosão por pite (MOAYED, M.H., NAKHAIE, 2014; PARDO et al, 2008).

2.5 Quebra do filme passivo

Alterações repentinas no potencial do eletrodo geram tensões internas dentro do filme passivo, o que pode levar à formação de trincas. As trincas formadas no filme passivo permitem que existam um contato direto de pequenas partes da superfície do metal com o eletrólito e, desta forma, começa a dissolução do metal (LIU et al, 2015; MARCUS, 2002; RAMÍREZ, 2011).

O mecanismo de quebra do filme passivo está apresentado de forma esquemática na Figura 7.

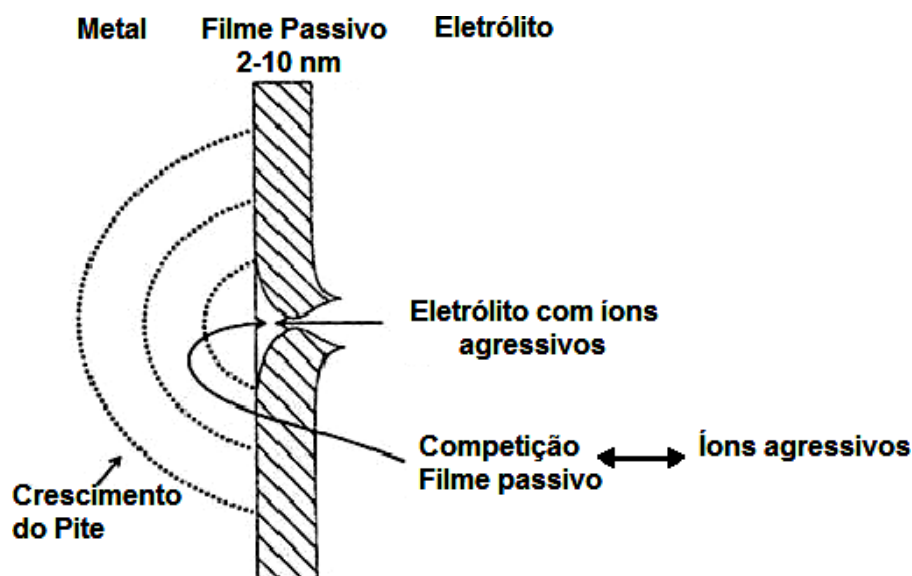


Figura 7- Representação esquemática do mecanismo de quebra do filme passivo

Fonte: MARCUS (2002)

2.6 Principais mecanismos de corrosão de ligas inoxidáveis

A corrosão por processos eletroquímicos apresenta mecanismos constituídos por regiões nas quais há a formação de anodos e catodos, entre as quais há a circulação de elétrons e no meio a circulação de íons. Listam-se aqui diversos tipos de mecanismos, abordando-se as características do ataque corrosivo:

- a) Mecanismo de formação do pite: A quebra do filme passivo nas regiões mais susceptíveis inicia o pite (inclusões não metálicas, heterogeneidades da película passiva, fases secundárias e contornos de grão, entre outros). O mecanismo para a formação do pite está dividido em dois estágios: o primeiro é a nucleação e o segundo é o crescimento.
- b) Mecanismo de adsorção: Este mecanismo inicia com a adsorção dos ânions agressivos na superfície do óxido, provocando a formação de cátions complexos nesta superfície. A transferência do cátion complexo da camada passiva para o eletrólito é a reação que controla a velocidade do processo (FURTADO, 1981; XIE, 1991a). A adsorção de íons agressivos cloreto incrementa a transferência de cátions metálicos do filme de óxido para o eletrólito, portanto, a dissolução da película passiva ocorre (WALTER, 2004). Este processo é restrito a pequenos pontos energeticamente favoráveis que se encontram no filme de óxido tais como inclusões, discordâncias e outros defeitos superficiais (WALTER, 2004).
- c) Mecanismo de penetração : Esse mecanismo envolve a transferência de ânions agressivos através do filme de óxido à superfície do metal, onde eles começam a sua ação específica. Devido à diferença de potencial existente entre a interface matriz/óxido e a interface óxido/eletrólito, um campo elétrico é formado, o qual exerce uma força sobre os íons agressivos (no sentido do aumento do potencial), facilitando a penetração destes ânions através de imperfeições existentes na camada protetora (MARCUS, 2002).
- d) Mecanismo de nucleação: Nunca existe a homogeneidade física ou química perfeita na superfície de um metal ou liga. Elementos de liga que melhoram a passividade dos aços inoxidáveis como Cr e Mo são conhecidos por melhorar a resistência à corrosão por pite. As inclusões não metálicas de sulfeto e precipitados de segundas fases são sítios favoráveis para a nucleação de pites em uma grande

variedade de ligas de ferro e níquel. Além das inclusões não metálicas e precipitados de fases secundárias, as seguintes características são pontos fracos na película passiva: contornos entre a matriz e a inclusão não metálica, contornos entre a matriz e os precipitados de segundas fases devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica (LIU et al, 2015; SATO, 1971).

2.7 Potencial de corrosão por pite

O potencial de pite é o potencial no qual começa a crescer estavelmente pelo menos um pite, e é uma das características da susceptibilidade dos metais e ligas à corrosão por pite. A fragilidade apresentada por um metal ou uma liga à corrosão por pite pode ser estimada das seguintes formas: determinação de potenciais característicos de pite, determinação de uma temperatura crítica de pite, medida do número de pites por unidade de área (densidade de pite), perda de massa e, se for possível a profundidade do pite formado em uma solução normalizada, a determinação da concentração mínima de íon cloreto que causa pite (DEXTER, 1987; SATO, 1971; RAMÍREZ, 2011).

O potencial de pite é geralmente determinado de acordo com a forma da curva de polarização anódica. O potencial de pite corresponde ao valor do potencial no qual a densidade de corrente aumenta drasticamente em soluções contendo ânions agressivos (Cl^-), entre outros (SABARÁ, 2013; RAMÍREZ, 2011). Esse valor quantifica a resistência à corrosão por pite de um metal ou liga, em uma dada solução (NOH et al, 2000; SATO, 1971).

A Figura 8 apresenta de forma esquemática o início e penetração dos íons agressivos (MARCUS, 2002).

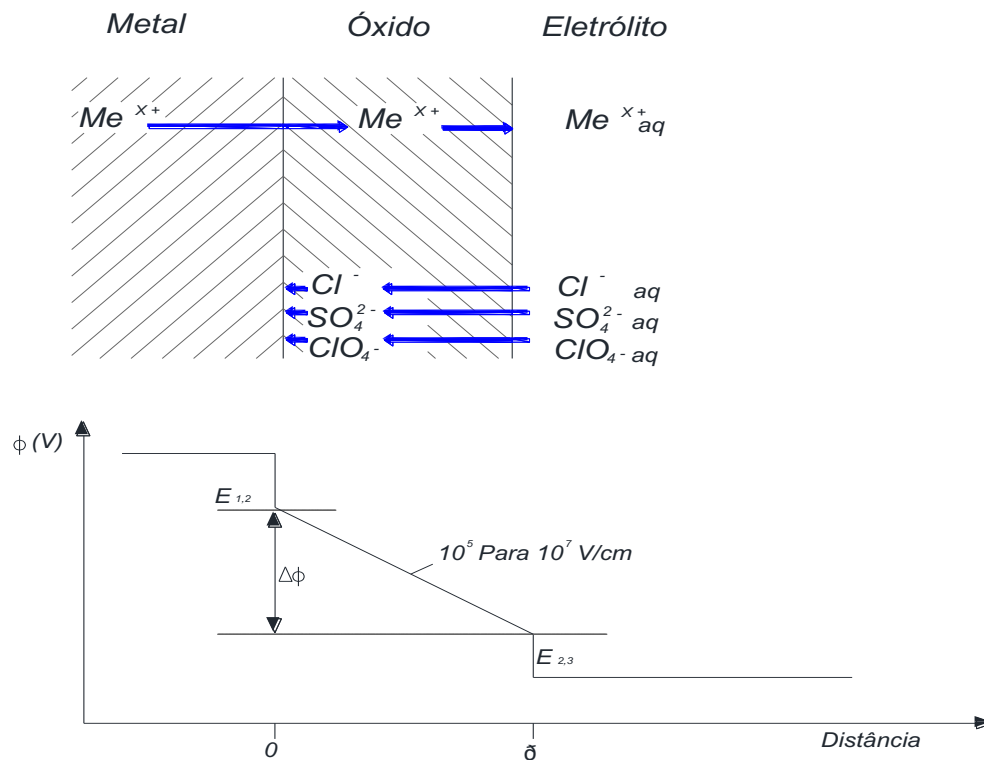


Figura 8- Representação esquemática do mecanismo de penetração dos íons agressivos no interior da camada passiva
Fonte: MARCUS (2002)

2.8 Potencial de corrosão por frestas

Corrosão em frestas é uma intensa corrosão localizada que ocorre frequentemente em espaços entre placas e outras áreas encobertas da superfície metálica exposta à ação corrosiva. Associa-se esse ataque a pequenos volumes de solução estagnados em poros, juntas superpostas, superfícies de vedação, depósitos superficiais e frestas vinculadas a parafusos e cabeças de rebite. Além da geração de nódulos de concentração de oxigênio, onde as regiões externas às frestas são predominantemente catódicas, e as internas anódicas, essa corrosão sofre a influência das variações de pH nessas regiões, que estimulam células de ação local. Aços inoxidáveis são particularmente sensíveis ao ataque em frestas (RAMANATHAN, 1988).

2.9 Técnicas eletroquímicas

A corrosão de metais ocorre em diferentes tipos de meios, com maior frequência sobre o meio aquoso, no qual o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataques corrosivos.

2.9.1 Ensaios eletroquímicos de corrosão

Partindo-se do princípio que os processos de corrosão envolvem fenômenos eletroquímicos, medidas eletroquímicas são extensivamente usadas no estudo do mecanismo de processos de corrosão. Técnicas foram desenvolvidas e hoje são usadas em laboratório para determinar taxas de corrosão de aços inoxidáveis e outros metais em ambientes agressivos, sendo largamente utilizadas com relativo sucesso (POURBAIX, 1987; RAMANATHAN, 1988; SEDRIKS, 1996; WOLYNEC, 2003). Dentre essas estão a curva de polarização e o diagrama de impedância, que serão abordadas no presente trabalho, cuja aplicação envolve a avaliação qualitativa do desempenho das amostras de aço inoxidável propostas no início deste.

2.9.2 Polarização

Quando um metal é exposto a uma solução que lhe seja agressiva ocorre um processo de interação entre eles, o que genericamente pode ser entendido como corrosão, de forma que um novo estado de equilíbrio seja devolvido ao sistema. Nas condições existentes, o equilíbrio só é possível de ser atingido por meio de transferência de cargas, garantindo o sistema eletroquímico (POURBAIX, 1987; WOLYNEC, 2003; DUNDEKOVÁ; HADZIMA; FINTOVÁ, 2015; SANCHES, 2009).

2.9.3 Curvas de Polarização

Utilizando a relação entre um potencial aplicado na interface metal-solução (eletrólito) e a corrente gerada, obtém-se as Curvas de Polarização. Para adquiri-las, usa-se um sistema a partir de um eletrodo principal contendo o metal que se deseja avaliar, como eletrodo de trabalho, e dois outros auxiliares (referência e contra eletrodo), todos imersos sob a mesma solução (o meio corrosivo) e ligados a uma mesma fonte de tensão externa. Com o sistema imerso em solução, observa-se na interface metal-eletrólito uma diferença de potencial (ddp) devido à dupla camada elétrica ali formada (SANCHES, 2009).

O afastamento de um potencial de equilíbrio, ou apenas estável, pode ser representado por uma Curva de Polarização. Na prática dos processos eletroquímicos, é rara a existência do equilíbrio, sendo que na realidade o sistema se caracteriza por um potencial mais estável, chamado de potencial de circuito aberto (OCP) (WOLYNEC, 2003).

Observa-se na Figura 9 um exemplo de curva de polarização potenciodinâmica com os ramos anódico e catódico. A partir do potencial de corrosão (E_{corr}) inicia a formação da região passiva, onde a densidade de corrente permanece com valores constantes até o E_{pite} , a partir do qual a densidade da corrente eleva-se rapidamente com o aumento do potencial, dando início à região transpassiva (MORONA, 2007; SABARÁ, 2013).

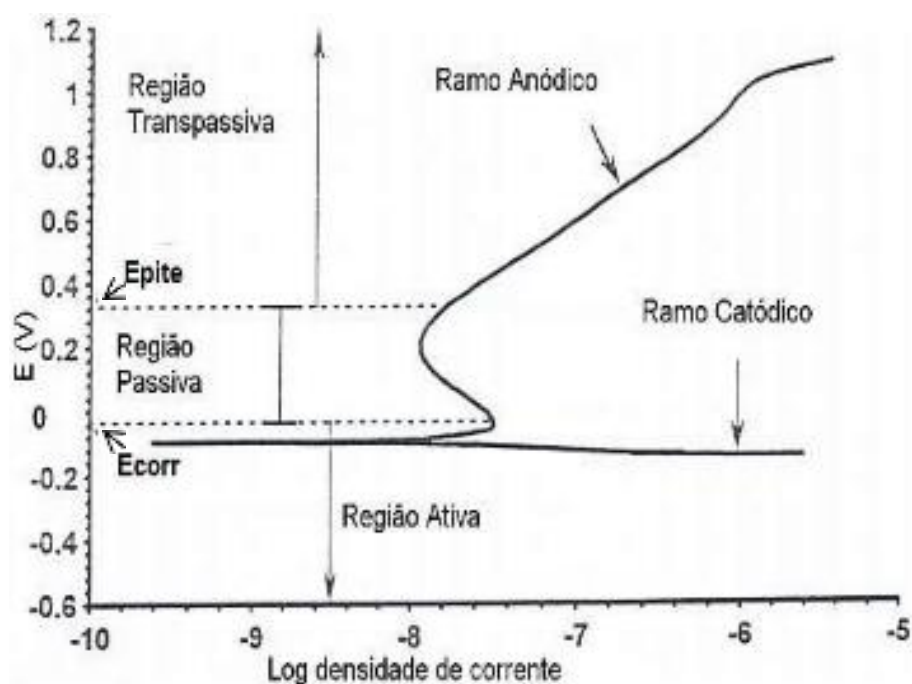


Figura 9- Curva de polarização potenciodinâmica

Fonte: Adaptado de MORONA (2007)

2.9.4 Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterizar sistemas eletroquímicos, tornando possível investigar e avaliar com detalhes os vários processos que compõem o mecanismo e a cinética de corrosão de um dado sistema. Ela representa a resposta média de uma interface a uma perturbação senoidal de baixa amplitude (SANCHES, 2009).

A EIE é realizada para um espectro de frequências pré-definido e permite que a caracterização dos processos físico-químicos possa ser separada por suas constantes de tempo. É importante informar que o sinal CA (corrente alternada) aplicado deve ser suficientemente pequeno para garantir linearidade, porém, sendo capaz de perturbar o sistema, embora mantendo-o no seu estado estacionário. Com esta técnica, de imediato, é possível determinar quantitativamente algumas propriedades da interface metal/solução e da camada passiva que recobre o aço, sem afetar ou comprometer sua performance (GIGOTTO; DE PAOLI, 1999;

WOLYNEC, 2003; SANCHES, 2009).

Experimentalmente, a curva de polarização do metal num dado eletrólito pode ser feita pelos métodos de controle galvanostático, galvanocinético, potencioestático ou potenciocinético. Nos dois primeiros casos, são caracterizados pelo fato de ter como variável de controle a intensidade de corrente que circula no sistema; ao aplicá-la, obtém-se a medida de potencial (WOLYNEC, 2003).

No controle potencioestático e seu variante potenciocinético, aplica-se um potencial e obtém-se a leitura da corrente. Para variar o potencial aplicado ao corpo de prova em estudo é necessário um aparelho mais complexo, o potencioestado. Por meio de um dispositivo interno a este, chamado Amplificador Operacional, pode-se medir e variar no sentido catódico ou anódico o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência. Ao aplicar um determinado potencial na entrada V+ e se o potencial elétrico medido entre a referência e o eletrodo de trabalho ligado à entrada V- for diferente do desejado, esta diferença será amplificada e aplicada ao contra eletrodo ligado à saída V0. Esta diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo provocará uma corrente elétrica de íons entre eles, variando a ddp entre o eletrodo de trabalho e a referência até o valor requerido (DUTRA; NUNES, 1987).

2.10 Ensaios não destrutivos aplicados

A inspeção de tubos de condensadores tem demonstrado que os danos tipicamente encontrados podem ser detectados e dimensionados adequadamente por ensaios não destrutivos (ENDs). Mas, é necessário desenvolver e qualificar procedimentos e planos de inspeção adequados (SILVA; ARAÚJO, 2015).

2.10.1 IRIS - *Internal Rotary Inspection System*

O IRIS é uma técnica de ensaio não destrutivo por ultrassom que consiste de uma sonda inserida em um tubo inundado com água que gera o acoplamento. O feixe de ultrassom permite a detecção de perda de espessura do metal, tanto no interior quanto no exterior da parede do tubo. A sonda produz resultados muito

precisos e detalhados, podendo ser usada com segurança nos estudos de avaliação de integridade e cálculos de tempo de vida útil remanescente. Isto se dá pela rotação de um pequeno espelho acoplado a uma turbina movida a água que recebe o feixe e o direciona perpendicularmente a superfície do tubo, conforme ilustra a Figura 10.



Figura 10- Kit cabeçote utilizado na técnica de ensaio de IRIS

Fonte: Silva; Araújo (2015)

O ensaio IRIS, mediante o uso do princípio ultrassônico convencional de pulso-eco, permite efetuar a medição de espessuras, identificação de corrosão, pites, abrasão e fendas em tubos de pequeno diâmetro (tubos de trocadores de calor e de caldeiras, tubulações da indústria química, petroquímica e indústrias de energia nuclear). Todas as medições feitas durante a varredura circunferencial completa do tubo produzem imagens em tempo real conforme Figura 11, permitindo o mapeamento das não conformidades detectadas (SILVA; ARAÚJO, 2015).

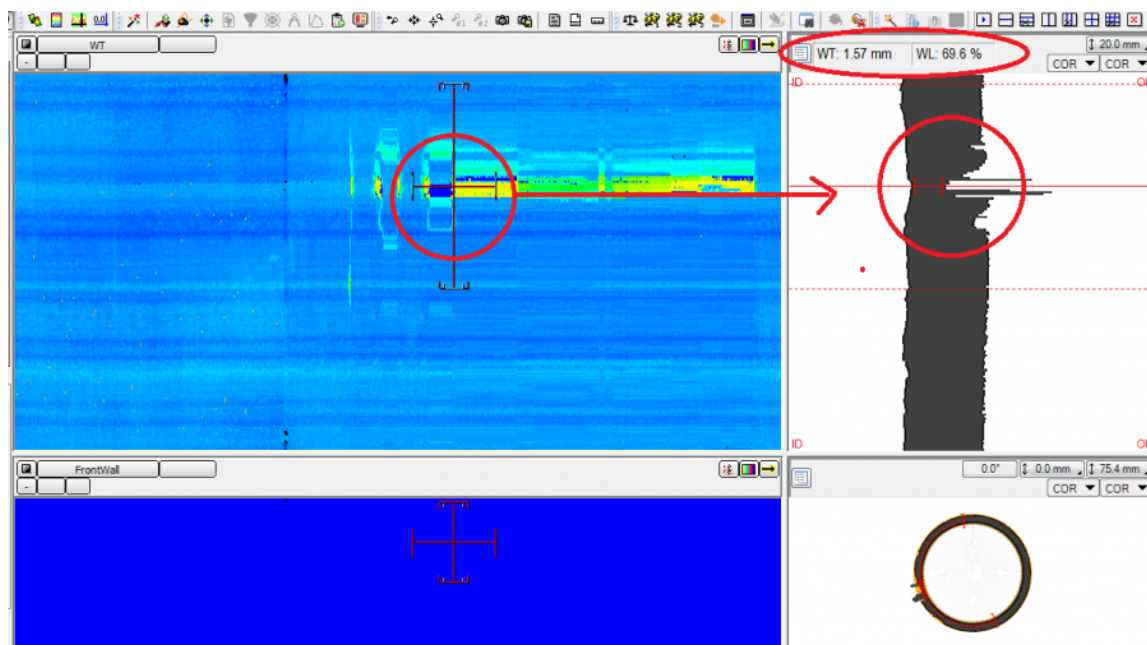


Figura 11- Apresentação de resultados em A-Scan

Fonte: Silva; Araújo (2015)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descreve-se os materiais utilizados para a pesquisa do presente trabalho, bem como o método adotado para a obtenção de dados experimentais e simulados para avaliar as propriedades dos mesmos. Logo, as propriedades dos aços ASTM 249 TP-316L e AISI 316L foram avaliadas mediante procedimentos experimentais de simulação de ensaios não destrutivos e Corrosão Eletroquímica.

3.1 Materiais

Os materiais estudados ao longo desta pesquisa foram amostras de tubos construídos em aço inoxidável austenítico, ASTM 249 TP-316L, utilizados em Tubos de Trocador de Calor, e AISI 316L utilizados em Tubo de Purga, cujas composições químicas são apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1- Composição química % em peso do tubo trocador condensador de calor
(TC)

Referência: ASTM A 249 TP-316L

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
Obtido	≤ 0,08	≤ 2,00	≤ 1,00	≤ 0,045	≤ 0,015	16 a 18	10 a 14	2,00 a 3,00

Fonte: Manual Villares Metals, 2017

Tabela 2- Composição química % em peso do tubo de purga (TP)

Referência: AISI 316L

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
Obtido	0,30	2,00	0,75	0,045	0,015	16,5 a 18	10 a 13	2,00 a 2,5

Fonte: Manual Villares Metals, 2017

Os tubos de aço estudados foram extraídos de reatores utilizados em sistema de produção de PVC de uma grande empresa da região do ABC Paulista, para um melhor entendimento da localização dos cortes dos tubos avaliados e suas respectivas posições no reator, pode-se observa-las no desenho esquemático apresentado na Figura 12.

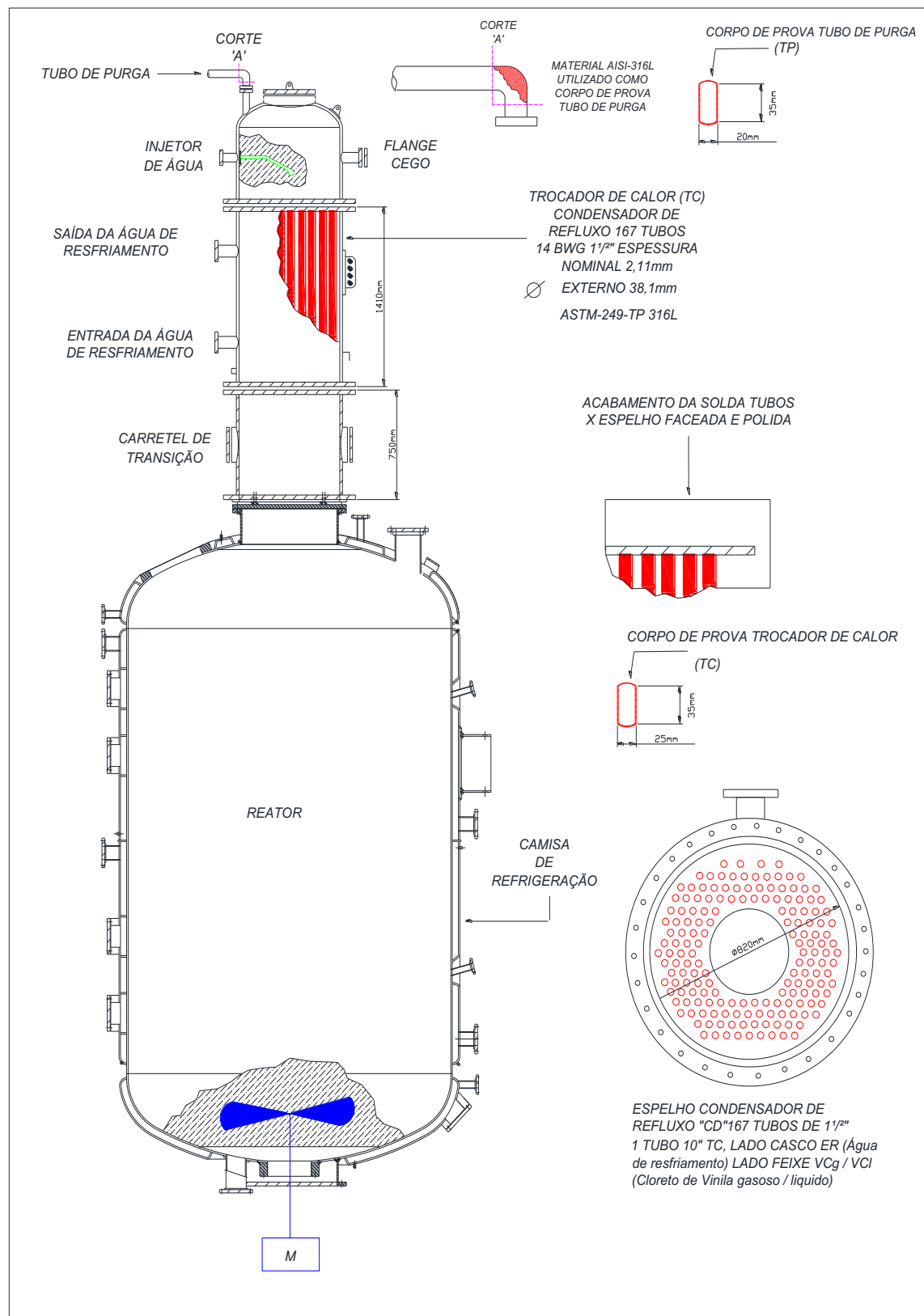


Figura 12- Desenho esquemático do reator, espelho condensador (TC) e tubo de purga (TP) corte "A" para observação dos locais de corte de corpos de prova

Visando avaliar o processo corrosivo que os tubos (TC e TP) sofrem ao longo de sua vida em serviço (WALTER, 2004), foi necessário selecionar amostras dos tubos dos aços citados para um estudo mais detalhado dos tipos de corrosão e amostras dos tubos íntegros para realização de ensaios de corrosão eletroquímica. A sequência de retirada de amostras dos aços constituintes do trocador de calor, após operação, foi realizada como segue no fluxograma apresentado na Figura 13.

Portanto, para a seleção dos tubos a serem utilizados, o trocador de calor é, inicialmente, desmontado e mediante ensaio não destrutivo por IRIS (Internal Rotary Inspection System) faz-se a escolha/coleta dos trechos de tubos do trocador de calor e tubo de purga a serem avaliados.

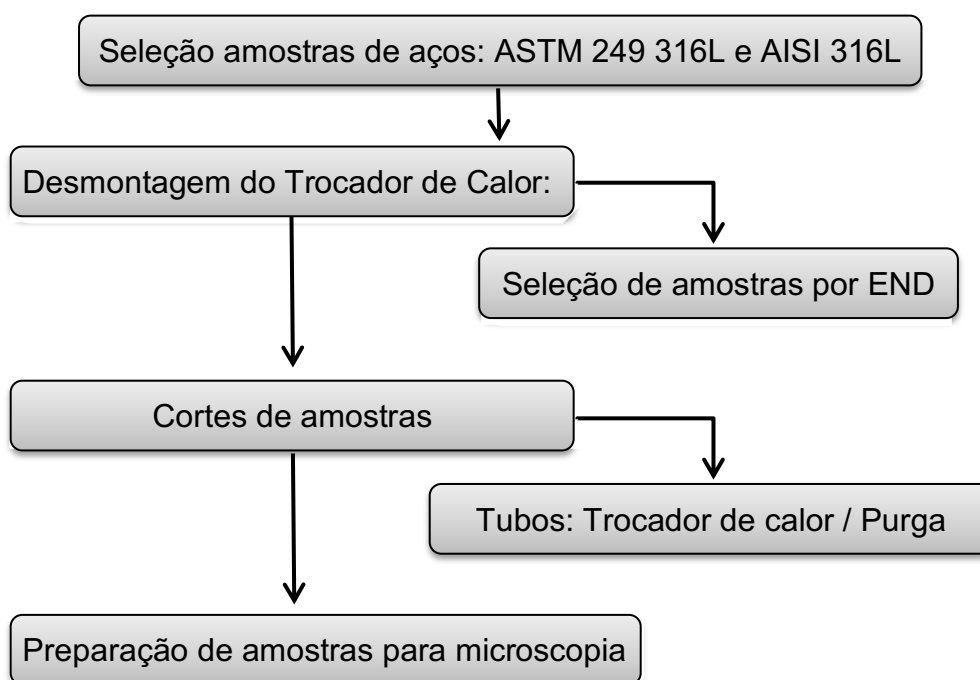


Figura 13- Fluxograma: Seleção de material para amostras de ensaios

3.2 Procedimento experimental

Para a avaliação da degradação, as propriedades dos aços ASTM 249 316L e AISI 316L utilizados nos tubos dos trocadores de calor e tubos de purga, respectivamente, foram avaliadas mediante procedimentos experimentais de: simulação de ensaios não destrutivos e Corrosão Eletroquímica.

3.2.1 Ensaios Não Destrutivos: Preparação para ensaio IRIS

Após a desmontagem do trocador de calor, foi necessária a utilização da técnica de ensaio não destrutivo IRIS (*Internal Rotary Inspection System*) para direcionar quanto à escolha dos trechos de tubos do trocador de calor e tubo de purga a serem avaliados. O ensaio de sistema de inspeção rotativa interna (IRIS) foi utilizado para mapear descontinuidades e perda de espessura, analisando os diâmetros dos tubos, gerar imagens e gráficos dos locais onde há pontos localizados de corrosão “pites”.

A superfície interna da tubulação foi jateada com água sobre pressão a 120 bar, a fim de remover oxidações e possíveis obstruções. Essa ação foi necessária para não comprometer a qualidade do sinal e danificar os componentes do kit de Ultrassom IRIS. Após a varredura dos tubos e detectadas anomalias e ou baixas espessuras, as amostras foram selecionadas e preparadas para os ensaios subsequentes. Para a análise das superfícies foi utilizado um equipamento KIT da fabricante Pan American modelo: ULTIMA DIGITAL número de série: 200104 pertencente à empresa German Engenharia de Inspeção. O aparelho digital possuía um *software* que permite o armazenamento de todos os dados obtidos, conforme ilustrado na Figura 14 (GERMAN ENGENHARIA, 2017).

Apresenta-se na Figura 14 a imagem em 2D, gerada pelo equipamento IRIS, apontando áreas do tubo do TC com discordâncias.

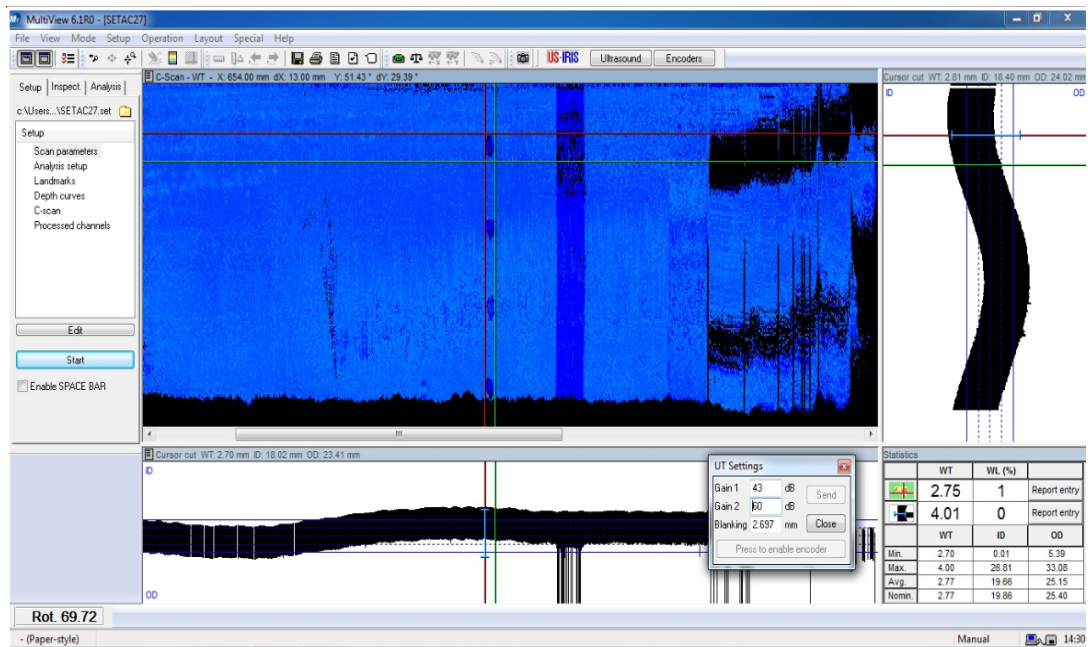


Figura 14- Áreas dos tubos do TC com discordâncias

Fonte: German Engenharia (2017)

Tem-se na Figura 15 a análise gráfica das discordâncias analisadas pelo software para amostras do TP.

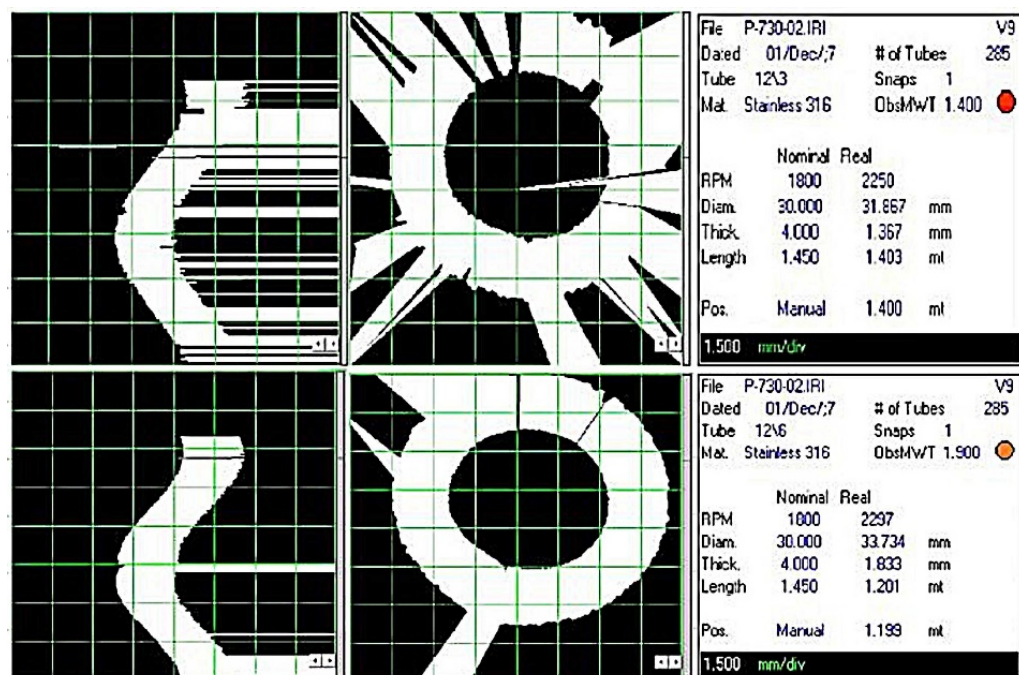


Figura 15- Análise gráfica dos pites encontrados durante ensaio IRIS no TP

Fonte: German Engenharia (2017)

Após identificação dos pontos de corrosão dos tubos por IRIS, foram extraídos corpos de prova “amostras” para estudo dos tipos de corrosão atuantes nos reatores na produção PVC. Um exemplo de tal degradação dos tubos pode ser observado na Figura 16. O estudo dos tipos de corrosão foi estudado com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura.



Figura 16- Superfície interna do tubo de purga com presença de áreas de corrosão

3.2.2 Preparação de Corpos de Prova para análise metalográfica

Os corpos de prova (“amostras”) extraídas dos tubos foram preparados para as análises metalográficas com corte transversal, embutimento em resina do tipo baquelite, lixadas com sequência de lixas de granulometrias: 80; 180; 320; 400; 600; 800 e 1200 *mesh* e polidas em emulsão de alumina de 1 μ m. Após o polimento, as amostras tiveram suas microestruturas reveladas com solução química de água régia (ácido clorídrico e ácido nítrico) nas concentrações de 200ppm (partes por milhão) e 400ppm. Também foram submetidas à solução de cloreto com ajuste do pH=7, nas suas respectivas concentrações.

A preparação das amostras foi realizada no laboratório de metalurgia TM Service Laboratório Metalúrgico e foram estudados pelas técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura:

a) Microscopia Óptica

A metalografia ótica qualitativa foi utilizada para o estudo da microestrutura das amostras de aço inoxidável tipo ASTM TP-316L. A análise de microscopia foi realizada em Espectrômetro de Emissão Ótica por Centelha ESPECTROMAXX, disponível no laboratório de metalurgia TM Service Laboratório Metalúrgico, tendo utilizado o campo claro como método de observação.

b) Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura apresenta a possibilidade de analisar um material com aumentos elevados e grande profundidade de foco, fornecendo características tridimensionais às amostras, além da possibilidade de realizar a análise por Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (EDS).

As informações obtidas foram derivadas da captação e processamento do sinal proveniente da interação com a amostra. Assim, foram utilizadas tanto as técnicas de imagens por elétrons retroespalhados quanto secundários, esta última forneceu uma resolução melhor e uma imagem de interpretação mais simples devido ao forte efeito topográfico proporcionado.

A microscopia eletrônica de varredura foi, portanto, utilizada com o objetivo de estudar os detalhes microestruturais, principalmente quanto às informações provenientes dos contornos de grão, bem como analisar as superfícies expostas aos meios corrosivos contendo cloretos.

A análise visual via microscópio eletrônico de varredura (MEV) e análise elementar semi-quantitativa via MEV/EDS (Microscópio eletrônico de varredura / Espectroscopia de energia dispersiva) foi realizada no Lab. de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC – Departamento de Engenharia Química da UNICAMP.

O método de análise por energia dispersiva, ou EDS, por MEV, foi utilizado para confirmar e complementar os resultados obtidos para caracterizar o produto de corrosão presente na superfície. Foi realizada análise elementar semi-quantitativa utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO Electron Microscopy 440i acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de Raios-X (EDS) Oxford 6070 (Cambridge, Inglaterra).

3.2.3 Ensaios Eletroquímicos: Polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de impedância eletroquímica

As superfícies dos corpos de prova foram preparadas por lixamento e polimento para a avaliação da corrosão eletroquímica das amostras dos tubos de refrigeração do condensador de calor, confeccionados em aço inoxidável austenítico ASTM A 249 TP-316L, e do tubo de purga, confeccionado em aço inoxidável austenítico AISI 316L.

A célula eletroquímica utilizada era composta por contra-eletrodo de Platina; um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo de trabalho (corpo de prova dos aços com área de $0,5\text{cm}^2$). O eletrólito foi uma solução salina de 0,5M de NaCl, diluída em água destilada a 25°C. A corrosão eletroquímica das amostras foi avaliada a partir de ensaios de polarização e impedância potenciodinâmica. Para a realização dos experimentos utilizou-se um potenciostato / galvanostato Autolab PGSTAT 128N, pertencente ao laboratório do grupo de pesquisa em Solidificação da Universidade Estadual de Campinas (FEM / Unicamp).

As curvas de polarização potenciodinâmica foram determinadas com uma taxa de varredura de 0,1 mV/s de -200 mV à +500 mV (Ag/AgCl) em relação ao potencial de circuito aberto (obtido em 1200 segundos de imersão). Nos testes de Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi adotada resolução de 10 pontos por década, frequências de 10 mHz a 100 kHz e amplitude de potencial de 10mV. Os parâmetros para a realização dos ensaios no Potenciostato/ Galvanostato PGSTAT 128N, foram ajustados a partir do computador, utilizando o programa NOVA da Autolab. A célula eletroquímica foi montada e ajustada, conforme representação esquemática mostrada na Figura 17.

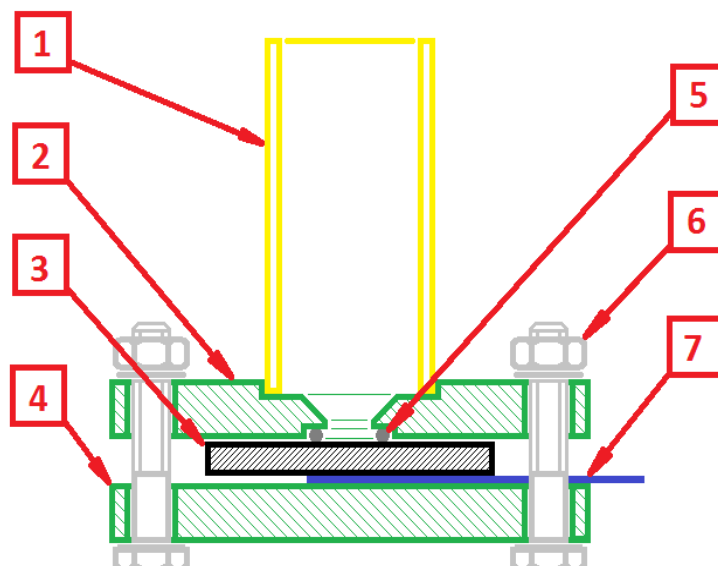


Figura 17- Esboço do dispositivo utilizado na realização do experimento e seus componentes: (1) tubo de acrílico, (2) suporte para fixação tubo/placa de acrílico; (3) corpo de prova; (4) contra-placa de acrílico; (5) o-ring de vedação; (6) porcas e parafusos de fixação e (7) terminal de contato em cobre.

O dispositivo foi montado contendo eletrólito e inserido em uma gaiola de Faraday para evitar que quaisquer interferências eletromagnéticas gerem ruídos durante a realização do ensaio, conforme Figura 18.

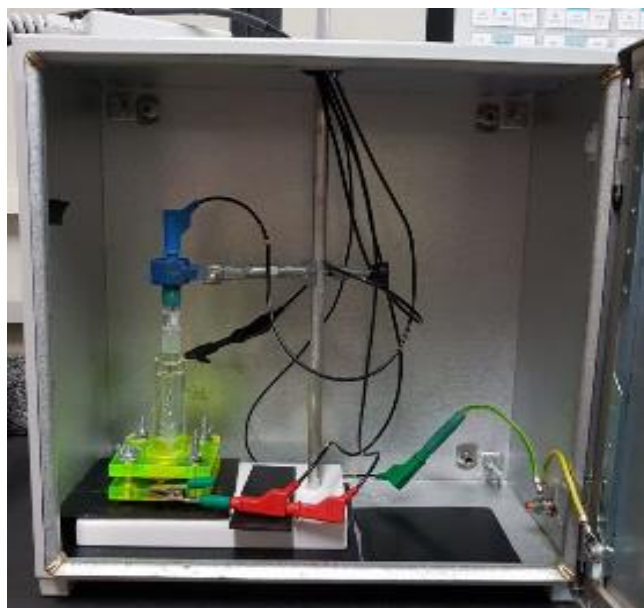


Figura 18- Dispositivo para ensaios eletroquímicos nas amostras TC e TP

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados nesse capítulo os resultados dos ensaios experimentais realizados, além da análise sobre os valores obtidos. Os ensaios de corrosão limitaram-se a curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, dos aços inoxidáveis ASTM 249 TP-316L e AISI-316L, onde foram extraídos os potenciais de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}).

4.1 Confirmação da composição química dos aços

A confirmação da composição química nas amostras foi obtida a partir da análise dos teores de cada elemento presente por meio de espectrometria de fluorescência de Raios X, sendo as ligas classificadas de acordo com os seus respectivos sistemas de nomenclatura e microestrutura. A Tabela 3 contém a composição química dos aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (trocador de calor) e a Tabela 4 demonstra o resultado das análises para os aços inoxidáveis AISI-316L (tubo de purga) utilizados nos ensaios.

Tabela 3- Composição química dos tubos do trocador de calor fabricados em aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L

Tubo do Trocador de calor (TC)							
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Obtido	0,021	0,52	1,74	0,032	0,003	17,39	11,29
Elemento	Mo	Al	Cu	Ti	V	W	Fe
Obtido	2,00	0,01	0,199	ND	0,048	ND	Base

Fonte: TM Service Laboratório Metalúrgico (2017)

Tabela 4- Composição química do tubo de purga fabricado em aço inoxidável AISI 316L

Tubo de purga da saída do trocador (TP)							
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Obtido	0,025	0,58	1,60	0,030	0,003	17,26	10,01
Elemento	Mo	Al	Cu	Ti	V	W	Fe
Obtido	2,00	0,005	0,058	ND	0,047	ND	Base

Fonte: TM Service Laboratório Metalúrgico (2017)

As amostras analisadas apresentaram baixo teor de carbono, característica dos aços inoxidáveis da série ASTM e AISI série 316L que impedem a ocorrência de corrosão intergranular, entretanto, as amostras dos tubos do trocador de calor apresentaram maior concentração de Ni e Cu na sua composição em comparação aos valores encontrados para os mesmos elementos nas amostras do tubo de purga. De acordo com Rao; Babu; Kumar (2018), a susceptibilidade ao pite diminui com o aumento dos teores de níquel e cobre. Esses elementos de liga não somente reduzem a susceptibilidade à nucleação de pite, mas também diminuem a taxa de crescimento do pite (GIRALDO, 2006).

4.1.1 Análise da microestrutura dos tubos do trocador de calor (TC)

Após os ensaios de MO/MEV e análise elementar semi-quantitativa via MEV/EDS, observou-se que a microestrutura das amostras ensaiadas apresentou austenita com presença de ferrita, típica de aço inoxidável ASTM A 249 TP-316L, sem presença de fases deletérias que comprometam a qualidade do material. Observou-se, também, que os tubos ensaiados do trocador de calor foram construídos de acordo com a norma ASTM, norma essa específica para tubos com costura utilizando solda automática longitudinal sem adição de metal e recozido a 1040°C, resfriamento brusco, superfície lisa, decapado com o cordão de solda laminado internamente a frio. Pode-se concluir que não existe problema na microestrutura, tanto do metal base quanto da solda, que torne o aço susceptível ao processo corrosivo em condições normais de operação de um trocador de calor.

Ilustram-se nas Figuras 19 e 20 microestrutura das da costura de fabricação do tubo do trocador de calor.

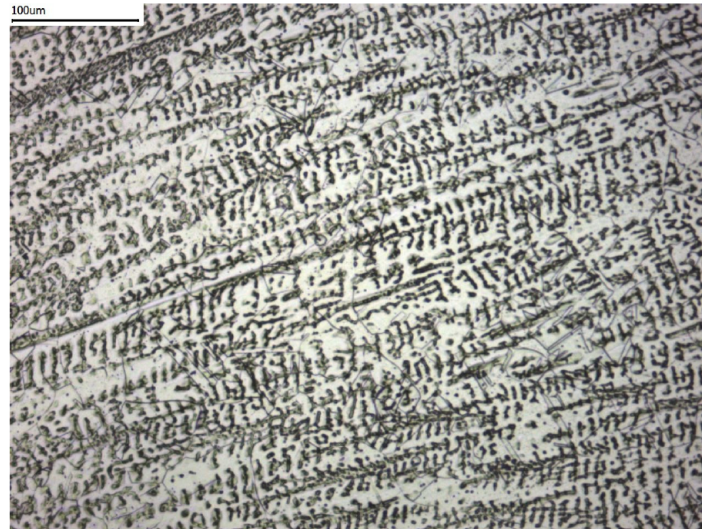


Figura 19- microestrutura da costura de fabricação do tubo do trocador de calor
– Aumento de 200x

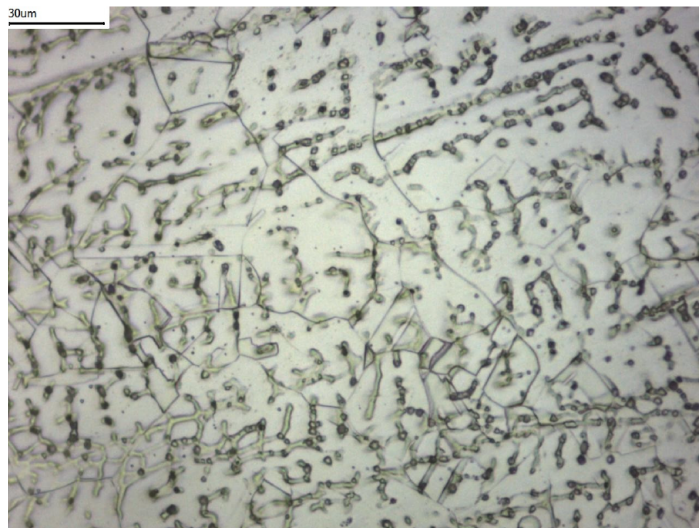


Figura 20- microestrutura da costura de fabricação do tubo do trocador de calor – Aumento de 500x

Tem-se na Figura 21 a microestrutura do metal tubo do trocador condensador. Observa-se a microestrutura austenítica, típica de aço inoxidável ASTM A 249 TP 316L.

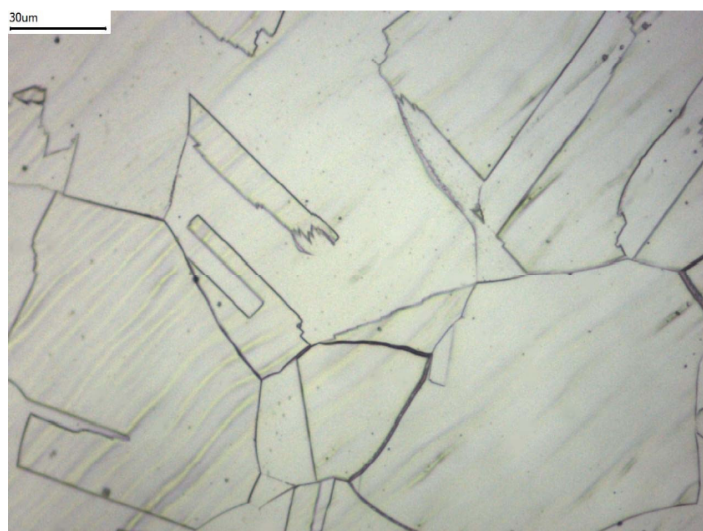


Figura 21- Microestrutura do núcleo do tubo do trocador de calor constituída de matrix austenítica
- Aumento de 500x

Considerando os resultados da análise e comparando-os com os dados de projeto do equipamento trocador de calor condensador, constatou-se que a microestrutura do material está de acordo com a especificação ASTM A 249 TP-316L, não apresentando fases deletérias que comprometam a qualidade do material.

4.1.2 Análise da microestrutura do tubo de purga (TP)

Ficou constatado nos ensaios MO/MEV e análise elementar semi-quantitativa via MEV/EDS que a microestrutura do metal estudado apresentou, além da fase austenita, a fase ferrita (solução sólida de carbono em ferro alfa (α -Fe)), que não é uma condição típica do aço inoxidável austenítico AISI-316L. Normalmente essa situação é decorrente de tratamento térmico de solubilização em desacordo com a norma de fabricação. Essa condição reduz a resistência à corrosão de maneira geral.

Constatou-se, também, que o tubo ensaiado não apresentou costura (soldas em sua estrutura), sendo formado através de um molde de peça única de cilindros de aço carbono através do processo de trefilação. A fabricação é mais elaborada para garantir uma superfície lisa e totalmente consistente, sem ondulações, de acordo com a dimensão e diâmetro estabelecido conforme os parâmetros das normas AISI, o processo é controlado e as tensões geradas durante

a fabricação são removidas através de tratamentos térmicos.

Ilustra-se na Figura 22 a microestrutura do metal do tubo de purga. Observa-se a microestrutura austenítica com presença de ferrita (pontos escuros). A presença da fase ferrita não é desejável considerando aço inoxidável austenítico AISI-316L, pois torna o material mais susceptível à corrosão (SEDRIKS, 1996; DEXTER, 1987; WALTER, 2004; PARDO et al, 2008).

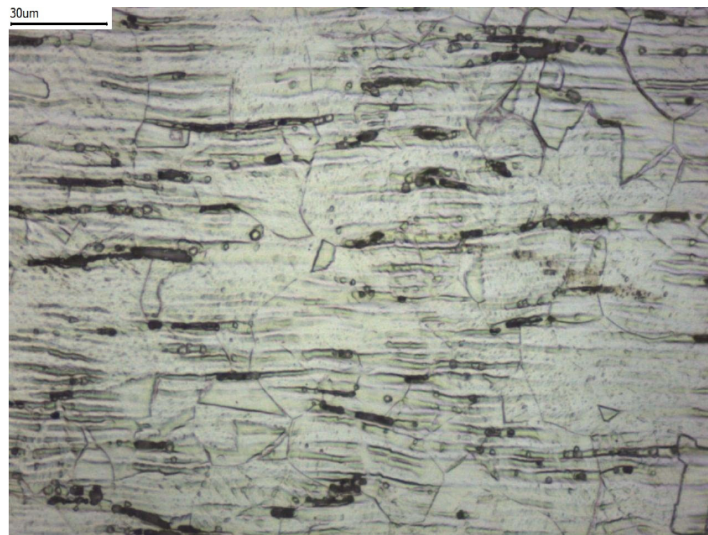


Figura 22- Microestrutura do núcleo do tubo de purga constituída de matriz austenítica com presença de ferrita - Aumento de 500x

4.1.3 Análise da superfície interna do tubo do trocador condensador de refluxo (CR) após degradação

Posteriormente ao conhecimento e confirmação da composição química e arranjo microestrutural do aço em condição não degradada, seguiu-se no estudo da degradação sofrida pelo aço quando utilizado como tubo de trocador de calor. Na Figura 23 pode ser observada uma amostra da superfície interna do tubo do trocador de calor, evidenciando a ocorrência concomitante de corrosão generalizada e pontos mais evidentes de corrosão localizada. Possivelmente, o processo corrosivo dos tubos usados nos trocadores de calor se dá devido à quebra da camada passiva e da presença de íons cloretos gerados na fabricação do PVC.



Figura 23- Vista da superfície interna tubo do trocador com presença de corrosão localizada e generalizada

Em condições operacionais, tem-se que os tubos aplicados ao condensador de refluxo operam em meio reacional constituído de cloreto de vinila (VC), água, dispersante, iniciador, ácido cítrico e nitrito de sódio e outros reagentes. A temperatura da reação era em torno 60°C com pH entre 3 e 4 (meio ácido); no final do processo adicionava-se amônia para neutralização da mistura. A pressão de processo podia variar de 0,2 Bar a 9 Bar. O nível da mistura em reação era mantido em torno de 90%-92%, constatando-se que o VCg umedecido (saturado em água) continha cloretos livres e formação de ácido clorídrico. Devido a essas condições operacionais, tem-se a degradação do aço e, conseqüentemente, a presença de produtos de corrosão atuando como depósitos, desencadeando corrosão localizada do tipo frestas sob depósitos de PVC. Nas Figuras 24 e 25 tais depósitos (pontos brancos) podem ser observados na micrografia obtida em MEV.

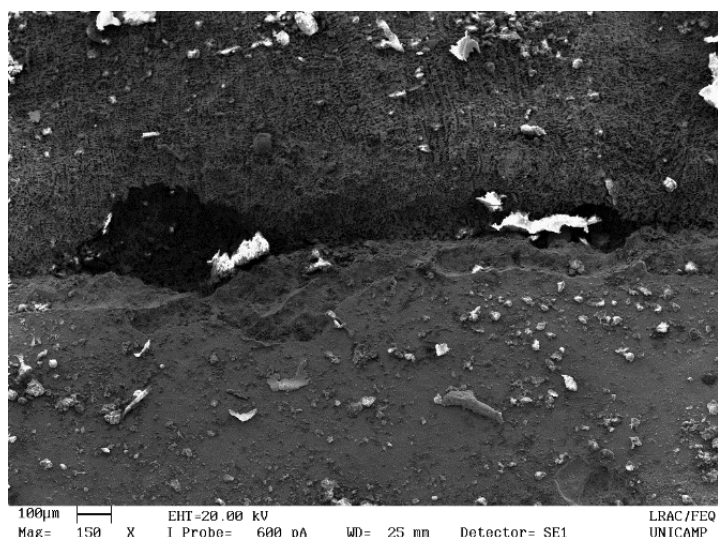


Figura 24- Micrografia de mecanismos de corrosão: Vista geral da superfície degradada

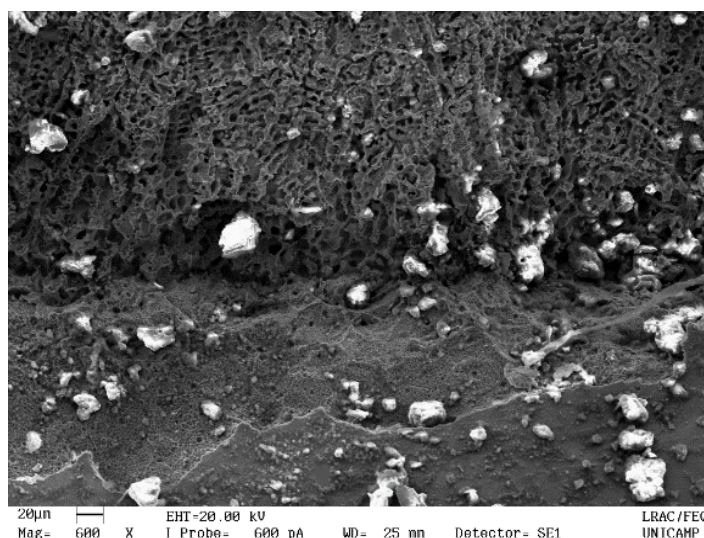


Figura 25- Micrografia de mecanismos de corrosão: Detalhe de produtos de corrosão

Vale ressaltar que o mecanismo de corrosão por frestas sob depósitos é autocatalítico, propiciando a evolução do processo corrosivo. O problema evolui no decorrer do tempo, aumentando a formação de depósitos em toda a extensão dos tubos. Como os depósitos normalmente são porosos, não existe barreira para a permeação do ácido clorídrico no interior destes, sendo que a formação de ácido clorídrico no processo acelera ainda mais a corrosão sob depósitos, uma vez que ajuda a quebrar a camada passiva protetora (BOISSY; ALEMANY; NORMAND, 2013; DEEN; VIRK; HAQUE, 2010; RAO; BABU; KUMAR, 2018).

Uma área da micrografia apresentada na Figura 26 foi analisada em MEV a partir da técnica de EDS. Esta área corresponde à região delimitada em vermelho, onde foi identificado na região analisada a presença de elementos majoritários: O, Cr, Ni, Mo e Fe que indicam, além dos elementos do material, significativa presença de óxidos. Vale destacar, também, a presença do Cl nos produtos de corrosão. Os valores podem ser verificados na tabela apresentada em conjunto na Figura 26. Dentre os elementos identificados, o Cl é o único considerado agressivo aos aços inoxidáveis austeníticos como o ASTM A 249 TP-316L, podendo gerar pites e/ou provocar corrosão por frestas.

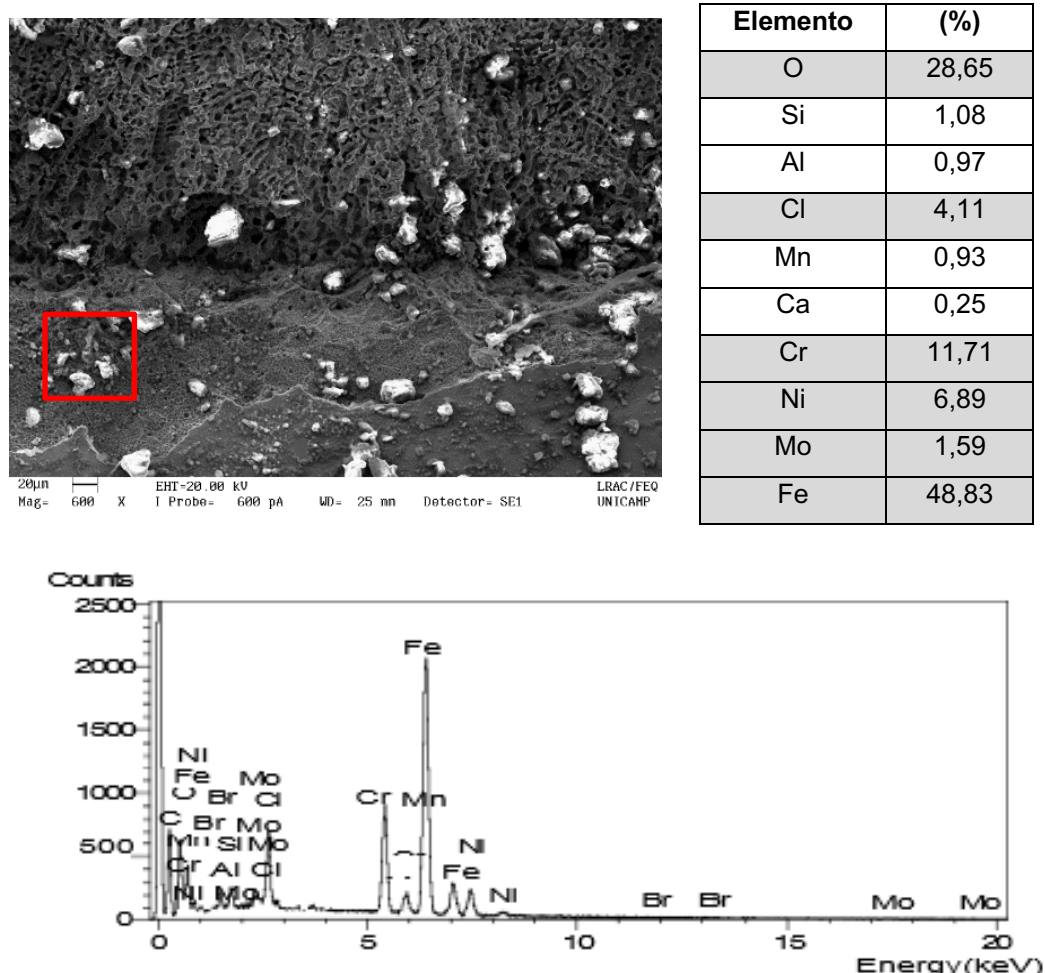


Figura 26- Espectro de EDS do produto de corrosão do tubo do trocador de calor, região delimitada em vermelho

Nas condições normais de operação do trocador de calor, com temperatura máxima de 60°C, não seria esperado ataque corrosivo ao material TP-316L. Porém, como abordado nas considerações teóricas, sob depósitos de PVC aderidos às paredes internas dos tubos, a camada passiva que protege o aço inoxidável pode ser quebrada. Uma vez rompida a camada passiva, a ação dos cloretos passa a ser facilitada. A Figura 27 mostra uma micrografia transversal interna de uma amostra do tubo do trocador de calor em uma região de ataque localizado gerado, possivelmente, pela quebra local da camada passiva.

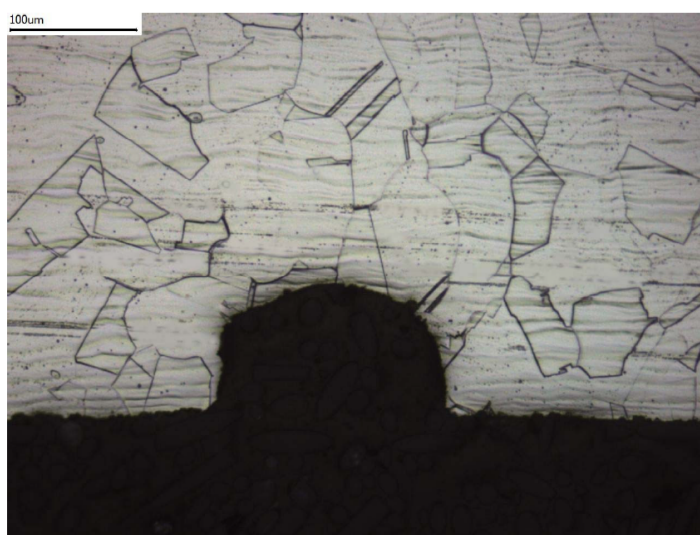


Figura 27- Microestrutura da superfície interna do tubo do trocador de calor constituída de matriz austenítica - Aumento de 200x

4.1.4 Análise da Superfície Interna do Tubo de Purga após degradação

No estudo da superfície interna do tubo de purga, após seu ciclo de trabalho, verifica-se, assim como para o tubo do trocador de calor, uma forte degradação do aço. Portanto, na Figura 28 encontra-se amostras do tubo de purga com marcante presença de uma camada de produto de corrosão de coloração marrom, homogeneamente distribuída, possivelmente formada por óxidos e clorados dos elementos presentes no material.

Corrosão localizada



Corrosão generalizada

Figura 28- Amostras da superfície interna do tubo de purga presença de camada marrom

A corrosão generalizada observada nas amostras do tubo de purga é muito mais acentuada do que a observada nas amostras do tubo do trocador de calor. Isso se deve, principalmente, a agressividade do ácido clorídrico formado no processo, que não condensa no trocador de calor e sim no tubo de purga. Novamente, os pites são gerados sob o produto de corrosão, devido à quebra da camada passiva protetora do aço inoxidável AISI-316L e aos cloretos gerados na corrosão pelo ácido clorídrico. Considerando os dados de processo e a temperatura de operação do tubo de purga, em torno de 30°C, conclui-se que o único agente que pode estar provocando esse processo corrosivo generalizado é o ácido clorídrico (MORONA, 2007; SAADI; YI; CHO, 2016; LUO; SU; LI, 2017).

Nas micrografias das Figuras 29 e 30 pode-se observar melhor a camada marrom na superfície interna do tubo de purga. Na Figura 29 pode-se visualizar que essa camada marrom está distribuída em toda superfície e, também, a presença de pites. Detalha-se na Figura 30 um pite com produto de corrosão interno.

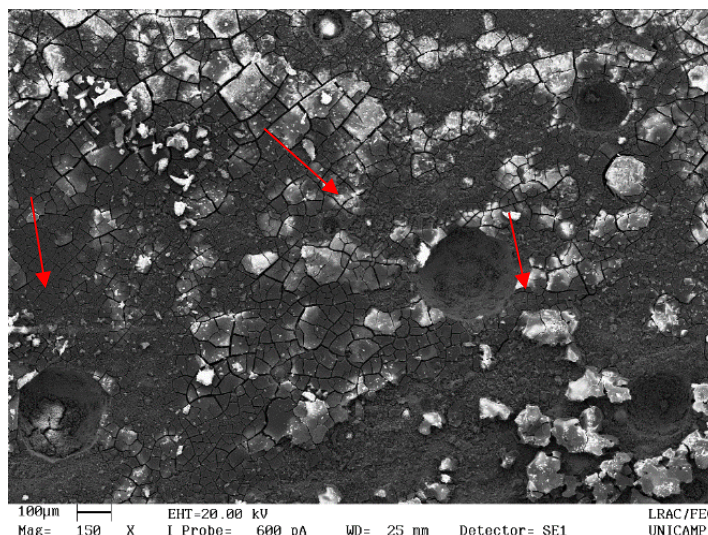


Figura 29- Micrografia de mecanismos de corrosão: Vista geral da superfície contendo produto de corrosão e pites

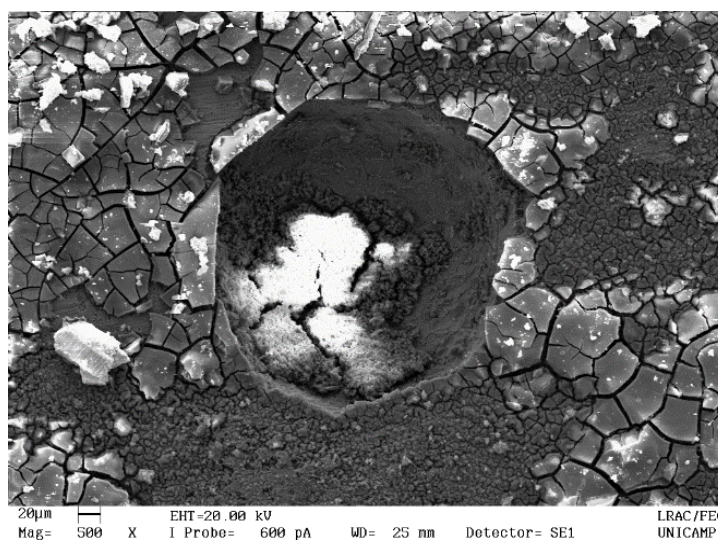


Figura 30- Micrografia de mecanismos de corrosão: Detalhe de um pite com produto de corrosão em seu interior

Para maior detalhamento do produto de corrosão encontrado na superfície do tubo de purga, após sofrer degradação, foi realizada uma análise em MEV por EDS da Figura 30. Portanto, na Figura 31 consta a análise de uma área da micrografia, delimitada em vermelho, confirmando a presença majoritária dos elementos: O, Cl, Cr, Ni, Mo e Fe, indicando tratar-se de óxidos e clorados dos elementos do material do tubo de purga (Cr, Ni, Mo e Fe). A inexistência do elemento C na análise de EDS indica que a camada que recobre praticamente toda

superfície interna do tubo de purga é produto de corrosão e não material orgânico depositado, tais como VC não condensado, PVC ou qualquer outro.

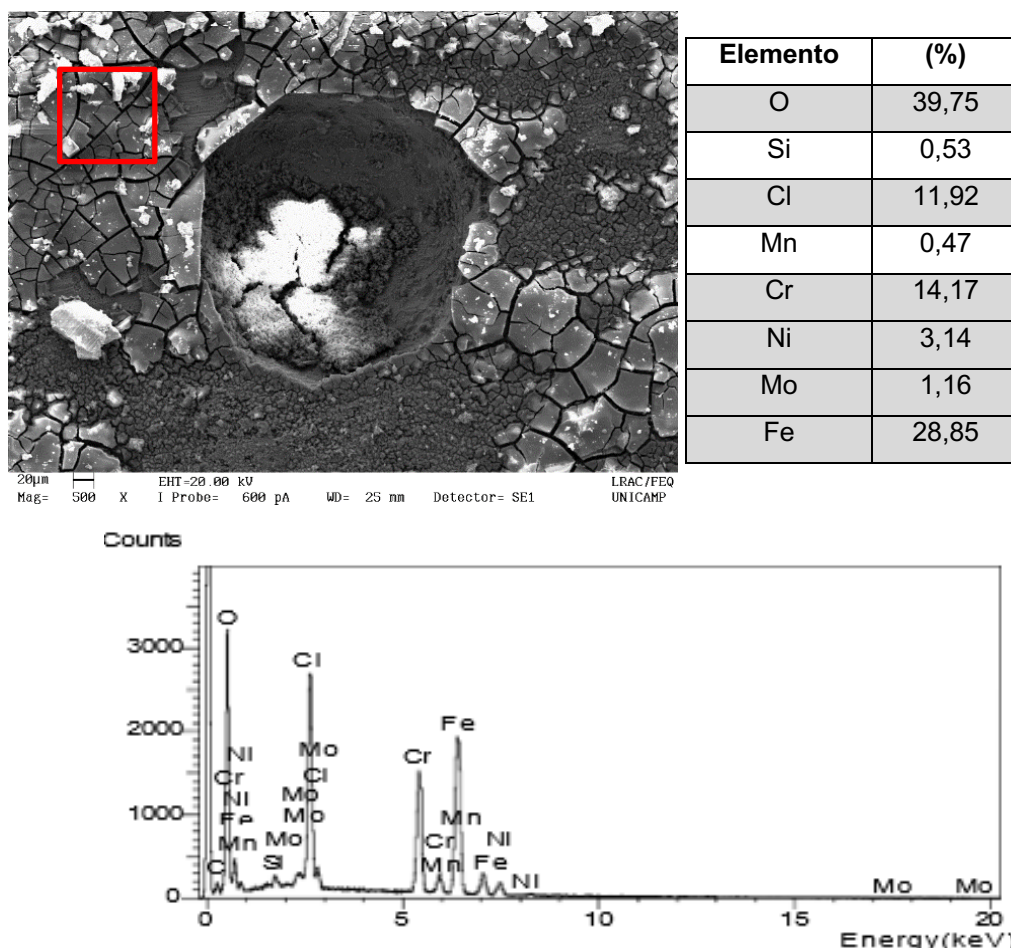


Figura 31- Espectro EDS do produto de corrosão do tubo de purga fora do pite, região delimitada em vermelho

Como comentado anteriormente, a corrosão localizada nas condições operacionais dos tubos de purga ocorre devido aos depósitos de PVC aderidos nas suas paredes internas. A camada passiva que protege o aço inoxidável pode ser quebrada, uma vez rompida a camada passiva, a ação dos cloretos passa a ser facilitada. Mostra-se na Figura 32 uma micrografia transversal interna de uma amostra do tubo de purga em uma região de ataque localizado gerado, possivelmente, pela quebra local da camada passiva e a irregularidade da superfície devido à corrosão generalizada.

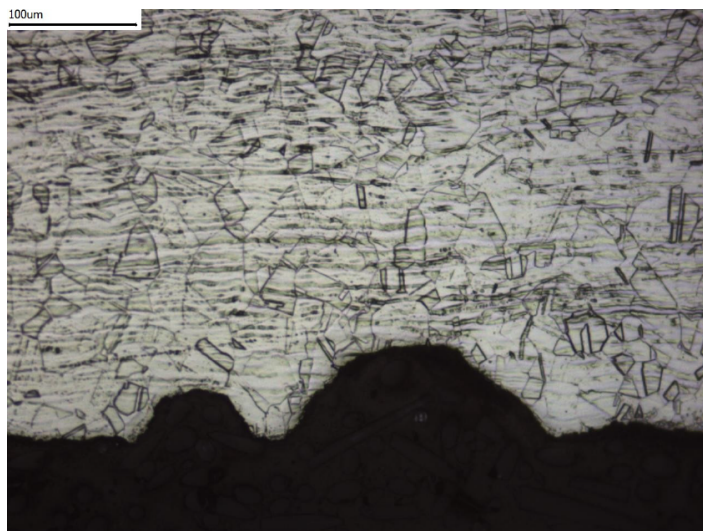


Figura 32- Microestrutura da superfície interna do tubo de purga com corrosão generalizada e pites - Aumento de 200x

4.2 Análise Eletroquímica dos Aços usados em tubo de purga e tubos do trocador de calor

Após análise de amostras obtidas em regiões degradadas durante o processo de produção do PVC, tanto do aço inoxidável ASTM A 249 TP-316L (TC - trocador de calor) quanto do aço AISI-316L (TP - tubo de purga), amostras lixadas e polidas foram avaliadas mediante ensaios eletroquímicos em meio contendo íons Cl. Tal estudo laboratorial objetivou corroborar com os dados apresentados, principalmente quanto à fragilidade dos aços inoxidáveis aplicados em condições agressivas e quantificar parâmetros eletroquímicos.

4.2.1 Polarização Linear em Aços Inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP)

Tem-se nas Figuras 33 e 34 as curvas comparativas de polarização potenciodinâmica obtidas experimentalmente para os aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC - trocador de calor) e AISI-316L (TP - tubo de purga), correspondendo a testes realizados em solução 0,5 M NaCl estagnada e naturalmente aerada a 25°C. Ao observar-se as curvas nota-se que há uma grande diferença em seus

perfis, uma vez que em seus ramos anódicos a curva para o aço do tubo do trocador de calor mostra um patamar de passivação seguido de um potencial de pite, enquanto que o aço do tubo de purga mostra uma curva totalmente ativa, ou seja, sem patamar de passivação ou definição de potencial de pite para o aço.

Portanto, na curva de polarização linear, Figura 33, para o aço inoxidável utilizado no tubo do trocador de calor, observa-se perfil passivo no ramo anódico, comportamento típico de aço inoxidável ASTM A 249 TP-316L, onde tem-se uma faixa de estabilidade de potencial de passivação compreendida em, aproximadamente, 0,750 V e potencial de pite 0,996 V. Contudo, a amostra de aço inoxidável de tubo de purga ensaiada por polarização linear não apresenta em seu perfil uma faixa de estabilidade de potencial de passivação e potencial de pite. Desta forma, as curvas experimentais de polarização confirmam a tendência à corrosão dos aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC - trocador de calor) e AISI-316L (TP - tubo de purga) em meios com íons cloreto, como analisado em amostras degradadas pelo processo produtivo do PVC.

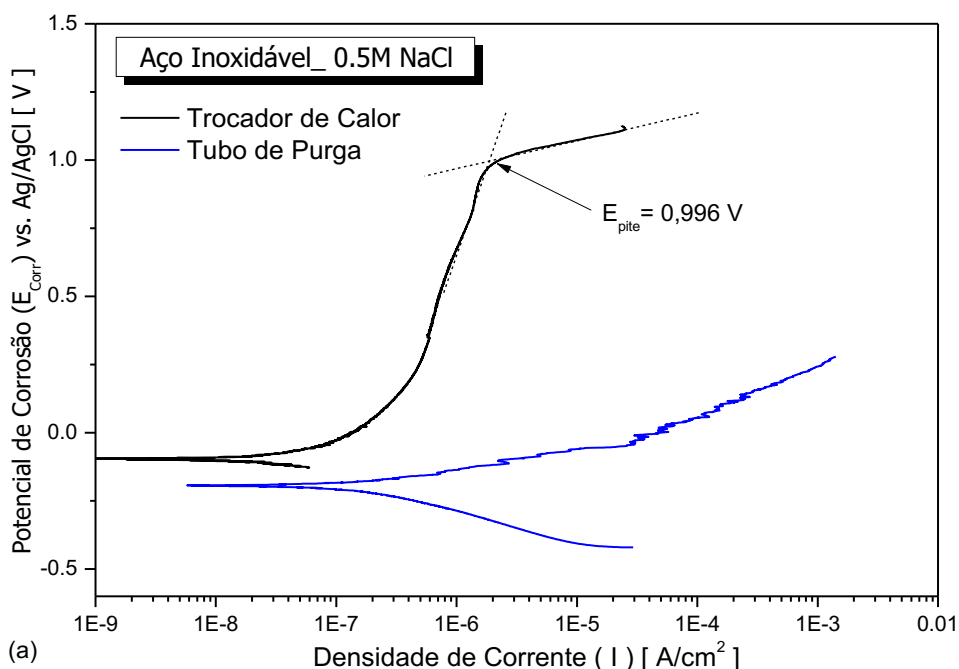


Figura 33- Curvas de polarização linear obtidas com amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).

A ocorrência de corrosão localizada, constatada sua nucleação no aço TC ao atingir o potencial de pite, pode estar relacionada ao fato de íons cloretos terem a

capacidade de formar um meio ácido dentro do pite com forte grau de dissociação durante o processo corrosivo (BELLEZZE; GIULIANI; ROVENTI, 2018).

A partir da técnica de extrapolação de Tafel, foram extraídos os potenciais de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), como demonstrado nas curvas da Figura 34. Desta forma, é possível avaliar a resistência à corrosão do aço inox tipo ASTM A 249 TP-316L e do aço Inox AISI 316L, onde os dados quantitativos mostram maior resistência à corrosão do aço de tubo do trocador de calor, tendo potencial de corrosão, levemente, mais eletropositivo e menor taxa de corrosão, representada por ($I_{corr} = 1,597.10^{-8} \text{ A/cm}^2$).

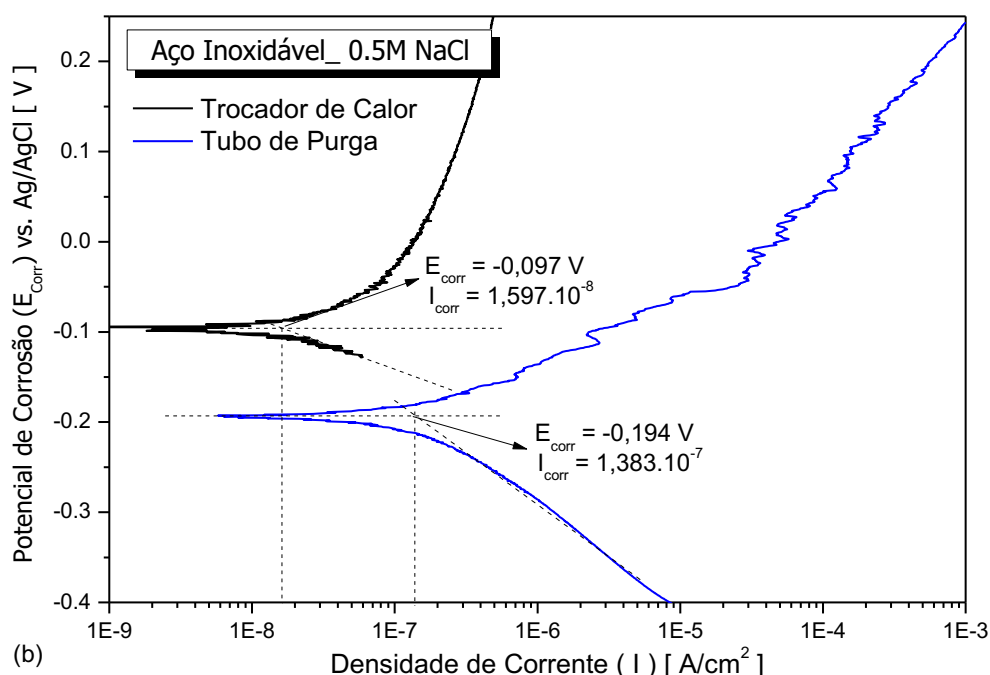


Figura 34- Extrapolação de Tafel nas curvas de polarização das amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).

O tubo de purga apresentou maior suscetibilidade à corrosão, devido apresentar menor concentração de Ni e Cu na sua composição química em comparação aos valores encontrados para os mesmos elementos nas amostras do trocador de calor, Tabelas (3) e (4). A partir da literatura, sabe-se que o aumento dos teores de níquel e cobre no aço diminui a susceptibilidade ao pite e sua taxa de crescimento (GIRALDO, 2006).

Os aços inoxidáveis da família TP-316L são susceptíveis à corrosão por pite, ocorreram pites instáveis para o eletrólito exposto a NaCl, entretanto, destaca-se a importância do elemento de liga molebidênio que atua na proteção do aço 316L contra esse tipo de corrosão. É a sua dissolução, logo após a ruptura da película passiva, com consequente formação de compostos de Mo e oxigênio (KOCH; et al, 2002; WALTER, 2004), que irá repassivar o pite, esse efeito se fez presente nos eletrólitos de cloreto utilizados.

O aço AISI-316L apresentou o mesmo comportamento quanto à ocorrência de pites instáveis nos eletrólitos mais ricos em Cl^- . Observou-se que os pites instáveis foram mais frequentes nos eletrólitos ricos em Cl^- . Sugere-se que esse comportamento está relacionado com a capacidade de acidificação do ácido clorídrico no interior dos pites, a literatura menciona que o ácido clorídrico, ou seja, a capacidade de acidificação é mais proeminente (BOISSY; ALEMANY, C; NORMAND, 2013).

4.2.2 Impedância Eletroquímica para aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP)

Os diagramas de Bode e Nyquist, obtidos experimentalmente, podem ser vistos a partir das Figuras 35 e 36, respectivamente.

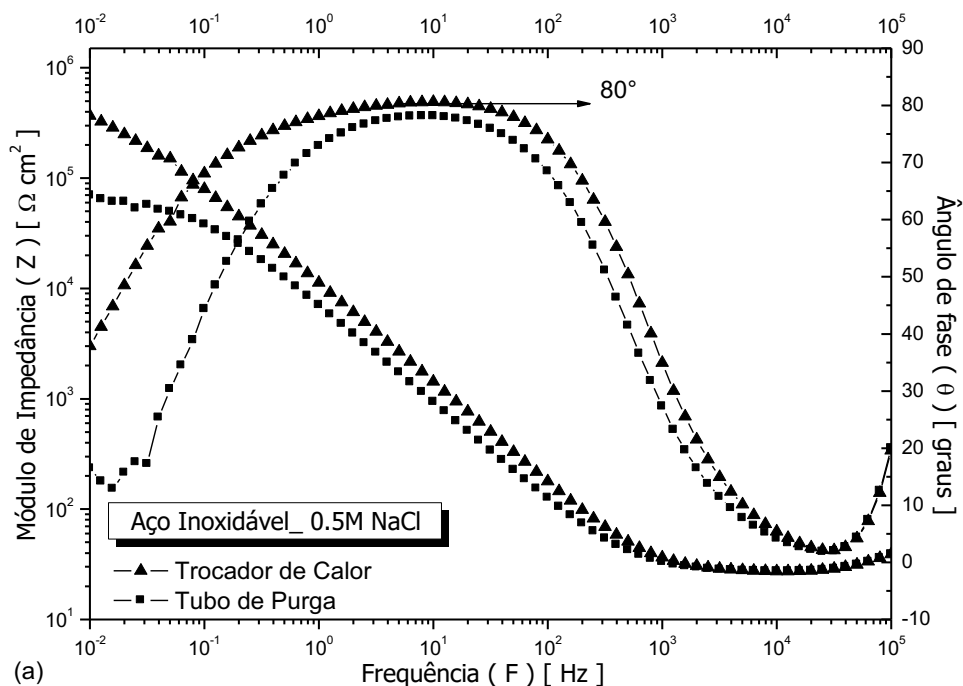


Figura 35- Diagramas de impedância eletroquímica, Bode e Bode fase, obtidos com amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).

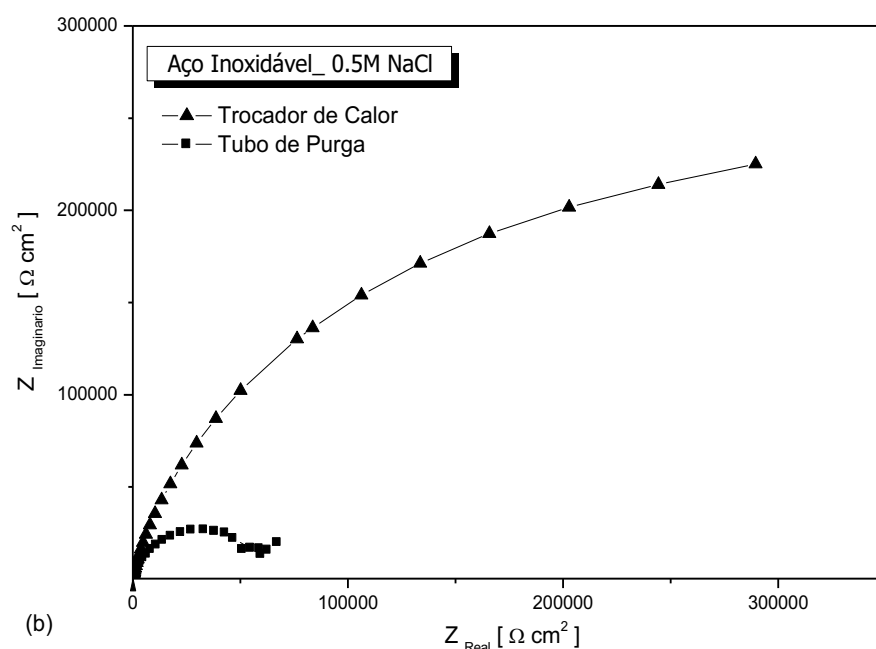


Figura 36- Diagramas de Nyquist obtidas com amostras de aços inoxidáveis ASTM A 249 TP-316L (TC) e AISI-316L (TP).

Ilustram-se nas Figuras 35 e 36 os resultados experimentais dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para amostras dos aços usados em tubos de reatores para a produção do PVC. Portanto, amostras dos aços inoxidáveis

tipo ASTM A 249 TP-316L e do aço Inox AISI 316L são comparadas nos gráficos de Bode e Bode fase em função da frequência (Figura 35) e diagramas de Nyquist (Figura 36). De forma geral, pode ser observado nos gráficos a tendência apontada nos ensaios de polarização, onde é nítida a maior resistência à corrosão do aço ASTM A 249 TP-316L utilizado na produção de tubos de trocador de calor.

Os perfis das curvas de ângulo de fase demonstram a tendência à passivação da amostra referente ao aço TC, onde em médias frequências se observa um platô do ângulo de fase máximo (80°). O mesmo não é observado para a amostra referente ao aço TP, pois a abertura da curva é menor e não se mantém um platô ao se atingir o ângulo de fase máximo (78°). Na Figura 35, ainda pode ser observado o módulo de impedância das amostras, com valor de impedância na ordem de $366.808 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço TC e impedância da ordem de $69.919 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço TP, novamente apontando a notável superioridade do aço ASTM A 249 TP-316L em relação ao aço Inox AISI 316L quanto a resistência à corrosão na presença de solução com cloreto (DUNDEKOVÁ, S.; HADZIMA, B.; FINTOVÁ, S., 2015).

Comparando-se os diagramas de Nyquist, Figura 36, observa-se a expressiva variação de mecanismos de corrosão entre os dois materiais ensaiados. O aço TC é altamente resistente à corrosão e apresenta perfil capacitivo e típico de aços inoxidáveis resistentes à corrosão (DEEN, K.M.; et al, 2010), enquanto que o perfil da curva de Nyquist para a amostra do aço TP possui um arco capacitivo mais fechado, muito menor ao encontrado para a amostra do aço TC. Em baixas frequências, vale ainda, ressaltar que os pontos dispersos e com mudança de inclinação sugerem um mecanismo de corrosão controlado por um processo difusional.

5 CONCLUSÃO

Considerando os resultados das investigações teóricas e experimentais conduzidas ao longo desse trabalho e comparando com dados da literatura, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

- a) Os aços inoxidáveis das séries ASTM e AISI 316L apresentam baixa concentração de carbono, que impedem a ocorrência de corrosão intergranular. Entretanto, as amostras dos tubos do trocador de calor apresentaram maior concentração de Ni e Cu na sua composição em comparação aos valores encontrados para os mesmos elementos nas amostras do tubo de purga, tornando o aço AISI 316L mais frágil à corrosão por pite que o aço ASTM 316L.
- b) As caracterizações microestruturais dos aços das séries ASTM e AISI 316L mostram que o aço ASTM 316L utilizado no tubos do trocador de calor é constituído basicamente de austenita, sem presença de fases deletérias as propriedades do material, enquanto que o aço AISI 316L usado no tubo de purga constituiu uma microestrutura austenítica com presença de ferrita, propiciando ao material maior suscetibilidade à corrosão localizada.
- c) Comparando amostras dos aços após ciclo de aplicação em TC e TP, observa-se que o mecanismo de corrosão localizada se dá pelo mesmo agente causador: depósitos de PVC aderidos nas paredes internas dos tubos. Contudo, além da corrosão localizada, há também a corrosão generalizada observada nas amostras do tubo de purga (aço AISI 316L), devido, principalmente, à agressividade do ácido clorídrico formado no processo que não condensa no trocador de calor, mas sim no tubo de purga.
- d) A partir das curvas de polarização linear nota-se o comportamento passivo e a nucleação de pites para amostra do aço ASTM 316L, enquanto que para a curva do aço AISI 316L, há um comportamento anódico ativo, com alta

cinética de corrosão. Pela técnica de extrapolação de Tafel, os dados quantitativos mostram maior resistência à corrosão do aço de tubo do trocador de calor (ASTM 316L), com potencial de corrosão, levemente, mais eletropositivo e menor taxa de corrosão, representada por ($i_{corr} = 1,597 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$).

- e) Os resultados de impedância corroboram a tendência a maior resistência à corrosão apontada pelas curvas de polarização para o aço ASTM A 249 TP-316L utilizado na produção de tubos de trocador de calor. Os perfis das curvas de ângulo de fase demonstram a tendência à passivação da amostra referente ao aço TC. O mesmo não é observado para a amostra referente ao aço TP, pois a abertura da curva é menor e não se mantém um platô ao se atingir o ângulo de fase máximo (78°). Um valor de impedância na ordem de $366.808 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço do trocador de calor (TC) e de impedância da ordem de $69.919 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço do tubo de purga (TP) apontam a notável superioridade do aço ASTM A 249 TP-316L em relação ao aço Inox AISI 316L quanto a resistência à corrosão na presença de solução íons cloreto.

6 TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Realizar ensaios de corrosão em função de um maior tempo de imersão de amostras e diferentes temperaturas de ensaio;
- b) Análise em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e TEM (Microscópio eletrônico de Transmissão) para caracterização de possíveis fases deletérias dos aços (TC) e (TP);
- c) Realizar ensaios de corrosão com soluções mais utilizadas na aplicação, como HCl;
- d) Simular o circuito equivalente dos resultados de EIE visando obter uma análise quantitativa dos mecanismos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELLEZZE, Tiziano; GIULIANI, Giampaolo; ROVENTI, Gabriella. **Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method.** Corrosion Science, v. 130, 2018, pp. 113-125.
- BOISSY, C.; ALEMANY, C.; NORMAND, B. **EIS evaluation of steady-state characteristic of stainless steel passive film grown in acidic solution.** Electrochemistry Communications, v. 26, 2013, pp. 10-12.
- CHARLES, J. **Past, present and future of the duplex stainless steels.** Duplex Conference, Grado, Italy, 18-20 June, 2007.
- CHAWLA, S. L; GUPTA, R. K. **Materials selection for corrosion control.** Materials Park, OH: ASM International, 1995, p. 65.
- CHEM, Sumitomo. CO, **Process for polymerizing vinyl chloride using a reflux condenser,** Great Britain patent 1, 393, 208, 1975.
- DAVIS, J. R. **ASM speciality handbook: stainless steels.** Materials Park, OH: ASM International, 1996.
- DEEN, K.M.; et.al. **Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting corrosion.** Engineering Failure Analysis, v. 17, 2010, pp. 886-893.
- DEXTER, S.C. **Forms of Corrosion – Localized Corrosion.** In: ASM Metals Handbook, Metals Park, ASM International, v. 13, 1987, pp. 226-262.
- DUNDEKOVÁ, S.; HADZIMA, B.; FINTOVÁ, S. **Influence of the surface finishing on electrochemical corrosion characteristics of AISI 316L stainless steel.** Materiálové inžinierstvo, v. 22, 2015, pp. 77-84.
- DUTRA, A.C., NUNES, L.P. **Proteção Catódica** Editora Técnica – Rio de Janeiro, 1987, pp. 29 -32.
- FURTADO, P. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas,** Ed. do Autor(1ª). Publicado pela Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG 1981, pp. 17–155.
- GENTIL, V. **Corrosão.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro, 2003, p. 368.
- GERMAN ENGENHARIA. **Relatório final de inspeção ensaio IRIS.** São Paulo, relat.0537, 2017.
- GIGOTTO, E.M.; DE PAOLI, M.A. **Transporte de massa em polímeros**

intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. Química Nova, vol.22, n.3, São Paulo, 1999.

GIRALDO, C.A.S. **Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização.** Tese de Doutorado, São Paulo - Universidade de São Paulo (USP), 2006, p. 85.

HAMIELEC, A. E.; TOBITA, H. **Polymerization Processes.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A21, 1992, pp. 305-428.

INCROPERA F. P.; et al. **Fundamentos de transferência de calor e de massa.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

KANEKO, M; ISAACS, H.S. **Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions.** Corrosion Science, v. 44, 2002, pp. 1825–1834.

KIPARISSIDES, C. **Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions.** Chemical Engineering Science, 51 (10), 1996, pp. 1637-1659.

KOCH, GH; et al. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States,** Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156, September 2002.

LEÃO, Elizabete R. C. **Avaliação do processo de corrosão localizada pela água de refrigeração em feixes de trocadores de calor de Monel 400.** Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2003, pp. 1-10.

LIU, J.et al. **Effect of pitting nucleation on critical pitting temperature of 316L stainless steel by nitric acid passivation.** Corrosion Science, v. 91, 2015, pp. 232-244.

LUO, Hong; SU, Huaizhi; LI, Xiaogang. **Passivation and electrochemical behavior of 316L stainless steel in chlorinated simulated concrete pore solution.** Applied Surface Science, v. 400, 2017, pp. 38-48.

MARCUS, P. **Corrosion Mechanism in theory and practice.** New York: Marcel Dekker, 2002.

MOAYED, M.H., NAKHAIE, D. **Pitting corrosion of cold rolled solution treated 17-4 PH stainless steel.** Corrosion Science, v. 80, 2014, pp. 290-298.

MONSANTO COMPANY - **Patente Industrial PI n. 212, 394.** 2011.

MORONA, M. T. **Ensaio eletroquímico e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1**. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2007.

NOH, J.A. et al. **Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel**. Corrosion Science, v. 42, 2000, pp. 2069-2084.

PARDO, A. et al. **Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions**. Corrosion Science, v. 50, 2008, p. 1796–1806.

PINTO, J. M.; GIUDICI, R. **Optimization of a cocktail of initiators for suspension polymerization of vinyl chloride in batch reactors**. Chemical Engineering Science, 56, 2001, pp. 1021-1028.

POURBAIX, M. **Lições de Corrosão Eletroquímica**, 3. ed. Bruxelas: CEBELCOR, 1987, pp.1-5,250-360.

RAMANATHAN, Laugudi V. **Corrosão e seu Controle**. São Paulo, SP: Hemus, 1988, pp. 17–193.

RAMÍREZ, Alexander Hincapié. **Influência dos íons brometo sobre a resistência à corrosão por pite de diferentes aços austeníticos e ferríticos**. (Dissertação de Mestrado): São Paulo: USP, 2011.

RAO, M. Amanda; BABU, R. Sekhar; KUMAR, M.V. Pavan. **Stress corrosion cracking failure of a SS 316 L high pressure heater tube**. Engineering Failure Analysis, v. 90, 2018, pp. 14-22.

SAADI, Sara Al; et.al. **Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution**. Corrosion Science, v. 111, 2016, pp. 720-727.

SABARÁ, Ely Wagner Ferreira. **Caracterização microestrutural e avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em aplicações como biomateriais**. (Dissertação de Mestrado). Minas Gerais: UFSJ, 2013.

SANCHES, Leonardo Paiva. **Estudo comparativo a resistência a corrosão entre aços inoxidáveis utilizados em trocadores de calor**. (Dissertação de Mestrado). Rio de Janeiro: DEMM-POLI/UFRJ, 2009.

SATO, N. **Anodic Breakdown of Passive Films on Metals**. Journal of The Electrochemical Society, v. 129, 1982, p. 255-260.

SATO, N. **A Theory for Breakdown of Anodic Oxide Films on Metals**. Elektrochimka Acta, v. 16, 1971, p. 1663-1692.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of Metallic Corrosion "Atmospheric and Media Corrosion of Metals**. Florida, Boca Raton: CRC Press, Corrosion Engineering Handbook, Second Edition, 2007.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2.ed. John Wiley & Sons, New York, 1996.

SIDIROPOULOU, E.; KIPARISSIDES, C. **Mathematical modeling of PVC suspension polymerization: a unifying approach and some new results**. Journal of Macromolecular Science – Chem. A27(3), 1990, pp. 257-288.

SILVA, A.R.; ARAÚJO, M. D. **Efeito de Incrustação e Corrosão Interna no Ensaio de IRIS - Problema e Soluções**. São Paulo, COTEQ 052, 2015.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C.; VAN WYLEN, G. J. **Fundamentos da termodinâmica**. 6. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 576 p.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting Corrosion of Metals**. Houston: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1986.

TACIDELLI, Antonio Rodrigues. **Aumento da produtividade em reatores de polimerização um estudo de caso**. (Dissertação de Mestrado). Paraíba: Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

TEIJI, Kobayashi; et al. **A process for producing vinyl chloride resin**. Kanegafuchi Kagaku Kogyo. Great Britain Patent 2,101, 614 and EP 0,193,952, 1986.

WALTER, J. T. **Influence of molybdenum species on pitting corrosion of stainless steels**. Tese (doutorado), Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, 2004.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003, pp. 37-142.

XIE, T. Y.; et al. **Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion – mechanism, kinetics and modelling**. Polymer, 32 (3), 1991a, pp.537–557.