UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA REDUÇÃO DE CUSTOS EM UMA MÁQUINA DE PAPEL

Lucas Bitar Moraes Barros

São Paulo
2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA REDUÇÃO DE CUSTOS EM UMA MÁQUINA DE PAPEL

Trabalho de conclusão do curso de graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aluno: Lucas Bitar Moraes Barros

Orientador: Prof. Dr. Deniol K. Tanaka

São Paulo
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Barros, Lucas Bitar Moraes
Seleção de materiais para redução de custos em uma Máquina de papel/ L.B.M.Barros. -- São Paulo, 2006.

Trabalho de conclusão de curso - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica

1.Corrosão 2.Máquina de papel 3.Material
Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Mecânica III.t.

RESUMO

BARROS, L. B. M. **Seleção de materiais para redução de custos em uma máquina de papel.** 2006. 5f. Dissertação (Graduação) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Com a crescente concorrência no setor de máquinas de papel, tanto externa quanto interna (Voith de outros países), as dificuldades de se viabilizar uma venda aumenta cada vez mais. Por isso, é imprescindível realizar a redução de custos para tornar o produto mais barato, tornando o orçamento proposto ao cliente em potencial, mais convidativo. Em uma máquina de papel, diversos componentes são fabricados em aço inoxidável, acarretando elevação de custo de matéria prima. Com isso em mente, faz-se necessário um estudo de seleção de materiais, com o objetivo de oferecer resistência mecânica, resistência à corrosão e ao mesmo tempo, reduzir o preço global da máquina de papel.

Palavras-chave: corrosão, máquina de papel, material.

ABSTRACT

BARROS, L. B. M. **Material selection in order to reduce the final price of a machine paper.** 2006. 5f. Dissertation (Graduation) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

With the growing competition of the paper machine sector, including internal competition (Voith from other countries), the difficulty of machine selling is increasing. Because of that, it is very important to reduce cost in order to make the paper machine more competitive and attractive . The stainless steel is extensively used in a paper machine, causing enormous price increase and therefore, it is important to carry out a study of material selection, providing adequate mechanical resistance, corrosion resistance and at the same time, reducing the overall cost.

Keywords: corrosion, machine paper, material.

Sumário

Capítulo 1.OBJETIVO 2
Capítulo 2.INTRODUÇÃO 3
Capítulo 3.DESENVOLVIMENTO 5
3.1.Teor seco 5
3.2.Temperatura 6
3.3.Custo 6
3.4.Resumo dos dados 8
3.6.Escolha da seção crítica 9
Capítulo 4.SEÇÃO CRÍTICA - CRESCENT FORMER 11
4.1.Componentes 12
4.1.1 Rolos 13
4.1.2 Raspadores 13
4.1.3.Tubos dispersores 13
4.1.4 Estrutura 14
4.1.5 Calhas 14
4.1.6.Passadiços 15
Capítulo 5.PRODUTOS QUÍMICOS – FDA 16
Capítulo 6.SELEÇÃO DE MATERIAIS 17
Capítulo 7.REVISÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO 19
7.1.Revisão do design/configuração 19
Capítulo 8.SELEÇÃO DE MATERIAIS 20
Capítulo 9.Análise dos materiais 21
9.1.Ambientes no setor papeleiro 21
9.1.1.Digestores – indústria Kraft 21
9.1.2.Branqueamento 27
9.2. Componentes da máquina de papel 29
9.2.1.Caixa de entrada 29
9.2.2.Estruturas da parte úmida 29
9.2.3.Bombas de vácuo 30
9.2.4.Rolos 30
9.2.5.Água Branca 30
9.2.6.Temperatura 32
9.2.7.pH 32
9.2.8.Cloretos 33
9.2.9.Sulfatos 33
9.2.10.Tiossulfatos 33
9.2.11.Sulfitos 34
9.2.12.Condutividade 34
9.3.Mecanismos de corrosão – água branca 34
9.3.1.Pite causado por cloretos e corrosão em frestas 34
9.3.2.Pite ocasionado por tiossulfato 39
9.3.3.Corrosão Microbiológica 40
Capítulo 10.MATERIAIS NO SETOR PAPELEIRO 41

10.1.Aço inoxidável 41
10.2.Laminados 41
10.3.Polietileno 42
10.4.Resumo dos ambientes 43
Capítulo 11.SELEÇÃO DO MELHOR MATERIAL 47
Capítulo 12.INSTALAÇÃO 48
Capítulo 13.PRÓXIMOS PASSOS 52
Capítulo 14.CONCLUSÃO 53
Capítulo15.REFERÊNCIAS 54
Capítulo 16.ANEXO 56

Capítulo 1.OBJETIVO

Este projeto consiste em um estudo de seleção de materiais e da implementação do material escolhido na linha de produção de máquinas de papel.

Capítulo 2.INTRODUÇÃO

Esse trabalho consiste em selecionar o melhor material para a fabricação de uma máquina de papel *tissue* com o objetivo de redução de custos. Neste estudo, utilizou-se a planta da máquina Mili MP4, situada em Três Barras, SC. Esta máquina foi fornecida pela Voith Paper no ano de 2002 (início de operação em 2003) para produzir desde papel higiênico até papel toalha, com a utilização de 100% de fibras recicladas. Ela possui uma velocidade de produção de projeto de 1.500 m/min, possuindo um largura de tela de 2.880 mm.

Alguns itens que precisam ser levantados para possibilitar a seleção do material são: os produtos químicos utilizados na preparação da massa, a temperatura das seções, o teor seco do papel nas diversas etapas e o custo das diversas seções da máquina. Com estas informações, escolhe-se a seção crítica a ser estudada.

Os papéis denominados *tissue* são aqueles que possuem uma textura macia, flexível, com gramaturas típicas entre 10 g/m^2 e 50 g/m^2 e alta capacidade de absorção de líquidos, ou seja, são o papel higiênico, papel toalha, guardanapo, lenço facial, entre outros. No Brasil as cinco maiores empresas produtoras são: Mili, Manikraft, Melhoramentos, Kimberly Clark e Santher, que concentram 54% do volume total produzido.

A função da máquina de papel é remover a água (água branca) da suspensão de fibras proveniente do circuito de preparação de massa e formar a folha de papel. Basicamente, a máquina de papel é constituída de quatro seções (mostradas na Figura 1):

- Formação (I);
- Prensagem (II);
- Secagem (III) e
- Enroladeira/rebobinadeira (IV).

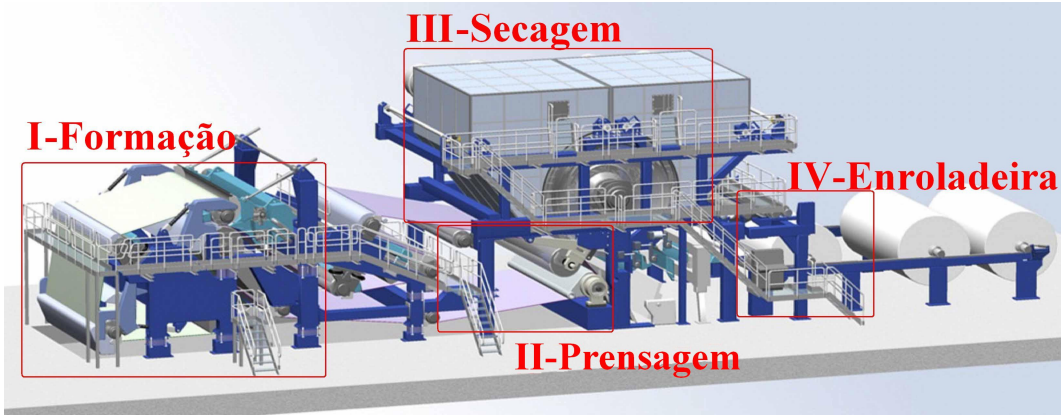


Figura 1: Seções de uma máquina de papel *Tissue*.

Na seção de formação, o jato de suspensão de fibras proveniente da caixa de entrada atinge a tela formadora, consolidando-as e formando uma folha. Neste momento, também ocorre o desaguamento inicial por ação da força centrífuga gerada pelo movimento do rolo formador conhecido como *Crescent Former*.

Após a formação, o papel segue sobre o feltro para a seção de prensagem, onde ocorre o desaguamento por compressão mecânica e ação do vácuo. Outra função importante da prensa é transferir o papel do feltro ao cilindro secador *Yankee*. A seção de secagem consiste no cilindro Yankee e capota de insuflamento, onde o cilindro realiza a secagem por condução de calor e a capota realiza a secagem por convecção.

Após a secagem, o papel é destacado do cilindro e segue para a enroladeira, onde são formados os rolos jumbo.

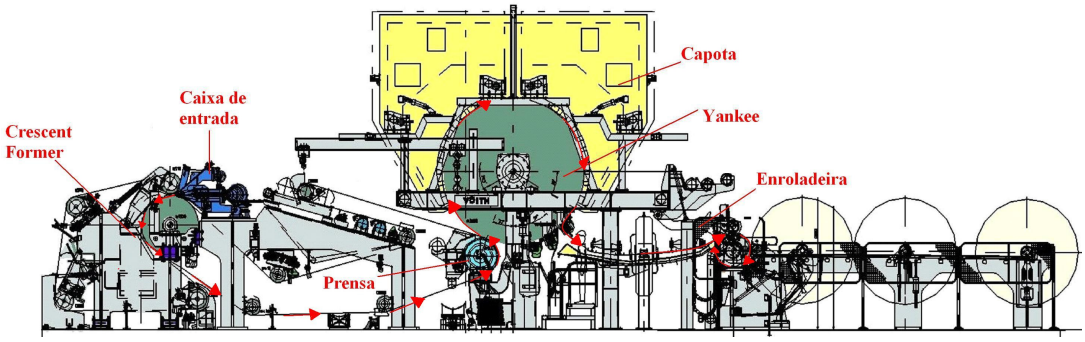


Figura 2: Caminho do papel.

Capítulo 3.DESENVOLVIMENTO

A seção crítica da máquina, na qual será concentrado esforços para selecionar o melhor material, será baseada: nos produtos químicos utilizados na preparação da massa, na temperatura das seções, no teor seco do papel nas diversas etapas e o custo das diversas seções da máquina.

3.1.Teor seco

O teor seco é uma medida para quantificar a suspensão de fibras no papel e é definido pela massa de fibras em 100 gramas de suspensão. Quanto maior for o teor seco do papel, menor será a quantidade de água no mesmo. Os teores secos nas diversas seções da máquina de papel estão apresentados na Tabela 1.:

Tabela 1: Teor seco nas diversas seções da máquina de papel

Seção	Teor seco aproximado (%)
Formadora: depois da caixa de entrada	0,15
Formadora: depois do *Crescent Former*	22
Prensagem: depois da prensa	35-42
Secagem: depois do cilindro *Yankee*	95

A seção formadora é a que apresenta o menor teor seco, ou seja, é a seção em que a massa (papel) possui maior quantidade de água.

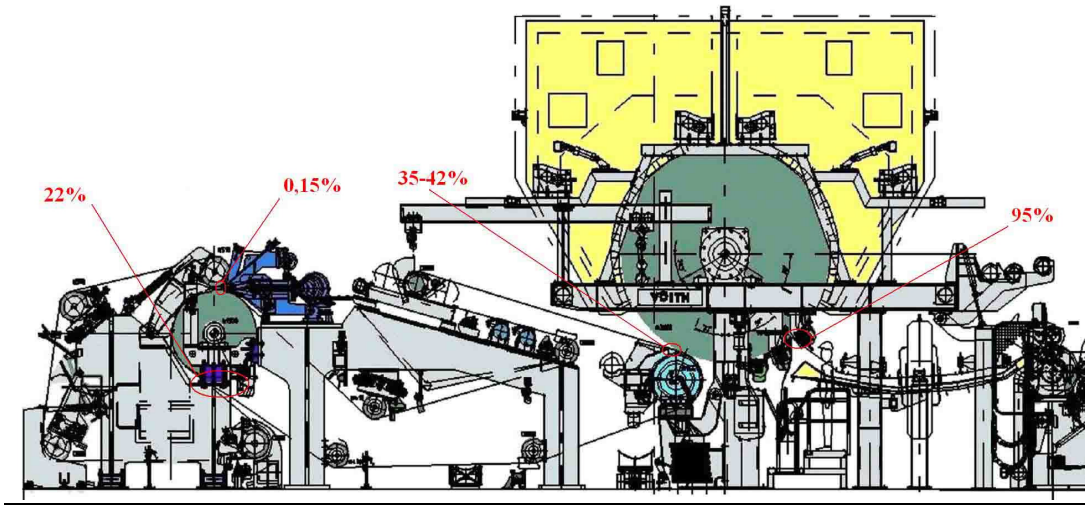


Figura 3: Teor seco nas diversas seções.

3.2.Temperatura

A temperatura do meio é um fator essencial para o estudo da corrosão, porquê tanto o material, quanto o meio, podem sofrer mudanças em seu comportamento. Os levantamentos das temperaturas estão apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: Temperaturas das seções.

Seção	Temperatura aproximada (^oC)
Formadora	35
Secagem: cilindro *Yankee*	80
Secagem: capota de insuflamento	500
Enroladeira	Temperatura Ambiente (Tamb)

Observa-se que a seção crítica quanto à temperatura é a capota de insuflamento com 500 ^oC, seguida do cilindro Yankee com 80 ^oC. A capota não é de fabricação Voith e portanto será desconsiderada trabalho. A temperatura da seção de prensagem será considerada de aproximadamente 30° C.

3.3.Custo

O levantamento de custos de cada seção/componente é importante para a visualização da seção mais crítica da máquina de papel. A partir das informações, obteve-se as porcentagens de cada seção/componente em relação ao custo total.

Tabela 3: Porcentagem do custo de cada seção em relação ao total.

Componente	% Custo da matéria-prima
Caixa de entrada	15,21 %
Crescent Former	16,68 %
Feltro e Prensas	15,97 %
Cilindro *Yankee*	36,44 %
Enroladeira TR-90	6,18 %
Outros	9,52 %

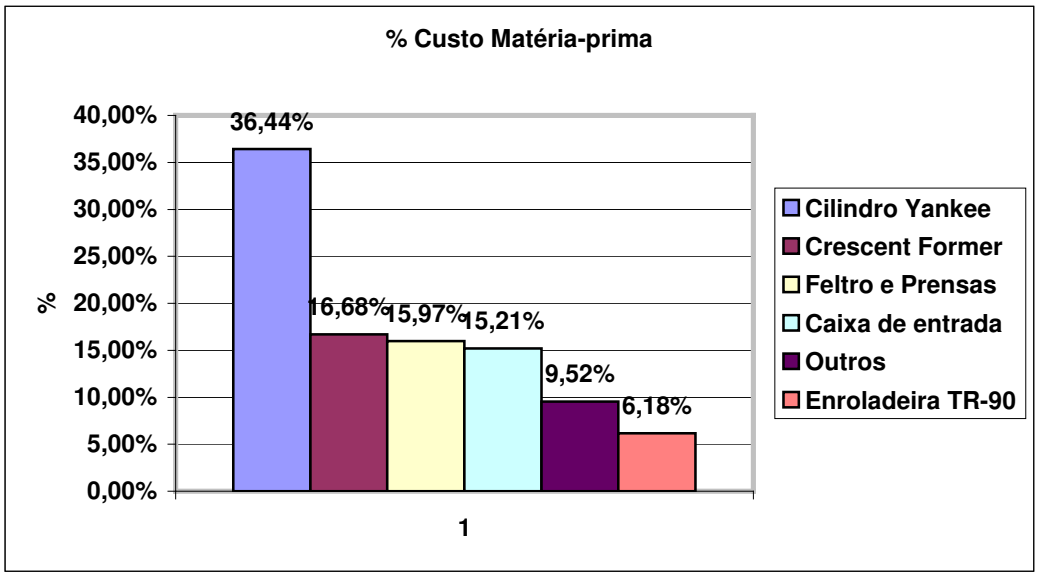


Figura 4: Porcentagem dos custos de matéria-prima.

Observa-se que o cilindro *Yankee* é o componente que possui o mais elevado custo de matéria-prima, seguido do *Crescent Former* e logo em seguida, do Feltro e Prensas. Neste trabalho não será analisado o cilindro *Yankee*, porquê o mesmo é de difícil fundição comparativamente com outros tipos de máquina de papel, e também possui uma pequena produção anual.

Com uma nova redistribuição dos custos, tem-se:

Tabela 4: Porcentagem do custo de cada seção (menos *Yankee*) em relação ao total.

Componente	% Custo da matéria-prima
Caixa de entrada	15,21 %
Crescent Former	16,68 %
Feltro e Prensas	15,97 %
Enroladeira TR-90	6,18 %
Outros	9,52 %

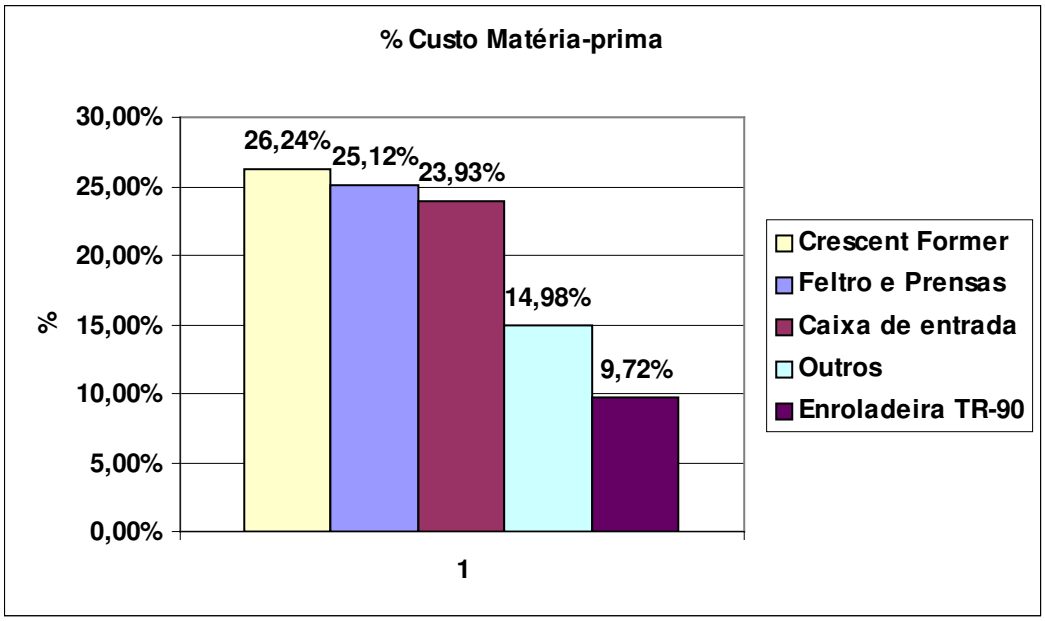


Figura 5: Porcentagem dos custos de matéria-prima.

O custo de matéria-prima do *Crescent Former* corresponde a 26,24 % do total, seguido pelo feltro e prensas com 25,12%.

3.4.Resumo dos dados

O resumo dos dados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resumo dos dados

Componente	% Custo da matéria-prima	Teor Seco (TS)	Temperatura (^{o}C)
Caixa de entrada	15,21 %	0,15 %	35
Crescent Former	16,68 %	22 %	35
Feltro e Prensas	15,97 %	35-42 %	30
Enroladeira TR-90	6,18 %	95 %	Tamb
Outros	9,52 %	-	-

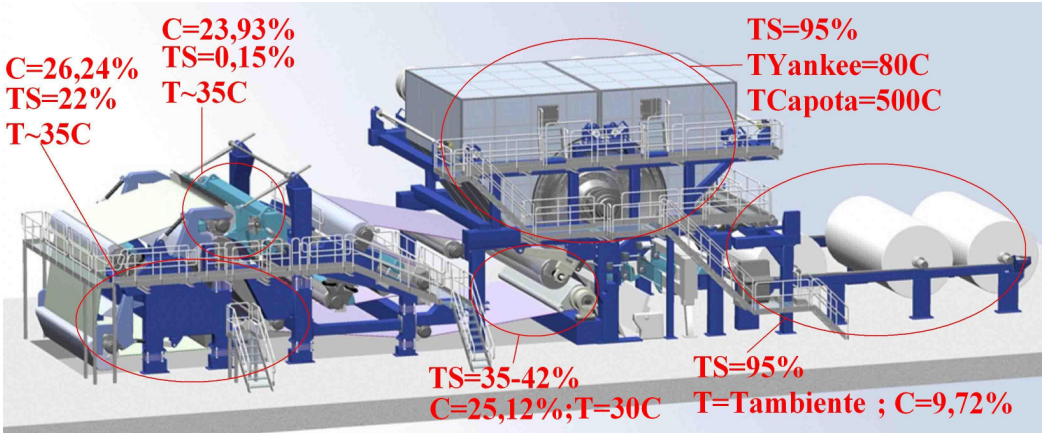


Figura 5: Resumo dos dados

3.6.Escolha da seção crítica

Para a seleção da seção crítica monta-se uma matriz de decisão. As entradas são os dados de custo, temperatura e teor seco nas linhas e as várias alternativas desenvolvidas nas colunas. Atribuem-se pesos a cada atributo e assim tem-se a sua importância relativa. As notas atribuídas serão de 0 a 10 a cada alternativa proposta. A soma desses graus multiplicados pelos seus pesos fornece valores globais que permitem a classificação e seleção da melhor alternativa que será a próxima etapa deste trabalho. A matriz de decisão está ilustrada na Tabela 6.

Tabela 6: Matriz de decisão

ATRI-BUTO	Peso	Caixa de entrada		Crescent Former		Feltro e Prensas		Enroladeira TR-90		Outros	
		nota	nxp	**nota**	**nxp**	nota	nxp	nota	nxp	nota	nxp
% Custo matéria-prima	0,5	8	4	**9,5**	**4,75**	8,5	4,25	5	2,5	6	3
Teor Seco (TS)	0,25	9,5	4,75	**8,5**	**4,25**	6	3	1	2	2	1
Tempe-ratura	0,25	8	4	**8**	**4**	6	3	5	2,5	5	2,5
Soma	1		12,75		**13**		10,25		7		6,5

Os pesos foram distribuídos desta maneira porque o atributo mais importante é o custo das seções, seguido pela temperatura e teor seco, já que são importantes sob o aspecto de corrosão.

Pela matriz de decisão, a seção crítica será o Crescent Former.

Capítulo 4.SEÇÃO CRÍTICA - CRESCENT FORMER

Este sistema é constituído por um rolo formador sólido, em que o fluxo da caixa de entrada é direcionado entre a tela formadora e o feltro, forçando o desaguamento por centrifugação através da tela (Fig. 9). Na separação da tela e feltro o papel acompanha naturalmente o feltro, não necessitando do sistema *pickup* para transferência da folha ao feltro, o que evita problemas de transferência. Atualmente esse sistema é o mais utilizado nas máquinas *tissue*, pois oferece vantagens como:

- Boa formação – o jato é rapidamente "congelado" entre o *gap* formado pelo rolo formador e a tela formadora;
- Economia de fibras devido à melhor formação;
- Melhor controle sobre a relação entre as resistências longitudinal e transversal devido ao pequeno espaço de formação e maior eficiência;
- Melhor desempenho da secagem devido à redução das variações do perfil de gramatura;
- Melhor qualidade: aumento do *bulk* (volume específico), resistência e suavidade do papel;
- O tempo de vida útil das telas formadoras é maior devido à ausência de elementos desaguadores na parte da tela que provocam atrito e desgaste prematuro. Com isso, os custos com manutenção e energia são menores;
- Redução da potência de acionamento devido à inexistência de elementos desaguadores bem como do alto atrito gerado pelas caixas de sucção;
- Redução das potências das bombas de vácuo pela eliminação das caixas de sucção e tubos de vácuo;
- Aumento da vida útil do feltro devido ao aumento do comprimento e eliminação de caixas de vácuo;

As máquinas *tissue* mais velozes operam com essa configuração de tela formadora. Em Março de 2004 a APP/Gold Hong Ye em Suzhou – China quebrou o recorde de velocidade ao operar a 2.100 m/min.

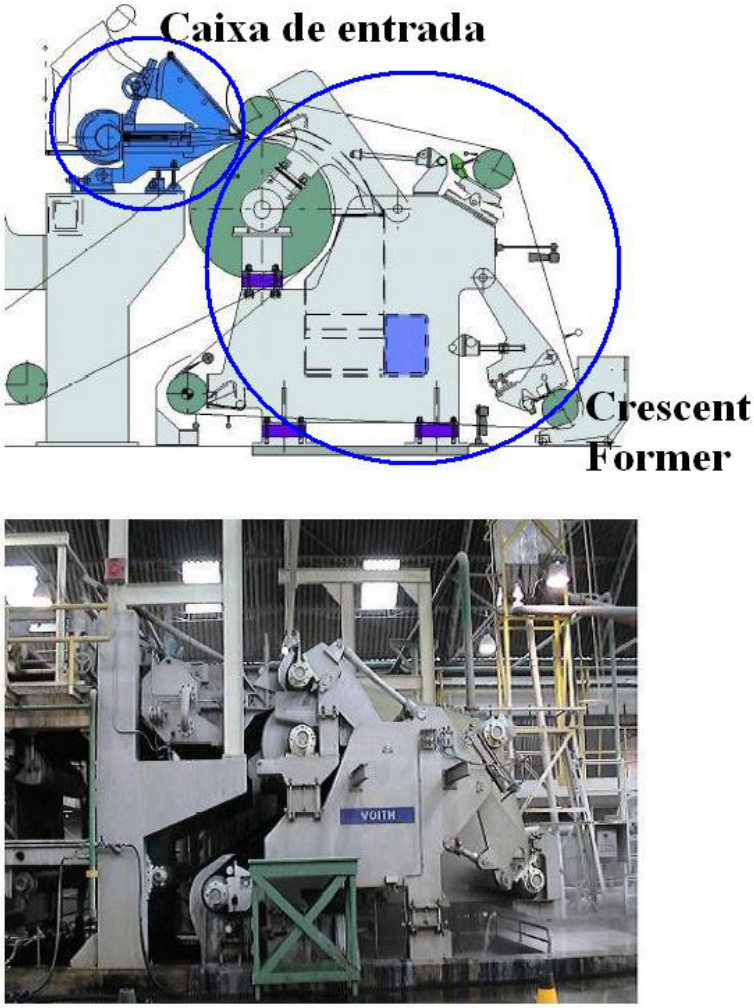


Figura 6: Crescent Former.

4.1.Componentes

Dados Principais:

Tipo: *cantilever*

Largura da tela: 2.483 mm

Apropriado para: tela plástica

Tensão máxima da tela: 8 kN/m

4.1.1 Rolos

- Rolo formador com diâmetro de 1.100 mm de chapa de aço carbono, com revestimento de borracha de 6 mm de espessura. Tampas de aço soldado com ponta de eixo prolongada para acionamento.
- Mancais com rolamentos auto-compensadores de rolos para rolo formador. Carcaça de ferro fundido, com vedações de labirinto e lubrificação por graxa.
- Rolos guia-tela com diâmetro de 423 mm de chapa de aço carbono, com revestimento de borracha de 6 mm de espessura e dureza 0-1 P&J. Pontas de eixo de aço, montadas sob pressão em buchas de ferro fundido.
- Mancais com rolamentos auto-compensadores de rolos para rolos guia-tela. Carcaça de ferro fundido, sobre suportes de aço inoxidável, com vedações de labirinto e lubrificação por graxa.

4.1.2 Raspadores

- Raspadores para rolos guia-tela e formador sem oscilação.
- Suportes de lâminas em aço inoxidável, tipo Lodding Accumate K35A ou similar, com lâmina de material sintético.
- Mancais dos raspadores de aço inoxidável com dispositivo mecânico/manual de destacamento de aço inoxidável.

4.1.3.Tubos dispersores

- Tubo dispersor de alta pressão para limpeza da tela, em tubo de aço inoxidável, para 25 bar, com oscilação eletromecânica e sem dispositivo de limpeza.
- Par de tubos dispersores para limpeza das margens, em tubo de aço inoxidável, para 25 bar, sem oscilação e com dispositivo de limpeza.
- Tubo dispersor de inundação (flooding), em tubo de aço inoxidável, para 3 bar, sem oscilação e com dispositivo de limpeza.
- Tubo dispersor para limpeza do lábio da caixa de entrada, em tubo de aço inoxidável, para 3 bar, sem oscilação e com dispositivo de limpeza.

- Tubo dispersor para aplicação de produtos químicos, em tubo de aço inoxidável, para 2 bar, sem oscilação eletromecânica e sem dispositivo de limpeza.

4.1.4 Estrutura

- Vigas transversais cantilever, de aço soldado revestido de aço inoxidável, para *Crescent Former*. Travamento através de tirantes de aço carbono.
- A viga cantilever é capaz de suportar a estrutura durante a troca da tela.
- Paredes laterais de aço carbono soldada, revestidas de aço inoxidável, formando a estrutura superior do *Crescent Former*, onde estão montados os componentes do mesmo.
- Suportes para rolo formador em aço soldado revestido de aço inoxidável. Peças intermediárias de alumínio fundido no Lado de comando.
- Alavancas articuladas, acionadas por motores pneumáticos e redutores, para o rolo guia tela, acima do rolo formador, de aço carbono revestidas de aço inoxidável e fixadas na estrutura do formador.
- Suportes de aço inoxidável, para fixação do rolo guia tela abaixo do rolo formador, com dispositivo mecânico manual para ajuste de posição do rolo através de parafusos e escalas de ajuste no Lado de acionamento e lado de comando.
- Colunas de aço carbono revestidas de aço inoxidável, localizadas abaixo das vigas cantilever transversais. Peças intermediárias de alumínio fundido no LC. Macacos hidráulicos manuais para troca da tela e/ou feltro.
- Colunas de aço carbono soldado, revestidas de aço inoxidável, para suporte da caixa de entrada e tubo cônico.

4.1.5 Calhas

- Calha de água branca principal, em aço inoxidável, com chapas defletoras para dirigir o fluxo para a saída no Lado de acionamento.
- Calha defletora de água branca, transversal à máquina, em aço inoxidável.

- Calha coletora em aço inoxidável, para o raspador do rolo formador.
- Calha coletora em aço inoxidável, para o raspador do rolo guia tela abaixo do rolo formador.
- Calha coletora em aço inoxidável, para o rolo guia tela após o rolo formador.
- Calha coletora em aço inoxidável, para o rolo esticador.

4.1.6.Passadiços

- Passadiços longitudinais nos lados de comando e de acionamento executados em alumínio.
- Passadiço transversal de aço inoxidável.

Capítulo 5.PRODUTOS QUÍMICOS – FDA

A entidade *Federal Drug Administration* (FDA) do Governo dos EUA lista uma série de produtos químicos que podem ser utilizados na fabricação produtos alimentícios e farmacêuticos, inclusive para a fabricação de papel que possa vir a entrar em contato com o ser humano, direto e / ou indiretamente.

Capítulo 6.SELEÇÃO DE MATERIAIS

Do ponto de vista da corrosão, os seguintes fatores desempenham um papel fundamental e muitas vezes crítico:

- Fabricação e controle de qualidade
- Armazenagem e transporte
- Operação
- Manutenção

O tipo e extensão da corrosão são ditados pelas condições ambientais características de uma aplicação específica, durante a vida útil do componente, como fabricação, transporte, armazenagem, instalação, comissionamento, operação e manutenção.

Quando se seleciona materiais com uma visão econômica, sem a consideração de outros fatores, dois extremos podem ser identificados:

- *Custo mínimo ou projeto econômico*: seleção do material mais barato, seguido de substituições periódicas ou correção de problemas quando estas aparecem.
- *Corrosão mínima*: seleção do material mais resistente, independente do custo de instalação ou vida do equipamento.

Estes fatores podem ser modificados para incluir:

- *Investimento mínimo*: seleções de materiais para um projeto curto onde as partes corroídas são substituídas quando necessário.
- *Manutenção mínima*: um "*super dimensionamento*" (material com espessura maior ou liga melhorada) para reduzir os custos de manutenção (mão-de-obra cara ou lucro cessante) ou onde as peças de reposição não são facilmente acessíveis.

A seleção moderada geralmente recai em algum lugar entre os extremos e inclui considerações de outros fatores, como acessibilidade e segurança.

Procura-se neste trabalho uma visão de custo mínimo e ao mesmo tempo com o mínimo de corrosão possível, evitando ao máximo uma possível parada de máquina para substituição de componentes que venha a falhar e diminuindo o custo de sua fabricação.

Capítulo 7.REVISÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

O primeiro passo na seleção de materiais é uma revisão do meio corrosivo e condições de operação dos equipamentos. Para as indústrias que utilizam produtos químicos, outras informações são necessárias tais como: temperaturas, pressão, vazões mássicas, operação contínua versus intermitente (em batelada), ambiente externo versus ambiente interno e pureza do produto.

No caso dos papéis *tissue*, como entram em contato com o corpo humano os produtos químicos utilizados na sua fabricação devem ser aqueles regulamentados pela FDA (*Federal Drug Administration*).

Para a seção crítica determinada, temos as seguintes condições de operações:

Componente	**% Custo da matéria-prima**	**Teor Seco (TS)**	**Temperatura (^oC)**
Crescent Former	16,68 %	22 %	35

7.1.Revisão do design/configuração

O tipo e o *design*/configuração do equipamento e de seus componentes precisam ser considerados, juntamente com tamanho, complexidade e nível crítico em serviço. Os materiais utilizados para união dos componentes, na montagem, precisarão de igual atenção como os materiais dos componentes. Quando se utiliza a soldagem como método de união, o material de preenchimento precisa igualar a composição química do material base para minimizar os problemas de corrosão, e sua superfície livre de defeitos superficiais, como poros, penetração incompleta ou falta de fusão.

O escopo deste trabalho é selecionar o melhor material, modificando ao mínimo as características de projeto do equipamento.

Capítulo 8.SELEÇÃO DE MATERIAIS

Uma vez o ambiente químico, condições de operação e o tipo e *design* dos equipamentos forem definidos, consideração de materiais para construção são efetuados. Normalmente a seleção é baseada na confiabilidade e experiências passadas.

Foi realizada uma busca em banco de dados, e livros com base nos produtos químicos aprovados pelo FDA para diminuir a lista dos possíveis materiais. A lista dos materiais candidatos selecionados segue abaixo:

- Aço inoxidável AISI 316L;
- Ligas de alumínio;
- Borracha natural;
- Poliuretano (PU);
- Acrílico;
- Polietileno alta densidade (PEAD);
- Polipropileno (PP);
- PVC; e
- PTFE;

Capítulo 9.Análise dos materiais

Testes de corrosão em ambientes representativos são necessários para a seleção final do melhor material. A extensão da investigação depende de:

- Grau de incerteza das informações disponíveis;
- As conseqüências de fazer uma seleção "não ideal";
- O tempo disponível para a avaliação.

Para uma adequada seleção do material precisa-se de um período de ensaio de no mínimo de um ano nas condições reais de operação para verificar o desempenho dos materiais selecionados e a sua adequação.

A seguir apresenta-se uma análise, do ponto de vista da corrosão, dos equipamentos de máquina de papel para orientar a seleção de materiais.

9.1.Ambientes no setor papeleiro

Numa máquina de papel, existem diversas etapas necessárias para a fabricação de papel, entre elas: digestores, branqueamento, refinadores, etc.

9.1.1.Digestores – indústria Kraft

O processo Kraft é o processo predominante na América do Norte para extrair fibras da madeira para uso na manufatura do papel.

No processo Kraft, licor alcalino de sulfetos é utilizada para dissolver lignina de lascas de madeira e para separar fibras de madeiras individuais. Lascas de madeira são expostas no licor de cozimento por horas, numa temperatura e pressão elevadas num processo chamada digestão. O conteúdo do digestor é descarregado sob pressão num coletor chamado *blow tank*. Finalmente, as fibras são separadas do licor numa série de estágios de lavagem (*Brown Stock Washers*).

Os produtos químicos são resgatados do licor numa série de processos. Primeiramente, o licor utilizado no digestor, conhecido como licor negro, é concentrado numa solução de 60 % de sólidos utilizando-se evaporadores. Um subproduto saponáceo chamado *tall oil* é extraída do licor. O licor negro é queimado como combustível numa caldeira de recuperação química. O vapor produzido pela combustão é utilizado para geração de energia. Os constituintes inorgânicos do licor utilizado caem no fundo da caldeira, onde são extraídas como um sal derretido chamado *smelt*.

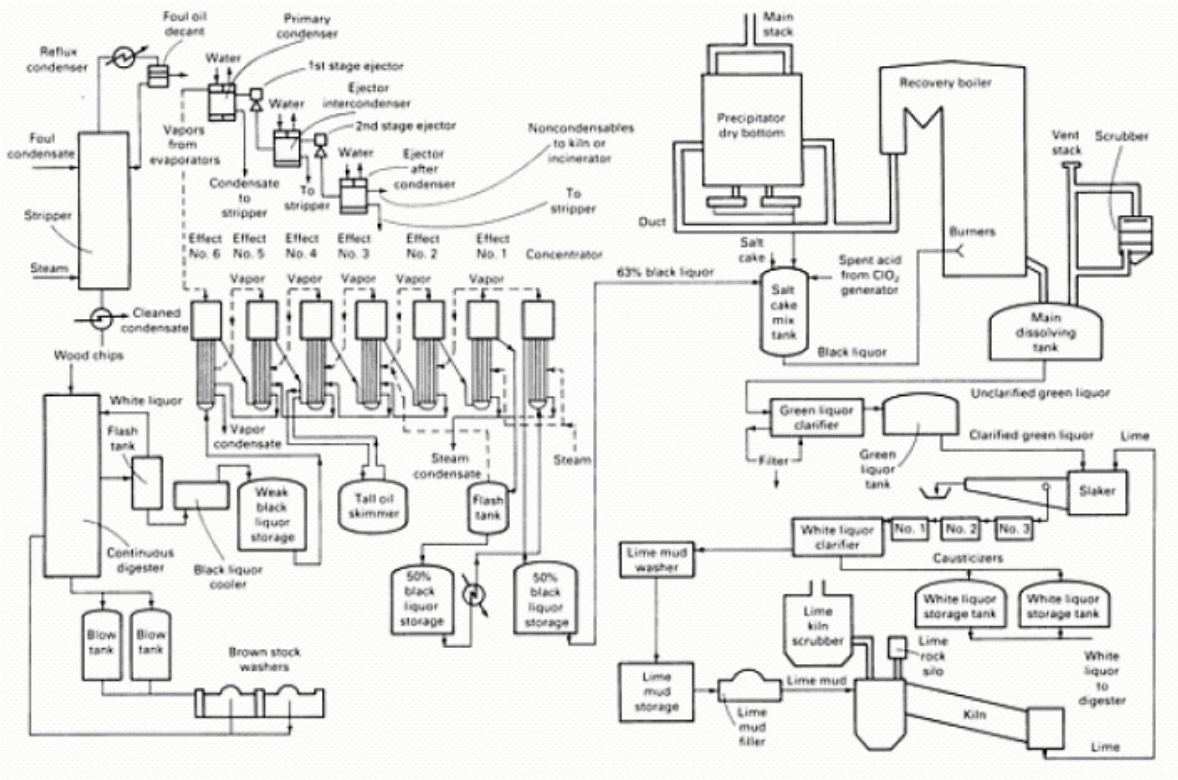


Figura 7: Representação esquemática de uma indústria kraft e recuperação química.

O *smelt* recuperado é convertido em licor de cozimento num processo chamado recaustização. O sal derretido, que consiste principalmente de Na_2CO_3 e Na_2S, é dissolvido em água para fazer licor verde e clarificado para remover resqüícios insolúveis e depois é alcalinizado pela adição de nata de cal.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

O precipitado de $CaCO_3$ é removido do licor por filtração, deixando o licor branco com aproximadamente 100 g/l de NaOH, 30 g/l de Na_2S e quantidades menores de resíduos de carbonatos e compostos de enxofre. O licor branco é armazenado para utilização como licor de cozimento. Entretanto alguns detalhes variam de fábrica para fábrica.

Muitos equipamentos utilizados na indústria Kraft são fabricados de aço carbono, mesmo que apresentem resistência à corrosão e fratura limitada quando expostos aos licores. Em locais críticos (como tubulações de evaporadores de alta temperaturas), são utilizados aços inoxidáveis rotineiramente. Outro uso para o aço inoxidável é quando se deseja eliminar a inconveniência de substituições periódicas de components fabricados com aço carbono.

A corrosão nos digestores aparece de diversas formas, sendo os mais importantes a corrosão generalizada, pites, erosão-corrosão e corrosão sob tensão. Um exemplo de corrosão ocorrida na placa utilizada para a descarregada do digestor sob pressão está mostrada na Figura 8.

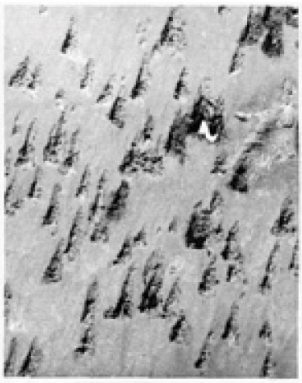


Figura 8: Corrosão-erosão de uma placa de descarga do digestor.

Corrosão é mais severa onde as vazões mássicas são maiores durante o aquecimento indireto e descargas em jato. Em alguns digestores, corrosão é mais severa na zona de borrifo, na qual o licor de cozimento é borrifado nas paredes quentes do digestor. Soldas também são locais preferenciais de ataques em

digestores, incluindo a corrosão sob tensão, com ocorrência de trincas como as mostradas na Figura 9.

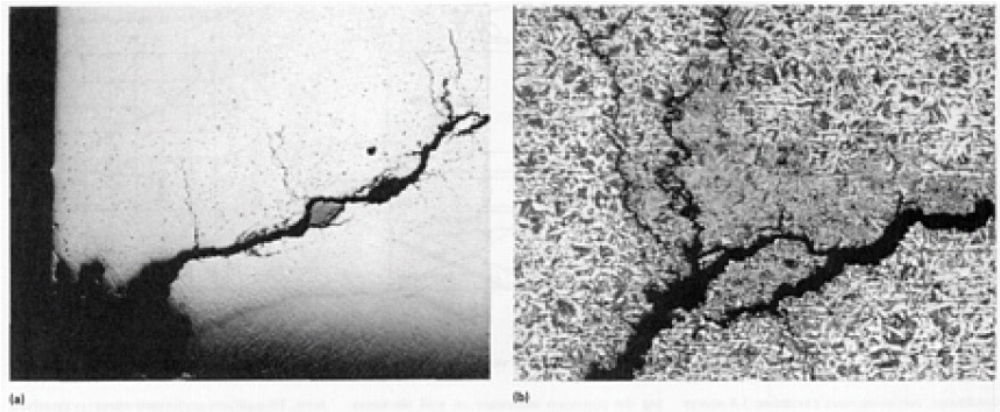


Figura 9: Exemplos de falhas na solda de digestores. (a) Macrografia mostrando fratura num digestor. 10x. (b) Fotomicrografia mostrando a natureza intergranular da fratura na solda de um digestor. 40x

Tubulações e equipamentos auxiliares são sujeitos a corrosão e corrosão-erosão. Cotovelos nas linhas e outras áreas de alta abrasão são particularmente susceptíveis a este tipo de ataque.

Corrosão e fraturas foram encontradas em tubulações de aço inoxidáveis que aquecem os licores em circulação. A expansão térmica diferencial entre o aço inoxidável e o casco de aço carbono aparentemente fornece a tensão para CST.

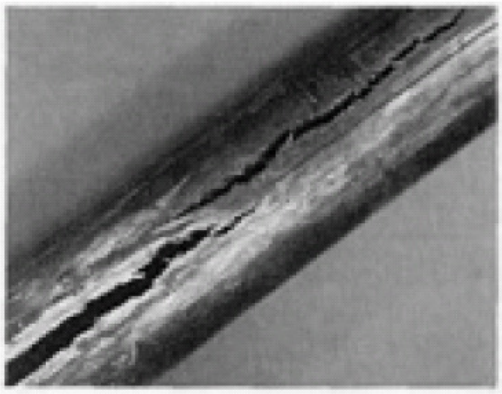


Figura 10: CST de tubulação de aço inoxidável 304L.

O processo de recaustização fornece uma variedade de meios corrosivos, incluindo o licor branco e verde, lama de cal, etc. Os licores branco e verde atacam

os tanques de armazenamento, clarificadores e tubulações fabricadas de aços carbono, mas possuem pouco efeito em aços inoxidáveis (na ausência de abrasivos). Corrosão-erosão é freqüentemente vistas em equipamentos sob contato com abrasivos de lama de cal.

Figura 11: Erosão-corrosão numa hélice de bomba para lama de cal.

A corrosividade do licor branco é fortemente influenciado pela composição de licor. Em simulações de licor branco contendo apenas os produtos químicos importantes (NaOH e Na_2S), a taxa de corrosão do aço carbono é de menor do que 0,255 mm/ano (10 mpy). Entretanto, a presença de tiossulfatos pode aumentar a taxa de corrosão em até 1,3 mm/ano (50 mpy), como mostra a tabela abaixo.

Tabela 7: Efeito do Tiossulfato na corrosividade da água branca. Tempo de exposição - 8 semanas. Fonte: ASM International, Vol.13 Corrosion.

Concentração, g/L			**Taxa de corrosão**	
NaOH	Na_2S	$Na_2S_2O_3$	mm/ano	mpy
80	20	0	0,18	7
80	20	2,5	0,18	7
80	20	10	0,28	11
80	20	25	0,71	28
80	20	50	1,35	53
80	40	2,5	0,15	6
80	40	5	0,51	20
80	40	10	0,53	21
80	40	25	1,09	43
80	40	50	2,21	87

Outras espécies tipicamente encontradas em licor branco como sulfatos, sulfetos, cloretos e carbonatos são aparentemente inócuos. Devido à rápida conversão de sulfeto de hidrogênio para tiossulfato, no licor branco em presença do oxigênio, a taxa de corrosão na interface ar/líquido está provavelmente relacionada pelos efeitos do tiossulfato.

O aço inoxidável 304L não é afetado pelo licor branco e verde, e os equipamentos de recaustização em aço inoxidável devem ter como vida útil a vida da fábrica. Existem poucas justificativas para o uso do aço inoxidável mais caro, 316L, em aplicações de recaustização. O alto pH do licor inibe o ataque por cloretos.

Licor negro varia consideravelmente, dependendo do processo utilizado e o estágio da recuperação química. Licor negro fraco obtido pela filtração dos lavadores possui aproximadamente 20% em sólidos, consistido de compostos orgânicos extraídos da madeira (principalmente lignina), sais inorgânicos não consumidos no processo, ácidos orgânicos e diversos açúcares. O pH do licor negro fraco é da ordem de 12 e o resíduo de NaOH e Na_2S estão na faixa de 4 a 30 g/L. Os constituintes sólidos do licor negro pesado são aumentados pela evaporação na faixa de 60 a 75% e o licor negro pesado à temperatura ambiente é viscoso e semi-sólido. A oxidação do licor negro pode ser utilizada para converter compostos de enxofre em tiossulfatos e sulfatos para reduzir a emissão de odores.

Corrosão nos equipamentos de lavagem é raramente uma preocupação. O pH moderadamente elevado, junto com a baixa concentração de NaOH e o efeito inibidor das espécies orgânicas dissolvida geralmente protegem os equipamentos de lavagem de corrosão severa. Entretanto, a corrosão pode ser acentuada se o pH for diminuído pelo uso de branqueador ácido. O resíduo de alcalinidade do licor negro, geralmente por volta de 12, estabiliza uma camada protetora na superfície do aço. Tubulação de aço inoxidável é geralmente utilizada para transportar o licor negro.

Ataque por pite pode ser encontrada no teto de tanques e outras superfícies expostas a vapores emanando do licor negro. O pite é atribuído pela volatilidade dos ácidos orgânicos que condensam em superfícies mais frias, mas não são neutralizadas pelo licor negro alcalino. Um exemplo deste tipo de corrosão está apresentado na Figura 12.

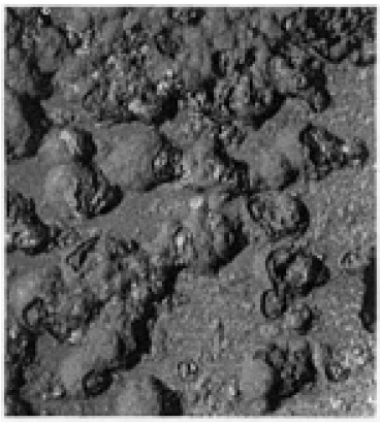


Figura 12: Pite de aço carbono localizado no telhado de um tanque de armazenamento de licor negro.

Apesar da alta temperatura do licor negro tornarem os plásticos reforçados com fibra-de-vidro não adequados para serviços imersos, algumas fábricas utilizam tampas poliméricas em tanques de armazenamentos de licor negro, com o objetivo de minimizar corrosão.

Apesar de que a oxidação do licor negro produz tiossulfato, este é menos danoso para aço carbono em ambiente de licor negro, comparado com a situação de recaustização. Licor negro oxidado possui baixos níveis residuais alcalinos por causa do consumo de NaOH no processo de digestão e completa oxidação do Na_2S. Na ausência de concentrações significativas de NaOH e Na_2S, tiossulfatos são relativamente inócuos sobre aço carbono e este é geralmente adequado em equipamentos oxidativos e armazenamento de licor negro oxidado.

9.1.2.Branqueamento

Branqueamento é um termo amplo utilizado na indústria papeleira para indicar inúmeros processos para aumentar o brilho do papel. Essencialmente, é a continuação do processo de digestão onde os produtos químicos completam a dissolução e a remoção da lignina e branquear as fibras. Independente da origem da polpa, os processos principais são semelhantes. A maioria dos sistemas de branqueamento são realizados em três fases:

1) Deslignificação, normalmente utilizando cloro e dióxido de cloro, mas também o peróxido de oxigênio;
2) Remoção da lignina e carboidratos não-celulósicos em um ambiente alcalino;
3) Desenvolvimento do brilho por oxidação com dióxido de cloro, hipoclorito e / ou peróxido.

Resíduos de oxidantes, como cloro (Cl_2) e dióxido de cloro (ClO_2), são as causas principais de corrosão. A influência corrosiva destes foi determinada com testes em laboratório e chegou-se à conclusão de que uma concentração acima de 25 ppm de cloro ou dióxido de cloro são guiados por resíduos de oxidantes. Qualquer ação que reduza a concentração desses, abaixo de 25 ppm, irá abaixar as taxas de corrosão.

Temperatura e a concentração dos íons de cloro são elevadas depois do fechamento do sistema. A influência destes na corrosão, embora significativa, é usualmente menosprezada pelo efeito corrosivo de resíduos de oxidantes. A reciclagem do sistema (sistema fechado), pode abaixar o pH em todos os estágios ácidos e quando este atinge pH de 1,2 a 1,5, comparado com o pH normal de 2 (Estágio C), a taxa de corrosão do aço inoxidável aumenta drasticamente.

Adição de hidróxido de sódio ou SO_2 são realizadas para aumentar a drenagem e limitar a reversão de branqueamento. SO_2 reage irreversivelmente com os resíduos oxidantes formando produtos não-oxidantes, como por exemplo, ClO_2:

$$2CLO_2 + 5SO_2 + 6H_2O \rightarrow 2HCl + 5H_2SO_4$$

A quantidade de ácido formado por esta reação possui um efeito desprezível na corrosão e uma quantidade mínima de SO_2 deve ser mantida sempre. Resíduos de ClO_2 causa depósitos de óxido de ferro [FeO(OH)] (corrosão). Estes depósitos são insolúveis para pH acima de 3,5 e sua presença agrava os problemas de corrosão devido ao acréscimo de depósitos, causando corrosão por frestas e por concentração diferencial.

A utilização de oxigênio, peróxido de hidrogênio e hipoclorito são geralmente utilizados sob condições alcalinas. Peróxido tem sido utilizado na substituição do ClO_2 e aparentemente não apresenta maiores problemas de corrosão.

A quantidade de ácido formado por esta reação possui um efeito desprezível na corrosão e uma quantidade mínima de SO_2 deve ser mantida sempre. Resíduos de ClO_2 causa depósitos de óxido de ferro [FeO(OH)] (corrosão). Estes depósitos são insolúveis para pH acima de 3,5 e sua presença agrava os problemas de corrosão devido ao acréscimo de depósitos, causando corrosão por frestas e por concentração diferencial.

9.2. Componentes da máquina de papel

9.2.1.Caixa de entrada

A caixa de entrada possui a função principal de transferir uniformemente o fluxo de massa para a tela, sendo essencial que as suas superfícies internas sejam limpas e lisas. A existência de frestas dentro da caixa de entrada, a presença de uma interface ar-líquido, o potencial de danos mecânicos internos (provenientes de rolos retificadores) e até a possibilidade de danos causados por corrente parasita ou de fuga (*stray current*) fazem o ambiente da caixa de entrada mais susceptível à corrosão do que a tubulação. Geralmente constrói-se uma caixa de entrada utilizando-se aço inoxidável austenítico do tipo 317L. Preenchimentos de solda com ligas contendo maior quantidade de molibdênio do que o material base são para conferir uma resistência adicional à corrosão. Algumas caixas são construídas com UNS N10276 ou com UNS S31254 (254SMO), ligas que para ambientes muito mais agressivos. A razão desta escolha é o fato de que uma maior resistência à corrosão, indica uma menor manutenção.

9.2.2.Estruturas da parte úmida

A drenagem da água branca através da tela é feita em calhas de aço inoxidável. A corrosão poderá ocorrer mais facilmente quando se acumulam depósitos na superfície do metal. Membros estruturais são geralmente protegidos por revestimentos de aço inoxidáveis.

9.2.3.Bombas de vácuo

Geralmente, as bombas de vácuo são construídas com rotores de ferro fundido e carcaças de ferro fundido cinzento. Sob o ponto de vista da corrosão, é preferível utilizar água fresca para selamento. Se a velocidade, erosão e ambiente conseguirem remover o filme protetor de grafite ocorrerá rápida corrosão da bomba. Em casos de corrosão extrema, bombas já foram fabricadas de aço inoxidável. Um exemplo da corrosão em rotor de bomba de vácuo está apresentada na Figura 13.

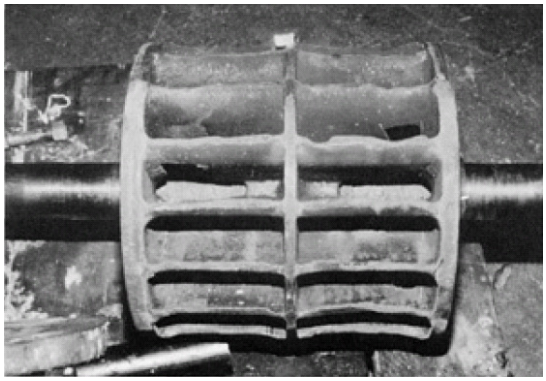


Figura 13: Corrosão de um rotor de ferro fundido.

9.2.4.Rolos

Uma grande variedade de ligas é utilizada para rolos, incluindo bronze e vários tipos de aço inoxidável (duplex, austenítico, martensítico, etc.). Falhas ocorrem devido à corrosão sob tensão, pite e fadiga.

9.2.5.Água Branca

As águas brancas de diferentes origens ao longo da parte úmida da máquina de papel são mantidas separadas e a água branca rica (contendo mais fibras) é reciclada, enquanto que água branca pobre pode ser utilizada, como exemplo, em águas de chuveiros.

O “fechamento” do sistema de água branca, que envolve a reciclagem, pode ser expressa pela quantidade de água consumida por tonelada de papel seco produzido (adt). Sistemas fechados podem descarregar menos do que 1.000 galões/adt ao dia. Num sistema aberto, podem ser encontrada descargas acima de 10.000 galões/adt. O fechamento resulta num aumento de concentração de sólido orgânicos e inorgânicos, diminuição do pH e no aumento da temperatura.

Num sistema fechado, espera-se uma elevação da corrosão para materiais de construção que sofrem corrosão generalizada (aço carbono, ferro fundido, ligas de cobre), mas não se espera nenhum efeito em aço inoxidável, até que se atinja uma concentração crítica de íons agressivos e/ou temperaturas alcançadas. Acima de um certo grau de fechamento do sistema, podem ocorrer pites em aços inoxidáveis menos nobres (tipo 304 e 321).

Graus mais elevados de fechamento podem ser tolerados em fábricas em que a água branca não é particularmente corrosiva porque a corrosividade desta depende de sua composição.

9.2.5.1.Composição da água branca

Água branca de uma máquina de papel pode variar largamente de fábrica para fábrica, ou até de dia para dia, numa dada máquina de papel. A corrosividade da água branca depende principalmente no pH, temperatura e da concentração de íons agressivos, como cloro e tiossulfato. A concentração dos compostos inorgânicos encontrados na água branca vai depender da sua origem, do tipo de processamento, e do branqueamento realizado e de produtos químicos utilizados na parte úmida da máquina.

Uma composição típica de água branca, de uma fábrica de papel jornal da costa leste dos Estados Unidos está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8: Composição típica de uma fábrica de papel jornal da costa leste do Estados Unidos. Fonte: ASM Internacional, Vol.13 Corrosion.

Temperatura	118° F (48° C)
pH (inicial)	4,6
pH (fluido parado)	3,0
Cloreto de sódio (NaCl)	311 ppm
Sulfato de sódio	855 ppm
Tiossulfato de sódio	34 ppm
Sulfito de sódio	75 ppm
Conductividade	1749 μmho

Para uma máquina Tissue, o pH usual é de 7.

9.2.6.Temperatura

De modo geral, a maioria das reações químicas tem suas taxas dobradas para cada 10 ^{o}C de acréscimo na temperatura. Isto é válido também para a corrosão generalizada de aço carbono, ferro fundido e ligas de cobre, entretanto, para iniciar a corrosão por pite, é necessário exceder uma certa temperatura crítica. Esta temperatura crítica será menor quando a concentração do cloro for elevada. O fechamento do sistema irá contribuir no aumento de temperatura da água, mas irá ocasionar em economia de energia. Altas temperaturas também ajudam a melhorar a drenagem na parte úmida da máquina de papel, permitindo um aumento de eficiência da máquina de papel.

9.2.7.pH

A maioria das indústrias de papel utiliza o processo ácido, mas existem fábricas que utilizam processos alcalinos. O pH típico da água branca varia de 4 a 6. O pH é controlado no lado ácido pela adição de alume e/ou utilização de dióxido de enxofre, sulfitos ou ácido sulfúrico.

Abaixo do pH 4, a taxa de corrosão de muitas ligas é acelerada. Íons de hidrogênio se tornam tão abundantes que sua redução substitui a redução do oxigênio dissolvido como a reação predominantemente catódica. O processo de corrosão não é

mais limitado pela difusão. Baixo pH também diminui a estabilidade da camada passiva de aços inoxidáveis, tornando o aço mais susceptível a corrosão por pite e aumenta a probabilidade de que o pite, uma vez iniciado, irá continuar a crescer.

O pH da água branca pode decrescer se a mesma ficar parada, podendo diminuir de 0,5 a 2 unidades com aproximadamente 1 dia de repouso. As razões para este decréscimo não são claras, mas sabe-se que a oxidação de íon sulfídrico e bisulfito gera íons livres de hidrogênio.

Numa máquina para papel absorvente, o pH de processo é de aproximadamente 7.

9.2.8.Cloretos

Íons de cloro são muito estáveis na água branca e podem causar pite e corrosão por fresta em aços inoxidáveis. Cloretos também são agentes causadores de corrosão sob tensão (CST), mas geralmente apenas em temperaturas acima de 60º C.

9.2.9.Sulfatos

Íons SO_4^{-2} está presente na água branca como resíduo químico do processo Kraft, ou da adição de alumem ou ácido sulfúrico, e da oxidação de sulfito (SO_3^{-2} ou HSO_3^{-}), tiossulfato($S_2O_3^{-2}$)e sulfídrico (S^{-2}).

Sulfato não é um íon agressivo, ao contrário, ele age como inibidor para pite se o mesmo encontra-se em excesso de íons cloreto (razão maior que 1, base molar). Por outro lado, íons sulfato aumentam a condutividade da água branca e indiretamente tende a aumentar a corrosão e fornece alimento para bactérias sulfato redutoras, que causam corrosão microbiológica.

9.2.10.Tiossulfatos

Decomposição anaeróbica de soluções sulfídricas produzem tiossulfato e íons bissulfito. Íons de tiossulfato são particularmente agressivos para aços inoxidáveis, causando pite. Pite pode ocorrer em concentrações bem mais baixas daquela associada a cloretos (>200 ppm NaCl), por exemplo, 10 ppm $Na_2S_2O_3$.

9.2.11.Sulfitos

A adição de sulfito é realizada para controlar o pH. Sulfito não é considerado agressivo, de fato, eles são utilizados como inibidores de corrosão, removendo o oxigênio presente em soluções aquosas. Por outro lado, a evolução de SO_2 pode ocorrer em certas condições de altas concentrações de sulfito e baixo pH, ocasionando problemas de corrosão atmosférica.

9.2.12.Condutividade

A condutividade da água branca depende das concentrações de todas espécies iônicas dissolvidas, tanto orgânicas como inorgânicas. Para aço carbono, ferro e ligas de cobre, alta condutividade é uma indicação de maior corrosão. Este não é o caso do aço inoxidável, desde que o mesmo esteja passivado e não seja atacado localmente (ex.:pite).

9.3.Mecanismos de corrosão – água branca

Comparado com outros processos da indústria papeleira, a água branca não é particularmente agressiva, sob o aspecto de corrosão.
Os três principais problemas que afeta o aço inoxidável em uma máquina de papel, são:

- Pite causado por cloretos e corrosão em frestas
- Pite causado por tiossulfato e
- Ataque microbiológico

9.3.1.Pite causado por cloretos e corrosão em frestas

Aço inoxidável depende da formação e estabilização de uma camada passiva. Oxigênio dissolvido proveniente do ar é suficiente para manter estável a passividade.

O aço inoxidável também pode suportar uma certa redução de condução em água branca, sem sofrer ataques sérios de corrosão.

Se um certo potencial crítico de corrosão é excedido, íons cloreto podem atacar a superfície do aço. Este ataque se manifesta na forma de pites por causa da quebra local do filme passivo.

O ataque por pite é favorecido pelas seguintes condições:

- Alta concentração de cloretos;
- Alta temperatura
- Condições altamente oxidantes;
- Baixo pH;
- Condições de estagnação ou de baixa velocidade;
- Baixa concentração de molibdênio no aço inoxidável

Corrosão por pite começa pela quebra da camada passiva, seguida pela formação de uma célula eletrolítica. O anodo deste material é uma área extremamente pequena do metal ativo, e o catodo é uma área considerável do metal passivo. A resistência à corrosão da camada passiva, que circunda o anodo, e os produtos de corrosão do pite, favorecem a tendência da corrosão penetrar no metal, ao invés de se espalhar pela superfície.

Uma vez que o pite é iniciado, ele pode continuar a crescer por um processo autocatalítico, ou seja, o processo de corrosão dentro de um pite produz condições necessárias e estimulantes para a continuidade das atividades do pite.

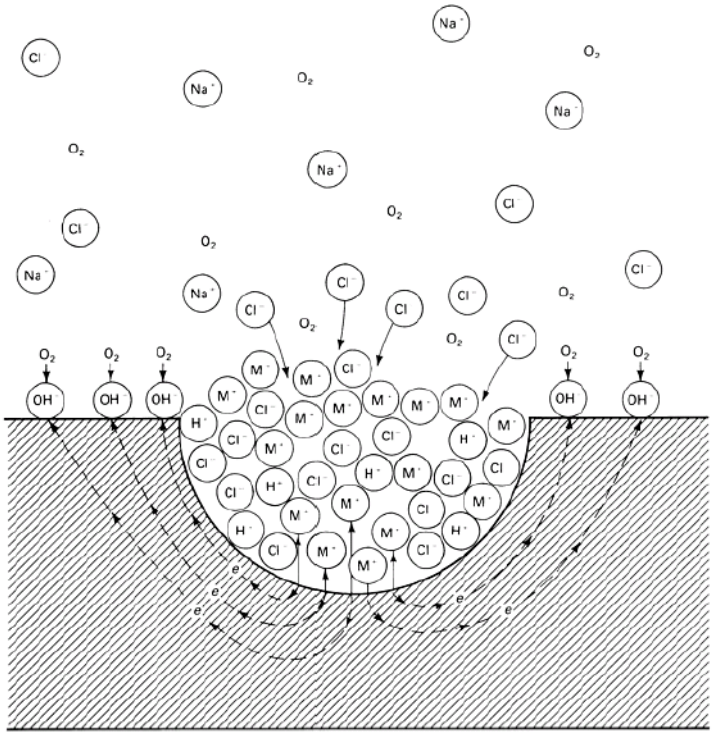


Figura 14:O metal M, está sendo corroído por uma solução aerada de NaCl. Dissolução rápida ocorre dentro do pite, enquanto que a redução de oxigênio acontece em superfícies adjacentes.

Acredita-se que a propagação dos pites envolvem na dissolução do metal e a permanência de um grau de acidez elevado no fundo do pite pela hidrólise dos íons metálicos dissolvidos. A reação anódica do metal no fundo do pite ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) é balanceada pela reação catódica na superfície adjacente ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$). A elevada concentração de M^{n+} dentro do pite resulta na migração de íons cloretos (Cl^-) para manter a eletro neutralidade. O cloreto metálico formado (M^+Cl^-) é hidrolizado pela água formando hidróxido e ácido ($M^+Cl^- + H2O \rightarrow MOH + H^+Cl^-$). A geração deste ácido abaixa o pH no fundo do pite (pH aproximadamente 1,5 a 1,0), enquanto que o pH da solução permanece neutro.

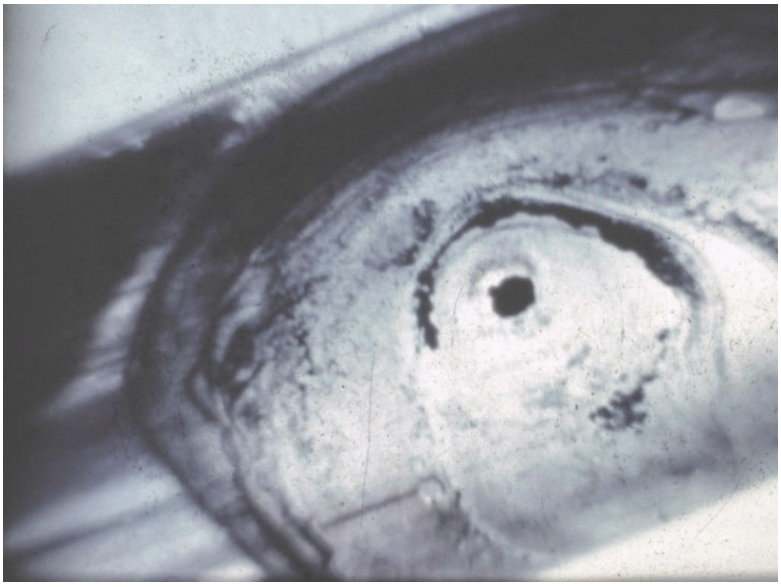


Figura 15: Pite perfurante.

Características do pite:

- Localizada
- Ocorre em metais passivados
- Uma das formas mais danosas da corrosão
- Difícil de detectar
    - Abertura pode estar obstruída com produtos de corrosão
    - Geralmente só se percebe depois que perfura o material
- Cavidades com diâmetros pequenos (µm a mm)
- Profundidade maior do que o diâmetro
- Pode demorar para aparecer
    - Indução de meses a anos
    - Uma vez iniciada
        - Não para >> auto catalítica
        - Propagação pode ser rápida (pequena área anódica)
- Propaga para baixo

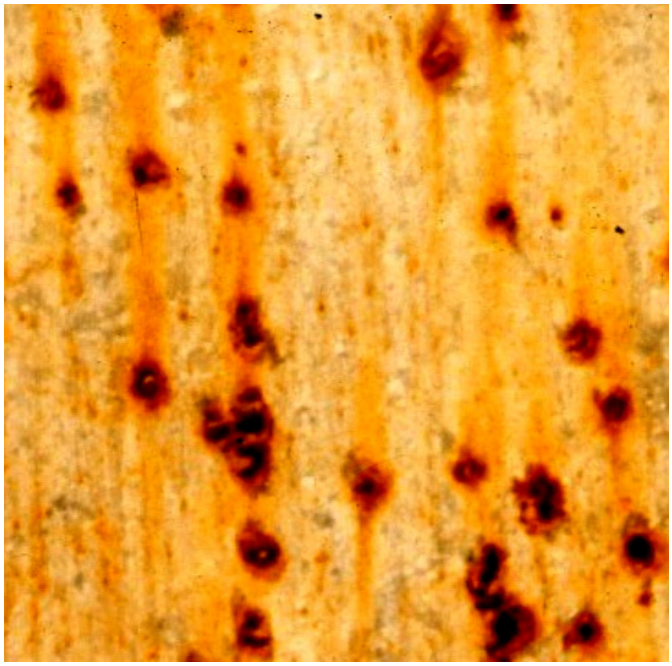


Figura 16: Pite tubercular vertical (note os pites alinhados).

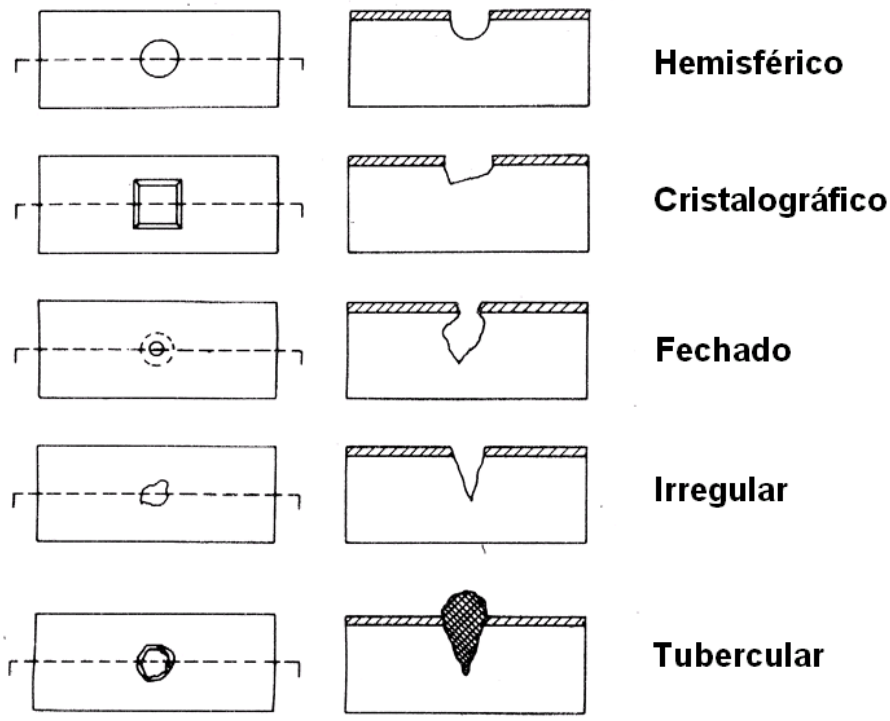


Figura 17: Formas de pite.

Corrosão por frestas inicia-se sob depósitos e junções e inicia-se mais rapidamente do que o ataque por pite. A superfície do metal dentro da fresta tem dificuldade em manter sua camada passiva por causa do acesso reduzido ao oxigênio

dissolvido e este tem a tendência de se tornar uma região anódica enquanto que seus arredores se comportam como uma região catódica, já que este último possui acesso livre ao oxigênio dissolvido, mantendo sua passividade.

9.3.2.Pite ocasionado por tiossulfato

O tiossulfato é um agente agressivo causador de pite, especialmente para o aço inoxidável que não contém molibdênio. Pite por tiossulfato, ao contrário do pite por cloreto, ocorre abaixo de um potencial crítico, o potencial de redução do tiossulfato. Redução do tiossulfato na presença de íons hidrogênio produzem e adsorvem monocamadas de enxofre na superfície do metal. As atividades do enxofre adsorvido ativa a dissolução anódica do metal e impede a repassivação. Excesso de íons de hidrogênio precisam estar presentes para a acidificação do pite e também uma grande quantidade de íons inertes (sulfatos e cloretos) que podem ser transportados para dentro do pite para satisfazer requerimentos de transferência de carga. O pior cenário para pite ocasionado por tiossulfato ocorre na concentração molar de:

$$\frac{Na_2So_4 + 1/2\,NaCl}{Na_2S_2O3} = 10_a_20$$

Acima da faixa representada pela relação acima, não tem tiossulfato suficiente para atingir o pite, abaixo desta, há muita redução do tiossulfato, que previne a acidificação do pite.

É recomendado que os níveis de tiossulfato seja controlado abaixo de 5 e 10 ppm para equipamentos feitos com aço inoxidável do tipo 304 e 316, respectivamente.

9.3.3.Corrosão Microbiológica

Água branca contém nutrientes que podem favorecer o crescimento de bactérias em ambientes com pH perto da neutralidade. A temperatura da água branca também se encontra, geralmente, em condições favoráveis de 40 a 50 ºC. Apesar de uma maior temperatura prevenir o crescimento de algumas bactérias, ele também pode acelerar o metabolismo de bactérias que se adaptam ao calor, resultando na formação de limo.

Quando um depósito cresce o suficiente para excluir oxigênio, uma colônia de bactérias redutoras de enxofre (*Desulfovibrio desulfuricans*) pode se estabelecer. Enzimas produzidas por estas bactérias anaeróbicas catalizam a redução de sulfatos para formar íons livres de sulfito. Condições químicas de redução rapidamente se desenvolvem, resultando na falha da camada passiva na superfície embaixo do depósito. Então se desenvolve a corrosão ativa na forma de pite.

Corrosão devido a *Desulfovibrio desulfuricans* é manifestada pela presença de pites rasos e largos, cobertos por uma crosta negra, Fig.[18]. Perfurações através de aços inoxidáveis é geralmente pequeno porque a entrada de oxigênio no vazamento faz cessar a atividade da bactéria.

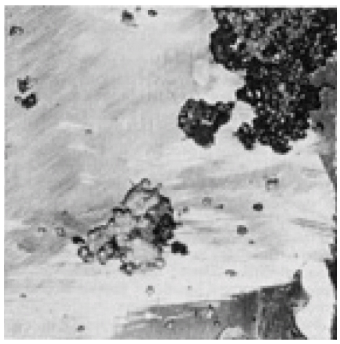


Figura 18: corrosão microbiológica de aços inoxidáveis 304L

Capítulo 10.MATERIAIS NO SETOR PAPELEIRO

10.1.Aço inoxidável

Aço inoxidável é um importante material utilizado nos dias atuais. Seu uso não apenas estende a vida dos equipamentos e também reduz a manutenção.

Na preparação de massa, diversos equipamentos são feitos de aço inoxidável 316, como agitadores, refinadores, tanques, bombas, tubulações, etc. Na parte úmida da máquina, como caixa de entrada, caixas de sucção, sistema de água branca, etc., são comumente fabricados com aços inoxidáveis. Quando o teor de cloretos é relativamente baixo, 304L é utilizado. Quando a água é reutilizada e o teor de cloretos é alto, 316L deve ser utilizado.

10.2.Laminados

Seguindo o sucesso na indústria química, laminados duplos são utilizados com sucesso na indústria papeleira. Estes laminados são geralmente constituídos de uma camada de termoplástico com outra de um poliéster reforçado de vidro. Este produto foi inicialmente utilizado na década de 50 do século XX, como uma tentativa de estender o uso do PVC e utilizar a excelente resistência química deste. Para reforçar a estrutura, as tubulações são revestidas com FRP.

Os termoplásticos mais utilizados são:

PVC: Material mais utilizado para revestimento interno. Possui uma excelente resistência química à maioria de produtos químicos inorgânicos a temperaturas de até 60 ^{o}C. Ele é facilmente soldado e conformado.

Polipropileno: Requere um tecido na parte de traz para que uma junção ao FRP seja obtida. Este tecido pode ser de fibra-de-vidro. Possui uma resistência química a solventes maior do que o PVC, mas não é tão bom contra agentes oxidantes fortes.

10.3.Polietileno

Tubulações de polietileno oferecem excelente proteção à corrosão, flexibilidade, tenacidade e um sistema selado que não vaza.

Tabela 9: Propriedades do Polietileno conforme sua densidade

Propriedade	Conforme a Densidade Aumenta
Dureza	Aumenta
Limite de escoamento	Aumenta
Elongação	Diminui
Temperatura de amolecimento	Aumenta
Resistência química	Aumenta
Permeabilidade	Diminui

Alguns produtos químicos que não devem entrar em contato com polietileno são agentes fortemente oxidantes. Soluções diluídas com menos que 1% de virtualmente qualquer produto químico não tem efeito algum.

De modo geral, tubulações de polietileno podem trabalhar com a maioria dos processos papeleiros, dentro das limitações de temperatura e pressão. Polietileno com alto peso molecular podem trabalhar numa faixa de temperatura de até aproximadamente 65 ^{o}C.

10.4.Resumo dos ambientes

Resumindo, monta-se uma Tabela com os principais componentes químicos utilizados na indústria papeleira.

Tabela 10: Resumo do ambiente

Componente químico	Digestor	Brown Washers	Branqueamento	Kraft Mill	Máquina de papel
Ácido hexanurônico			X		
Ácidos alifáticos					X
Ácidos aromáticos					X
Álcool					X
Alumínio					X
Ammonia					X
Cálcio					X
Carbonato de cálcio		X			
Calcium Hydroxide		X			
Carboidratos					X
Carbonato					X
Caustic Soda			X		
Chlorine dioxide (ClO2)			X		
Cloretos			X		X
Dímero de Alquil Ceteno (AKD)					X
Dimethyl disulfide (RSSR)	X				
Dimetil dissulfeto [(CH3)2S2]				X	
Dimetil Sulfeto [(CH3)2S]				X	
Hydrogen Peroxide			X		
Hydrogen sulfide	X				
Hydrosulfite			X		
Lignina solúvel					X
Magnesium				X	X

Continuação da tabela 10.

Componente químico	Digestor	Brown Washers	Branqueamento	Kraft Mill	Máquina de papel
Sodium				X	X
Sodium Carbonate (Na2CO3)		X			X
Sodium Hydroxide (NaOH)	X		X		
Sodium Hypochlorite			X		
Sodium Sulfate (Na2SO4)		X			
Sodium Sulfide (Na2S)	X				X
Sodium Thiosulfate (Na2S2O3)	X				X
Sulfato					X
Sulfeto					X
Sulfeto de Hidrogênio (H2S)				X	
Sulfur Dioxide	X				
Tanino					X
Zinco					X

Tabela 11: Efeitos e/ou origens dos componentes químicos

Componente químico	Efeitos/origens
Ácido hexanurônico	Sua remoção promove a remoção de metais, como Mg/Mn, bem como reduzindo o teor de cálcio que pode minimizar a formação de incrustações de carbonato e oxalato de cálcio no branqueamento.
Ácidos alifáticos	Residues from pulping and bleaching
ácidos aromáticos	Residues from pulping and bleaching
Álcool	Residues from pulping and bleaching
Alumínio	Al^(3+) >> depósito de pitch (depósito orgânico formado de maneira isolada ou combinados com sais inorgânicos insolúveis, com fibras e com outros aditivos do processo de produção de celulose e papel.
Amônia	Causa SCC de aços carbono

Continuação da tabela 11

Componente químico	**Efeitos**
Cálcio	Ca^{2+} >> depósito de pitch (depósito orgânico formado de maneira isolada ou combinados com sais inorgânicos insolúveis, com fibras e com outros aditivos do processo de produção de celulose e papel/Residues from pulping and bleaching
Calcium Carbonate (CaCO3)	
Calcium Hydroxide	To convert the sodium carbonate into sodium hydroxide, producing white liquor for cooking
Carbonato	Residues from pulping and bleaching
Caustic Soda	Bleaching of the pulp
Chlorine	Bleaching of the pulp
Chlorine dioxide (ClO2)	Bleaching of the pulp
Cloretos	Stress corrosion has ocurred with chloride contents of about 1 g/L (on 316L)
Dímero de Alquil Ceteno (AKD)	Utilizado na colagem do papel
Dimethyl disulfide (RSSR)	
Dimetil dissulfeto [(CH3)2S2]	TRS(Total reduced sulfur), produzidos de reações secundárias com alguns compostos orgânicos)
Dimetil Sulfeto [(CH3)2S]	TRS(Total reduced sulfur), produzidos de reações secundárias com alguns compostos orgânicos)
Hydrogen Peroxide	Íons de ferro, manganês e cobre degradam o preóxido de hidrogênio
Hydrogen sulfide	
Hydrosulfite	
Lignina solúvel	
Magnesium	Mg^(2+) >> depósito de pitch (depósito orgânico formado de maneira isolada ou combinados com sais inorgânicos insolúveis, com fibras e com outros aditivos do processo de produção de celulose e papel/Residues from pulping and bleaching
Methyl mercaptan (RSH)	
Methyl sulfide (RSR)	
Metil mercaptana (CH3SH)	TRS(Total reduced sulfur), produzidos de reações secundárias com alguns compostos orgânicos)
Oxigênio	Formação de uma lama em que microorganismos se desenvolvem
Proteínas	Residues from pulping and bleaching

Continuação da tabela 11

Sodium Carbonate (Na2CO3)	In the recovery furnance, the sulfur-containing compounds undergo a series of reactions that result in a molten mass of sodium carbonate and sodium sulfide
Sodium Hydroxide (NaOH)	Cooking liquor
Sodium Hypochlorite	Bleaching of the pulp
Sodium Sulfate (Na2SO4)	Added to the black liquor
Sodium Sulfide (Na2S)	Cooking liquor
Sodium Thiosulfate (Na2S2O3)	Corrosão por pite
Sulfato	Residues from pulping and bleaching
Sulfeto	Residues from pulping and bleaching
Sulfeto de Hidrogênio (H2S)	TRS(Total reduced sulfur), produzidos de reações secundárias com alguns compostos orgânicos)
Sulfur Dioxide	Controle pH
Tanino	Residues from pulping and bleaching

Capítulo 11.SELEÇÃO DO MELHOR MATERIAL

Após a pesquisa na bibliografia e com a ajuda de Tabelas de resistência de materiais a componentes químicos e ambientes, estreita-se nossa lista de candidatos para:

- Aço inoxidável 316L;
- Polietileno alta densidade (PEAD);
- Polipropileno (PP);
- PTFE;

Como este trabalho tem como objetivo reduzir os custos de uma máquina de papel faz-se uma pesquisa no mercado dos preços dos materiais.

Tabela 12: Preços dos materiais

Material	Preço
316 L	414 R$/m^2 – chapa de 1,5 mm
PEAD	18,16 R$/m^2 – chapa de 2 mm
PP	47,40 R$/m^2 – chapa de 3 mm
PTFE	285,00 R$/m^2 – chapa de 2 mm

O Polietileno de alta densidade é o material mais barato dentre os escolhidos e logo, será o material selecionado, segundos o critério deste trabalho, para a fabricação de uma máquina de papel *tissue*. Vale ressaltar que este material pode substituir o revestimento de aço inoxidável e não substituir o aço carbono estrutural e a decisão de se trocar apenas o revestimento, foi baseada nos fatos de que seria muito mais complicado mexer na composição química da água branca devido às restrições do FDA e na dificuldade de se modificar o projeto quanto à sua estrutura.

Capítulo 12.INSTALAÇÃO

Para instalar o revestimento de polietileno, pode-se utilizar dois produtos desenvolvidos pela 3M: Scotch-Weld DP-460 Adesivo Estrutural e a Fita VHB dupla-face de espuma acrílica e adesivo transferível. O adesivo estrutural é de Epóxi e teoricamente ele resistirá ao ambiente da máquina de papel Tissue.

Figura 19: Scotch-Weld DP 460

Figura 20: Fita VBH

Estes dois produtos mostraram-se satisfatórios, no aspecto estrutural, na instalação de revestimento de aço inoxidável em peças de aço carbono, sendo sua utilização extremamente simples, requerendo apenas lixamento local para a aplicação da fita VBH, seguida aplicação por pressão e selamento com conjunto adesivo DP 460. Como alternativa para a união do revestimento, pode-se utilizar um maçarico de ar quente em conjunto com filete para solda também em PEAD. Ilustração da aplicação do revestimento utilizando-se os produtos da 3M está apresentada nas Figuras a seguir:

Figura 21: Locais de aplicação da fita.

Figura 22: Fitas aplicadas esperando revestimento.

Figura 23: Aplicação do revestimento.

Figura 24: Aplicação da cola estrutural DP 460.

Figura 25: Detalhe da cola estrutural após aplicação.

Capítulo 13.PRÓXIMOS PASSOS

Depois de selecionado o material, é interessante realizar um ensaio de no mínimo de 1 ano, para validar a escolha. Este ensaio deverá ter como local uma máquina de papel *tissue*, para avaliar o real desempenho do material e conseqüentemente estimar uma expectativa de durabilidade.

Capítulo 14.CONCLUSÃO

O material selecionado, polietileno de alta densidade, é aproximadamente 22 vezes mais barato do que o aço inoxidável 316L e isso acarretaria numa redução de aproximadamente de 30% no custo da matéria prima e numa redução de 5,25% no custo total da seção crítica Crescent Former. A introdução definitiva deste material na fabricação está sujeito à validação pelo uso de um componente em uma máquina real de produção.

Capítulo15.REFERÊNCIAS

VALENÇA, A.C.; MATTOS, R. “O setor de celulose e papel no Brasil” Guia de compras celulose e papel 2003.

PAPERLOOP. Disponível em: <http://www.paperloop.com>

MILLI S.A.. Publicação eletrônica [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <Ronaldo.parucker@voith.com> em 10 março de 2006.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. “Pulp & Paper Industry Corrosion Problems”, Volume 3, 1982.

TUTHILL A.H., Fabrication and post-fabrication cleanup of stainless steels, Nickel Development Institute (NiDI).

CLEANING AND DESCALING STAINLESS STEEL, Nickel Development Institute (NiDI).

REIS, L.G., Efeito do eletropolimento sobre a resistência à corrosão por pite de aços Ioxidáveis, 2005

ANDREA G., Corrosion in the pulp and paper industry, Vol.13, ASM Handbook

ASHBY, Ashby Engineering Materials 1, an Introduction to their properties & applications, 2nd Edition.

METALS HANDBOOK, Vol.13, Corrosion

CHEREMISINOFF , N.P.,Materials Selection Deskbook,1996

MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, CRC Press.

CANAHER C.E., Giant Molecules - Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving

Capítulo 16.ANEXO

1º Simpósio de Projetos Integrados em engenharia Mecânica – TecMed 2006

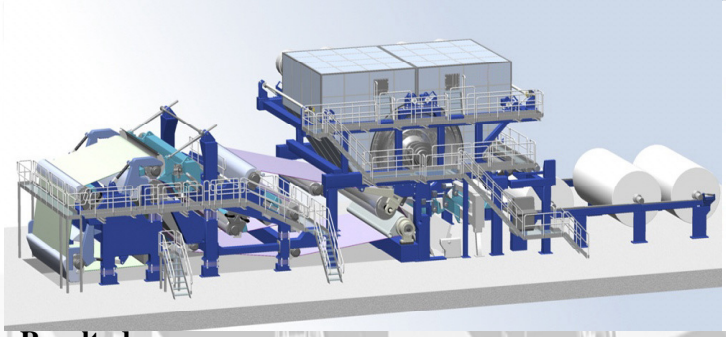
Seleção de materiais para redução de custos em uma máquina de papel

Autor: Lucas Bitar Moraes Barros Orientador: Prof. Deniol K. Tanaka

Objetivo: Este trabalho consiste na seleção de materiais para a fabricação de máquina de papel "tissue" com o objetivo de redução de custos.

Motivação: A crescente concorrência no setor de máquinas de papel impões a redução de custos. Com isso faz-se necessário o estudo de seleção de materiais para maximizar as resistências: mecânica e à corrosão e, ao mesmo tempo, reduzir o preço geral da máquina de papel.

Metodologia: O foco deste trabalho é determinar uma matriz de decisão baseada nos custos das diversas etapas de produção, temperatura e características do papel produzido. A próxima etapa é fazer o levantamento dos produtos químicos utilizados e selecionar o(s) melhore(s) material(is) sob o aspecto de resistência à corrosão e sua viabilidade de implementação.



Resultados

Após fazer uma matriz de decisão com todos os dados, escolhemos como seção crítica o Crescent Former, no qual concentra-se esforços. Uma extensa pesquisa na literatura faz-se necessária para melhor caracterizar o ambiente de uma máquina de papel como um todo. Após esta pesquisa, seleciona-se o material mais adequado, tendo em vista sua resistência à corrosão e o custo. O material selecionado é o polietileno de alta densidade (PEAD), cujo preço é de aproximadamente R$18,00/m^2,na forma de placas de 2mm de espessura, para ser utilizado no lugar do revestimento de aço inoxidável 316L. Com isto, tem-se uma redução de 5% no custo geral da seção crítica.

Departamento de Engenharia Mecânica - EPUSP

Tabela 13: Dados técnicos PEAD

Propriedades	Norma DIN, ASTM OU UL	Polietileno Alta Densidade
Físicas		
Peso Específico (g/cm³)	D 53479	0,96
Absorção de Água 24 (%)	D 53479	0,01
Mecânicas		
Resistência à Tração (10^2 kgf/cm²)	D 53455	2,4
Módulo de Elasticidade em Tração 10^4 kgf/cm²	D53457	1,0
Dureza Rockwell	D 785 (ASTM)	R60
Térmicas		
Condutividade Térmica 10^{-4} cal/S.cm² °C/cm	D 52612	8 - 10,0
Expansão Térmica Linear 10^{-5} cm/cmºC	D 52328	15
Químicas		
Resistência a ácidos fracos	D 543	Excelente
Resistência a ácidos fortes	D 543	Atacado por altas concentrações de ácidos oxidantes
Resistência a bases fracas	D 543	Excelente
Resistência a bases fortes	D 543	Excelente
Resistência a solventes orgânicos	D 543	Resiste à vários solventes a temperaturas < 80ºC