

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**Dissertação de Mestrado**

**“Estudo comparativo da resistência à corrosão de aços  
com aplicação em evaporadores”**

**Autora: Camila Alves Farias**  
**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Vanessa de Freitas Cunha Lins**

**Fevereiro/2010**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**Camila Alves Farias**

**“Estudo comparativo da resistência à corrosão de aços  
com aplicação em evaporadores”**

**Dissertação de mestrado apresentada ao  
curso de Pós-Graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de Minas Gerais**

**Área de concentração: Engenharia Química**  
**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Vanessa de Freitas Cunha Lins**

**Belo Horizonte**  
**Escola de Engenharia da UFMG**  
**2010**

*À DEUS, Senhor da Criação, Que nos deu seu Filho, Jesus, o Cristo,  
“Para que todo o que nele crê não pereça mas tenha vida eterna”, e  
“Porque desde a antiguidade não se ouviu, nem com ouvidos se  
percebeu, nem com os olhos se viu Deus além de ti, que trabalha para  
aquele que nele espera”  
BÍBLIA: João - 3:16; Isaías - 64:4*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho, e em especial:

Aos meus pais, Ivo e Sônia, e minha irmã, Priscila, pelo apoio e incentivo sempre dados ao longo de minha vida;

À Professora Vanessa de Freitas Cunha Lins, pela amizade, carinho, atenção e orientação;

Ao Professor Carlos Roberto de Araújo, pelas discussões e considerações do trabalho, e por sua atenção;

À Renata, minha amiga, pela dedicação e presteza nas longas discussões do trabalho;

À V&M do Brasil pela oportunidade que me foi dada para o desenvolvimento do presente trabalho.

## RESUMO

Os evaporadores utilizados nas usinas para produção de açúcar são caixas trocadoras de calor cuja função é diminuir o teor de água existente no caldo da cana. Esses trocadores de calor são fabricados de materiais de baixa resistência à corrosão e são frequentemente substituídos ao longo do processo produtivo, sendo necessário maior tempo de parada para manutenções, causando queda na produção. Tendo em vista o crescimento do consumo de açúcar e álcool, tanto para o mercado interno, quanto para exportação, torna-se necessário buscar materiais alternativos que apresentem maior vida útil, ou seja, com maior resistência à corrosão para substituir materiais hoje empregados. Esse trabalho mostra a avaliação comparativa de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 444 e API 5CT / ISO 11960 L80 13Cr, aços carbono ASTM A423 Gr1, AISI 1020 e API 5CT / ISO 11960 L80 Tipo1 e dos aços com adição de elementos de liga, ASTM A213 GrT11 e GrT22, em meio de caldo de cana. Foram realizados testes de corrosão, em temperatura elevada, e testes eletroquímicos, utilizando-se as técnicas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica, e foi levantada a curva de Tafel para cada um dos materiais, com variação do pH. O aço inoxidável 444 e o aço carbono 1020 apresentaram maior e menor resistência à corrosão, respectivamente, em todos os testes realizados. Já os outros aços ligados testados, o aço T22 apresentou bom comportamento se comparado aos demais materiais.

**Palavras Chaves:** Evaporador; Corrosão Uniforme; Corrosão Localizada por Pite; Taxa de Corrosão; Corrosão Eletroquímica; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

## ABSTRACT

The evaporators used in plant for sugar production are heat exchanger boxes which function are to decrease the content of water existing in the cane broth. These heat exchangers are manufactured from low corrosion resistant materials and are often substituted during the production process, making necessary extended maintenance stops and creating falls in the production. Considering the sugar and alcohol consumption increases, for internal market as for exportation, it is now necessary to look for alternative materials with higher lifetime, which means higher corrosion resistance, in order to replace materials used nowadays. The current work presents the comparative evaluation of the corrosion resistance of AISI 444 and API 5CT / ISO 11960 L80 13Cr, carbon steels ASTM A423 Gr1, AISI 1020 and API 5CT / ISO 11960 L80 Type1 and of the steels with added alloyed elements ASTM A213 GrT11 e GrT22, in environmental cane juice. Corrosion tests at high temperature, Tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy. The corrosion-proof steel 444 and the carbon steel 1020 showed, respectively, the best and the worst corrosion resistances in all the tests that have been performed. The other tested steels have not showed uniform results in relation with the different test methods. For the other materials, the T22 steel showed the better performance.

**Keywords:** Evaporator; Uniform Corrosion; Localized Corrosion by Pitting; Corrosion Rate; Electrochemical Corrosion; Electrochemical Impedance Spectroscopy.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>22</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Formas de corrosão.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Corrosão química.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.1. Meios corrosivos.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.2. Casos especiais de corrosão em altas temperaturas.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.2.1. Corrosão catastrófica.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2.2.2. Carbonetação e descarbonetação.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3. Corrosão eletroquímica.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1. Potenciais eletroquímicos.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2. Polarização.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3.2.1. Polarização por concentração.....</b>	<b>39</b>
<b>3.3.2.2. Polarização por ativação.....</b>	<b>39</b>
<b>3.3.2.3. Polarização ôhmica.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.3. Passivação.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.3.1. Curvas de polarização e passivação.....</b>	<b>42</b>
<b>3.3.3.2. Método de resistência à polarização.....</b>	<b>47</b>
<b>3.3.4. Velocidade de corrosão.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.5. Influência de outros fatores na velocidade de corrosão.....</b>	<b>52</b>
<b>3.3.6. Diagrama de Pourbaix.....</b>	<b>53</b>
<b>3.4. Corrosão pela água e vapor.....</b>	<b>57</b>
<b>3.4.1. Fatores que determinam a corrosividade da água.....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.1.1. Resistividade elétrica.....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.1.2. PH da água.....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.1.3. Grau de aeração.....</b>	<b>58</b>
<b>3.4.1.4. Presença de bactérias.....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.1.5. Temperatura.....</b>	<b>59</b>
<b>3.5. Corrosão por bactéria ou bacteriana.....</b>	<b>59</b>
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>61</b>
<b>4.1. Testes em autoclave.....</b>	<b>63</b>
<b>4.2. Testes eletroquímicos.....</b>	<b>66</b>

<b>5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>71</b>
<b>5.1. Testes em autoclave.....</b>	<b>71</b>
<b>5.2. Testes eletroquímicos.....</b>	<b>75</b>
5.2.1. Estabilização do potencial de corrosão em pH = 3,5.....	75
5.2.2. Estabilização do potencial de corrosão em pH = 7,0.....	83
5.2.3. Efeito do pH.....	91
5.2.4. Resumo das curvas de estabilização de potencial.....	97
5.2.5. Diagramas de EIE em pH = 3,5.....	98
5.2.6. Diagramas de EIE em pH = 7,0.....	114
5.2.7. Resumo dos diagramas de EIE.....	126
5.2.8. Técnica de resistência à polarização.....	134
5.2.9. Curva de Tafel.....	143
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>151</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>153</b>
<b>ANEXO A – Curvas dos ensaios de perda de massa.....</b>	<b>158</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolução do mercado sucroalcooleiro.....	17
Figura 1.2: Evolução das vendas de veículos leves.....	18
Figura 1.3: Projeção da frota nacional de veículos leves.....	18
Figura 1.4: Cenário brasileiro do setor sucroalcooleiro.....	20
Figura 1.5: Efeito de evaporação na indústria de açúcar e álcool.....	20
Figura 1.6: Evaporadores em aços inoxidáveis 444 e 439.....	21
Figura 3.1: Corrosão uniforme.....	24
Figura 3.2: Corrosão por placas.....	24
Figura 3.3: Corrosão alveolar.....	24
Figura 3.4: Corrosão por pite.....	25
Figura 3.5: Estágio inicial da reação de passagem de íons para a solução.....	29
Figura 3.6: Estágio de equilíbrio da reação de passagem dos íons para solução.....	29
Figura 3.7: Variação da energia livre na superfície metálica.....	30
Figura 3.8: Modelo de Helmholtz para dupla camada. (a) Disposição rígida de íons; (b) Variação do potencial eletrostático, $\phi$ , com a distância $x$ , do eletrodo; (c) Variação de capacidade, $C_d$ , com o potencial aplicado.....	31
Figura 3.9: Modelo de Gouy-Chapman. (a) Distribuição dos íons de modo difusivo; (b) Variação do potencial eletrostático, $\phi$ , com a distância, $x$ , do eletrodo, mostrando o efeito da concentração iônica, $c$ ; (c) Variação de $C_d$ com o potencial, mostrando o mínimo no ponto de carga zero, $E_z$ .....	32
Figura 3.10: Modelo de Stern. (a) Distribuição dos íons em uma Camada compacta e difusa; (b) Variação do potencial eletrostático, $\phi$ , com a distância, $x$ , do eletrodo; (c) Variação de $C_d$ com o potencial.....	33
Figura 3.11: Modelo de Grahame da dupla camada elétrica, para o eletrodo de mercúrio. (a) Distribuição de íons; (b) Variação do potencial eletrostático, $\phi$ , com a distância, $x$ , do eletrodo, de acordo com o potencial aplicado; (c) Variação de $C_d$ com o potencial.....	34

Figura 3.12: Esquema de medição do potencial padrão.....	35
Figura 3.13: Modificações na dupla camada de um eletrodo polarizado.....	38
Figura 3.14: Curva de Tafel de sobrevoltagem de hidrogênio.....	40
Figura 3.15: Curvas da taxa de corrosão de um metal passivável (b) e de um não-passivável (a).....	42
Figura 3.16: Deslocamento dos potenciais anódico e catódico.....	43
Figura 3.17: Esquema do sistema para o ensaio intensiostático.....	44
Figura 3.18: Curvas de polarização anódica e catódica.....	44
Figura 3.19: Esquema do sistema para o ensaio potencioestático ; E.R. é o eletrodo de referência, C.E. é o contra-eletrodo e E.T, o eletrodo de trabalho.....	45
Figura 3.20: Curva de polarização anódica para metais que apresentam a transição ativo/passivo.....	46
Figura 3.21: Diagrama de Evans.....	47
Figura 3.22: Curvas de polarização linear para um ensaio de resistência à polarização teórica (TAIT,1994).....	48
Figura 3.23: Controle da velocidade de corrosão por processo anódico, catódico e misto.....	51
Figura 3.24: Controle de velocidade de corrosão por resistência.....	52
Figura 3.25: Efeito do pH na taxa de corrosão.....	53
Figura 3.26: Diagrama de Pourbaix para a água (esquemático).....	55
Figura 3.27: Diagrama de equilíbrio potencial x pH, simplificado, para o sistema ferro/água, a 25°C.....	57
Figura 4.1: Corpos de prova utilizados nos ensaios em autoclave.....	63
Figura 4.2: Autoclave com capacidade de 2 litros.....	64
Figura 4.3: Controles de pressão e temperatura, respectivamente.....	64
Figura 4.4: Esquema de montagem do autoclave.....	65
Figura 4.5: (a) amostra embutida (b) amostra com fio de cobre antes do embutimento.....	66

Figura 4.6: Verificação da tensão elétrica entre a amostra embutida e o fio de cobre, com auxílio do voltímetro digital.....	67
Figura 4.7: Célula eletroquímica utilizada.....	68
Figura 4.8: Foto ilustrativa do potenciostato utilizado para realização de ensaios eletroquímicos.....	68
Figura 5.1: Gráfico de perda de massa do aço carbono 1020 em meio ácido.....	71
Figura 5.2: Resultados da taxa de corrosão na fase líquida.....	72
Figura 5.3: Resultados da taxa de corrosão na fase vapor.....	73
Figura 5.4: Amostra do aço 423 após ensaios eletroquímicos.....	75
Figura 5.5 Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para os aços distintos, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.....	76
Figura 5.6: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço A423, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.....	77
Figura 5.7: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono L80 T1, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.....	78
Figura 5.8: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.....	79
Figura 5.9: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 13Cr, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.....	80
Figura 5.10: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T11, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.....	81
Figura 5.11: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T22, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.....	82

Figura 5.12: Curva de estabilização de potencia I de circuito aberto para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.....	83
Figura 5.13: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para os aços distintos, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório – (a) dados gerais e (b) Região assinalada por (■) do gráfico em (a).....	84
Figura 5.14: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono A 423, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.....	85
Figura 5.15: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço 1020, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.....	86
Figura 5.16: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 Tipo1, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.....	87
Figura 5.17: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 13Cr, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.....	88
Figura 5.18: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T11, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.....	89
Figura 5.19: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T22, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.....	90
Figura 5.20: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.....	91
Figura 5.21: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono A 423, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório.....	92

Figura 5.22: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório.....	93
Figura 5.23: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço 1020, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório.....	94
Figura 5.24: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 Tipo1, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório.....	95
Figura 5.25: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T11, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório.....	96
Figura 5.26: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T22, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório.....	97
Figura 5.27: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço A 423, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	100
Figura 5.28: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	102
Figura 5.29: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	104
Figura 5.30: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica ilustrativo para uma célula de Randles (cinética de transferência de carga na interface) mostrando-se o efeito do elemento da constante de fase (CPE – Constant Phase Element) em substituição à resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) - (a) Diagrama de Nyquist, (b) Circuito elétrico equivalente e (c) Parâmetros eletroquímicos – Faixa de Freqüência: 1 MHz a 1 mHz.....	105
Figura 5.31: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L80 Tipo I, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	107

Figura 5.32: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica mostrando, de forma esquemática o cálculo da resistência à polarização para sistema com adsorção superficial (loop indutivo) .....	108
Figura 5.33: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L80 13 Cr, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	109
Figura 5.34: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço T11, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	111
Figura 5.35: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço T22, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	113
Figura 5.36: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço A 423, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	115
Figura 5.37: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	116
Figura 5.38: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	118
Figura 5.39: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L80 Tipo I, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	120
Figura 5.40: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L80 13 Cr, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	121

Figura 5.41: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço T11, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	123
Figura 5.42: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço T22, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional.....	125
Figura 5.43: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) para o aços distintos, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtidos à temperatura ambiente do laboratório – (a) Global, (b) Carbono e microligado ao Mo e (c) Inoxidáveis.....	127
Figura 5.44: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) para o aços distintos, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtidos à temperatura ambiente do laboratório – (a) Global, (b) Carbono e microligado ao Mo e (c) Inoxidáveis.....	128
Figura 5.45: Curvas de resistência à polarização para os aços distintos, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.....	134
Figura 5.46: Curva de resistência à polarização para o aço inoxidável 444, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.....	135
Figura 5.47: Curva de resistência à polarização para o aço L80 13Cr, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.....	136
Figura 5.48: Curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 TI, T11 e T12, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.....	137
Figura 5.49: Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de resistência à polarização para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 3,5), a temperatura ambiente.....	138
Figura 5.50: Curvas de resistência à polarização para os aços distintos, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.....	139
Figura 5.51: Curva de resistência à polarização para o aço inoxidável 444, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.....	140

Figura 5.52: Curva de resistência à polarização para o aço L80 13Cr, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.....	141
Figura 5.53: Curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 TI, T11 e T12, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.....	142
Figura 5.54: Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de resistência à polarização para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 7,0), a temperatura ambiente .....	143
Figura 5.55: Curvas de resistência à polarização para os aços distintos, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.....	144
Figura 5.56: Curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 T1 e T22, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.....	146
Figura 5.57: Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 3,5), a temperatura ambiente .....	147
Figura 5.58: Curvas de resistência à polarização para os aços distintos, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.....	148
Figura 5.59: Curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 TI, T11 e T22, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.....	149
Figura 5.60: Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 7,0), a temperatura ambiente .....	150

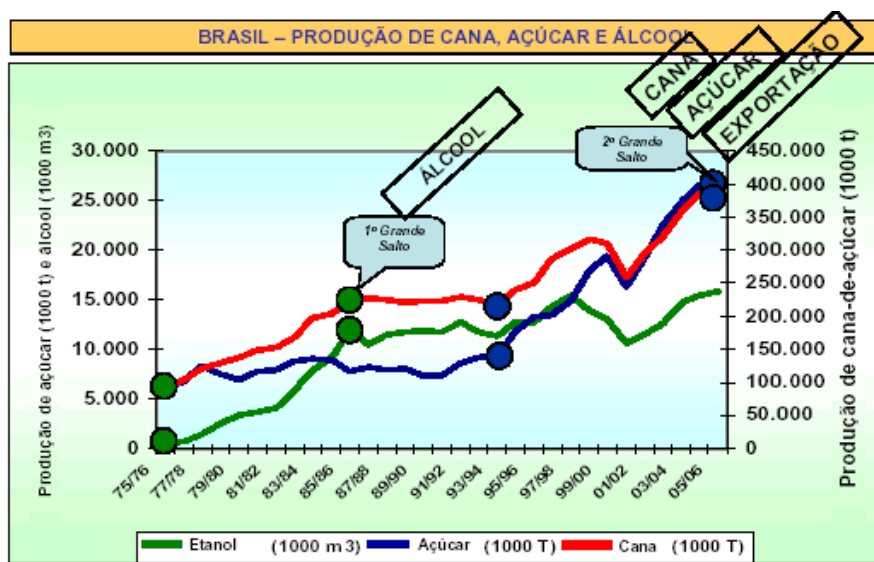
## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Potenciais eletroquímicos de oxidação de alguns metais.....	36
Tabela IV.1 - Análise química dos materiais testados (% em peso).....	61
Tabela IV.2 – Composição e principais constituintes presentes na cana-de-açúcar.....	62
Tabela IV.3 - Condições dos ensaios.....	63
Tabela V.1 - Densidade dos materiais testados.....	72
Tabela V.2 - Valores de taxa de corrosão obtidos em mm/ano.....	73
Tabela V.3 – Potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) extraídos das curvas de estabilização de potencial de circuito aberto após 2 horas de ensaio eletroquímico.....	98
Tabela V.4 – Composição química dos aços testados.....	129
Tabela V.5 – Parâmetros eletroquímicos extraídos dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), a temperatura ambiente.....	131
Tabela V.6 – Parâmetros eletroquímicos extraídos dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), a temperatura ambiente.....	133
Tabela V.7 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 3,5), a temperatura ambiente.....	147
Tabela V.8 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de resistência à polarização para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 7,0), a temperatura ambiente.....	150

## 1. INTRODUÇÃO

Os evaporadores utilizados nas usinas para produção de açúcar e álcool são vasos com duas caixas trocadoras de calor, cuja função é evaporar a água do caldo da cana para produção do açúcar e do álcool. Na produção do açúcar são necessários mais três evaporadores em série após o primeiro (pré-evaporador). O mercado estimado para consumo de tubos de aço em evaporadores é de aproximadamente 15.000 t/ano com dimensão predominante de 38,10 mm de diâmetro por 2,65 mm de espessura de parede.

Com base no crescimento da produção de cana, açúcar e álcool para consumo e exportação, procurou-se avaliar quais são as expectativas de mercado para os próximos anos. A figura 1.1 mostra a evolução do mercado sucroalcooleiro nos últimos anos.



Fonte: DATAGRO

Figura 1.1: Evolução do mercado sucroalcooleiro [OLIVERIO, 2007]

O gráfico mostra que, de 1975 a 1985, houve um crescimento na produção de cana-de-açúcar impulsionado pela procura do álcool (projeto pró-álcool), considerado o 1º grande salto do setor. De 1985 a 1995, houve uma variação de mercado na qual se contrabalançava a importância entre o açúcar e o álcool. De 1995 até hoje houve um aumento considerável de mercado devido à exportação do açúcar, considerado em 2006 como o 2º grande salto do setor. Fica então a expectativa e a pergunta sobre o novo cenário e a expansão do setor sucroalcooleiro no Brasil: Por que investir?

Atualmente, existem três fatores de natureza independente, mas que atuam simultaneamente no setor sucroalcooleiro.

1º - Mercado interno de álcool

Existe hoje uma crescente demanda interna de álcool, com o sucesso comercial dos veículos bicombustíveis como mostra a figura 1.2 (consumo preferencial do álcool). Quanto maior a demanda, maior o crescimento do mercado brasileiro. Atualmente 12 % da frota nacional é bicombustível. A figura 1.3 mostra a projeção da frota de veículos leves para os próximos anos, considerando o tipo de combustível utilizado.

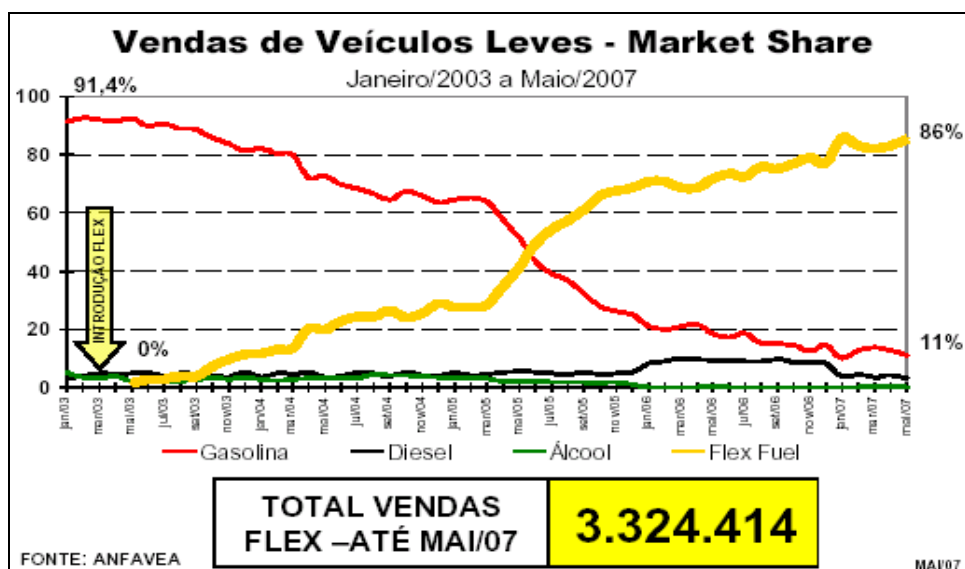


Figura 1.2: Evolução das vendas de veículos leves [OLIVERIO, 2007]

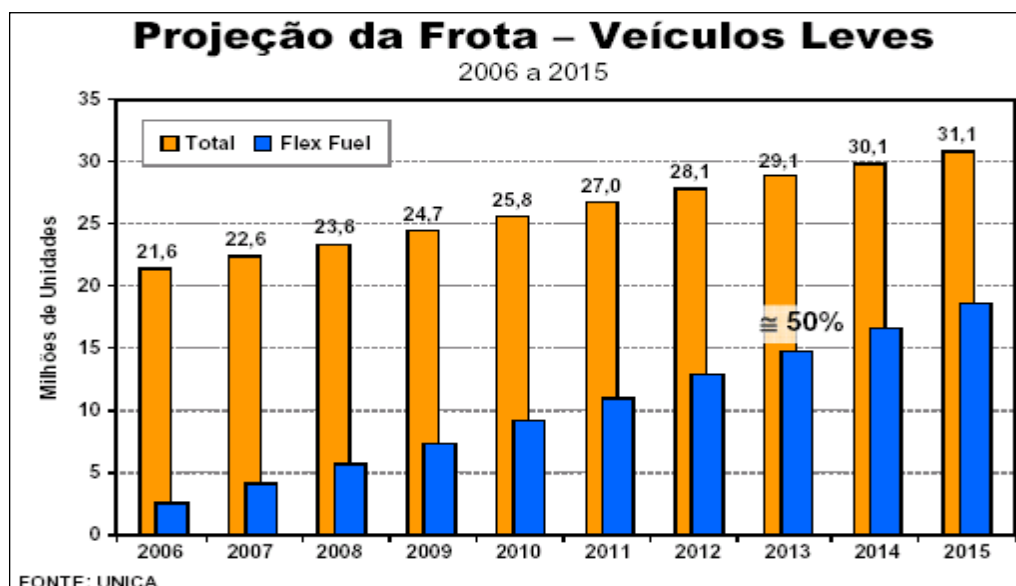


Figura 1.3: Projeção da frota nacional de veículos leves [OLIVERIO, 2007]

## 2° - Exportação de Etanol

Existe uma demanda crescente pelo recente e grande interesse mundial pelo etanol devido às qualidades ambientais e por ser matéria prima renovável. Os E.U.A., por exemplo, estão estudando a possibilidade de utilizar gasolina com 10-20% de álcool, sendo este mais um fator que irá alavancar a produção de etanol.

## 3° - Exportação de Açúcar

A tendência de exportação de açúcar é crescente pela competitividade brasileira. O Brasil tem o menor custo da produção de açúcar e álcool entre os principais competidores do mercado internacional.

Devido aos três fatores descritos anteriormente, a cana de açúcar está iniciando um ciclo de novos negócios, considerado hoje como o 3° grande salto do setor, sendo um mercado nacional forte que começa a entrar em evidência. Com a “explosão” do mercado sucroalcooleiro, calcula-se que para ampliar a produção de cana-de-açúcar dos atuais 495 milhões de toneladas para cerca de 700 milhões até 2013 serão investidos US\$ 15 bilhões no Brasil. Segundo dados da Unica - União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, até o final da safra de 2012/13 mais 103 usinas devem entrar em operação. Esse número refere-se apenas às usinas confirmadas - em construção ou que já iniciaram os investimentos agrícolas. Além dessas, outras 232 estão em estudos. A figura 1.4 mostra o cenário brasileiro do setor sucroalcooleiro para os próximos anos.

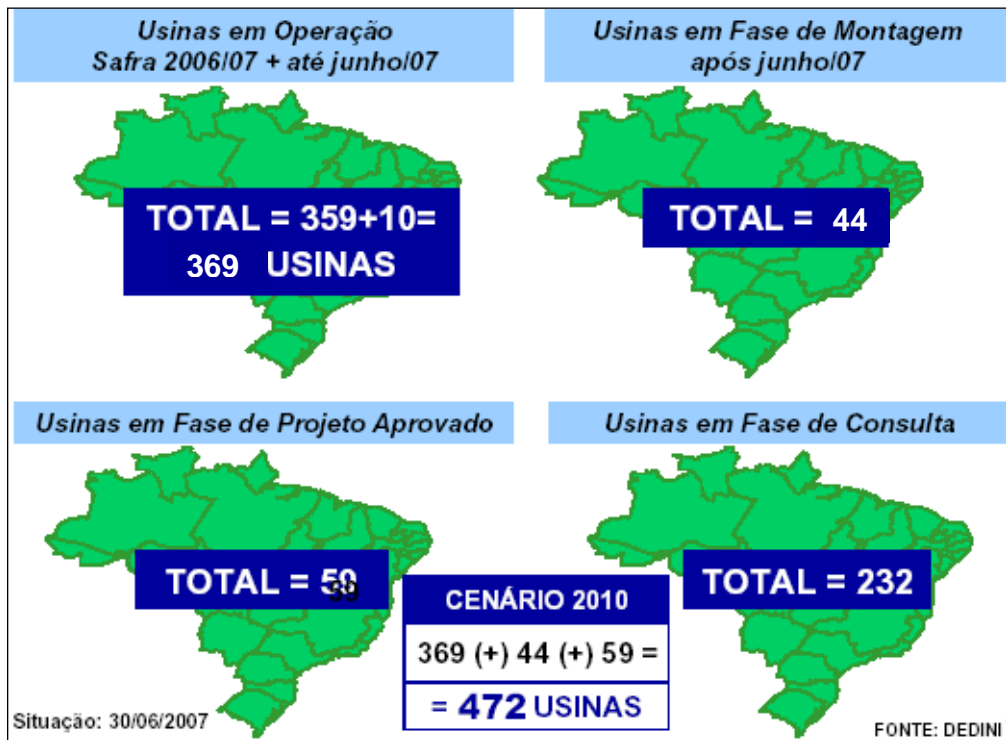


Figura 1.4: Cenário brasileiro do setor sucroalcooleiro [OLIVERIO, 2007]

Dentro de um fluxo de produção de açúcar e álcool, a etapa que será abordada neste trabalho é relacionada à pré-evaporação e evaporação representadas na figura 1.5.

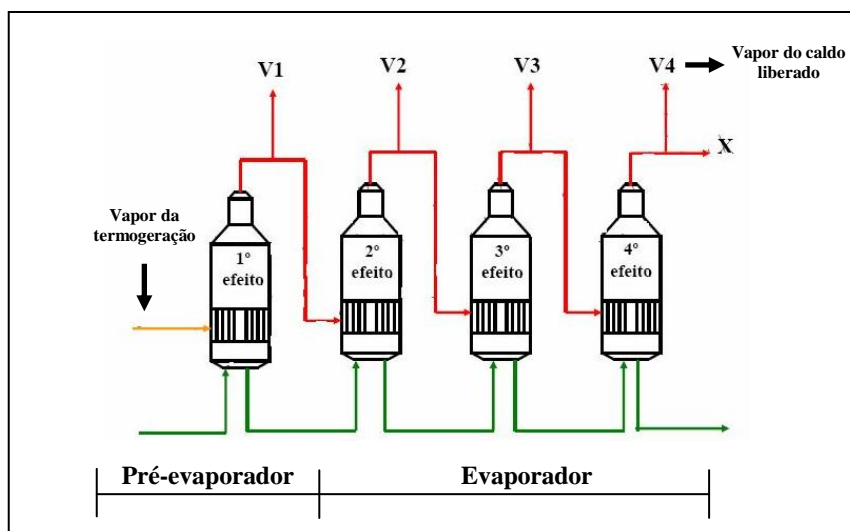


Figura 1.5: Efeito de evaporação na indústria de açúcar e álcool.

As usinas usam normalmente tubos com costura de aço carbono nos pré- evaporadores e algumas usam tubos de aços inoxidáveis também com costura nos evaporadores subseqüentes devido à problemas de corrosão provenientes do vapor do caldo. Essa é uma tendência das novas usinas que seguem o crescimento do setor. Com uma alta na demanda pelo açúcar e álcool, as usinas precisam trabalhar em um maior ritmo para manter a produção. Com o uso dos aços inoxidáveis (ASTM A269 304) os equipamentos ficam menos tempo parados para manutenção, ganhando em produtividade. O grande problema está relacionado ao preço destes materiais. Os aços inoxidáveis 444 e 439 são materiais que apresentam um bom desempenho em relação ao aço carbono e também um melhor preço em relação ao inox 304, mas ainda considerados de alto custo. A figura 1.6 mostra evaporadores construídos com os aços 444 e 439.

Assim, este trabalho propõe avaliar a resistência à corrosão de aços carbono ligados e aços inoxidáveis em meio que simule a condição de operação dos evaporadores da indústria de açúcar e álcool.



Figura 1.6: Evaporadores em aços inoxidáveis 444 e 439

## **2. OBJETIVO**

### Objetivos Gerais

- Avaliar a resistência à corrosão de aços carbono ligados em meio que simule as condições encontradas em evaporadores das usinas de açúcar e álcool.
- Comparar o desempenho dos aços carbono com adição de elementos de liga e aços inoxidáveis austeníticos, martensíticos e ferríticos, e com o desempenho de aços carbono comum, no mesmo meio.

### Objetivo Específico

- Avaliar a resistência à corrosão dos aços carbono comum, aços carbono ligados e inoxidáveis, usando testes laboratoriais em autoclave e eletroquímicos.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O processo de corrosão pode ser definido, de forma geral, como um processo de deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica, aliada ou não à esforços mecânicos. [PANOSSIAN, 1993]

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. No seu todo esse fenômeno assume uma importância crucial na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas.

Os metais tendem a reagir espontaneamente com líquidos ou gases do meio ambiente em que são colocados. Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir dos seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal.

#### **3.1. Formas de Corrosão [GENTIL, 1996]**

A corrosão uniforme se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura, conforme ilustrado na figura 3.1. A corrosão por placas, se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações, conforme figura 3.2. A figura 3.3, mostra a corrosão alveolar, que se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro. A corrosão por pite se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro, conforme mostrado na figura 3.4.

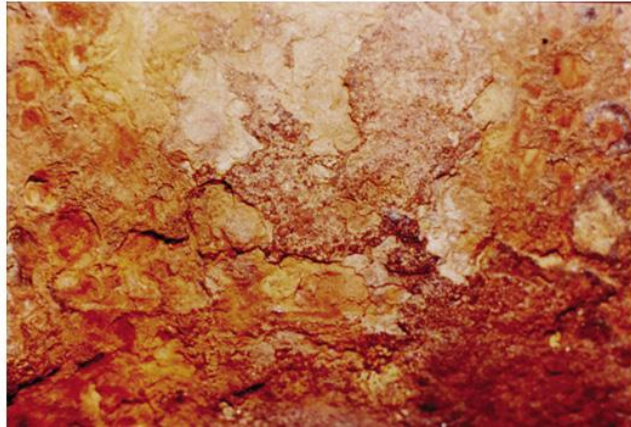


Figura 3.1: Corrosão uniforme [GENTIL, 2006]

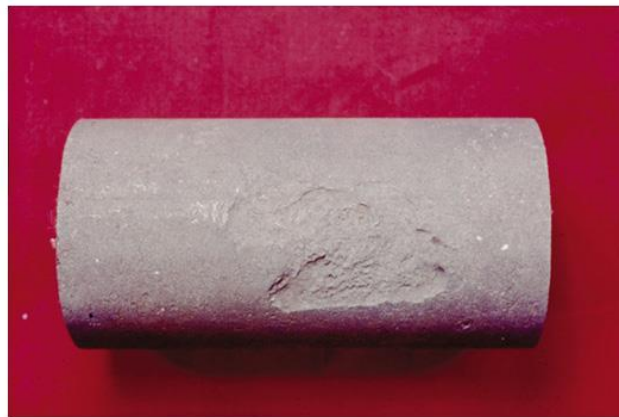


Figura 3.2: Corrosão por placas [GENTIL, 2006]

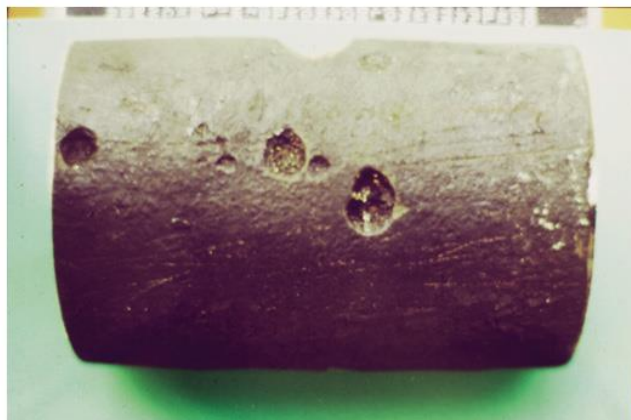


Figura 3.3: Corrosão alveolar [GENTIL, 2006]



Figura 3.4: Corrosão por pite [GENTIL, 2006]

Em alguns processos corrosivos pode ocorrer dificuldade de se caracterizar se as cavidades formadas estão sob a forma de placas, alvéolos ou pites. Entretanto, deve-se considerar que a importância maior é a determinação das dimensões dessas cavidades, a fim de se verificar a extensão do processo corrosivo. Tomando-se como exemplo o caso de pites, é aconselhável considerar o número de pites por unidade de área, o diâmetro e a profundidade. Os dois primeiros valores são facilmente determinados e a profundidade pode ser medida com micrômetro ou com auxílio de microscópio, focado inicialmente, no fundo do pite e, em seguida, na superfície não corroída do material. A distância entre os dois níveis de foco representa a profundidade do pite.

Usualmente, procura-se medir o pite de maior profundidade ou tirar o valor médio entre, por exemplo, cinco pites com maiores profundidades. A relação entre o valor do pite de maior profundidade ( $P_{mp}$ ) e o valor médio ( $P_M$ ) dos cinco pites mais profundos dá-se o nome de fator de pite ( $F_{píte}$ ). Pode-se verificar que quanto mais esse fator se aproximar de 1 (um) haverá maior incidência de pites com profundidades próximas.

### **3.2. CORROSÃO QUÍMICA [NUNES, 2007; GENTIL, 2006]**

É um processo que se realiza na ausência de água, em geral em temperaturas elevadas (temperatura acima do ponto de orvalho da água), devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo. Os processos corrosivos de natureza química ocorrem, normalmente, em temperaturas elevadas, porque à temperatura ambiente o sistema não possui energia para reação. Pelo fato destes processos serem acompanhados de temperaturas elevadas, são comumente conhecidos por processos de corrosão ou oxidação em altas temperaturas. A corrosão química é um produto da era industrial e ocorre em equipamentos que trabalham aquecidos, tais como fornos, caldeiras, unidades de processo etc.

Os produtos da corrosão nos processos químicos formam-se por difusão no estado sólido. A difusão constitui-se no deslocamento de ânions do meio corrosivo, por exemplo,  $O^{2-}$ , e cátions do metal, por exemplo,  $Fe^{2+}$ , que se formam pela ação da temperatura reinante.

A movimentação dos íons se dá através da película de produtos de corrosão e a sua velocidade cresce com o aumento da temperatura. O deslocamento pode ser dos ânions no sentido do metal, dos cátions no sentido do meio, ou simultânea.

A difusão catiônica (cátions no sentido do meio) é mais freqüente porque os íons metálicos são em geral menores que os ânions (especialmente  $O^{2-}$ ), tornando a passagem dos mesmos pela rede cristalina do óxido mais facilitada e mais provável. Como se trata de difusão no estado sólido, é influenciada fundamentalmente pela temperatura, pelo gradiente de concentração do metal e pelas leis de migração, em face das imperfeições do reticulado cristalino nos semicondutores.

#### **3.2.1. Meios corrosivos**

Os principais meios corrosivos a alta temperatura são:

- Oxigênio: presente nas atmosferas oxidantes de modo geral;
- Enxofre e gases contendo enxofre: presentes em fornos, caldeiras, unidades de processo, nas chamadas atmosferas sulfurosas. O enxofre e o  $H_2S$  formam sulfetos de

metal, que são não-protetores e agravam o processo corrosivo por formarem eutéticos de baixo ponto de fusão com os óxidos de alguns metais. Em ligas contendo níquel, o sulfeto localiza-se nos contornos de grão, formando um eutético com o níquel, que funde a 645°C, torna estas ligas pouco resistentes à atmosferas sulfurosas;

- Vapor d'água: em temperaturas elevadas, o vapor d'água pode atacar certos metais, como por exemplo, o Fe, formando óxido e liberando hidrogênio, que pode provocar fragilização;

- Cinzas: a queima de combustível em fornos, caldeiras, turbinas a gás etc, pode provocar sérios problemas de corrosão devido a cinzas contendo vanádio e sulfato de sódio. O vanádio presente no combustível oxida-se a  $V_2O_5$  e forma eutéticos de baixo ponto de fusão com os óxidos do metal, destruindo as películas protetoras das superfícies metálicas. O sulfato de sódio origina-se de reações de  $SO_2$  com o NaCl presente no combustível. Este sulfato de sódio posteriormente reage com os óxidos formados, destruindo também as películas protetoras. A ação combinada do vanádio e sulfato de sódio é muito acentuada, sobretudo em cinzas, contendo cerca de 85% de  $V_2O_5$  e 15% de  $Na_2SO_4$ .

### **3.2.2. Casos especiais de corrosão em altas temperaturas**

#### **3.2.2.1. Corrosão catastrófica**

É um tipo de corrosão que se manifesta em alguns aços e outras ligas, como por exemplo, aços inoxidáveis, onde ocorre uma oxidação extremamente rápida, conduzindo a destruição da liga. A corrosão ou oxidação catastrófica ocorre particularmente em aços contendo molibdênio e aços com alto teor de vanádio, devido ao baixo ponto de fusão de seus óxidos.

#### **3.2.2.2. Carbonetação e descarbonetação**

Consiste na entrada de carbono (carbonetação) ou saída daquele elemento (descarbonetação). O primeiro caso ocorre quando ligas ferrosas são aquecidas em atmosferas contendo hidrocarbonetos ou monóxido de carbono. O carbono vai se difundir para o interior do metal, formando uma camada rica em carbono na superfície.

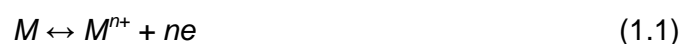
O segundo caso ocorre quando as ligas, principalmente o aço baixa liga, são colocadas em ambientes com agentes descarbonetantes como o H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>. Neste caso, a liga vai se deteriorando e perdendo a dureza superficial. A carbonetação e a descarbonetação podem ser causas importantes de deterioração associada à corrosão.

### 3.3. CORROSÃO ELETROQUÍMICA [NUNES, 2007; BRETT & BRETT, 1996]

A corrosão eletroquímica constitui-se no processo de corrosão mais frequente na natureza. Estes processos eletroquímicos realizam-se, majoritariamente, na presença da água líquida, devido à formação de pilhas ou células de corrosão e em temperatura abaixo do ponto de orvalho. As células de corrosão são, portanto, elementos fundamentais na existência do processo, e vão determinar, associadas a outros fatores, a intensidade dos processos corrosivos.

#### 3.3.1. Potenciais eletroquímicos

Um metal quando colocado em contato com uma solução diluída, transfere íons para a mesma, ficando a superfície metálica eletricamente carregada. Esta reação pode ser assim expressa:



Em consequência, surge na superfície metálica uma diferença de potencial elétrico entre o metal e a solução. A figura 3.5 mostra o estágio inicial da reação, ou seja, átomos do metal passando do estado reduzido para a solução sob a forma de íons de carga positiva e deixando a superfície eletricamente carregada. A figura 3.6 ilustra o estágio de equilíbrio da reação de passagem dos íons para a solução.

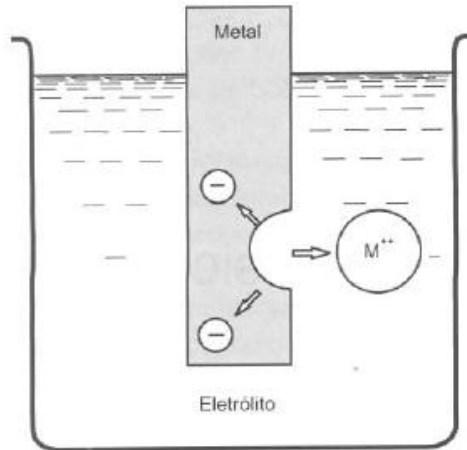


Figura 3.5: Estágio inicial da reação de passagem de íons para a solução [NUNES, 2007]

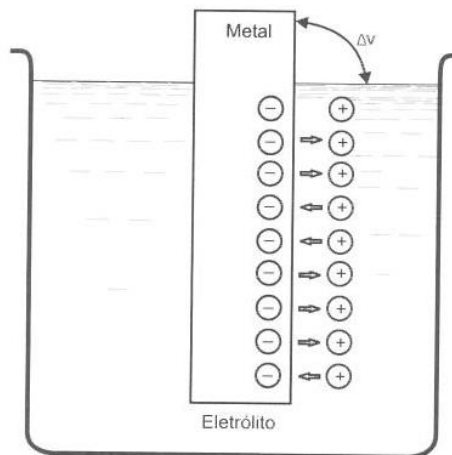


Figura 3.6: Estágio de equilíbrio da reação de passagem dos íons para a solução [NUNES, 2007]

A tendência à passagem de íons para a solução está relacionada à variação de energia livre do sistema metal/solução, ou seja, o metal tem em si uma parcela de energia acumulada que será liberada à medida que seus íons forem passando à solução.

Esta diferença de energia livre se deve aos diferentes estados em que se pode considerar os átomos, ou seja, quando o átomo do metal se encontra como metal propriamente dito, integrando à estrutura cristalina e participante da ligação metálica, rodeado por outro átomo metálico, ou quando o átomo cede seus elétrons da última camada transformando-se em íons de carga positiva e passando para a solução, ou

ainda, quando os íons presentes num solvente polar interagem com as moléculas do solvente originando solvatação. O estado energético do átomo nestas três situações é diferente, sendo maior na primeira e respectivamente menor na segunda e na terceira. Há, portanto, a tendência dos íons de passarem para a solução.

Com a passagem dos íons para a solução cria-se um campo eletrostático que tende a manter os íons metálicos o mais próximo possível do metal. O campo eletrostático criado gera na interface metal-eletrólito uma dupla camada: a mais interna do átomo de metal se desgarrando sob a forma de íons e a mais externa de íons solvatados. A figura 3.7 ilustra a variação de energia livre do átomo do metal até a solvatação. Esta dupla camada é também denominada de dupla camada de Helmholtz. O modelo de Helmholtz é o primeiro modelo da dupla camada. Helmholtz considerou o ordenamento de cargas positivas e negativas de um modo rígido nos dois lados da interface, dando origem à designação de dupla camada, não se estendendo as interações mais além no interior da solução.

A figura 3.8 ilustra a dupla camada na superfície de um eletrodo, descrito por Helmholtz.

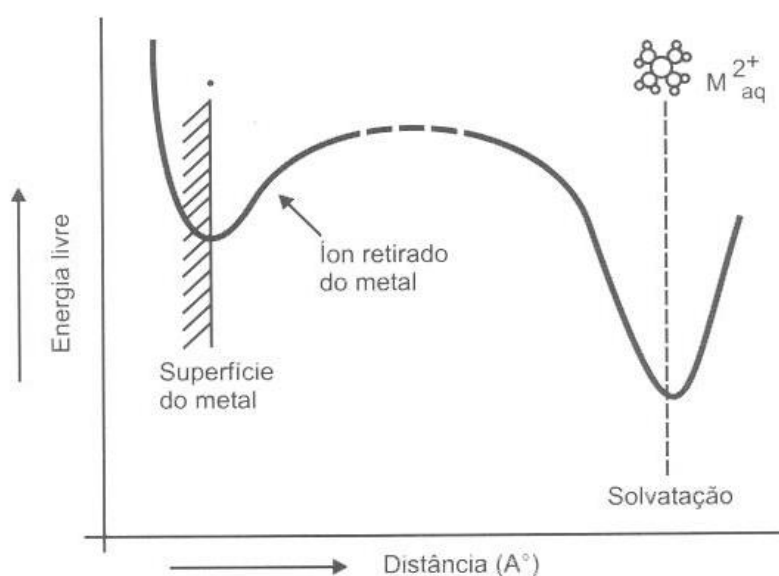


Figura 3.7: Variação da energia livre na superfície metálica [NUNES, 2007]

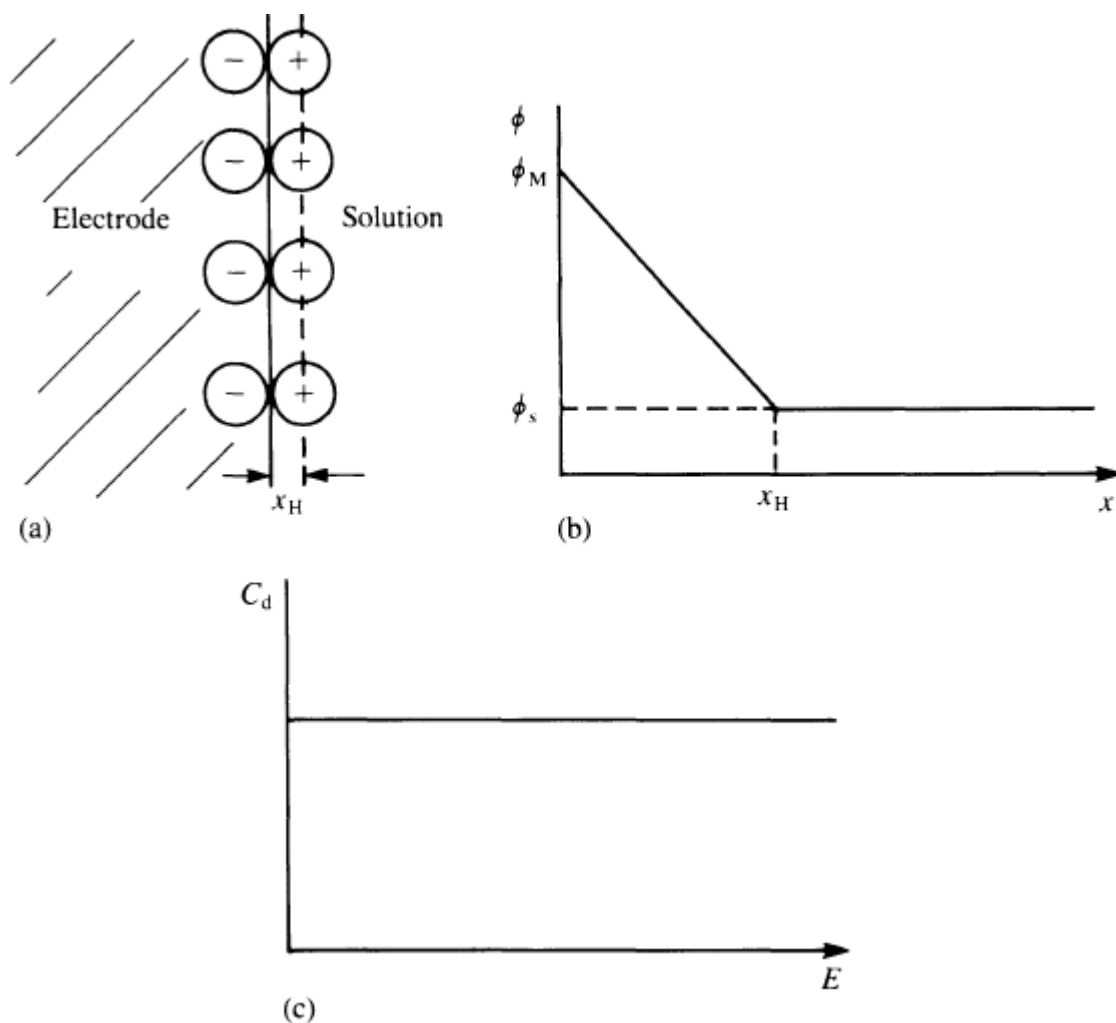


Figura 3.8: Modelo de Helmholtz para dupla camada. (a) Disposição rígida de íons; (b) Variação do potencial eletrostático,  $\phi$ , com a distância  $x$ , do eletrodo; (c) Variação de capacitância,  $C_d$ , com o potencial aplicado [BRETT & BRETT, 1996]

Há também outros modelos na literatura associados à teoria de formação da dupla camada, como por exemplo, o modelo de Gouy-Chapman. No início deste século, Gouy e Chapman desenvolveram, independentemente, um modelo da dupla camada em que consideravam que tanto o potencial aplicado como a concentração do eletrólito, influenciavam o valor da capacitância da dupla camada. Assim, a dupla camada não seria compacta, como na descrição de Helmholtz, mas de espessura variável, estando os íons livres para se moverem, conforme ilustrado na figura 3.9.

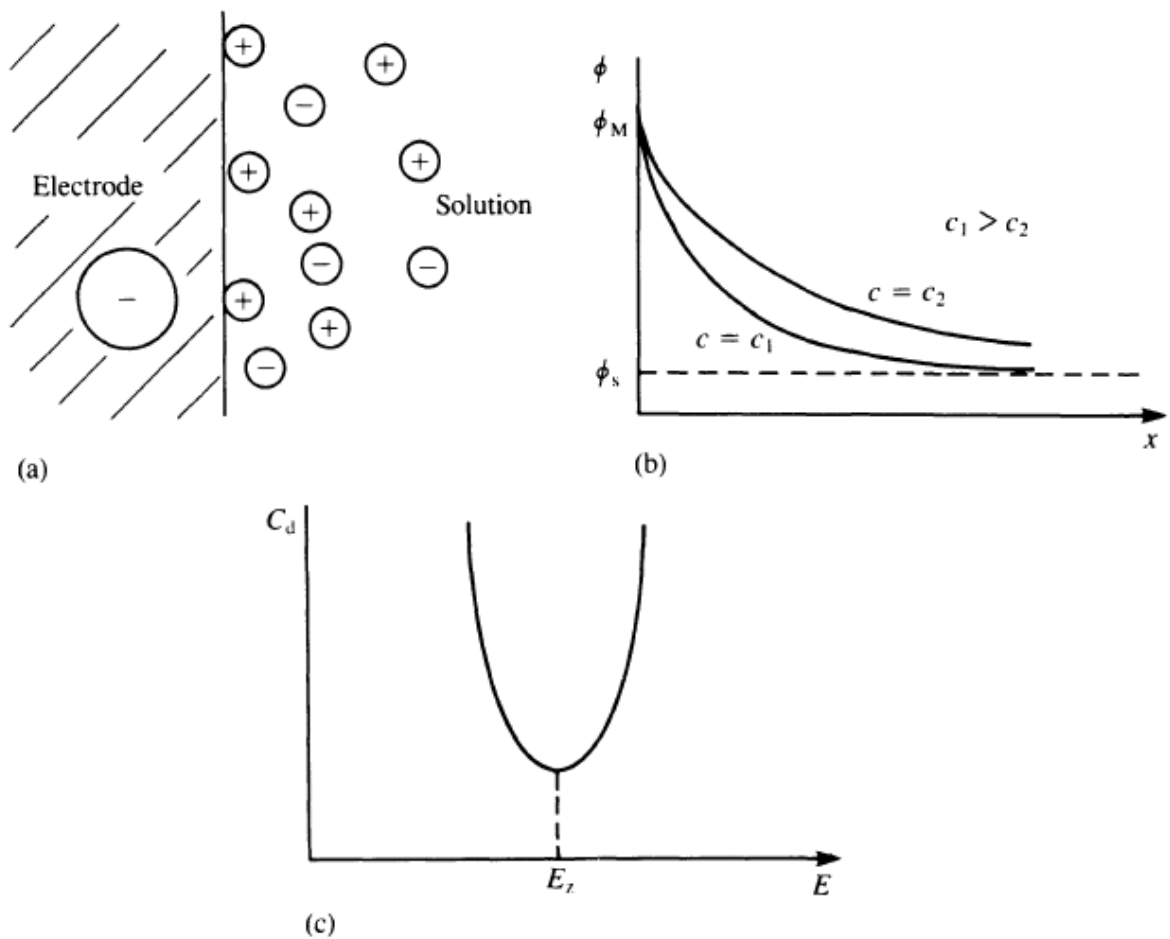


Figura 3.9: Modelo de Gouy-Chapman. (a) Distribuição dos íons de modo difusivo; (b) Variação do potencial eletrostático,  $\phi$ , com a distância,  $x$ , do eletrodo, mostrando o efeito da concentração iônica,  $c$ ; (c) Variação de  $C_d$  com o potencial, mostrando o mínimo no ponto de carga zero,  $E_z$  [BRETT & BRETT, 1996]

Tem-se ainda os modelos de Stern e o modelo de Grahame. Stern combinou o modelo de Helmholtz, para valores de potencial longe de  $E_z$ , com o modelo de Gouy-Chapman, para valores perto de  $E_z$ , conforme ilustrado na figura 3.10. Considerou que a dupla camada era formada por uma camada compacta de íons junto ao eletrodo, seguida por uma camada difusa, estendendo-se para o interior da solução. A explicação física das medições experimentais é que, longe de  $E_z$ , o eletrodo exerce uma forte atração para os íons que estão, por esse motivo, rigidamente fixos à superfície, sendo restrita toda a queda de potencial para dentro dos limites da distância correspondente à primeira camada de íons (camada compacta). Próximo de  $E_z$  há uma distribuição difusa de íons (camada difusa).

Apesar do fato de Stern já ter feito a distinção entre os íons adsorvidos na superfície do eletrodo e os da dupla camada, foi Grahame quem desenvolveu um modelo que é constituído por três regiões, conforme mostra a figura 3.11. A diferença entre este e o modelo de Stern é a existência da adsorção específica, um íon especificamente adsorvido perde sua solvatação, aproximando-se mais da superfície do eletrodo, além disso, o íon pode ter a mesma carga de eletrodo ou carga oposta, mas a ligação é forte.

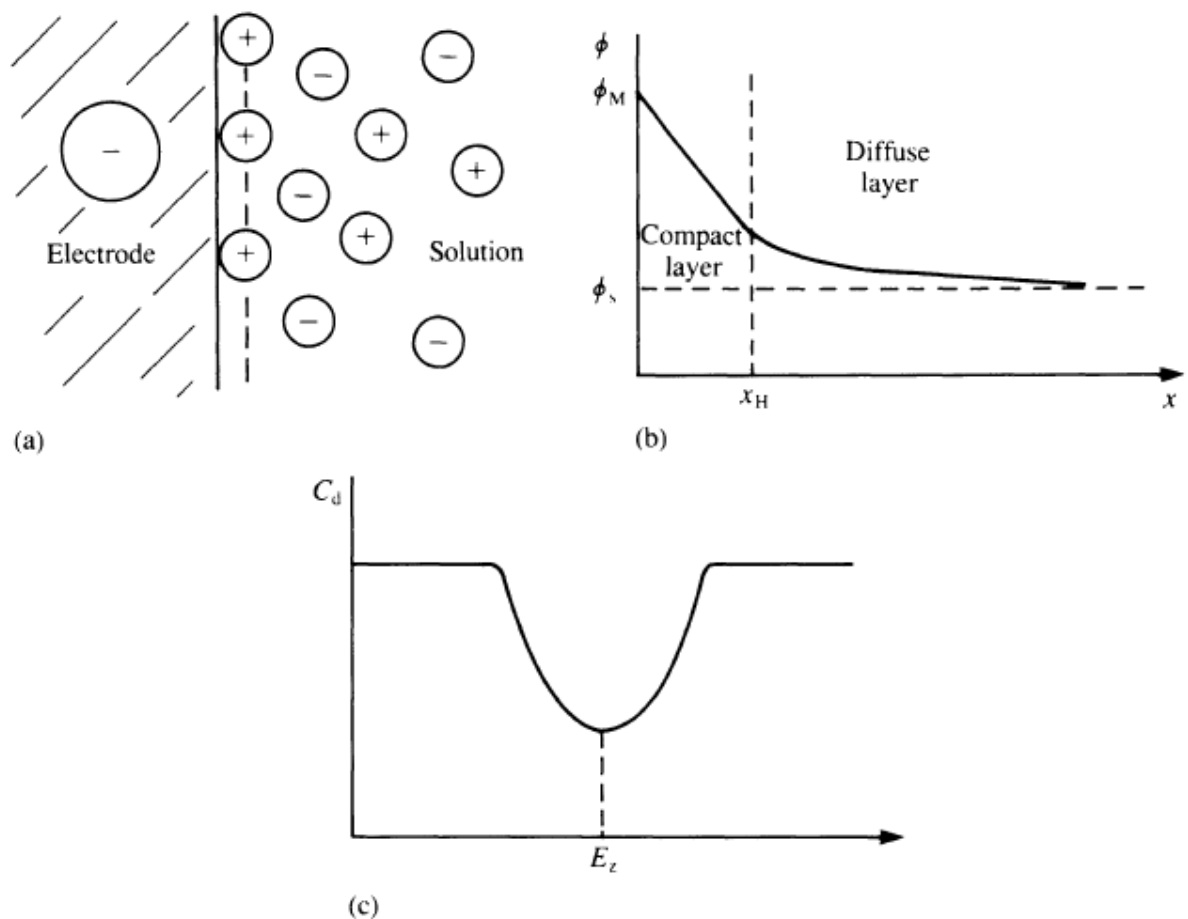


Figura 3.10: Modelo de Stern. (a) Distribuição dos íons em uma camada compacta e difusa; (b) Variação do potencial eletrostático,  $\phi$ , com a distância,  $x$ , do eletrodo; (c) Variação de  $C_d$  com o potencial [BRETT & BRETT, 1996]

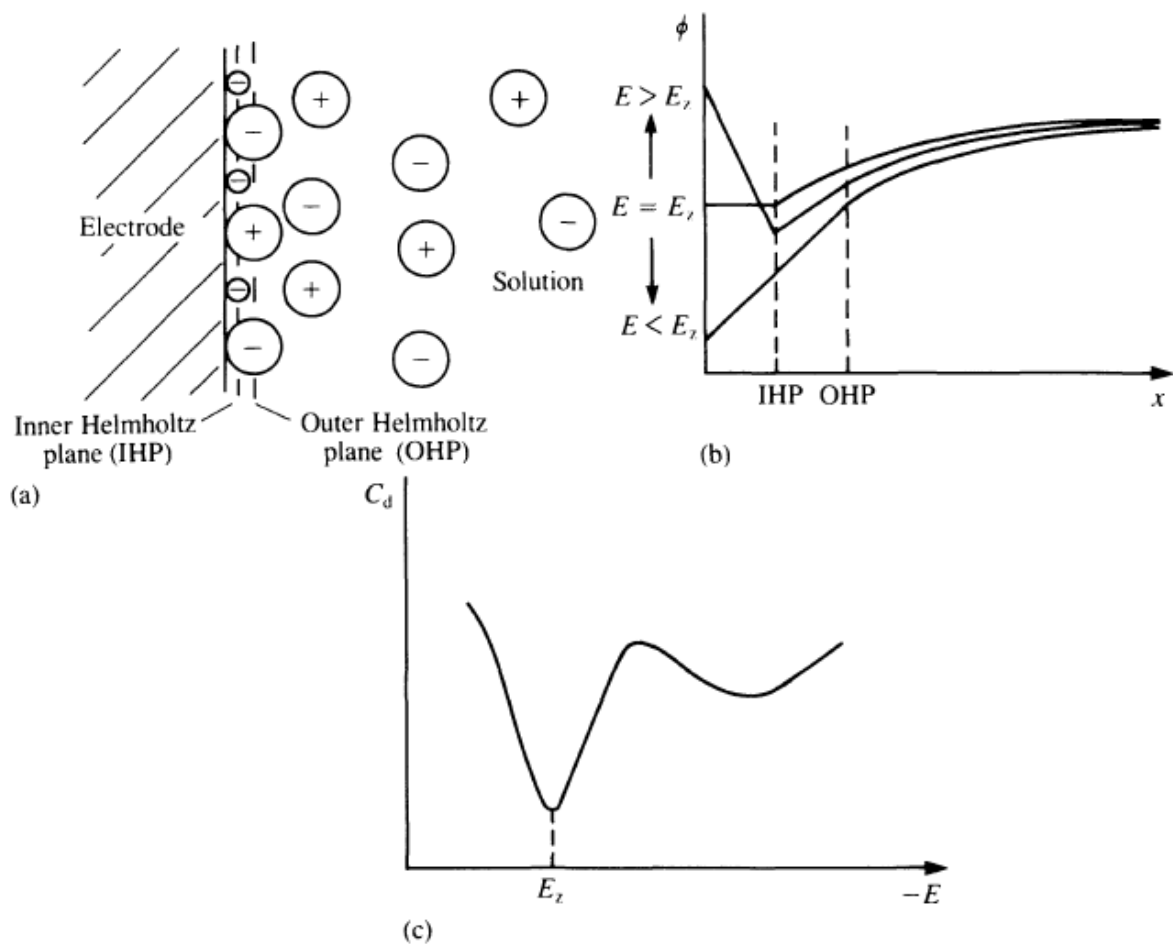


Figura 3.11: Modelo de Grahame da dupla camada elétrica, para o eletrodo de mercúrio. (a) Distribuição de íons; (b) Variação do potencial eletrostático,  $\phi$ , com a distância,  $x$ , do eletrodo, de acordo com o potencial aplicado; (c) Variação de  $C_d$  com o potencial [BRETT & BRETT, 1996]

À medida que os íons passam para a solução, aumenta a quantidade de elétrons na superfície metálica, com o conseqüente aumento da quantidade de cargas separadas pela dupla camada e o aumento da diferença de potencial. A limitação no aumento da quantidade de elétrons ocorre devido à dificuldade imposta pela dupla camada à passagem de novos íons para a solução, bem como pela dificuldade de consumo de elétrons por íons do meio.

Quando a diferença de potencial atinge um valor tal que a energia livre de passagem de íons para solução se anula, estabelece-se o equilíbrio termodinâmico e tem-se

então o potencial eletroquímico de equilíbrio, como mostrado na figura 3.6. O potencial de equilíbrio constitui-se o que se denomina de potencial de eletrodo ou potencial eletroquímico, entendendo-se ser um eletrodo o metal imerso em uma solução de seus íons.

A tendência à passagem de íons para solução varia de metal para metal. Metais com maior tendência à oxidação apresentam uma separação de cargas elétricas (elétrons na superfície do metal e íons positivos em solução) maior, o que se caracteriza no seu potencial eletroquímico. Cada metal apresenta o seu estado de equilíbrio eletroquímico e o seu potencial de eletrodo.

O potencial eletroquímico é medido sempre de forma relativa, utilizando-se eletrodos como padrão de referência. Os potenciais dos diversos metais foram medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio em condições padrão, resultando na chamada tabela de potencial eletroquímico padrão. A figura 3.12 mostra o esquema de medição.

Na tabela III.1 são mostrados os potenciais padrão de alguns metais. Estes potenciais são ditos potenciais padrão pelas condições padronizadas do eletrodo de referência, porque o eletrodo do metal é colocado na presença de solução um molar de seus próprios íons, e porque toda a operação é realizada à 25°C.

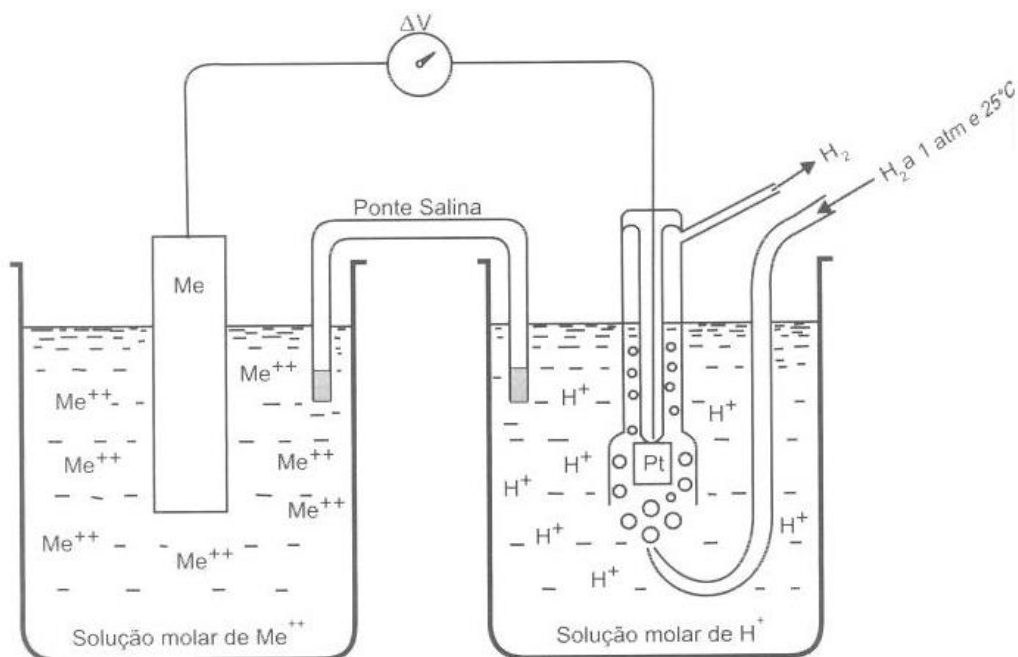


Figura 3.12: Esquema de medição do potencial padrão [NUNES, 2007]

Tabela III.1 - Potenciais eletroquímicos de redução de alguns metais [NUNES, 2007]

<b>Metal/íons (Extremidade Anódica)</b>	<b>Potencial em Relação ao Hidrogênio (v)</b>
Li → Li <sup>+</sup>	-3,045
K → K <sup>+</sup>	-2,925
Ba → Ba <sup>2+</sup>	-2,906
Ca → Ca <sup>2+</sup>	-2,866
Na → Na <sup>+</sup>	-2,714
Mg → Mg <sup>2+</sup>	-2,363
Al → Al <sup>3+</sup>	-1,662
Ti → Ti <sup>2+</sup>	-1,628
Nb → Nb <sup>3+</sup>	-1,1
Zn → Zn <sup>2+</sup>	-0,763
Cr → Cr <sup>3+</sup>	-0,744
Fe → Fe <sup>2+</sup>	-0,44
Cd → Cd <sup>2+</sup>	-0,403
Ti → Ti <sup>+</sup>	-0,336
Co → Co <sup>2+</sup>	-0,277
Ni → Ni <sup>2+</sup>	-0,25
Mo → Mo <sup>3+</sup>	-0,2
Sn → Sn <sup>2+</sup>	-0,136
Pb → Pb <sup>2+</sup>	-0,126
H <sub>2</sub> → H <sup>+</sup>	0
Cu → Cu <sup>2+</sup>	0,337
Fe <sup>2+</sup> → Fe <sup>3+</sup>	0,771
Hg → Hg <sup>2+</sup>	0,788
Ag → Ag <sup>+</sup>	0,799
Pd → Pd <sup>2+</sup>	0,987
Pt → Pt <sup>2+</sup>	1,2
Au → Au <sup>3+</sup>	1,42
<b>(Extremidade Catódica)</b>	

Invertendo-se todos os sinais obter-se-ia a tabela de potenciais de oxidação.

Os metais acima do hidrogênio na tabela e à medida que se desce na mesma, são ditos mais reativos, com maior tendência à oxidação, mais anódicos e menos nobres. Os metais que estão abaixo do hidrogênio na tabela e à medida que se sobe na mesma, são ditos menos reativos, com menor tendência à oxidação, menos anódicos e mais nobres.

A tabela de potenciais eletroquímicos padrão apresenta algumas limitações, entre as quais podemos citar:

- indica a tendência à oxidação mas não considera a velocidade de reação. Assim, metais com forte tendência à oxidação podem ser resistentes à corrosão desde que o produto formado seja uma película protetora. A este fenômeno denomina-se passivação. Como exemplos de alguns metais que se passivam têm-se: alumínio, titânio, cromo e níquel;
- a tabela é feita para os metais na presença de solução um molar de seus próprios íons; observa-se que a variação na concentração pode alterar substancialmente o potencial do eletrodo. O potencial sobe na tabela com a diluição e desce com a concentração da solução em íons do metal. O potencial de eletrodo para uma concentração qualquer pode ser calculado pela equação de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (3.2)$$

Onde:

E = Potencial de eletrodo ou da pilha, em V;

E<sub>0</sub> = Potencial de eletrodo padrão, em V;

n = número de elétrons;

C<sub>ox</sub> = Concentração molar dos íons da reação de oxidação (constituintes oxidados);

C<sub>red</sub> = Concentração molar dos íons da reação de redução (constituintes reduzidos).

No caso de determinação de potencial de um só eletrodo sólido, o C<sub>red</sub> = 1.

- a tabela só considera metais puros na presença de seus íons. Na prática é mais freqüente a utilização de ligas metálicas, e os íons do meio são normalmente diferentes dos íons do metal.

### 3.3.2. Polarização

Polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica. Se não houvesse o efeito do fenômeno de polarização, as correntes entre anodos e catodos

seriam muito mais elevadas, à semelhança de um quase curto-circuito, aumentando muito a velocidade do processo corrosivo.

Graças à existência destes fenômenos, as taxas de corrosão observadas na prática são substancialmente inferiores às que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos.

Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas anódicas, diz-se que a reação é controlada anodicamente e que o eletrodo está sob efeito de uma polarização anódica. Quando as reações de corrosão são controladas predominantemente por polarização nas áreas catódicas, diz-se que a reação é controlada catodicamente e que o eletrodo está sob o efeito de uma polarização catódica. Quando a reação é controlada pelo aumento de resistência de contato das áreas anódicas e catódicas, diz-se que a reação é controlada ohmicamente. De modo geral, tem-se um controle misto das reações de corrosão.

A figura 3.13 mostra as modificações que se processam na dupla camada elétrica na superfície de um eletrodo quando submetido a uma polarização anódica e a uma polarização catódica.

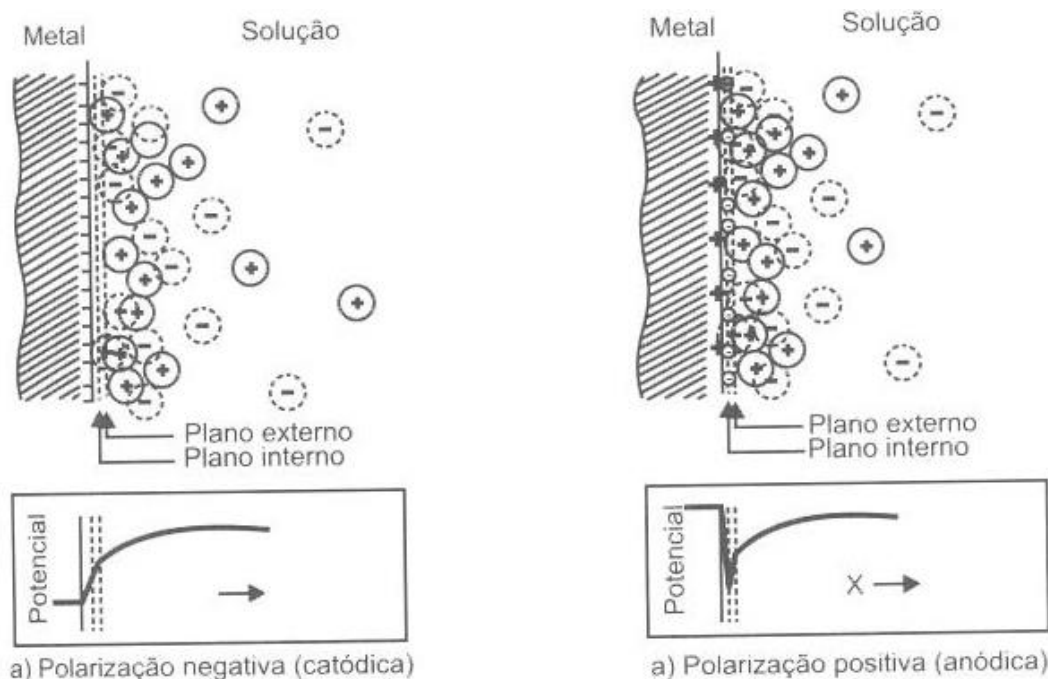


Figura 3.13: Modificações na dupla camada de um eletrodo polarizado [NUNES, 2007]

### 3.3.2.1. Polarização por concentração

Este tipo de polarização ocorre frequentemente em eletrólitos sem agitação. O efeito de polarização resulta do aumento de concentração de íons do metal em torno da área anódica (baixando o seu potencial na tabela de potenciais) e da rarefação de íons  $H^+$  no entorno da área catódica. Caso o eletrólito possua movimentação, ambas as situações têm pouca probabilidade de acontecer.

### 3.3.2.2. Polarização por ativação

Este tipo de polarização ocorre devido à sobrevoltagem de gases no entorno dos eletrodos. Os casos mais importantes no estudo da corrosão são aqueles em que há liberação de hidrogênio no entorno do catodo ou de  $O_2$  no entorno do anodo. A liberação de hidrogênio no entorno do catodo é denominada polarização catódica e assume particular importância como fator de controle dos processos corrosivos.

Em eletrólitos pouco aerados, o hidrogênio liberado é adsorvido na área catódica provoca uma sobretensão ou sobrevoltagem de hidrogênio capaz de reduzir sensivelmente a agressividade do meio, podendo-se considerar por este fato a corrosão do aço como desprezível na presença de água doce ou salgada, totalmente desaerada.

A sobrevoltagem do hidrogênio foi estudada por Tafel, estabelecendo a seguinte equação:

$$\eta = \beta \log \frac{i}{\beta i_0} \quad (3.3)$$

Onde:

$\eta$  = Sobrevoltagem do hidrogênio, em V

$\beta$  e  $i_0$  = Constantes que dependem do metal e do meio, respectivamente em V e  $A/cm^2$

$i$  = Densidade de corrente aplicada que provoque a sobrevoltagem  $\eta$ , em  $A/cm^2$

A figura 3.14 mostra uma curva de Tafel – sobrevoltagem de hidrogênio em função da densidade de corrente.

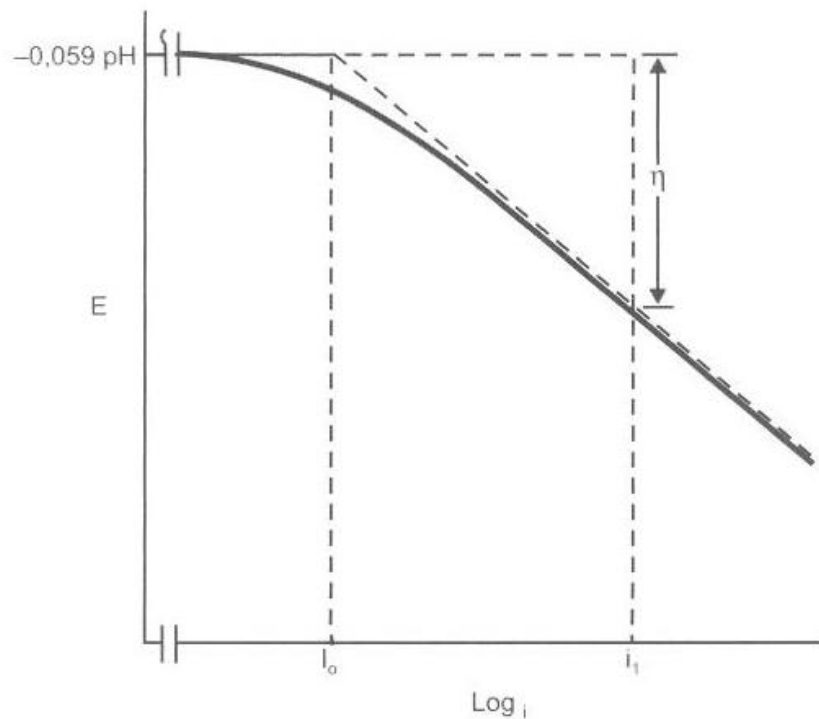


Figura 3.14: Curva de Tafel de sobrevoltagem de hidrogênio [NUNES, 2007]

### 3.3.2.3. Polarização Ôhmica

A polarização ôhmica ocorre, por exemplo, devido à precipitação de compostos que se tornam insolúveis com a elevação do pH no entorno das áreas catódicas. Estes compostos são principalmente carbonatos e hidróxidos que formam um revestimento natural sobre as áreas catódicas, principalmente carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio.

A polarização ôhmica pode ocorrer também devido à alta resistência do eletrólito, como no caso da corrosão de armaduras em concreto.

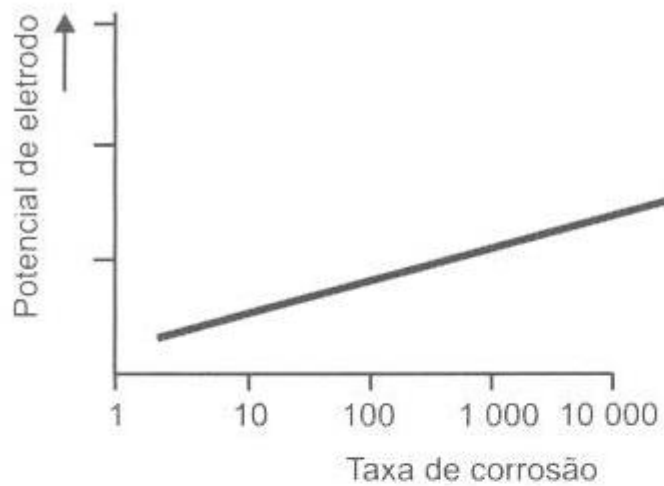
### 3.3.3. Passivação

Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico ou mais nobre) devido à formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante. Os metais e ligas metálicas que se passivam são formadores de películas protetoras.

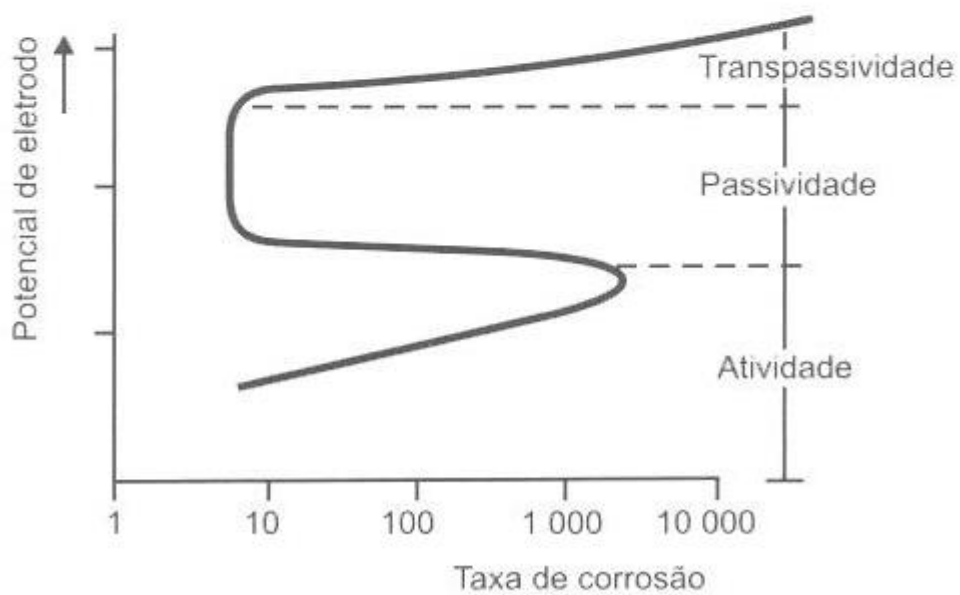
Como exemplos podem ser citados:

- Cromo, níquel, titânio, aço inoxidável, que se passivam na grande maioria dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera, e o titânio na água salgada;
- Chumbo que se passiva na presença de ácido sulfúrico;
- O ferro, que se passiva na presença de ácido nítrico concentrado e não se passiva na presença de ácido nítrico diluído;
- A maioria dos metais e ligas passiva-se na presença de meios básicos, com exceção dois metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

Na figura 3.15 são mostradas as curvas da taxa de corrosão em função do potencial para um metal sujeito à passivação e para um outro não-passivável.



a) Taxa de corrosão de um metal não-passivável



b) Taxa de corrosão de um metal passivável

Figura 3.15: Curvas da taxa de corrosão de um metal passivável e de um não-passivável [NUNES, 2007]

### 3.3.3.1. Curvas de polarização e passivação

As modificações no potencial de eletrodo resultante da polarização e passivação provocam mudanças no valor do potencial, alterando o ponto de equilíbrio, fazendo com que o potencial anódico se desloque no sentido catódico e vice-versa.

A figura 3.16 ilustra o deslocamento dos potenciais anódico e catódico quando do fluxo de uma corrente.

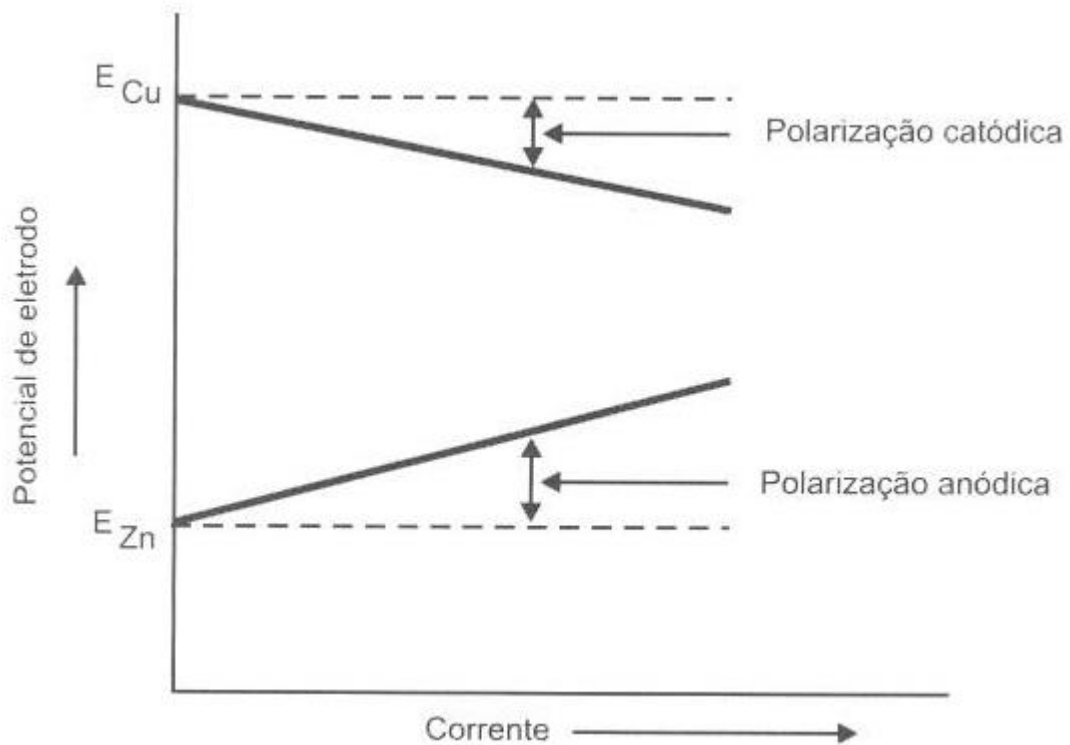


Figura 3.16: Deslocamento dos potenciais anódico e catódico [NUNES, 2007]

A determinação experimental da curva de polarização de um certo material, num dado eletrólito, pode ser feita por dois métodos distintos:

- Método Galvanostático ou Intensiostático

O método mais simples, e também o mais antigo, é o galvanostático ou intensiostático, que é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle a intensidade da corrente que circula no sistema, a qual é variada por meio de uma resistência, conforme ilustrado na figura 3.17.

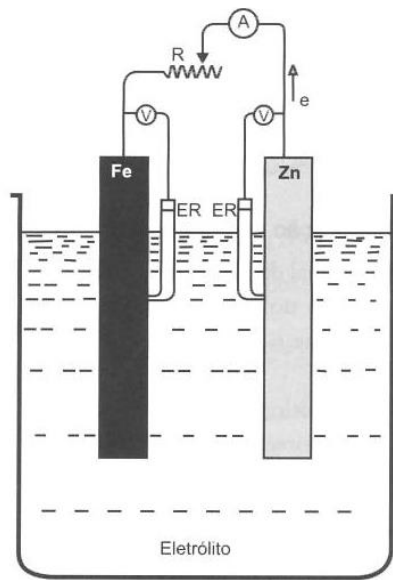


Figura 3.17: Esquema do sistema para o ensaio intensostático [NUNES, 2007]

O aspecto das curvas de polarização anódica e catódica é apresentado na figura 3.18.

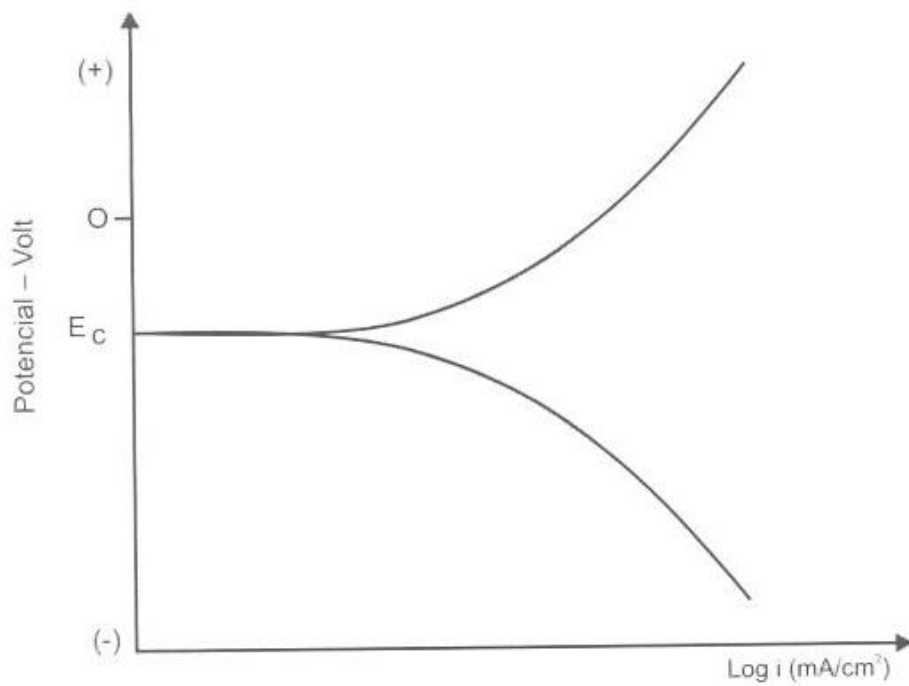


Figura 3.18: Curvas de polarização anódica e catódica [NUNES, 2007]

- Método potencioestático

O outro método de que se dispõe para a realização de ensaio de polarização é o método potencioestático, o qual apresenta como variante o método potenciocinético. Este método é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente, como no modo galvanostático. A célula de polarização é semelhante à anterior, porém a aparelhagem requerida é diferente. Para variar o potencial aplicado ao corpo de prova em estudo é necessário um potencioestato, que é um aparelho bem mais complexo. Por meio do potencioestato varia-se, no sentido anódico ou catódico, o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência. Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda certa corrente que é suprida pelo próprio potencioestato. O sistema é ilustrado na figura 3.19.

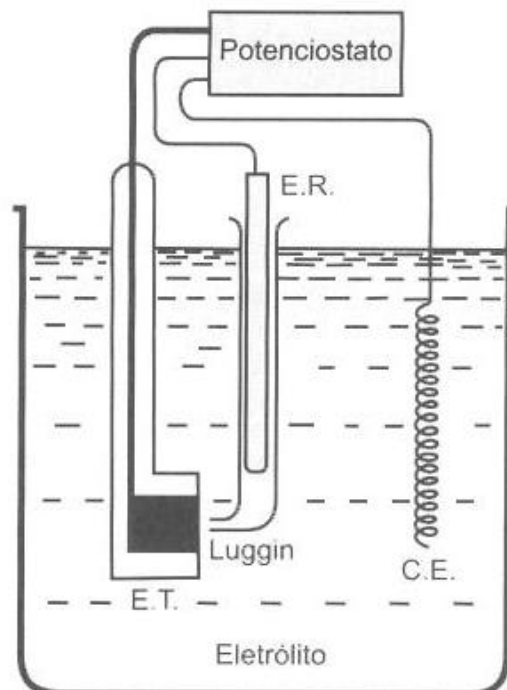


Figura 3.19: Esquema do sistema para o ensaio potencioestático, E.R. é o eletrodo de referência, C.E. o contra-eletródo e E.T., o eletrodo de trabalho [NUNES, 2007]

A curva de polarização catódica que se obtém por este método é semelhante à obtida pelo método intensioestático, porém a curva anódica para metais que apresentam a transição ativo/passivo tem aspectos completamente diferentes, como se vê na figura 3.20. Curvas desse tipo não poderiam ser obtidas pelo método galvanostático.

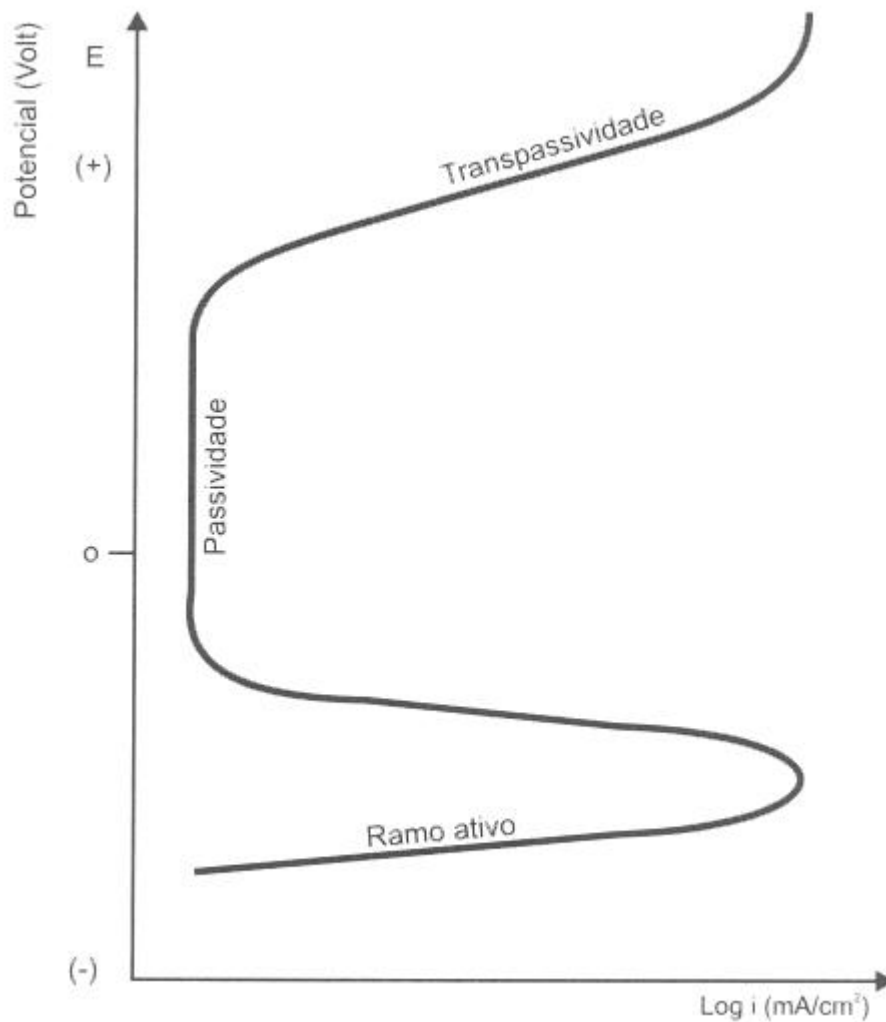


Figura 3.20: Curva de polarização anódica para metais que apresentam a transição ativo/passivo [NUNES, 2007]

Os fenômenos de polarização e passivação assumem grande importância na cinética dos processos de corrosão eletroquímica e muito particularmente para a proteção catódica, a qual consiste essencialmente na polarização catódica da estrutura a proteger.

A passivação é também muito importante para a proteção anódica porque, neste caso, o fundamento da técnica consiste em se aplicar um potencial anódico à estrutura, levando-a ao campo de passividade, onde a corrente de corrosão é muito mais baixa. Esta técnica não elimina, portanto, a corrosão, e só é possível de ser aplicada em materiais que apresentam a transição ativo/passivo.

As curvas de polarização são também denominadas diagramas E / i (potencial de eletrodo) / (corrente) ou diagrama de Evans e são apresentadas de um modo geral sob a forma de retas, como pode ser visto na figura 3.21.

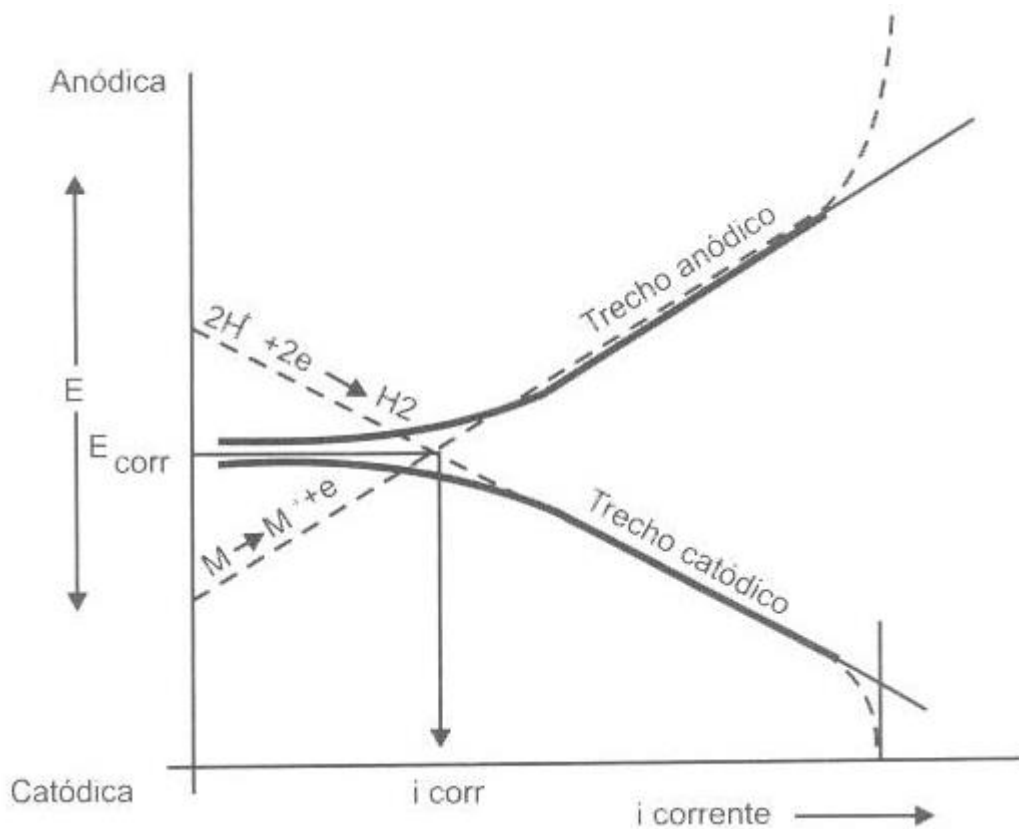


Figura 3.21: Diagrama de Evans [NUNES, 2007]

### 3.3.3.2. Método da resistência à polarização

O método conhecido como “**método da resistência à polarização**” é uma técnica em que a densidade de corrente de corrosão é determinada linearizando-se uma pequena região, de cerca de  $\pm 5$  mV a 20 mV, dependendo da situação, em torno do potencial de corrosão, após o que se pode determinar a taxa de corrosão do material [ASTM G 59, 2003; TAIT, 1994].

A figura 3.22 apresenta uma curva característica obtida na aplicação do método de polarização linear.

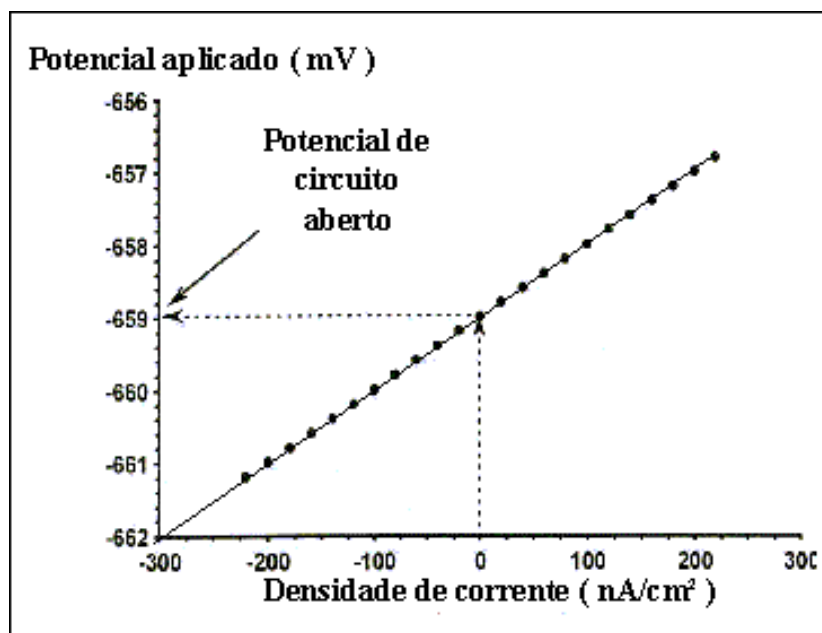


Figura 3.22: Curvas de polarização linear para um ensaio de resistência à polarização teórico [TAIT, 1994]

Na figura 3.22 é mostrada a faixa de densidade de corrente e de potencial que são avaliados para a determinação da resistência à polarização. Esta figura apresenta uma linha reta ajustada aos dados experimentais. Segundo Tait (1994), a inclinação desta reta fornece a resistência à corrosão por polarização linear, onde a unidade é dada em Ohm [ $\Omega$ ] = volt/Âmpere. Então, para o aço 444, tem-se, por exemplo:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{[-657 - (-661)] \times 10^{-3} \text{ V}}{[200 - (-200)] \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2} = 10000 \Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (3.4)$$

Conhecendo-se as constantes das inclinações de Tafel,  $\beta_a$  e  $\beta_c$ , respectivamente, das regiões anódicas e catódicas, pode-se determinar a densidade de corrente de corrosão, segundo a seguinte equação [ASTM G 59, 2003; TAIT, 1994]:

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303 R_p (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (3.5)$$

Conhecendo-se a densidade de corrente de corrosão pode-se determinar a taxa de corrosão do material através da equação seguinte [TAIT, 1994]:

$$R_{\text{corr}} = \frac{0,1288 \text{ Icorr Eq. Wt}}{\rho} \quad (3.6)$$

O equivalente em peso de uma liga pode ser definido como sendo:

$$\text{Eq. Wt} = \sum_{i=1}^n \frac{(\%E)_i \times (\text{Peso atômico})_i}{(\text{Número de oxidação mais provável})_i} \quad (3.7)$$

O modelo matemático usado para calcular a resistência à polarização, no software GPES é o método de Stern-Geary [TAIT, 1994]. Neste caso, a resistência medida deve ser devida apenas à resistência de polarização, o que implica [GENTIL, 2003]:

- Que a queda ôhmica devida à solução eletrolítica,  $IR_S$ , apresente valores desprezíveis, onde  $R_S$  representa a resistência da solução;
- Que não ocorra a formação de filmes superficiais (tais como filmes passivos e ou de óxi-hidróxidos) que introduzam resistências adicionais.

Portanto, eliminando-se esta fonte de "erro" demonstra-se que a precisão do método depende da extensão da região linear de polarização e da razão entre os coeficientes de Tafel. O método da resistência à polarização, como qualquer outro método eletroquímico admite que não ocorra corrosão por via química, caso contrário, as velocidades medidas situam-se muito aquém dos verdadeiros valores.

### 3.3.4. Velocidade de corrosão

A velocidade com que se processa a corrosão é dada pela massa de material desgastado, em uma certa área, durante um certo tempo, ou seja, pela taxa de corrosão. A taxa de corrosão pode ser representada pela massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo.

A massa deteriorada pode ser calculada pela equação de Faraday:

$$m = e \cdot i \cdot t \quad (3.8)$$

Onde:

$m$  = Massa desgastada, em g;

$e$  = equivalente eletroquímico do metal;

$i$  = Corrente de corrosão, em A;

$t$  = Tempo em que se observou o processo, em s.

A corrente  $i$  de corrosão é, portanto, um fator fundamental na maior ou menor intensidade do processo e o seu valor pode ser variável ao longo do processo corrosivo.

A corrente de corrosão depende fundamentalmente de dois fatores:

- Diferença de potencial das pilhas (diferença de potencial entre as áreas anódicas e catódicas) –  $\Delta V$ ;
- Resistência de contato dos eletrodos das pilhas (resistência de contato das áreas anódicas e catódicas) –  $R$ .

A diferença de potencial –  $\Delta V$  – pode ser influenciada pelos fenômenos de polarização e de passivação. A resistência de contato –  $R$  – pode ser influenciada pela resistividade do eletrólito, pela superfície de contato das áreas anódicas e catódicas e também pelos fenômenos de polarização ou na passivação.

No controle da velocidade de corrosão diz-se que a reação de corrosão é controlada anódica ou catodicamente de acordo com a influência dos fenômenos de polarização nas áreas anódicas ou catódicas. Quando o controle se dá anódica e catodicamente, diz-se que o controle é misto.

A figura 3.23 mostra as curvas de polarização que caracterizam o controle anódico, catódico e misto.

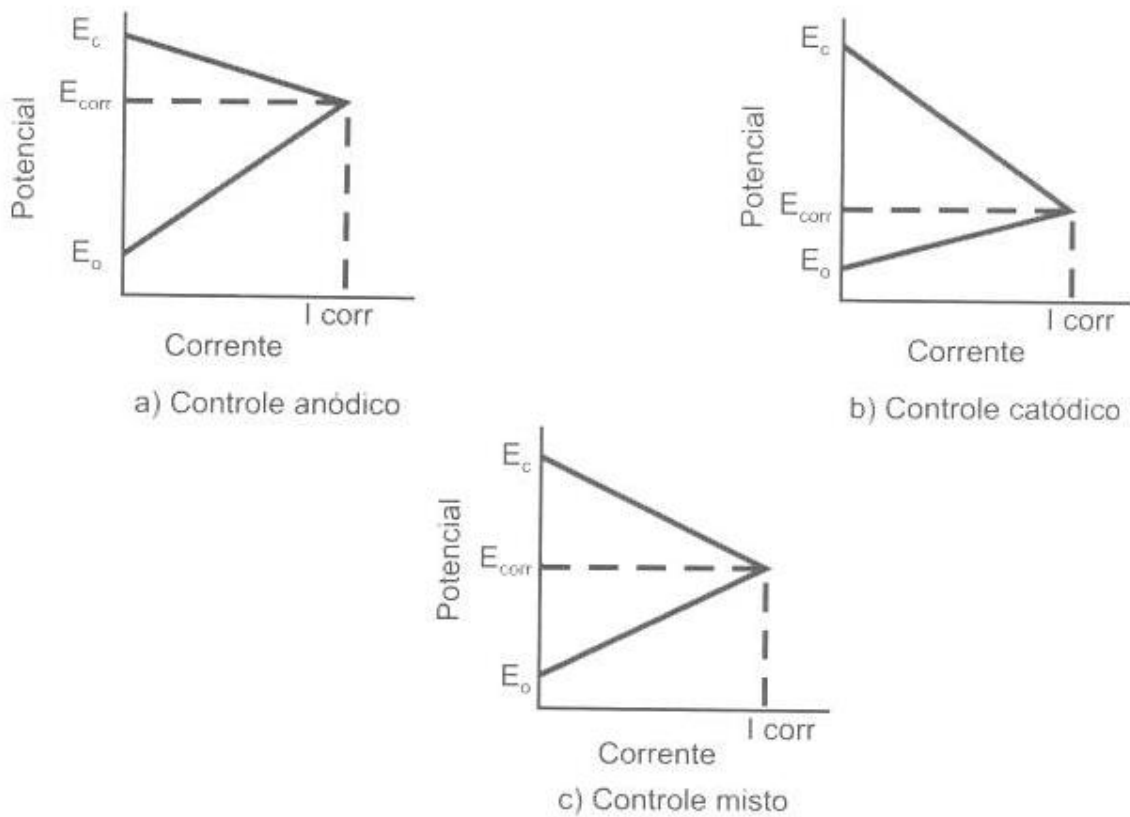


Figura 3.23: Controle da velocidade de corrosão por processo anódico, catódico e misto [NUNES, 2007]

Quando o controle da velocidade da corrosão dá-se por resistência excepcionalmente sem polarização, as curvas de polarização apresentam o aspecto da figura 3.24.

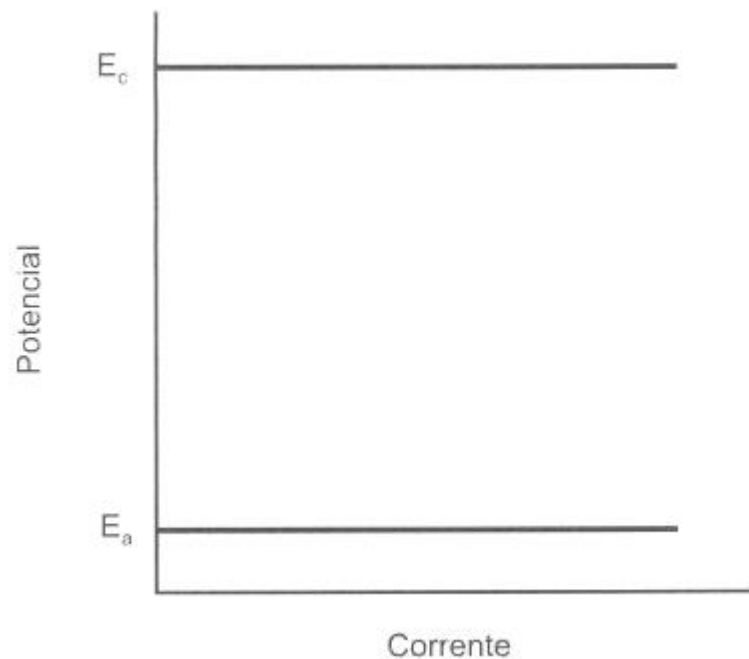


Figura 3.24: Controle de velocidade de corrosão por resistência [NUNES, 2007]

### 3.3.5. Influência de outros fatores na velocidade de corrosão

Alguns outros fatores influem na velocidade de corrosão, principalmente porque atuam nos fenômenos de polarização e passivação. Tais fatores que também influenciam a velocidade de corrosão são:

- Aeração do meio corrosivo: o oxigênio funciona como controlador dos processos corrosivos. Portanto, na pressão atmosférica a velocidade de corrosão aumenta com o acréscimo da taxa de oxigênio dissolvido. Isto ocorre por ser o oxigênio um elemento despolarizante e que desloca a curva de polarização catódica no sentido de maior corrente de corrosão. Entretanto, para metais que passivam, um meio aerado pode favorecer a passivação do metal e reduzir corrosão.
- pH do eletrólito: a maioria dos materiais metálicos passivam-se em meios básicos (exceto os metais anfóteros). Portanto, as taxas de corrosão aumentam com a diminuição do pH. O efeito do pH na taxa de corrosão pode ser visto de forma esquemática na figura 3.25.

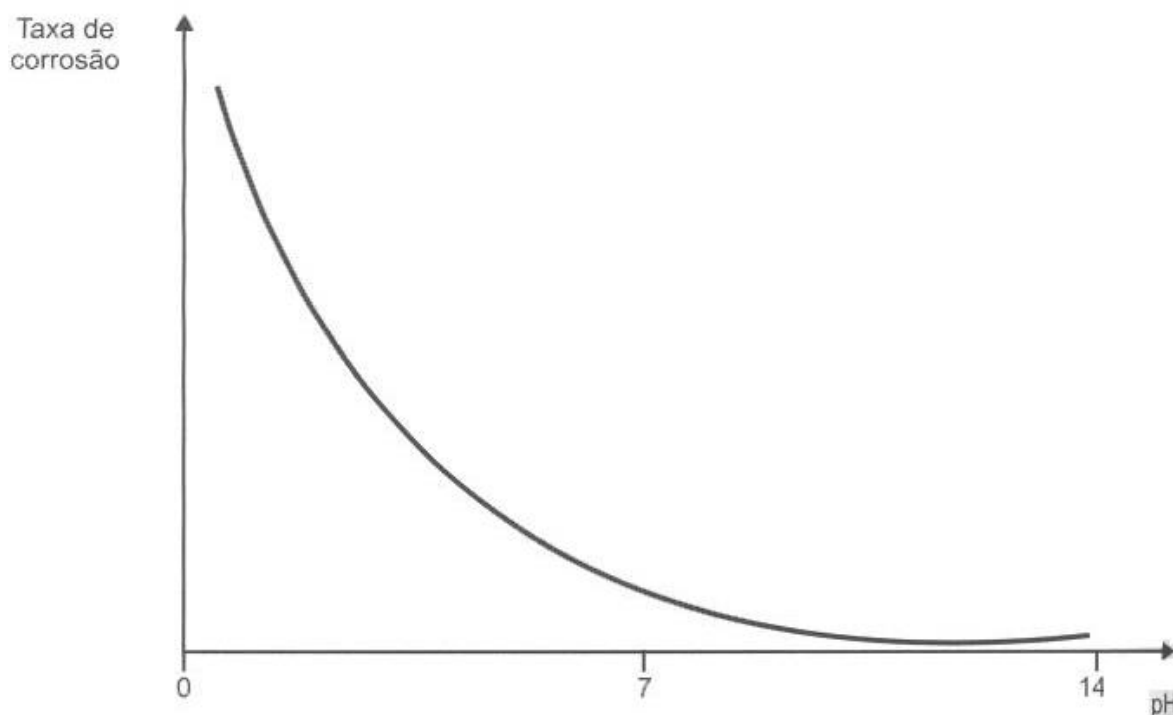


Figura 3.25: Efeito do pH na taxa de corrosão [NUNES, 2007]

- Temperatura: o aumento de temperatura acelera, de modo geral, as reações químicas. Da mesma forma, também em corrosão as taxas de desgaste aumentam com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura, diminui-se a resistividade do eletrólito e conseqüentemente aumenta-se a velocidade de corrosão.

### 3.3.6. Diagrama de Pourbaix

Os potenciais de eletrodo dos diversos elementos foram medidos experimentalmente com auxílio do eletrodo padrão de hidrogênio. Entretanto, estes potenciais podem ser calculados teoricamente, a partir da variação de energia livre de Gibbs, nas transformações reversíveis, o que é dado pela seguinte expressão:

$$\Delta G = nFE \quad (3.9)$$

Onde:

$\Delta G$  = Variação de energia livre de Gibbs

$n$  = Número de elétrons envolvidos na reação

$F$  = Faraday, 96500 Coulomb

$E$  = Potencial de eletrodo, em V

Considerando os dados da termodinâmica, Marcel Pourbaix, da Universidade Livre de Bruxelas, desenvolveu as relações entre o potencial de eletrodo e o pH das soluções para os sistemas em equilíbrio. Estas relações foram traduzidas graficamente, dando origem aos diagramas de Pourbaix.

Os constituintes da água,  $H^+$  e  $OH^-$  podem ser reduzidos (evoluindo  $H_2$ ) ou oxidados (evoluindo  $O_2$ ). Isto conduz às seguintes condições de equilíbrio:



Cujo potencial, de acordo com a equação de Nernst, é:

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{[H^+]}{pH_2} \quad (3.11)$$

Onde:

$E$  = Potencial numa dada condição, em V

$E_0$  = Potencial padrão do H que é zero, por definição, em V

$[H^+]$  = Concentração de  $H^+$ , em mol/L

$[pH_2]$  = Pressão parcial de  $H_2$ , em atm, que para concentração padrão é igual a 1 atm

Para uma concentração qualquer e  $pH_2 = 1$  atm, tem-se:

$$E = 0 + 0,0591 \log [H^+] \quad (3.12)$$

mas  $\log [H^+] = -pH$ , então

$$E = 0 - 0,0591 pH \quad (3.13)$$

A equação 3.13 representa uma reta, a qual é denominada de reta a, no mencionado diagrama.



Aplicando-se a mesma equação 3.2 à reação acima, tem-se:

$$E = + 0,401 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{[pO_2]^{1/2}}{[OH^-]^2} \quad (3.15)$$

tendo-se a pressão do oxigênio igual a 1, resulta:

$$E = + 0,401 + 0,0591 \cdot \log [OH^-] \quad (3.16)$$

Considerando que  $-\log [OH^-] = 14 - \text{pH}$ , obtem-se:

$$E = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} \quad (3.17)$$

Que é outra reta, de mesma inclinação, portanto paralela à reta (a) e que é denominada de reta (b).

Estas retas definem campos muito importantes do diagrama, conforme mostrado na figura 3.26.

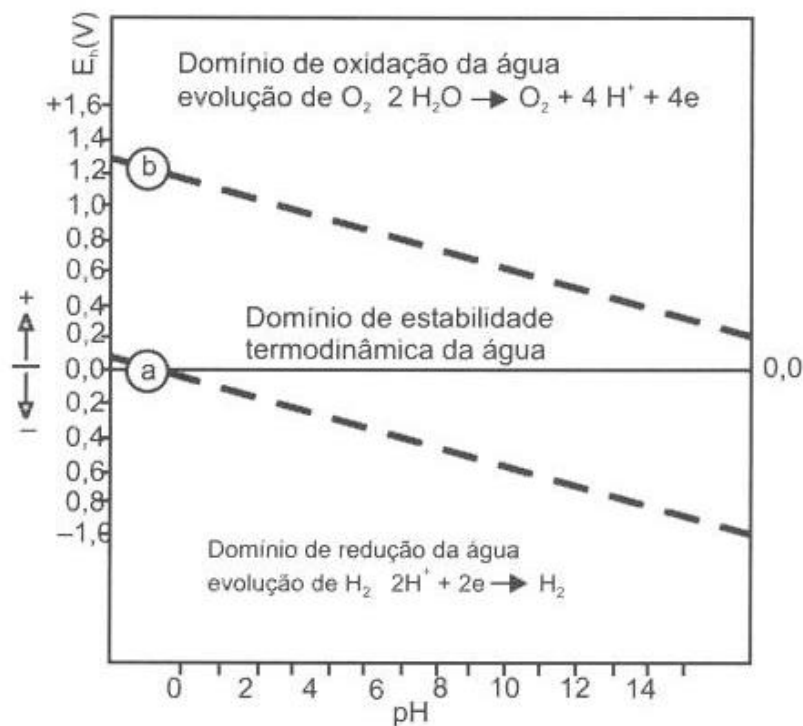


Figura 3.26: Diagrama de Pourbaix para a água (esquemático) [NUNES, 2007]

A região compreendida entre as linhas (a) e (b) representa o domínio de estabilidade termodinâmico da água, à temperatura de 25°C, sob a pressão de 1 atm. Abaixo da linha (a), que corresponde a uma pressão de hidrogênio igual a 1 atm, a água tende a decompor-se por redução, de acordo com a reação:



Acima da linha b, que corresponde a uma pressão de oxigênio de 1 atm, a água tende a decompor-se por oxidação de acordo com a reação:



Estas reações são de caráter geral, envolvendo o potencial  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  e pH (presença de íon  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ ). Entretanto, há outras condições de equilíbrio que não dependem do potencial, sendo representadas por retas verticais, e outras que não dependem do pH e que são representadas por retas horizontais.

Seguindo este raciocínio, Pourbaix traçou as curvas representativas das condições de equilíbrio entre um elemento e seus compostos, definindo os domínios de estabilidade termodinâmica de cada um. A figura 3.27 representa o diagrama de equilíbrio potencial x pH, de forma simplificada, para o sistema ferro/água, a 25°C.

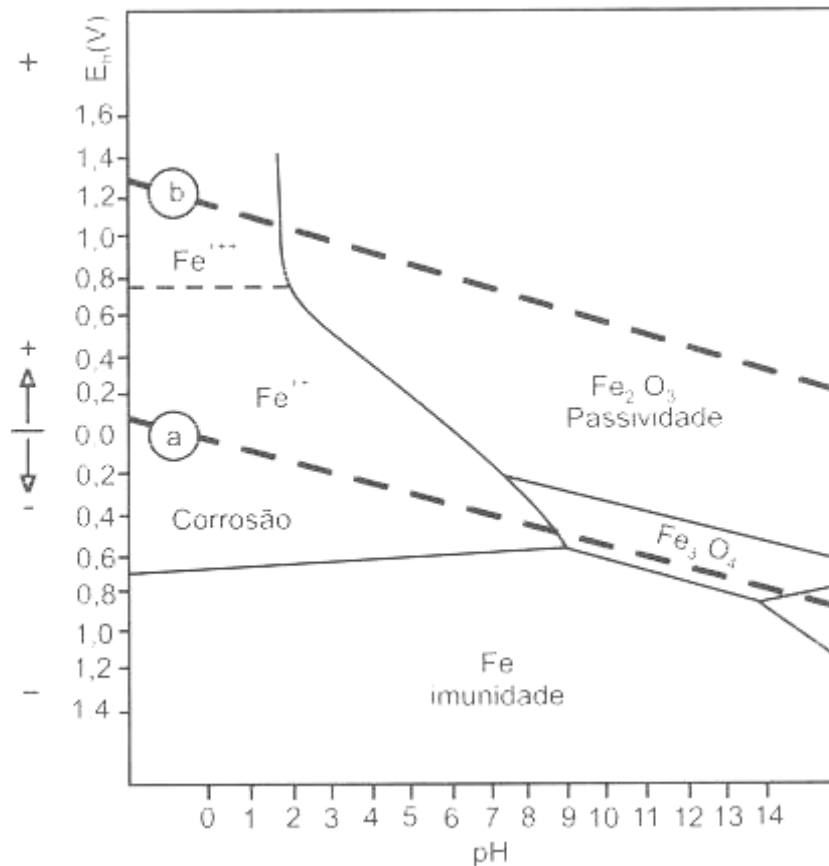


Figura 3.27: Diagrama de equilíbrio potencial x pH, simplificado, para o sistema ferro/água, a 25°C [NUNES, 2007]

Este diagrama mostra que, no campo onde as formas estáveis são o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$ , tem-se corrosão. Isto é, as reações são espontâneas. No campo onde a forma estável é o Fe, tem-se imunidade, não ocorrendo as reações de corrosão. Finalmente, no campo do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o ferro apresenta-se passivado. Juntamente com seus colaboradores, Pourbaix elaborou os diagramas dos metais.

### 3.4. CORROSÃO PELA ÁGUA E VAPOR

Designa-se corrosão pela água os processos corrosivos observados em estruturas submersas e sistemas que trabalhem com água no seu interior.

As estruturas sujeitas a esta corrosão são: estacas de piers, tubulações submersas, embarcações, instalações de água de refrigeração, instalações de geração de vapor, instalações de tratamento ou distribuição de água, etc.

Para estruturas submersas em água doce, as taxas de corrosão dependerão da quantidade de sais, ácidos ou bases dissolvidas. A presença de ácidos normalmente acelera o processo corrosivo. A presença de sais acelera os processos, exceto os que funcionam como inibidores e os de base forte e ácido fraco que hidrolisam, dando caráter básico à solução.

As estruturas submersas em água salgada estão sujeitas a uma grande taxa de corrosão, particularmente em meios aerados, que poderá ser ainda aumentada pela presença de poluentes.

Tanto para estruturas submersas em água doce como salgada, as taxas de corrosão poderão ser diminuídas ou aumentadas de acordo com o teor de oxigênio dissolvido. Mesmo na presença de água salgada, uma estrutura de aço terá taxas de corrosão desprezíveis se o teor de oxigênio dissolvido for praticamente nulo.

A corrosão eletroquímica por vapor d'água ocorre em locais onde haja condensação e em sistemas condensados.

### **3.4.1. Fatores que determinam a corrosividade das águas**

#### **3.4.1.1. Resistividade elétrica**

Quanto à resistividade, as águas podem ser consideradas muito corrosivas, para valores até 3000 ohm.cm, onde inclui-se a água do mar com resistividade média de 30 ohm.cm, corrosivas, para valores de 3000 ohm.cm a 15000 ohm.cm, e moderadamente corrosivas, para valores acima de 15 000 ohm.cm.

#### **3.4.1.2. pH da água**

Quanto ao pH, as águas são consideradas muito corrosivas, para pH abaixo de 4, corrosivas, para pH de 4 a 7; e pouco corrosivas, acima de pH 7, sendo que as águas alcalinas podem ser consideradas corrosivas para metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

#### **3.4.1.3. Grau de aeração**

Quanto ao grau de aeração, as águas podem ser consideradas muito corrosivas, quando muito aeradas, corrosivas, para condições de média aeração, e pouco corrosivas, quando desaeradas; neste particular a movimentação é fundamental, pois favorece a dissolução de oxigênio. Deve-se salientar que para águas muito aeradas, pode-se ter baixa taxa de corrosão caso o material tenha tendência a formação de filme passivo no meio considerado

#### **3.4.1.4. Presença de bactérias**

As bactérias podem ser aeróbicas, geradoras de ácidos por fermentação de matérias orgânicas, ou anaeróbicas, que promovem despolarização catódica, como as redutoras de sulfato.

#### **3.4.1.5. Temperatura**

As temperaturas têm uma ação direta sobre a corrosividade, pois aceleram as reações de corrosão e causam despolarização; assim sendo, quanto à temperatura as águas podem ser consideradas muito corrosivas, para temperaturas acima da ambiente, mediamente corrosivas, para temperaturas baixas, pela maior dissolução de oxigênio, e corrosivas, para temperatura ambiente.

### **3.5. CORROSÃO POR BACTÉRIA OU BACTERIANA**

Os processos de corrosão eletroquímica podem ser acelerados pela presença de bactérias e, neste caso, designa-se corrosão por bactérias, bacteriana ou ainda bacteriológica.

É importante observar que a atuação das bactérias se dá através da modificação do meio corrosivo de modo a torná-lo mais agressivo.

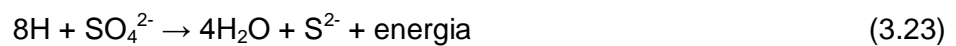
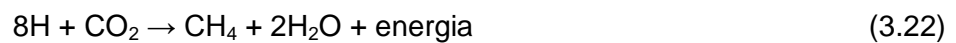
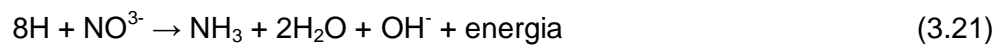
A atuação de bactérias e alguns organismos vivos pode ser assim resumida:

- Bactérias ou fungos que promovem a formação de ácidos;
- Bactérias que oxidam compostos de enxofre a ácido sulfúrico;
- Bactérias ou fungos que fermentam material celulósico a ácidos orgânicos;

- Bactérias que provocam a despolarização catódica.

As bactérias ou fungos que provocam a despolarização catódica são bactérias anaeróbicas e utilizam o hidrogênio liberado na área catódica em seu metabolismo, retirando das reações a energia de que necessita.

As reações mais importantes são:



- Algas, fungos e bactérias, que formam filmes ou tubérculos, originando pilhas de aeração diferencial;
- Bactérias que consomem materiais protetores tais como revestimentos celulósicos, ou ainda, deterioram revestimentos com cimento, pelo pH ácido desenvolvido;
- Ação combinada de bactérias: algumas vezes tem-se a ação combinada dos vários mecanismos acima, resultando uma ação corrosiva mais acentuada.

#### 4. METODOLOGIA

O procedimento de ensaio foi elaborado de forma a simular as condições encontradas no processo de evaporação do caldo de cana-de-açúcar. Foram realizados testes de corrosão para estimar a vida útil e degradação dos materiais.

Os corpos de prova foram preparados a partir de chapas ou tubos. A tabela IV.1, mostra os resultados da análise química dos materiais testados, obtida através da técnica de espectrofotometria.

Tabela IV.1 - Análise química dos materiais testados (% em peso)

Aços	%C	%Si	%P	%Mn	%Mo	%Ni	%Cr	%Cu	%Nb
1020	0,13	0,02	0,02	0,45	-	0,01	0,02	-	-
423	0,13	0,21	0,07	0,46	0,02	0,27	0,42	0,31	-
444	0,02	0,43	0,03	0,15	1,84	0,20	18,13	0,03	0,18
L80 T1	0,27	0,23	0,01	1,40	0,10	0,02	0,16	0,01	0,01
L8013Cr	0,19	0,32	0,02	0,66	0,05	0,14	12,80	0,08	0,01
T11	0,10	0,55	0,01	0,40	0,45	0,02	1,05	0,02	0,01
T22	0,09	0,25	0,01	0,45	0,90	0,02	2,10	0,03	0,01

Os ensaios foram conduzidos em duas condições de pH, 3,5 e 7,0. O pH 3,5 representa o caldo de cana após a moenda, sem adição de nenhum reagente químico. O pH 7,0 foi obtido com a adição de NaOH (hidróxido de sódio P.A.), afim de minimizar a oxidação excessiva dos metais expostos, assim como é feito nas indústrias antes do caldo da cana-de-açúcar ser submetido ao processo de evaporação.

O caldo da cana-de-açúcar é um meio bastante complexo, caracterizado principalmente pelo alto teor de sacarose, conforme ilustrado na tabela IV.2. Por causa de sua complexidade, não foi possível simular um solução em laboratório capaz de reproduzir os constituintes da cana-de-açúcar. Com isso, utilizou-se caldo de cana comercial para execução dos ensaios.

Tabela IV.2 – Composição e principais constituintes presentes na cana-de-açúcar  
[COPERSUCAR, 2009]

<b>Composição média da cana-de-açúcar</b>	
<b>Composição</b>	<b>Teor</b>
Água	65 - 75
Açúcares	11 - 18
Fibras	8 - 14
Sólidos solúveis	14 - 23

<b>Principais constituintes da cana-de-açúcar</b>	
<b>Constituintes</b>	<b>Sólidos solúveis (%)</b>
Açúcares	75 a 93
Sacarose	70 a 91
Glicose	2 a 4
Frutose	2 a 4
<b>Sais</b>	<b>3,0 a 5,0</b>
De ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
De ácidos orgânicos	1,0 a 3,0
<b>Proteínas</b>	<b>0,5 a 0,6</b>
Amido	0,001 a 0,05
Gomas	0,3 a 0,6
Ceras e graxas	0,05 a 0,15
Corantes	3 a 5

#### 4.1. TESTES EM AUTOCLAVE

O equipamento utilizado para realização destes testes foi um autoclave da marca Parr, série 4520, célula com capacidade de 2 litros, modelo 4642 e controlador de temperatura, modelo 4843.

Os corpos de prova foram usinados, polidos até lixa granulometria 600, desengraxados com acetona P.A. e pesados em balança analítica antes de serem montados no suporte de teste. As dimensões utilizadas para usinagem dos corpos de prova foram 25 mm de comprimento, 25mm de largura, 2mm de espessura e um furo de 2mm. A figura 4.1 ilustra os corpos de prova utilizados.

As condições de ensaio foram estabelecidas após reuniões e visita técnica à usina de açúcar e álcool, as quais estão apresentadas na tabela IV.3. Os parâmetros pressão e temperatura foram acompanhados durante todo o tempo. Para se obter a pressão de equilíbrio de vapor d'água, afim de, evitar a evaporação da solução durante o teste, foi utilizado argônio, um gás inerte que não influencia no processo corrosivo. As figuras 4.2 e 4.3 mostram o sistema de teste.

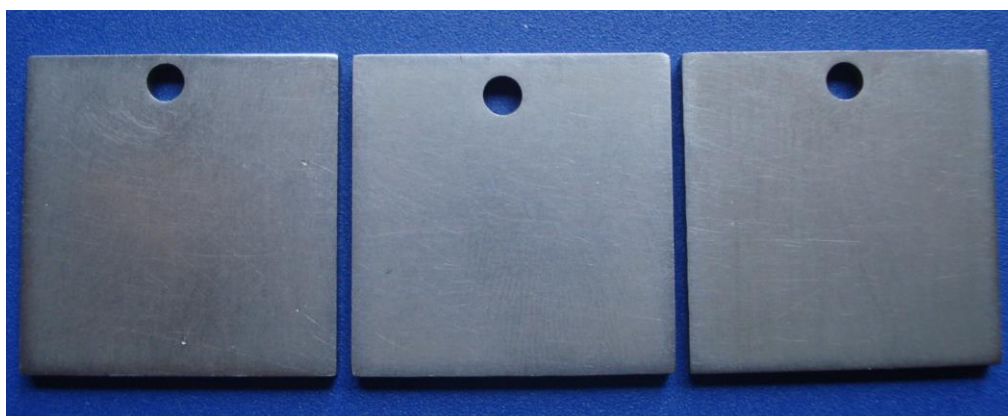


Figura 4.1: Corpos de prova utilizados nos ensaios em autoclave

Tabela IV.3 - Condições dos ensaios em autoclave

Meio	Caldo de cana-de-acúcar
Volume	1500 mL
pH inicial	3,5 e 7,0
Temperatura	120°C
Pressão	100 psi
Duração	168 horas



Figura 4.2: Autoclave com capacidade de 2 litros



Figura 4.3: Controladores de pressão e temperatura, respectivamente

Os ensaios foram conduzidos em duas fases, líquida e vapor, conforme ilustrado na figura 4.4. Na fase líquida, o material fica em contato com o meio, simulando assim, o processo corrosivo no interior dos tubos aplicados nos evaporadores, por onde passa o caldo-de-cana. Na fase vapor, os corpos de prova ficam expostos ao vapor gerado no aquecimento do caldo, simulando assim, a corrosão na parte externa dos tubos. Após o ensaio, os corpos de prova foram limpos, desengordurados e pesados de acordo com a norma ASTM G1. Foi aplicada a técnica de determinação da perda de massa, imersão progressiva do material em solução ácida. Após perda de massa, foi calculada a taxa de corrosão média, segundo a norma ASTM G1, conforme ilustrado na equação 4.1. Para maior confiabilidade, os testes foram feitos em triplicata, ou seja, três corpos de prova de cada material. Foi considerada como taxa de corrosão a média do resultado dos três corpos de prova.



Figura 4.4: Esquema de montagem da autoclave

$$TC = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (4.1)$$

Onde:

TC = taxa de corrosão uniforme, expressa em mm/ano;

K =  $8,76 \times 10^4$ , fator de conversão para mm/ano;

W = perda de massa em g;

A = área do corpo de prova em  $\text{cm}^2$ ;

T = tempo de ensaio em h;

D = densidade do material metálico em  $\text{g/cm}^3$ .

## 4.2. TESTES ELETROQUÍMICOS

Os corpos de prova foram embutidos em resina de acrílico, antes de serem lixados e polidos até acabamento espelhado, respeitando-se a área de  $1\text{cm}^2$ . Para possibilitar a passagem de corrente elétrica, um fio de cobre foi preso ao corpo de prova antes do embutimento com resina de acrílico, conforme ilustrado na figura 4.5. A tensão elétrica foi medida em todas as amostras para confirmar o contato com o fio de cobre, com auxílio de um voltímetro digital da marca Minipa e modelo ET-1002, como mostra a figura 4.6.

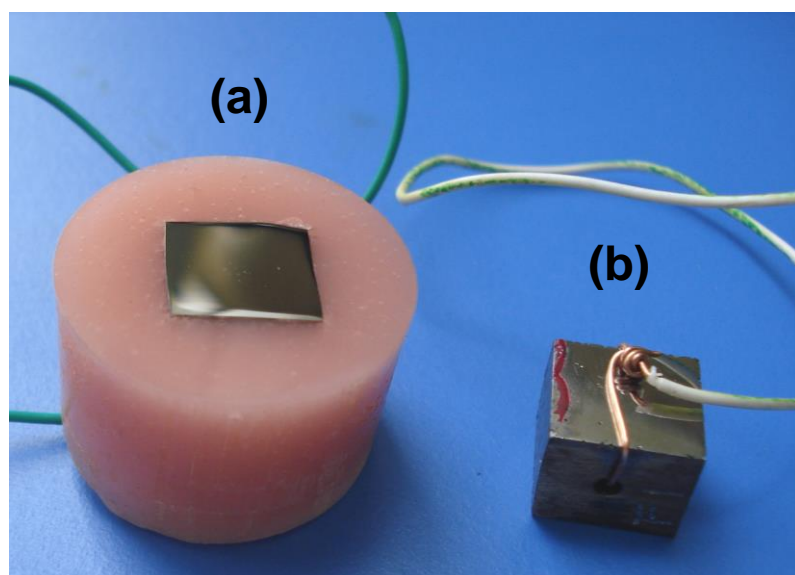


Figura 4.5: (a) amostra embutida (b) amostra com fio de cobre antes do embutimento

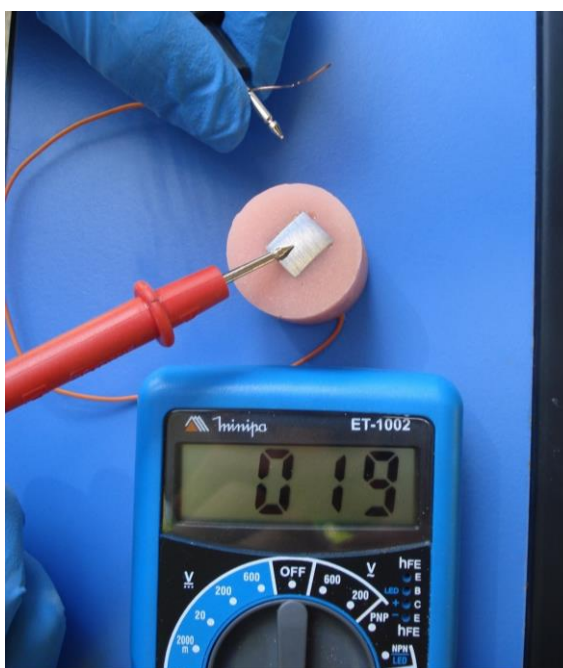


Figura 4.6: Verificação da tensão elétrica entre a amostra embutida e o fio de cobre, com auxílio do voltímetro digital

Como mostra a figura 4.7, a célula eletroquímica utilizada nos testes é composta de três eletrodos: um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo (eletrodo de platina, chapa ou fio), um eletrodo de trabalho (amostra com  $1 \text{ cm}^2$  de área exposta) e um eletrodo de referência (eletrodo de prata-cloreto de prata,  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ ), e um recipiente com capacidade de aproximadamente 400 mL, onde é colocada a solução de caldo de cana comercial. A corrente flui entre o eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho. O potencial de corrosão da célula é medido usando-se o eletrodo de referência em relação ao eletrodo de trabalho. O equipamento utilizado para realização dos ensaios eletroquímicos foi um potenciostato da marca AUTOLAB modelo PG 128N, provido de módulo de impedância, conforme ilustrado na figura 4.8.



Figura 4.7: Célula eletroquímica utilizada

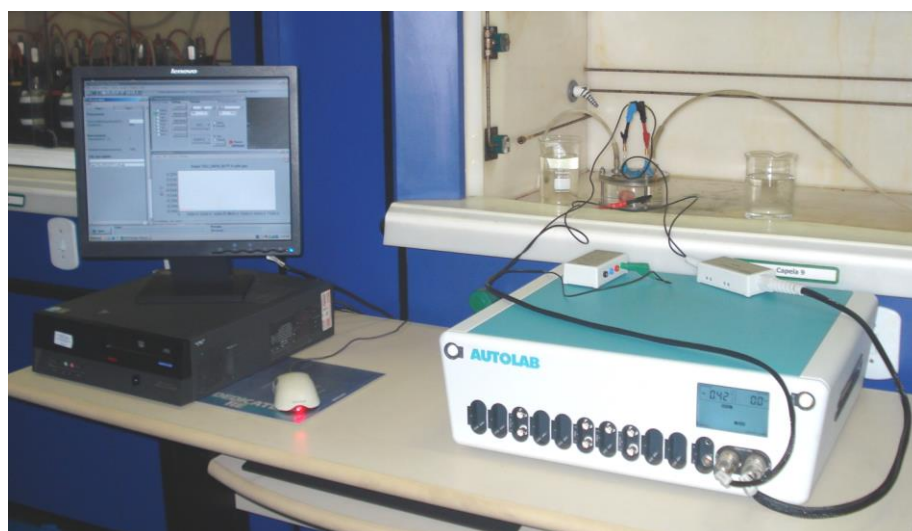


Figura 4.8: Foto ilustrativa do potenciostato utilizado para realização de ensaios eletroquímicos

No método da evolução de potencial, também chamado de curva de estabilização de potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*), mede-se a variação do

potencial com o tempo na interface metal / solução, em relação a um eletrodo de referência, obtendo-se uma curva potencial vs. tempo. Assim, enquanto houver dissolução do metal o potencial medido deve variar; porém, quando se atinge um estado de passivação ou quando o processo de corrosão for controlado por difusão, o potencial deverá manter-se constante [CASCUDO, 1997; WOLYNEC, 2003].

O objetivo do ensaio de impedância eletroquímica, ou levantamento de Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE, em inglês – EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) em corrente alternada, é determinar os valores dos vários elementos elétricos do circuito elétrico equivalente ou simplesmente confirmar que um determinado sistema eletroquímico assemelha-se a este tipo de circuito. Isto é feito experimentalmente estudando-se a resposta do sistema eletroquímico por excitação sobre uma extensa faixa de frequência, seja por aplicação de voltagem alternada ou através de corrente alternada. Outra vantagem interessante da utilização desta técnica é que esta perturbação ou excitação não destrói a superfície do corpo de prova ou do filme depositado, como acontece com outras técnicas eletroquímicas tais como nas curvas de polarização [BRET & BRET, 1996; CÂNDIDO, 1996; MATTOS, 1982, 1987].

O método conhecido como método da resistência à polarização é uma técnica em que a densidade de corrente de corrosão é determinada linearizando-se uma pequena região, de cerca de  $\pm 5$  mV a 20 mV, dependendo da situação, em torno do potencial de corrosão, após o que se pode determinar a taxa de corrosão do material [ASTM G 59, 2003; TAIT, 1994].

O método de extrapolação de Tafel para determinar a taxa de corrosão é baseado no fato de que sempre, para a região em torno do potencial de corrosão, a curva experimental superpõe à curva de polarização real. Se a linha representando a região de Tafel (regiões lineares das curvas anódica e catódica) é extrapolada, a interseção destas retas, com a reta do potencial de corrosão, é o lugar geométrico onde se tem a densidade de corrente de corrosão,  $I_{\text{corr}}$  [ASTM G 3, 1999; ASTM G 5; ASTM G 15, 2004; TAIT, 1994].

No levantamento das curvas de estabilização de potencial de circuito aberto (potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ ) estipulou-se o tempo de 2 h (120 minutos). Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada a faixa de frequência de

0,001 a 100000 Hz, com amplitude de 0,01 V. No levantamento das curvas de resistência à polarização usou-se uma velocidade de varredura nominal de 0,167 mV.s<sup>-1</sup>, de acordo com a norma ASTM G5. A faixa aplicada de potencial, fora do equilíbrio, foi de  $\pm 10$  mV em relação ao E<sub>corr</sub>. No levantamento da curva de Tafel, a faixa de aplicação de potencial, fora do equilíbrio, foi de  $\pm 250$  mV em relação ao E<sub>corr</sub>.

Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente do laboratório, que esteve na faixa de 23° - 25°C.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 5.1. TESTES EM AUTOCLAVE

A avaliação dos corpos de prova após os testes em autoclave foi realizada de acordo com a norma ASTM G1, através da técnica de perda-de-massa. Após ser retirada do autoclave, a amostra é lavada com água e sabão em pasta, depois é submetida à imersão progressiva em solução ácida, neste caso, composta por HCl, SnCl<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A figura 5.1, mostra o gráfico de perda de massa de uma amostra do aço carbono 1020 testada em meio ácido.

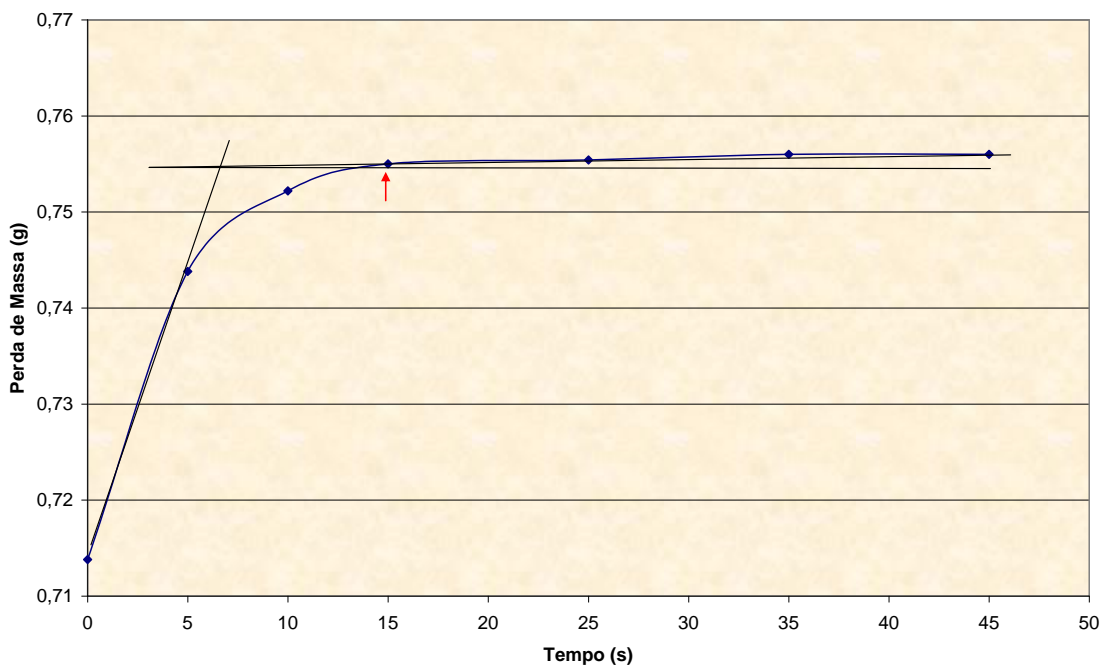


Figura 5.1: Curva típica de evolução de perda de massa do aço carbono 1020 em meio ácido

O eixo na abcissa mostra o tempo de imersão da amostra na solução de decapagem e o eixo da coordenada mostra a massa em gramas que está se perdendo. Duas retas são traçadas de acordo com as inclinações da curva. O ponto mais próximo à intersecção é definido como a perda de massa do material durante o teste, ilustrado na figura 5.1 com uma seta vermelha. Correlaciona-se com a massa final e calcula-se a taxa de corrosão em mm/ano. A tabela V.1, mostra os valores de densidade utilizados no cálculo das taxas de corrosão.

Tabela V.1 - Densidade dos materiais testados

Aço	Densidade $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
1020	7,86
423	7,86
444	7,75
L80 Tipo1	7,86
L8013Cr	7,75
T11	7,86
T22	7,86

Os resultados de taxas de corrosão para a fase líquida com pH 3,5 e 7,0 estão apresentados da figura 5.2, e os resultados para a fase vapor na figura 5.3, enquanto que a tabela V.2 mostra os valores médios obtidos da taxa de corrosão para cada aço.

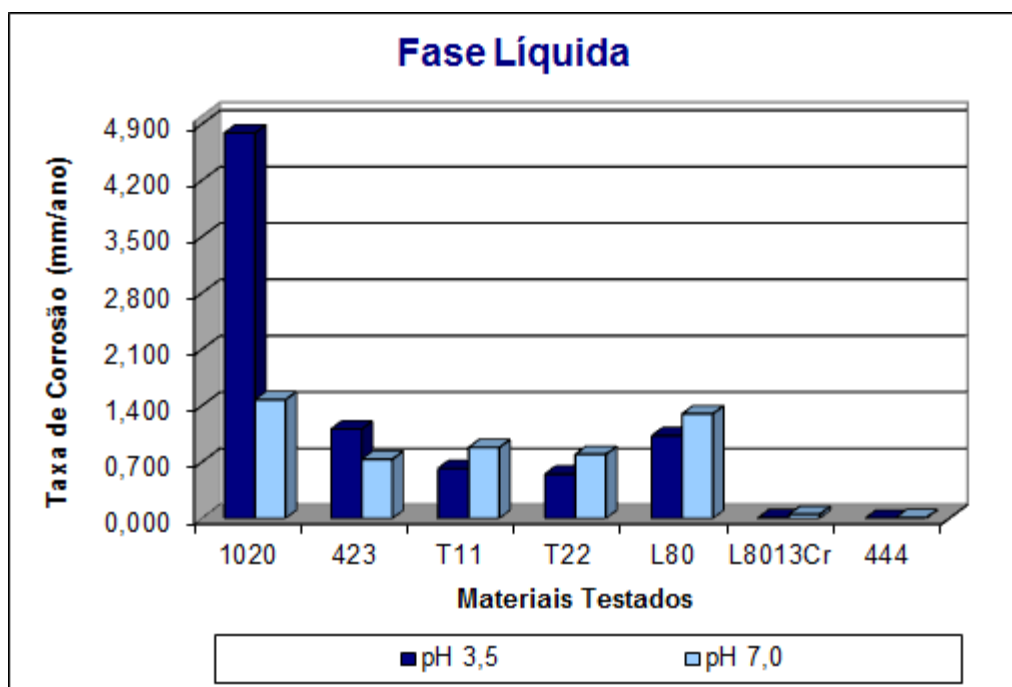


Figura 5.2: Resultados da taxa de corrosão na fase líquida

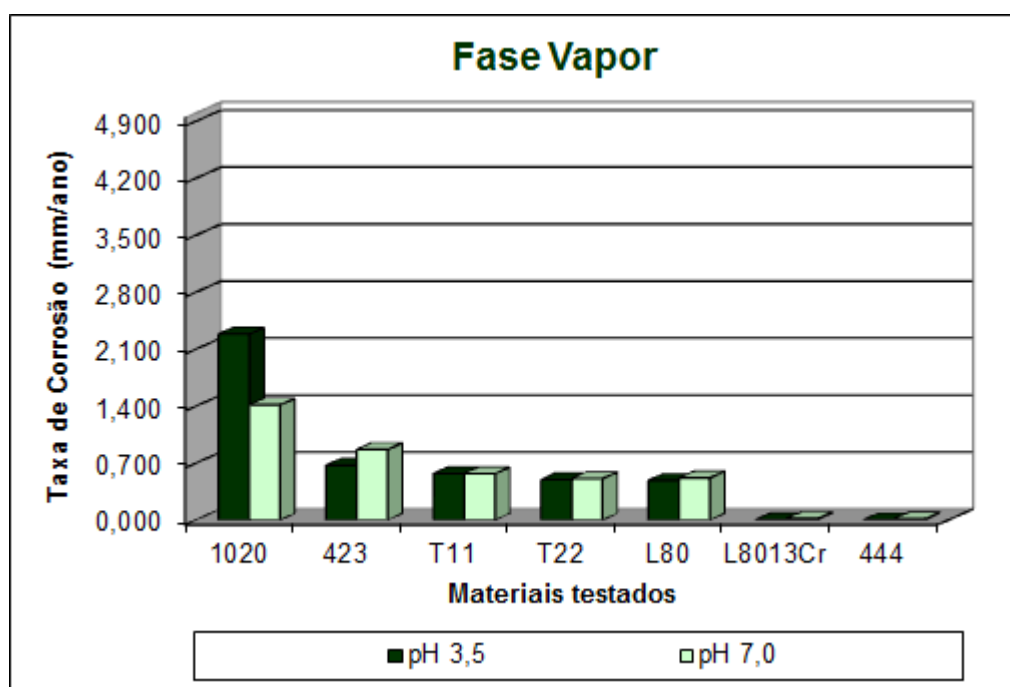


Figura 5.3: Resultados da taxa de corrosão na fase vapor

Tabela V.2 - Valores de taxa de corrosão obtidos em mm/ano

Resultados para pH 3,5 (ÁCIDO)														
	Fase Vapor							Fase Líquida						
	1020	423	T11	T22	L80	L8013Cr	444	1020	423	T11	T22	L80	L8013Cr	444
<b>Média</b>	<b>2,287</b>	<b>0,673</b>	<b>0,571</b>	<b>0,498</b>	<b>0,487</b>	<b>0,005</b>	<b>0,001</b>	<b>4,789</b>	<b>1,112</b>	<b>0,621</b>	<b>0,550</b>	<b>1,027</b>	<b>0,010</b>	<b>0,001</b>
<b>Desvio Padrão</b>	0,758	0,427	0,245	0,161	0,046	0,000	0,000	0,265	0,581	0,150	0,070	0,128	0,002	0,000
Resultados para pH 7,0 (BÁSICO)														
	Fase Vapor							Fase Líquida						
	1020	423	T11	T22	L80	L8013Cr	444	1020	423	T11	T22	L80	L8013Cr	444
<b>Média</b>	<b>1,416</b>	<b>0,868</b>	<b>0,572</b>	<b>0,510</b>	<b>0,520</b>	<b>0,020</b>	<b>0,015</b>	<b>1,475</b>	<b>0,736</b>	<b>0,880</b>	<b>0,797</b>	<b>1,300</b>	<b>0,050</b>	<b>0,009</b>
<b>Desvio Padrão</b>	0,049	0,215	0,156	0,139	0,052	0,068	0,007	0,091	0,255	0,113	0,113	0,103	0,018	0,015

O material que apresentou maior resistência à corrosão simulando o processo de evaporação do caldo da cana foram os aços inoxidáveis 444 e L80 13Cr, com taxa de corrosão bastante inferior quando comparada à apresentada pelos demais materiais testados. Um bom comportamento quanto a resistência à corrosão também foi apresentado pelos aços T11 e T22 seguido do aço L80 Tipo1 e A423. Tais materiais apresentam um custo bastante inferior quando comparado com os aços inoxidáveis, e podem se constituir numa alternativa para fabricação dos evaporadores. Já o aço carbono apresentou o pior desempenho frente à resistência à corrosão quando comparado com os aços alternativos estudados nesse trabalho chegando a uma taxa

de corrosão cinco vezes maior do que aquela apresentada pelo aço alternativo 423 que, dentre os aços propostos, foi o que apresentou o pior desempenho.

A alta resistência à corrosão dos aços inoxidáveis pode ser atribuída à sua composição química, principalmente ao alto teor de cromo (<10,5%), e à presença de molibdênio (<1%).

Os aços T11 e T22 contêm elementos que podem aumentar sua resistência à corrosão aquosa, em relação à do aço 1020, como a adição de molibdênio (0,45 e 0,90%, respectivamente) e cromo (1,05 e 2,10%, respectivamente). Ilevbare e Burstein (2001) observaram que a presença de molibdênio como elemento de liga em aços inoxidáveis reduziu a incidência de pites metaestáveis e sua nucleação. Além disso, o crescimento de pites estáveis se torna mais difícil na presença de molibdênio. O eletrólito estudado foi uma solução de cloreto acidificada. AHN et al (1998) observaram que, à medida que o teor de molibdênio no aço aumenta, a região passiva é expandida pelo aumento do potencial de pite (E<sub>pit</sub>), pela redução do potencial de passivação (E<sub>pp</sub>) e da corrente crítica de passivação. Os autores estudaram o comportamento de aços com adição de tungstênio e molibdênio em eletrólito ácido e eletrólito com cloreto.

Já o aço 423 possui 0,31%Cu, 0,4% Cr, que contribuem para o aumento de sua resistência à corrosão aquosa, em relação ao aço carbono comum. Em altas temperaturas, o cobre geralmente não forma a fase óxido e enriquece o metal, levando à formação de uma borda rica em cobre na interface metal-óxido. Este enriquecimento prossegue até que o limite de solubilidade do cobre no ferro é excedido quando a fase rica em cobre precipita na interface entre o metal e o óxido (BIRKS et al,1983 e LINS et al, 2009).

Foi verificada a ausência de corrosão localizada em todos os aços testados, com auxílio de microscópio ótico com aumento de 100x, não tendo sido observado pites.

Apesar da boa resistência à corrosão, os aços inoxidáveis apresentam menor condutividade térmica em relação ao aço carbono (ACESITA, 2009). Assim, e considerando-se o elevado custo dos aços inox, tubos de aço T11 podem ser uma opção para substituição dos tubos de aço carbono na montagem de evaporadores.

## 5.2. TESTES ELETROQUÍMICOS

### 5.2.1. Estabilização do Potencial de Corrosão em pH = 3,5

A figura 5.4 mostra um corpo de prova do aço 423 após os ensaios eletroquímicos, evidenciando a corrosão generalizada em aço carbono.

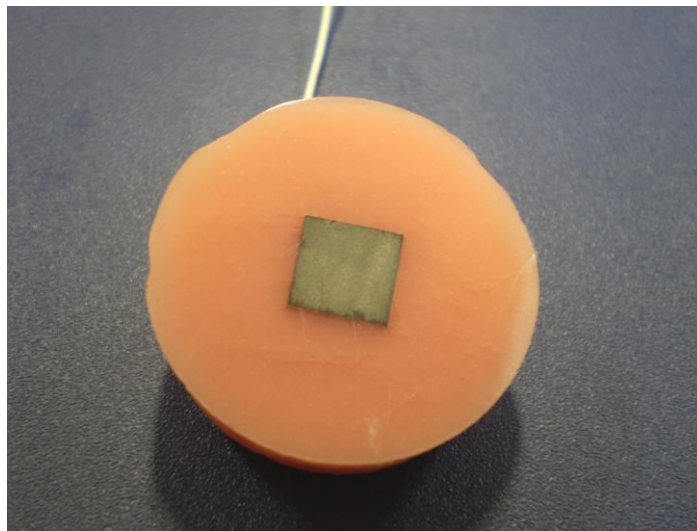


Figura 5.4: Amostra do aço 423 após ensaios eletroquímicos

A figura 5.5 apresenta as curvas comparativas de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para as amostras distintas, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.

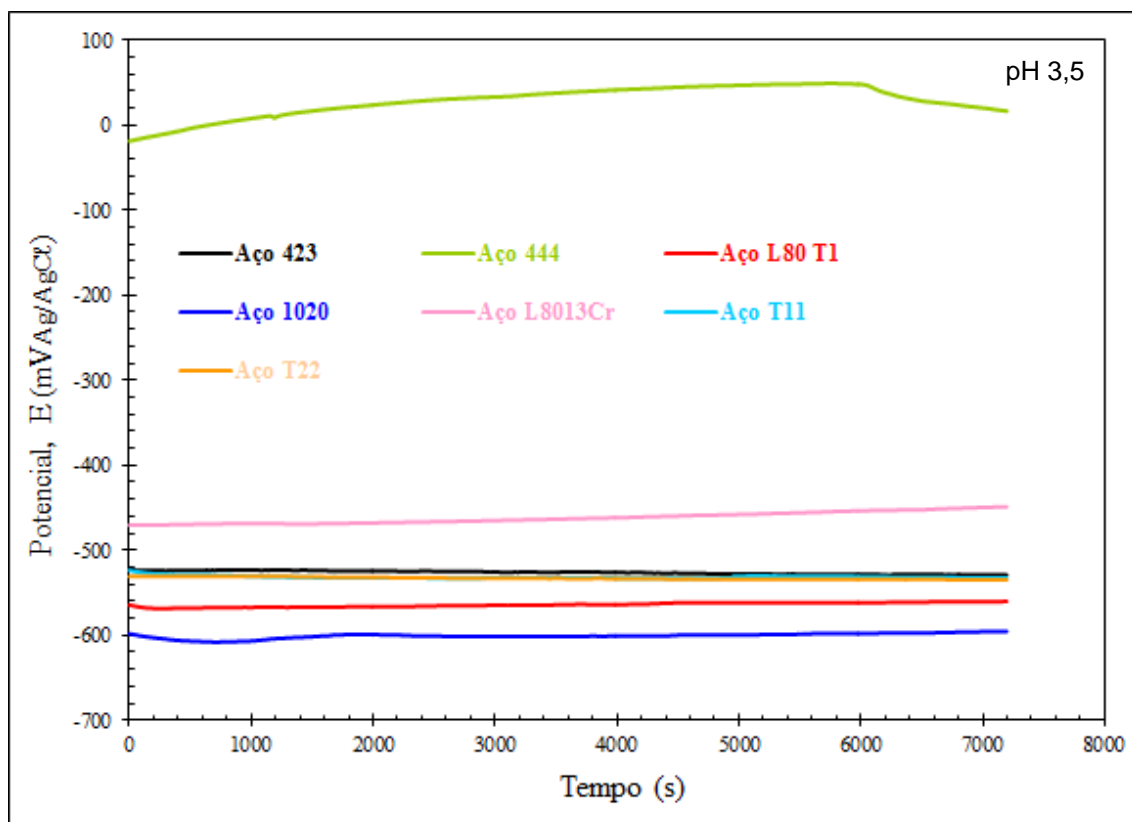


Figura 5.5: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para os aços distintos, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório

Nota-se que o aço 1020 é o mais anódico e que o aço inoxidável 444 é o mais catódico. Os outros materiais metálicos distribuem-se sua nobreza entre estes dois metais. Este comportamento pode ser influenciado, possivelmente, pela composição química e microestrutura.

No entanto, o comportamento da estabilização do potencial com o tempo não é linear, como mostra a figura 5.5. As Figuras 5.6 a 5.12, na seqüência, demonstram esta afirmação.

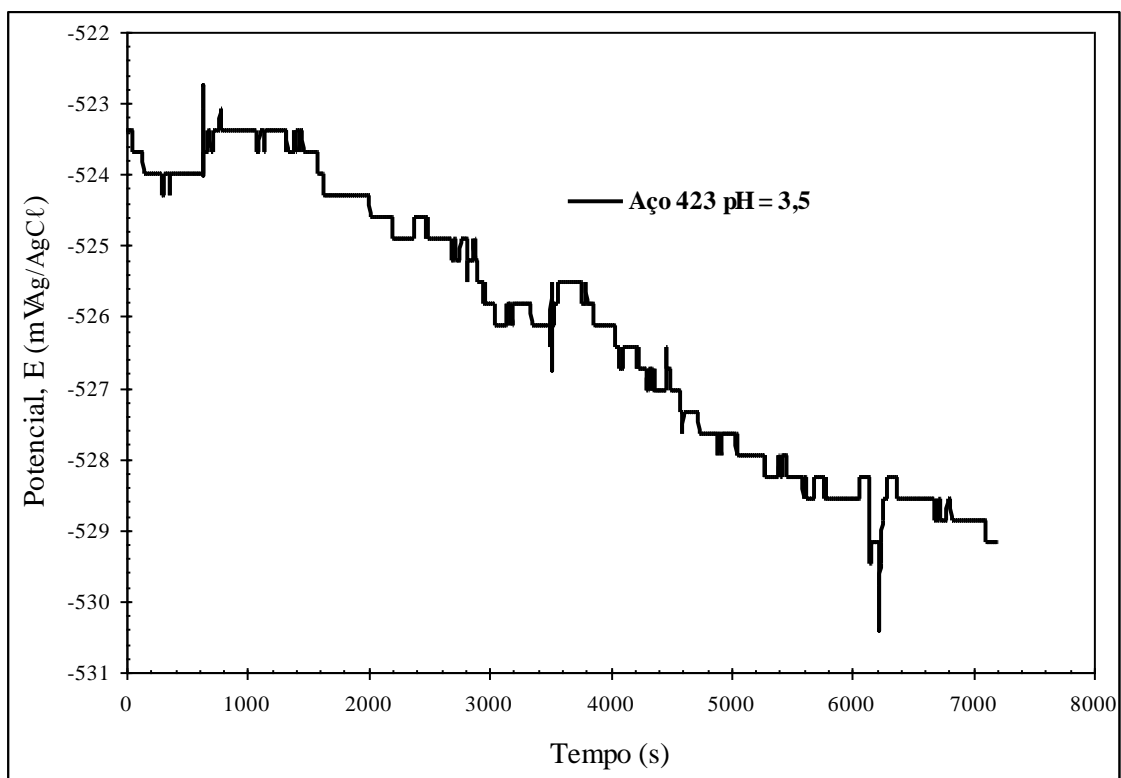


Figura 5.6: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço A 423, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório

Nota-se na figura 5.6 que o aço A 423 sofre dissolução contínua da superfície metálica, evidenciada pela tendência do potencial para valores mais anódicos a medida que o ensaio eletroquímico é desenvolvido.

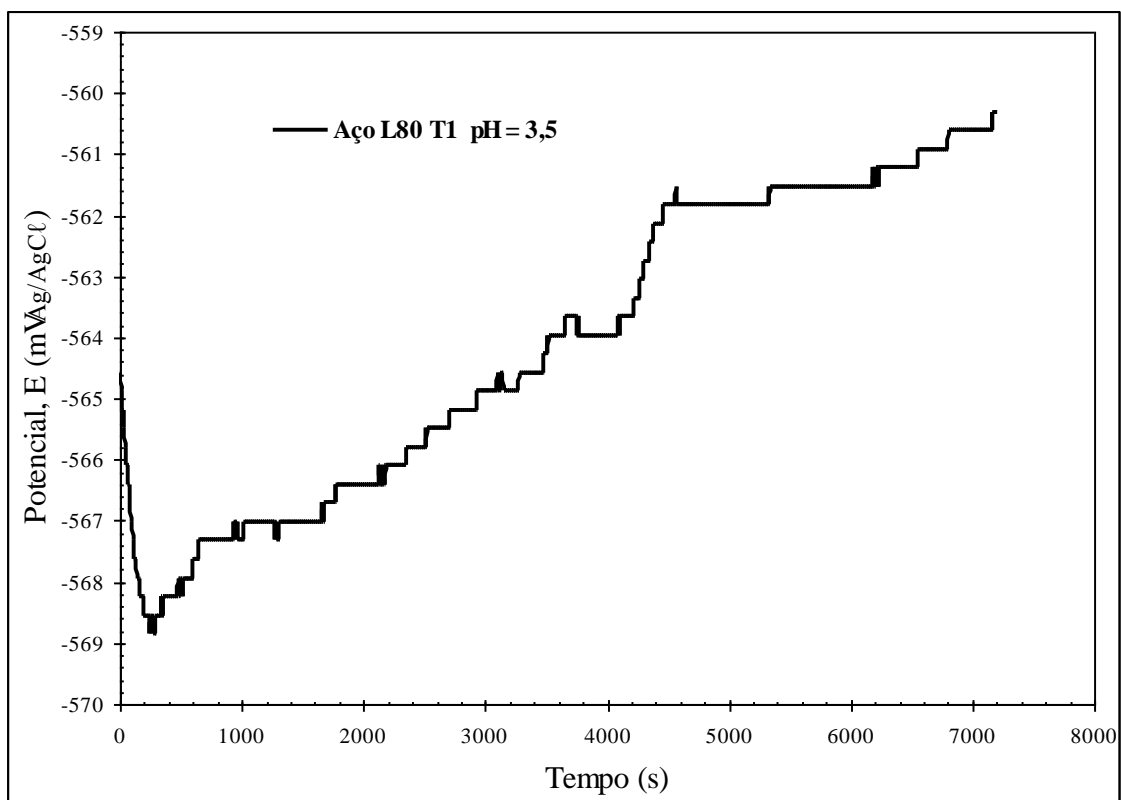


Figura 5.7: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono L80 T1, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório

Segundo a figura 5.7 inicialmente ocorre uma dissolução contínua da superfície do material em até 300 segundos; em seguida, o potencial de circuito aberto assume uma tendência para valores mais catódicos, indicando que na interface metal – meio corrosivo pode estar formando um filme de oxi-hidróxido, como sugere Baroux (2000) em meios aquosos, com características de passivação.

Também observa-se dois degraus de estabilização de potencial: um na faixa de 600 a 1800 segundos e outro, na faixa de 4400 a 6400 segundos. Estes patamares indicam que a suposta passivação do material se dá em etapas, com a possível formação de compostos metálicos instáveis, que com o passar do tempo, transformam-se em outros, através de reações químicas subsequentes.

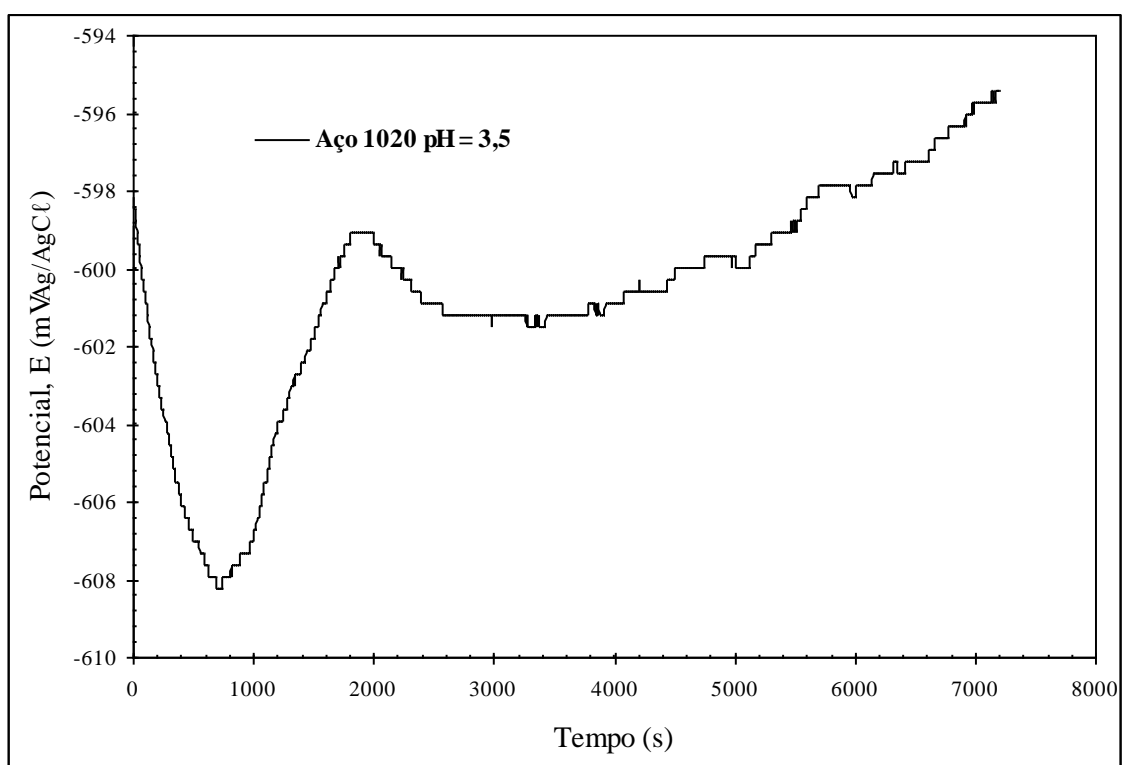


Figura 5.8: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório

Inicialmente, nota-se na figura 5.8 que o material sofre dissolução contínua da superfície metálica até cerca de 750 segundos, após o qual o potencial de circuito aberto retoma o crescimento para valores mais catódicos até atingir 1900 segundos, permanecendo constante por cerca de 100 segundos, onde em 2000 segundos, pode haver um efeito inibidor de maior concentração de íons metálicos, e de - 559 a - 601 mV, adquirindo uma condição estável no intervalo de tempo de 2500 a 4000 segundos. Após este intervalo de tempo, que pode ser considerado um período de incubação [WOLYNEC, 2003] para a formação de outros compostos mais estáveis, apresentando uma ascensão no potencial de valores anódicos para valores catódicos.

Na figura 5.9 é apresentado o comportamento de estabilização do potencial com o tempo para o aço L80 13Cr, no meio corrosivo estudado, à temperatura ambiente do laboratório.

Pode-se notar que o aço L80 13Cr apresenta comportamento catódico contínuo devido à presença do cromo como elemento de liga, que na composição estabelecida assume característica de aço inoxidável.

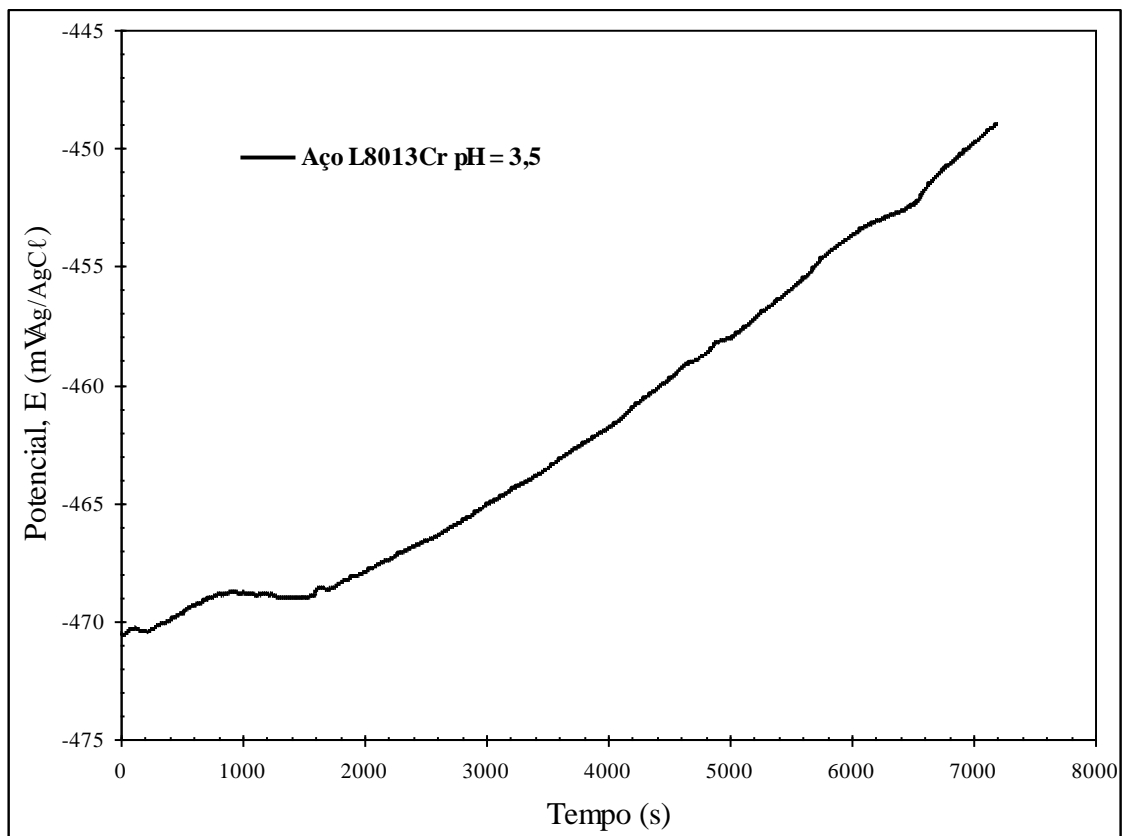


Figura 5.9: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 13Cr, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório

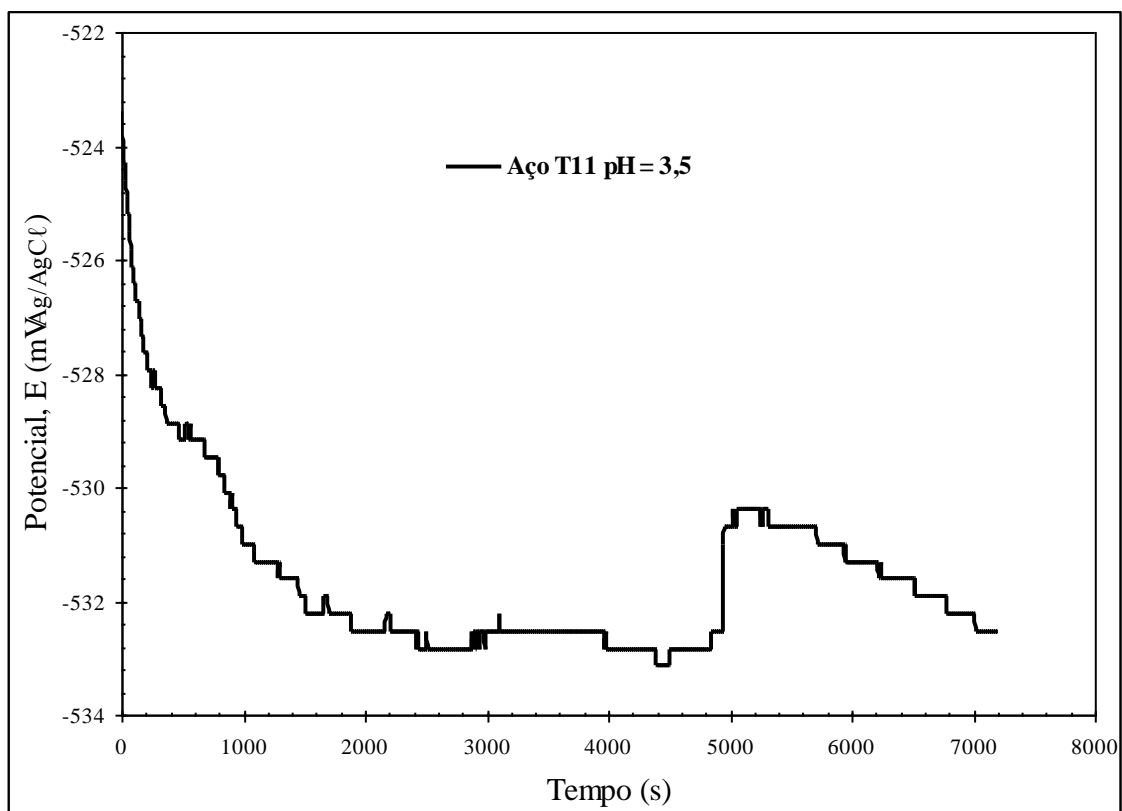


Figura 5.10: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T11, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório

A figura 5.10 mostra que o aço T11 sofre dissolução anódica contínua da superfície metálica, com provável formação de filme passivo em tempos superiores a 5000 segundos, indicado pelo aclave da curva na direção de potenciais mais nobre (e catódicos).

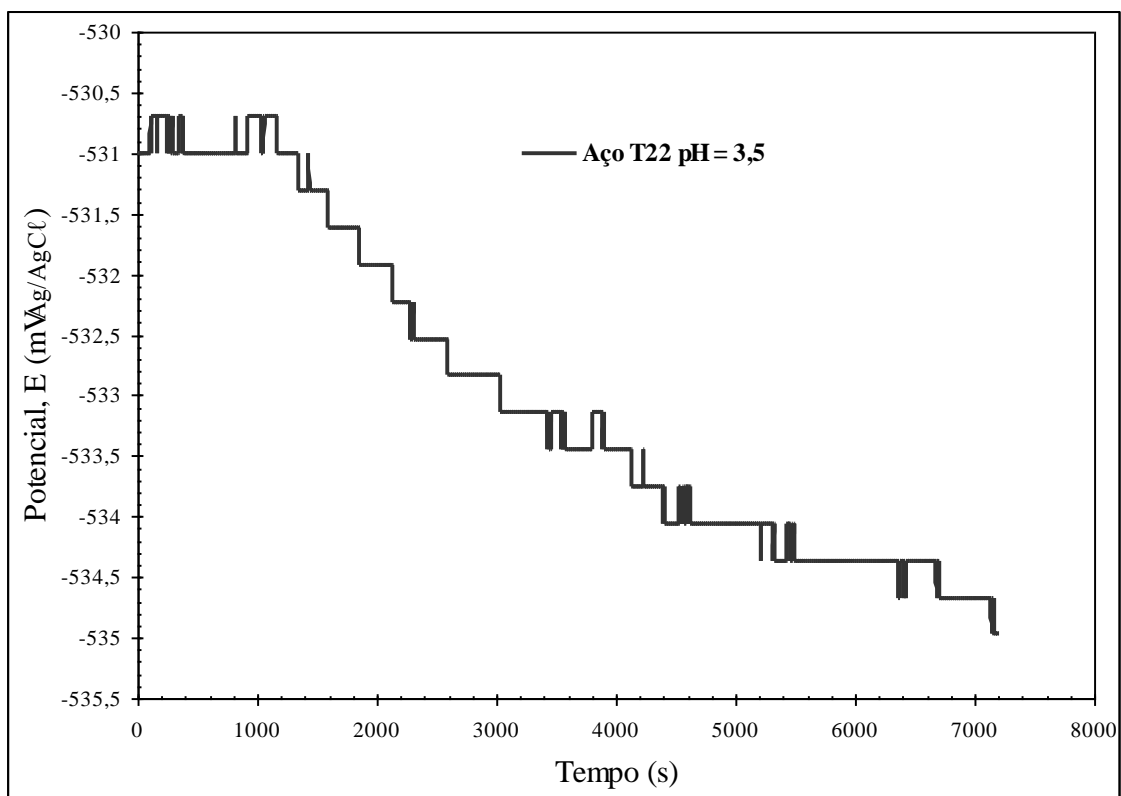


Figura 5.11: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T22, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório

O resultado experimental apresentado na figura 5.11, para o aço T 22, mostra que existe um período curto, entre 0 e 1000 segundos, no qual o material esboça uma passivação superficial; porém, como se pode notar, após este tempo, sofre dissolução contínua, rompendo esta passivação.

Na figura 5.12 é apresentado o comportamento de estabilização do potencial com o tempo para o aço inoxidável 444, no meio corrosivo estudado, à temperatura ambiente do laboratório.

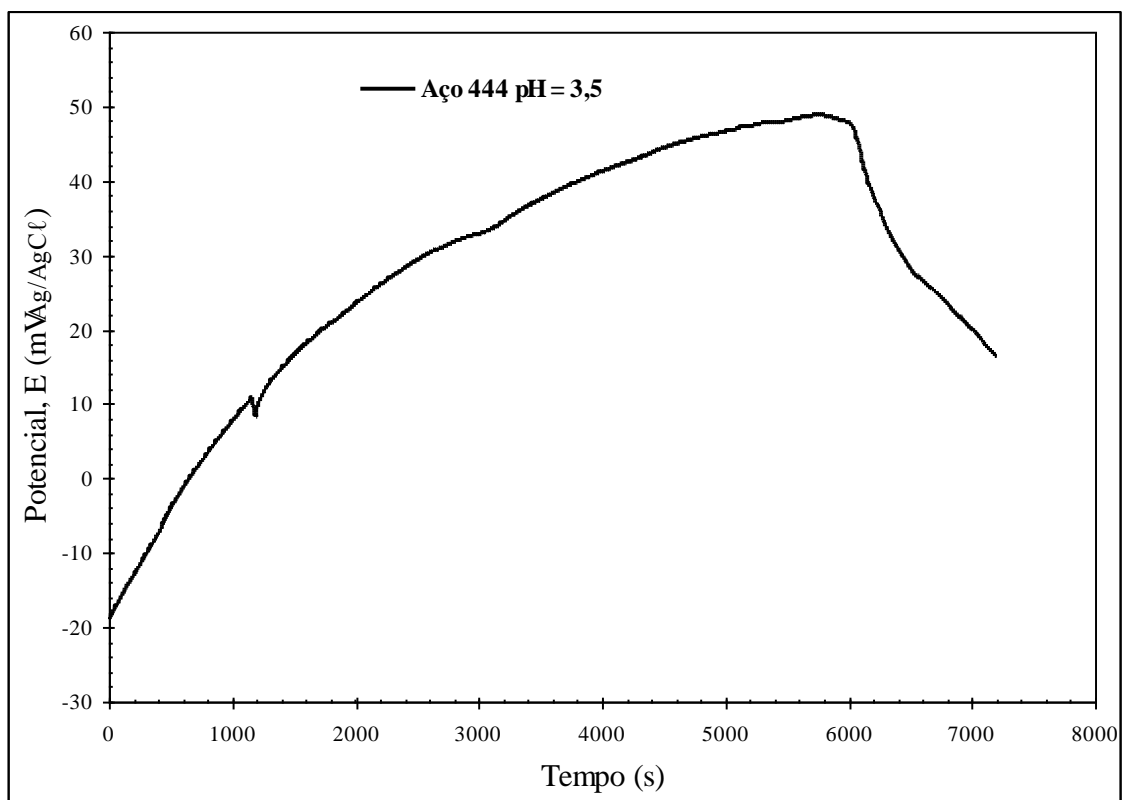
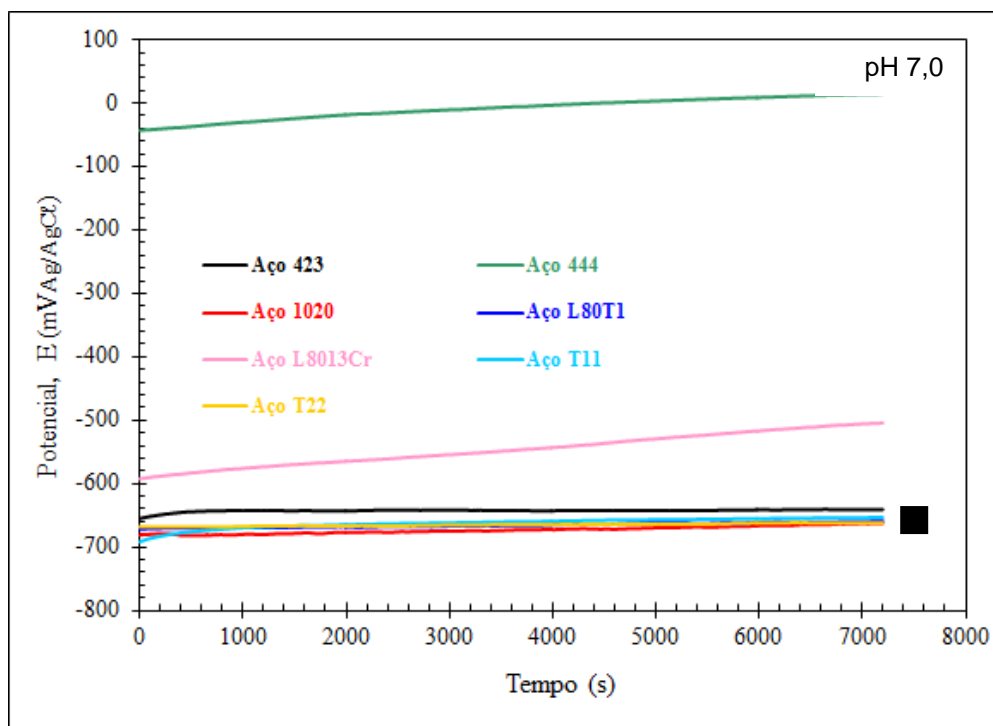


Figura 5.12: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório

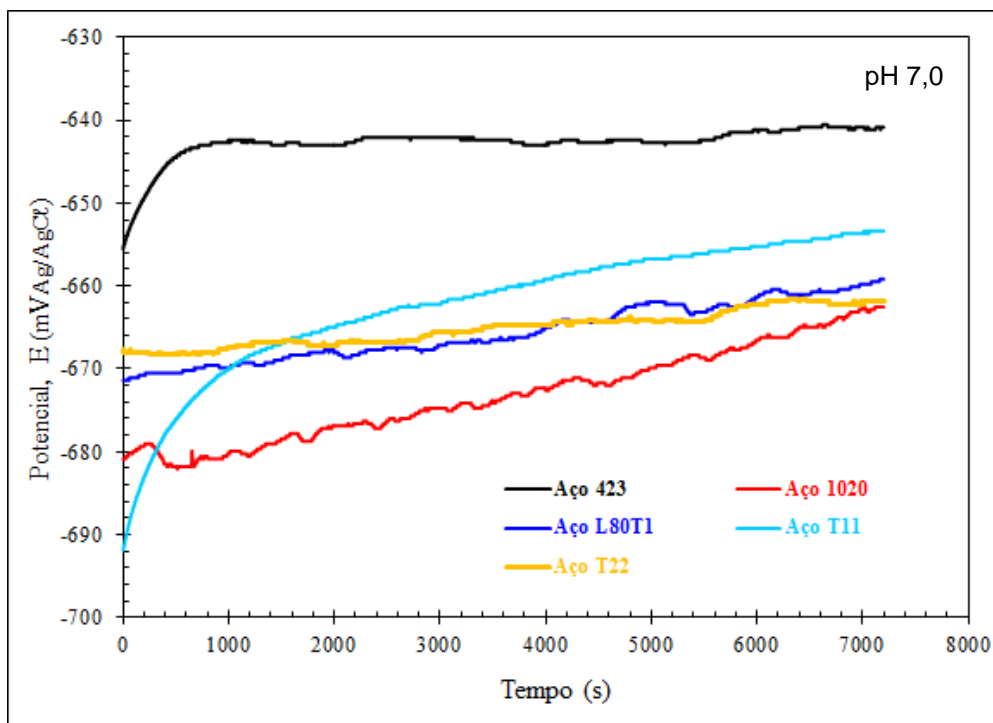
O resultado experimental indica que o aço inoxidável apresenta comportamento catódico em relação a todos os outros aços. Como se observa inicialmente, o potencial de circuito aberto percorre uma curva ascendente, indicativa da formação de um filme passivo de oxi-hidróxido [BAROUX, 2000] até 6000 segundos, em cerca de 48 mV, após o qual sofre dissolução anódica da camada de filme passivo.

### 5.2.2. Estabilização do Potencial de Corrosão em pH = 7,0

A figura 5.13 apresenta a curva comparativa de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para as amostras distintas, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.



(a)



(b)

Figura 5.13: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para os aços distintos, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório – (a) dados gerais e (b) Região assinalada por (■) do gráfico em (a)

É importante ressaltar o comportamento mais nobre do aço 444, com potencial superior à  $-100$  mV, seguido do aço L80 13Cr. Os demais aços apresentaram potencial de corrosão inferior a  $-600$  mV

Analogamente ao observado para o pH 3,5, é interessante separar cada curva para posterior análise e que são apresentados nas figuras 5.14 a 5.20, em seqüência.

A figura 5.14 apresenta a curva de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para as amostras de aço carbono A 423, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.

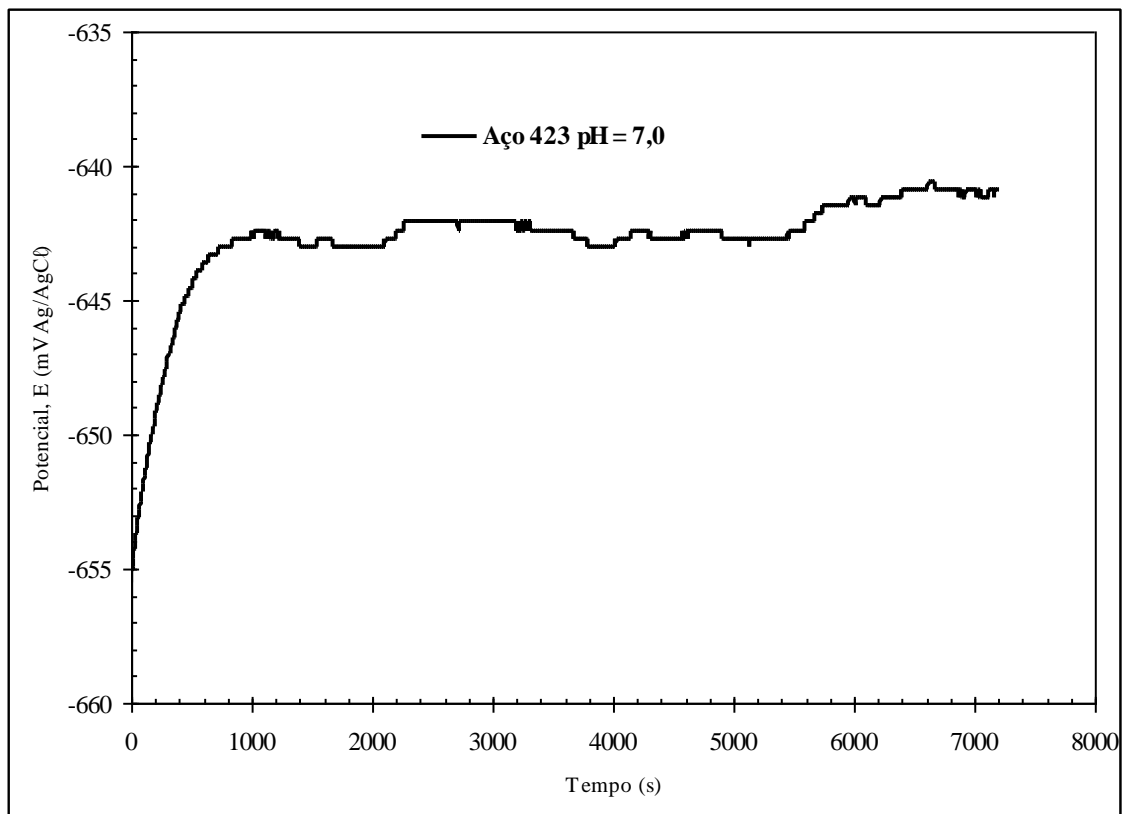


Figura 5.14: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono A 423, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório

A curva mostra que o aço carbono A 423 apresenta comportamento catódico na estabilização de potencial, em potenciais mais nobres, a partir de 1000 segundos, tendendo à estabilização.

A figura 5.15 apresenta a curva de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço 1020, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório.

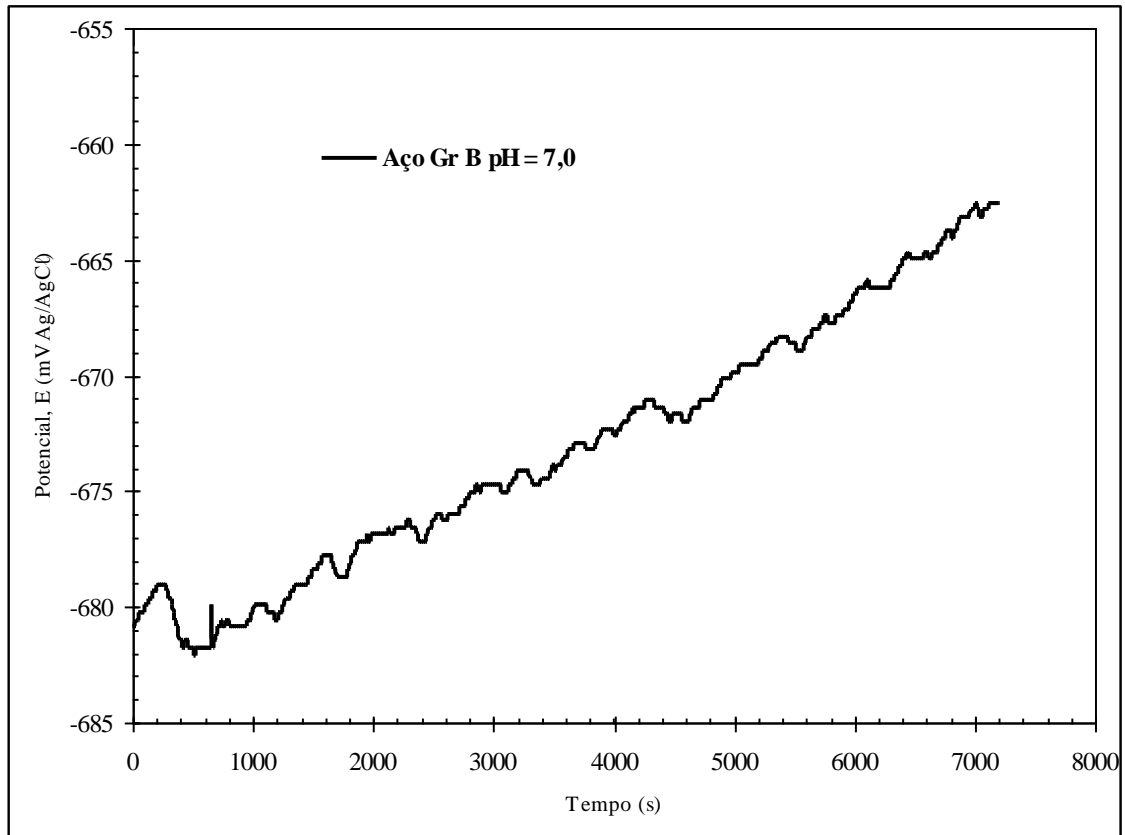


Figura 5.15: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono 1020 em caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório

O comportamento corrosivo do material é característico de passivação da superfície com variação catódica do potencial para valores mais nobres. Contudo, não deve haver formação de camada passiva, o que é evidenciado pelas constantes quedas e aumentos de potenciais ao longo do ensaio, gerando a curva serrilhada, além do valor do potencial ( $-660 \text{ mV}$ ) não ser característico de um metal mais nobre, mas sim, de um metal ativo.

A figura 5.16 apresenta a curva de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço L80 Tipo1, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório.

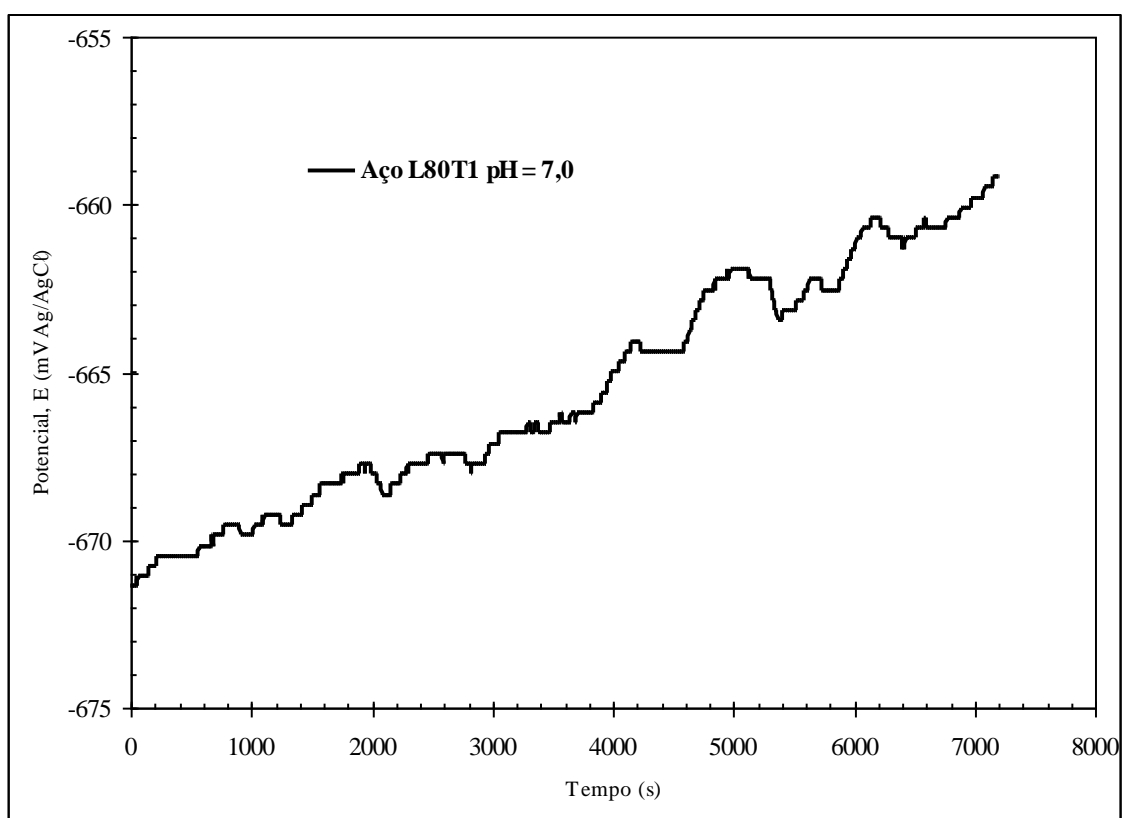


Figura 5.16: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 Tipo1, em caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório

O comportamento da curva de estabilização de potencial de circuito aberto é análogo ao observado na figura 5.15; no entanto, mais suave do que para o aço 1020.

As observações feitas para a figura 5.15 são aplicáveis à figura 5.16. O valor final de potencial de circuito aberto, de cerca de  $-660$  mV, não é característico de um metal passivo, mas de um metal ativo.

A figura 5.17 apresenta a curva de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço L80 13Cr, ensaiada em meio corrosivo de

caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório.

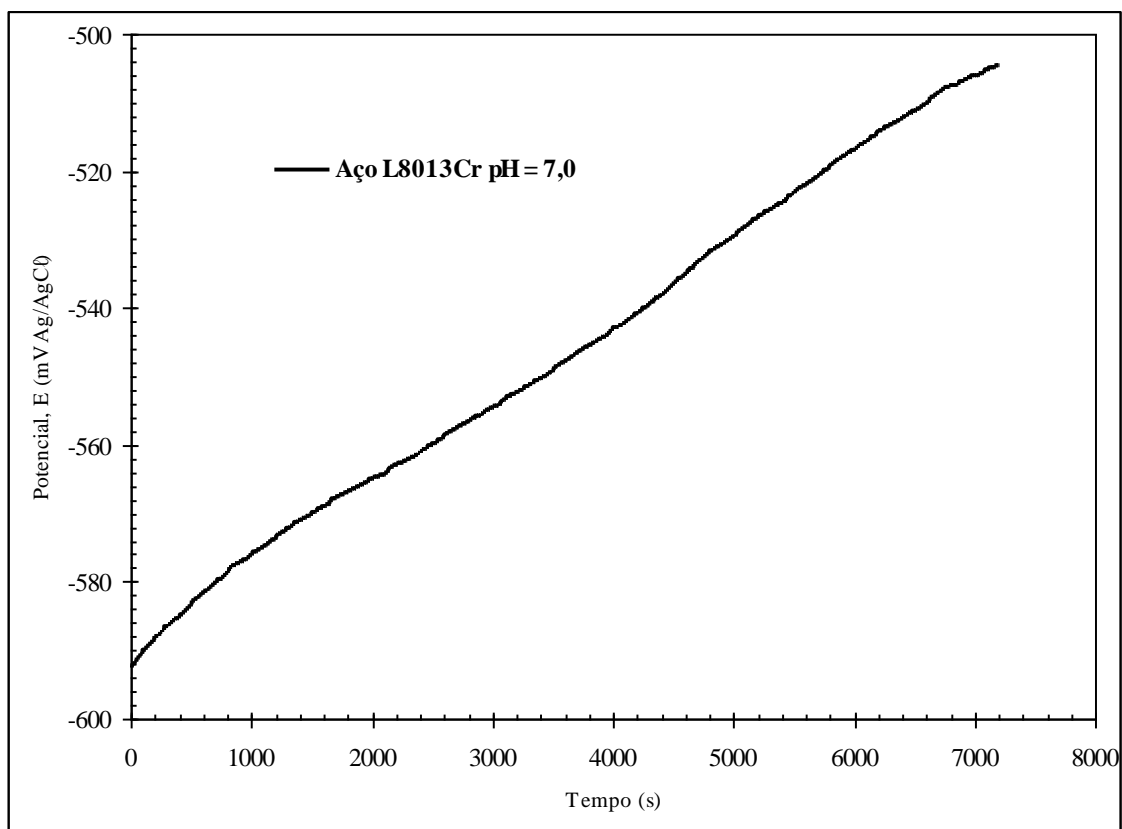


Figura 5.17: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 13Cr, em caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório

Nota-se que o comportamento do material metálico frente à corrosão, em meio neutro de caldo, é catódico, semelhante aos resultados anteriores. Contudo, observa-se um comportamento de filme passivo, como mostra a curva suave, não serrilhada, onde o potencial elétrico registrado cresce de forma contínua para valores mais nobres. Neste caso, o potencial de circuito aberto alcançado ( $-500 \text{ mV}$ ) é superior ao do aço L80 Tipo1, mas ainda é característico de um metal ativo.

A figura 5.18 apresenta a curva de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço T11, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório. Pode observar que o aço T11 tende à estabilização do potencial de circuito aberto mais

facilmente que os aços L80 Tipo I e 1020 conforme observado anteriormente, o comportamento da superfície frente ao processo de corrosão é catódico, tendendo para valores mais nobres.

A figura 5.19 apresenta a curva de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço T22, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório.

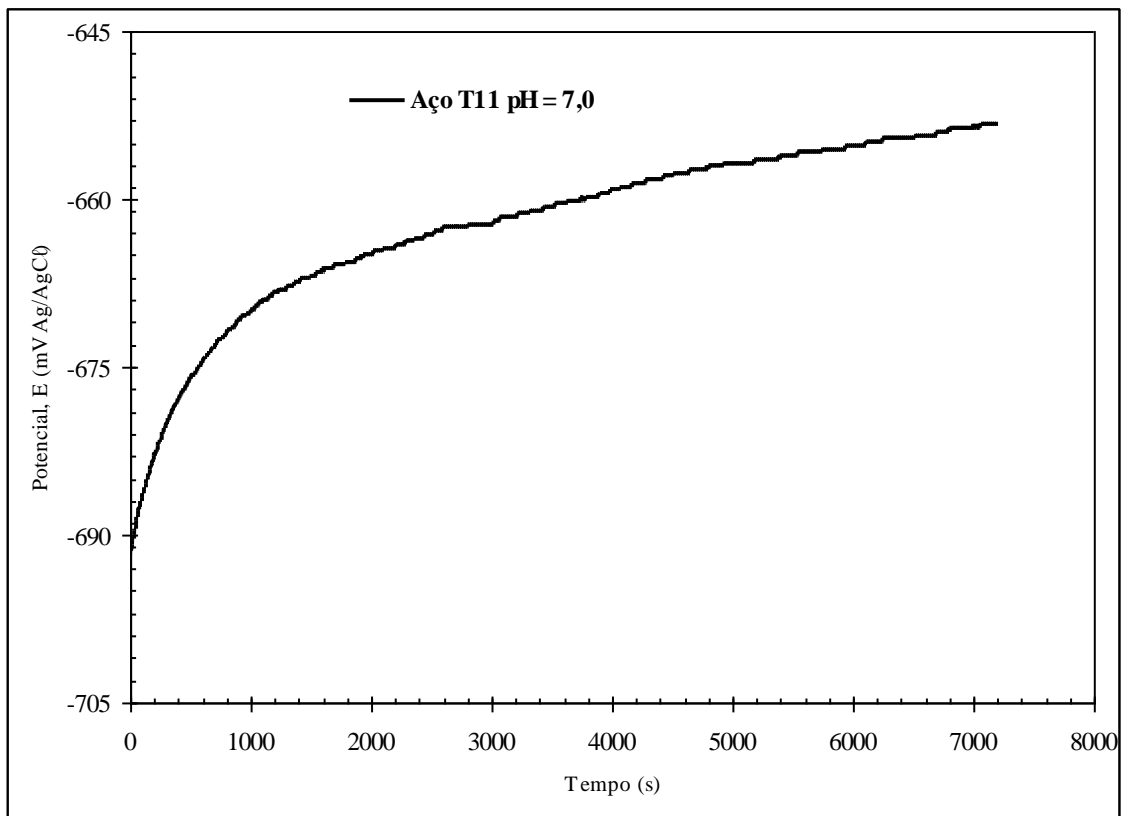


Figura 5.18: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T11, em caldo de cana comercial acidificado em  $\text{pH} = 7,0$ , à temperatura ambiente do laboratório

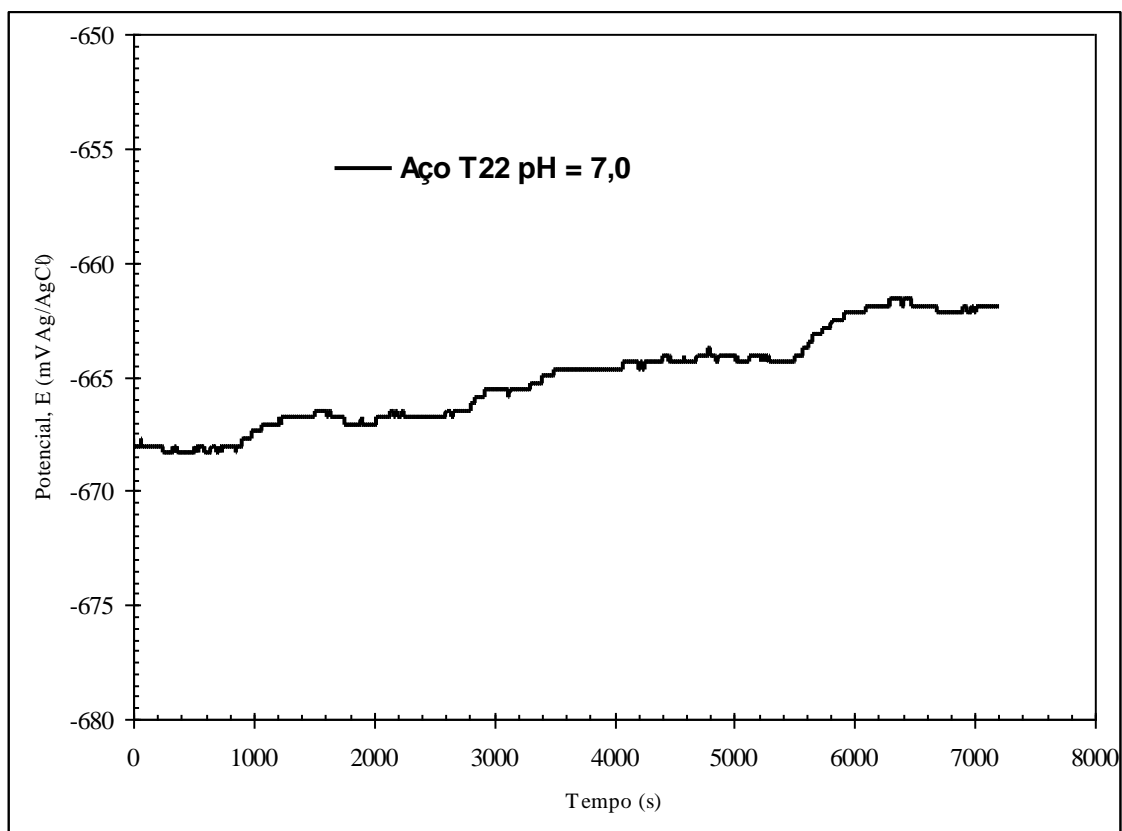


Figura 5.19: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T22, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório

Observa-se na figura 5.19 que o aço T22 apresentou comportamento similar aos aços 1020 e L80 Tipo1, repassivação da superfície com variação catódica do potencial para valores mais nobres. Contudo, supostamente, o filme passivo não é aderente à superfície e que é evidenciado pelas constantes quedas e aumentos de potenciais ao longo do ensaio, gerando a curva serrilhada.

A figura 5.20 apresenta a curva de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço inoxidável 444, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.

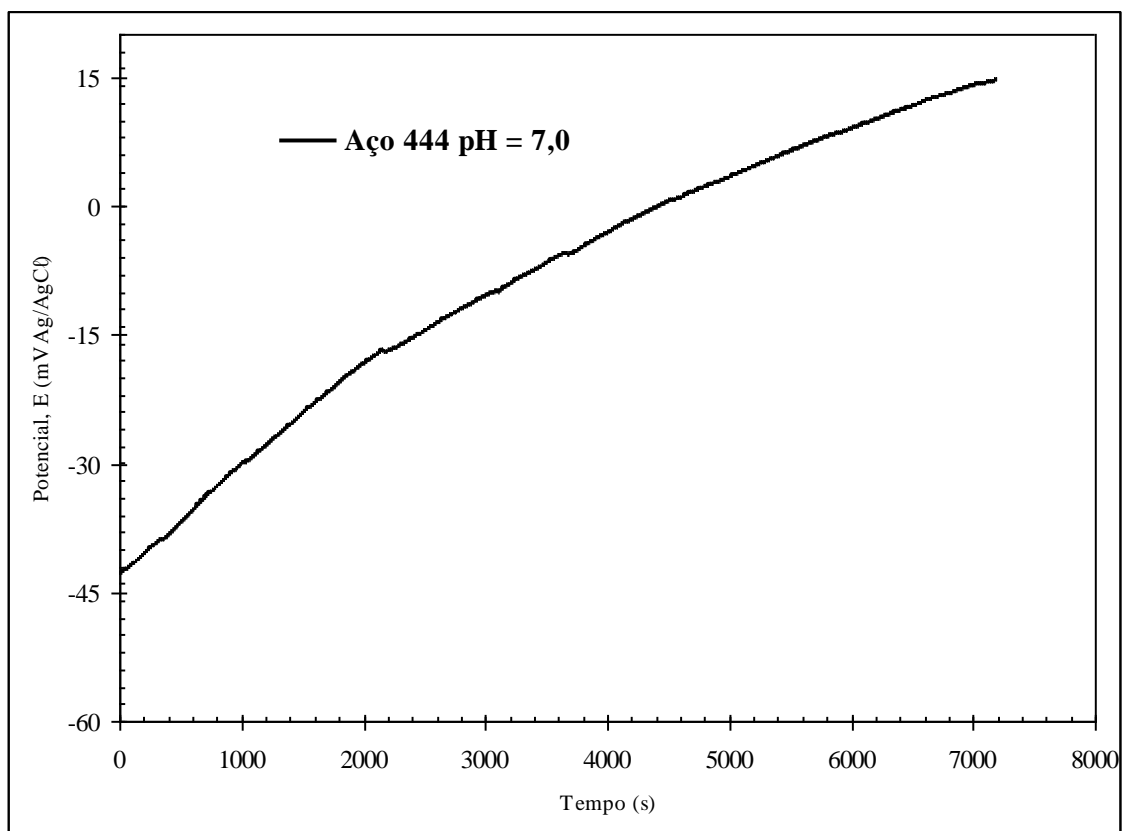


Figura 5.20: Curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial acidificado em pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório

A figura 5.20 mostra a tendência catódica do aço inoxidável 444 para a formação de um filme de passivação, alcançando potenciais mais elevados, de cerca de + 0,015 mV. Ao contrário do que foi observado nos demais materiais, o aço inoxidável 444 atingiu valores de potenciais mais elevados, evidenciando sua resistência à oxidação.

### 5.2.3. Efeito do pH

A figura 5.21 apresenta as curvas de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço carbono A 423, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial, procurando evidenciar o efeito do pH no comportamento do material frente à corrosão eletroquímica, à temperatura ambiente do laboratório.

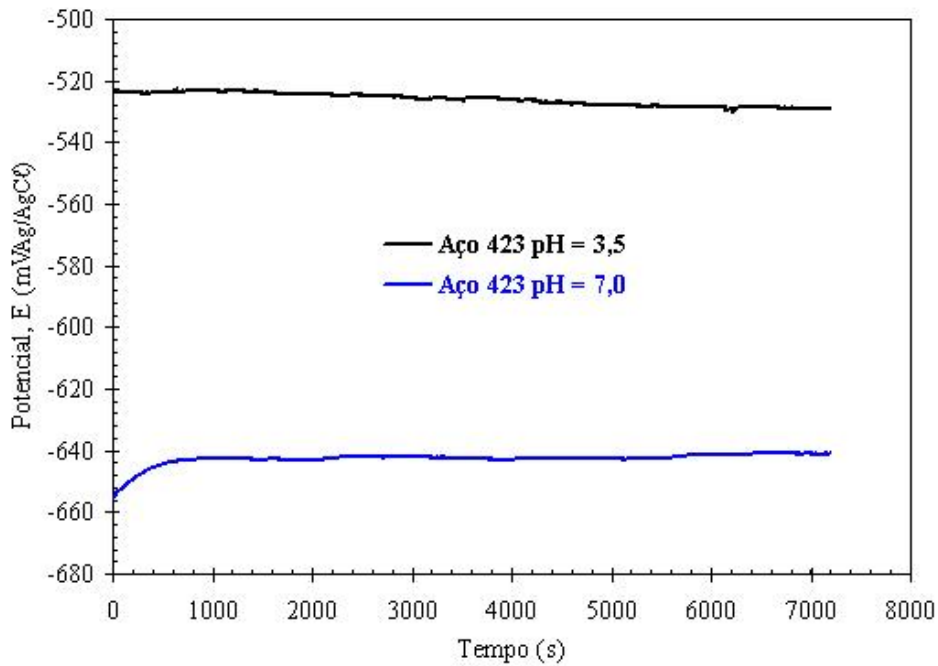


Figura 5.21: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço carbono A 423, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório

A figura 5.21 mostra que o material responde de forma distinta ao ataque corrosivo da solução de caldo de cana comercial: potenciais mais altos para pH = 3,5 e potenciais mais baixos para pH = 7,0. Entretanto, o aço 423 se comporta como um material mais nobre em pH 3,5, apresentando potencial de corrosão de - 524 mV, e de - 640 mV em pH 7,0.

A figura 5.22 apresenta as curvas de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço inoxidável 444, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial, procurando evidenciar o efeito do pH no comportamento do material frente à corrosão eletroquímica, à temperatura ambiente do laboratório.

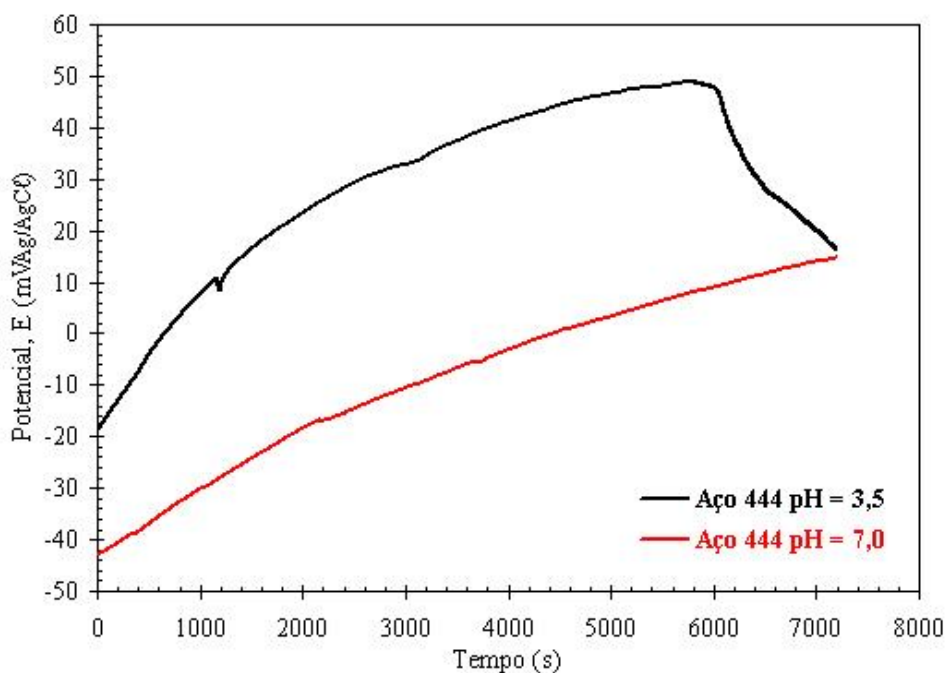


Figura 5.22: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório

A figura 5.22 reflete o fato de que parece existir uma tendência, independente do pH do meio corrosivo, de estabilização do potencial de circuito aberto em valores de potencial na faixa de 10 a 20 mV, em relação ao eletrodo de Ag/AgCl. Em pH 7,0, o potencial inicia em -44 mV e aumenta até cerca de 16 mV. Em pH 3,5, o potencial inicia em -18 mV, até atingir 16 mV.

A figura 5.23 apresenta as curvas de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço 1020, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial, procurando evidenciar o efeito do pH no comportamento do material frente à corrosão eletroquímica, à temperatura ambiente do laboratório. Esta figura revela que o aço 1020 apresenta comportamento catódico na estabilização do potencial de circuito aberto e que este comportamento é independente do pH do meio. O pH influencia no valor do potencial de circuito aberto e não no comportamento da curva: o aço é menos nobre em pH 7,0 do que em pH 3,5.

A figura 5.24 apresenta as curvas de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço L80 Tipo I, ensaiadas em meio corrosivo de

caldo de cana comercial, procurando evidenciar o efeito do pH no comportamento do material frente à corrosão eletroquímica, à temperatura ambiente do laboratório.

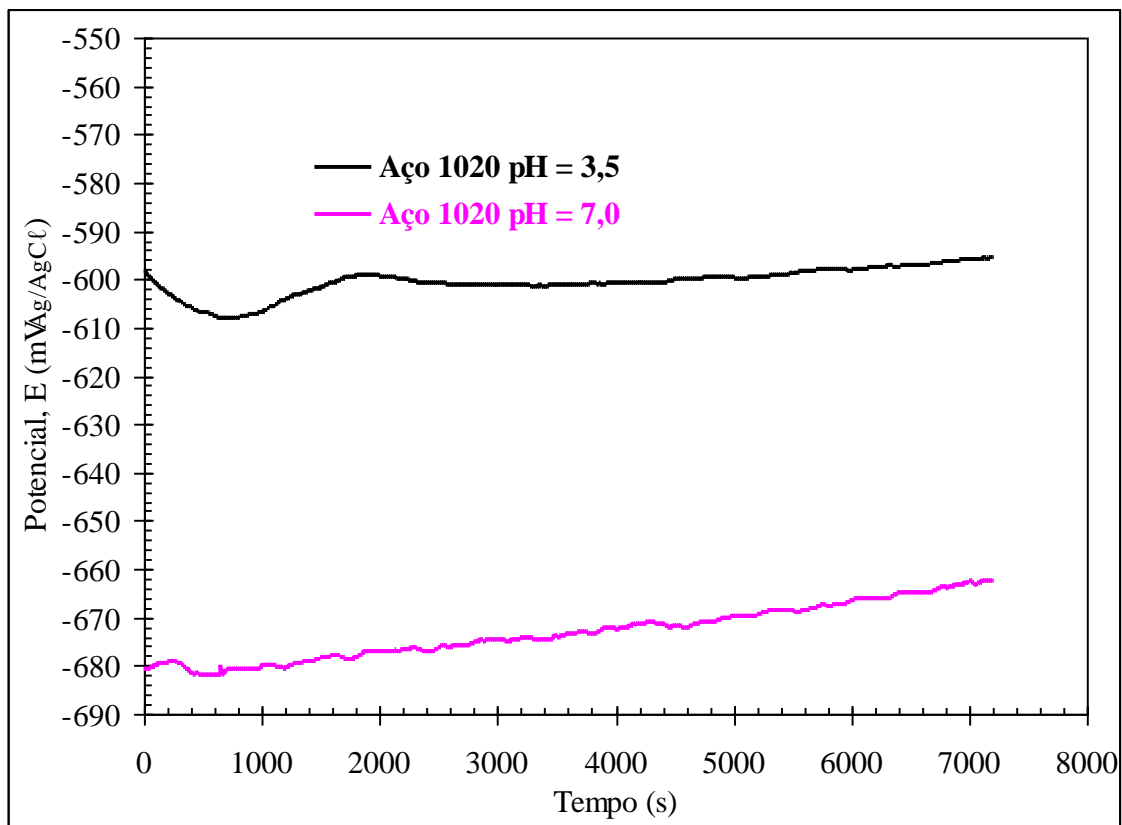


Figura 5.23: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço 1020, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório

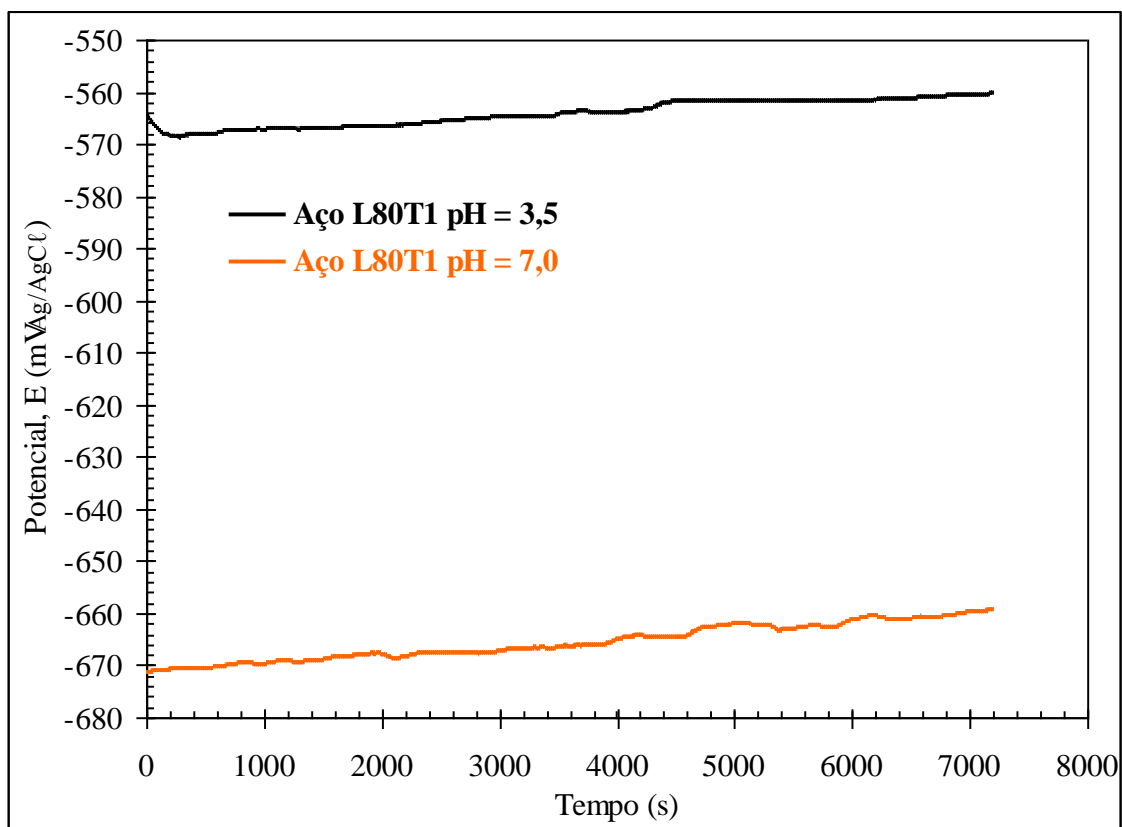


Figura 5.24: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 Tipo1, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório

Como mostra a figura 5.24, ambos pH influenciam catodicamente na estabilização do potencial de circuito aberto do aço L80 Tipo1, sendo que o aço em pH = 7,0 é menos nobre que em pH = 3,5.

A figura 5.25 apresenta as curvas de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço T11, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial, procurando evidenciar o efeito do pH no comportamento do material frente à corrosão eletroquímica, à temperatura ambiente do laboratório.

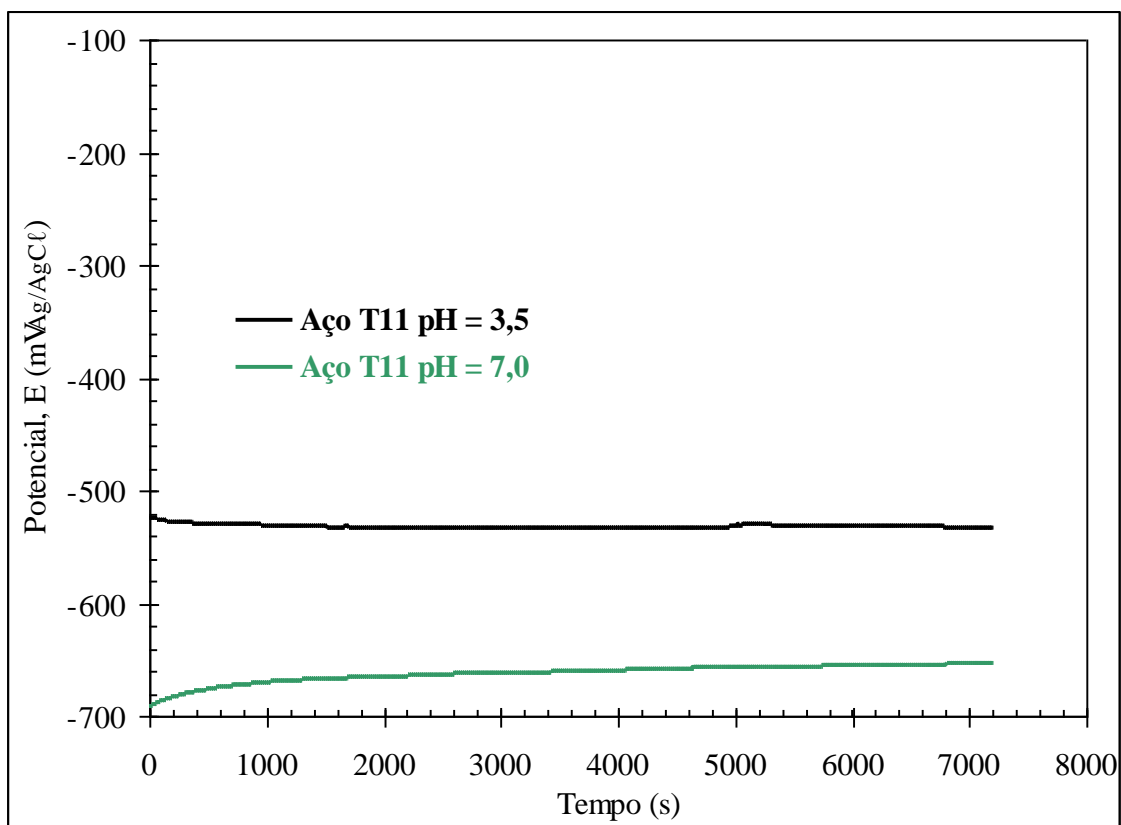


Figura 5.25: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T11, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório

A figura 5.26 apresenta as curvas de estabilização do potencial de circuito aberto, em função do tempo, para a amostra de aço T22, ensaiadas em meio corrosivo de caldo de cana comercial, procurando evidenciar o efeito do pH no comportamento do material frente à corrosão eletroquímica, à temperatura ambiente do laboratório.

Os aços T11 e T22 apresentaram comportamento similar ao aço L80 Tipo1, com isso podemos considerar os mesmos comentários, ou seja, ambos valores de pH influenciam catodicamente na estabilização do potencial de circuito aberto, sendo que os aços apresentaram comportamento menos nobre em pH = 7,0, do que em pH = 3,5.

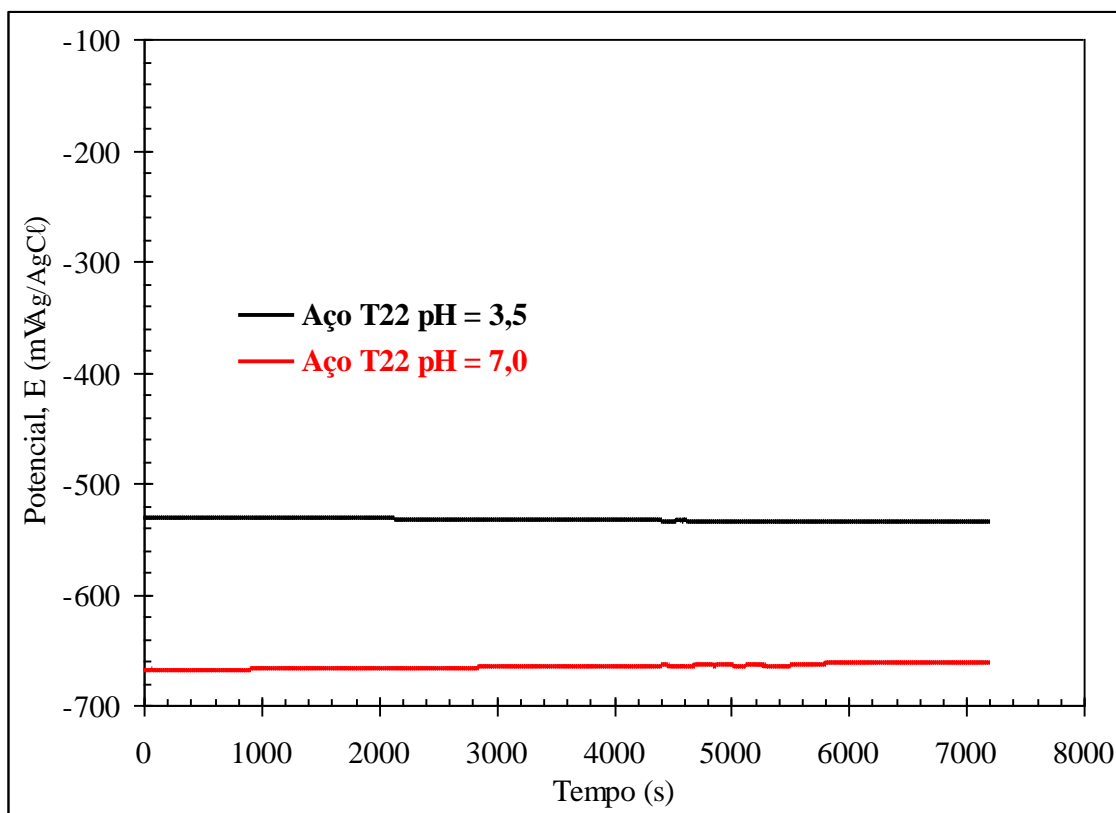


Figura 5.26: Efeito do pH na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço T22, em caldo de cana comercial, à temperatura ambiente do laboratório

#### 5.2.4. Resumo das curvas de estabilização de potencial

A Tabela V.3 apresenta o resumo dos potenciais de corrosão obtidos pela curva de estabilização de potencial de circuito aberto no período de 2 horas (7200 segundos), para as condições eletroquímicas estabelecidas no ensaio.

Tabela V.3 – Potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) extraídos das curvas de estabilização de potencial de circuito aberto após 2 horas de ensaio eletroquímico

Material Metálico	Potencial de circuito aberto, $E_{corr}$ (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	
	pH = 3,5	pH = 7,0
Aço A 423	-529,18	- 640,87
Aço 444	16,45	14,77
Aço 1020	- 560,30	- 662,54
Aço L80 Tipo1	- 595,40	- 659,18
Aço L80 13Cr	- 448,98	- 504,46
Aço T11	- 532,23	- 653,38
Aço T22	- 534,98	- 662,23

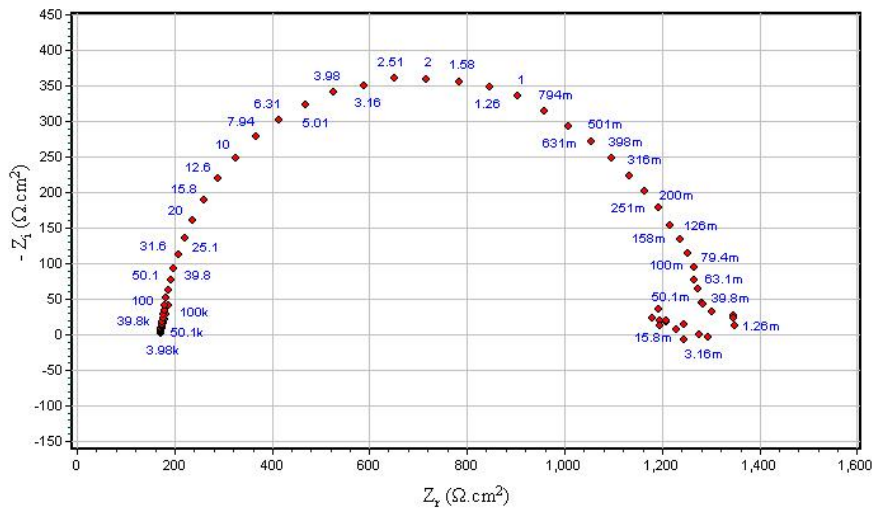
Pode-se observar que o aço mais nobre é o 444, para ambas condições de pH. A seguir, o mais nobre é o aço com 13% p/p de Cr, L80 13Cr, evidenciando o efeito benéfico do cromo no aumento da resistência à corrosão aquosa dos materiais. Os demais aços apresentaram comportamento bastante similar.

### 5.2.5. Diagramas EIE em pH = 3,5

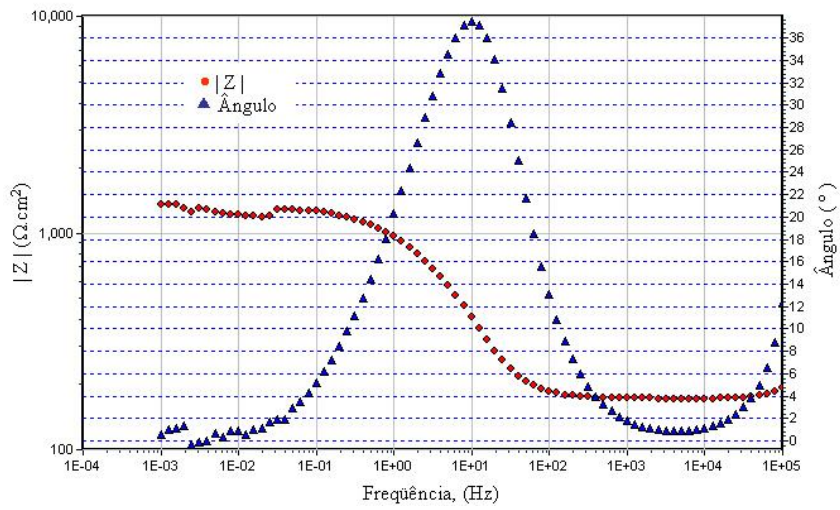
O objetivo do ensaio de **impedância eletroquímica**, ou levantamento de Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE, em inglês – EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) em corrente alternada, é tentar diferenciar os aços em relação à sua resistência à corrosão. Isto é feito experimentalmente estudando-se a resposta do sistema eletroquímico por excitação sobre uma extensa faixa de frequência, seja por aplicação de voltagem alternada ou através de corrente alternada. Outra vantagem interessante da utilização desta técnica é que esta perturbação ou excitação não destrói a superfície do corpo de prova ou do filme depositado, como

acontece com outras técnicas eletroquímicas tais como nas curvas de polarização [BRET & BRET, 1996; CÂNDIDO, 1996; MATTOS, 1982, 1987].

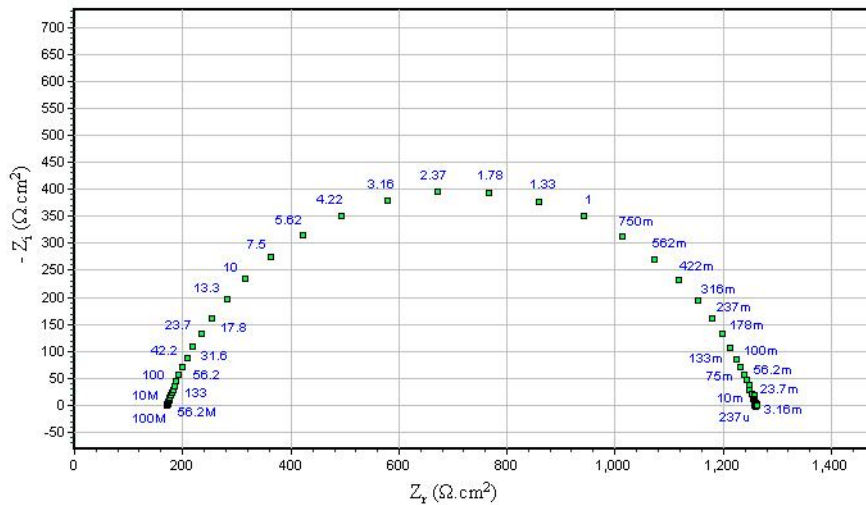
A figura 5.27 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço A423, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.27: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço A 423, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

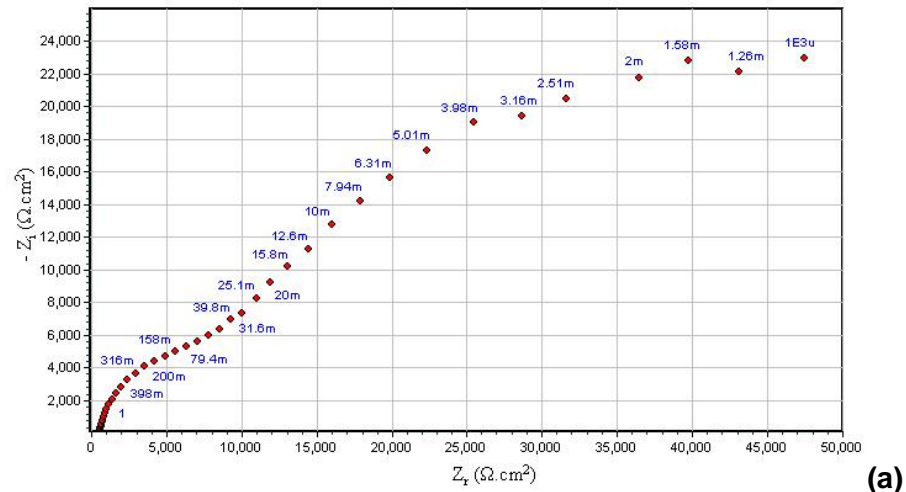
A figura 5.27.(a) apresenta o diagrama de Nyquist correspondente à interface em processo de corrosão. Um diagrama neste formato relaciona-se com um processo de corrosão caracterizado pelo mecanismo de transferência de carga na interface metal – solução, onde ocorre a reação de oxidação do tipo  $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}_{(aq)}^{n+} + n e^-$ .

Segundo Orazen & Tribollet (2008), a resposta eletroquímica na forma de um arco capacitivo é característico de sistema dependente apenas do potencial elétrico aplicado e, como cita Brett e Brett (1996), pode-se aproximar a interface metal – solução à um capacitor elétrico no processo de carga – descarga, onde a capacitância da dupla camada elétrica,  $C_{dl}$ , faz o papel de um capacitor elétrico  $C$ . Este comportamento é corroborado pelo Diagrama de Bode.

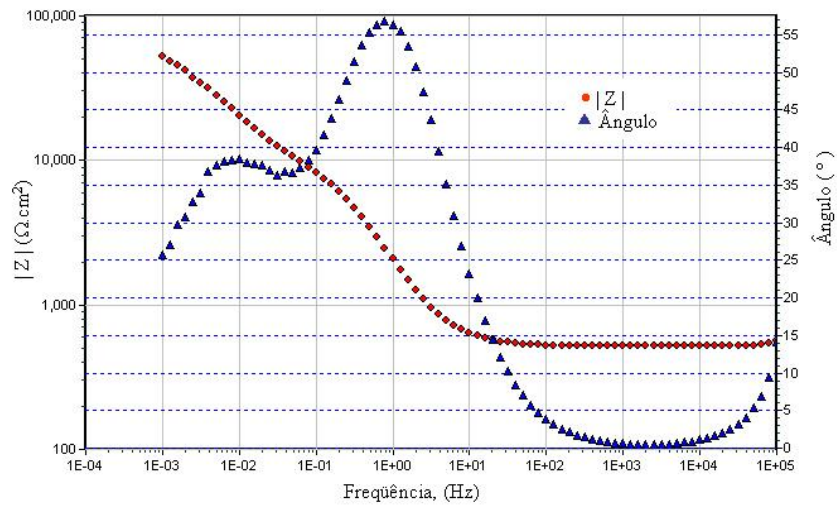
Na figura 5.27.(b) apresenta-se o Diagrama de Bode para os dados experimentais obtidos. Segundo EG & G (1986), o número de arcos capacitivos ( $n$ , conseqüentemente, de interface eletroquímica) é determinado pela inclinação da reta da parte inclinada no Diagrama de Bode que, no presente caso, corresponde aos pontos compreendidos entre 1 e 20 Hz da figura 5.27.(b). Assim, o gráfico desta figura auxilia na interpretação do Diagrama de Nyquist.

Também é observado na figura 5.27.(a) um amontoado de pontos na região de baixa frequência, no intervalo de impedância real que vai de 1200 a 1400  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Nota-se que existe uma tendência do surgimento de um arco indutivo (um semicírculo invertido). No entanto, este arco somente surge em regiões onde os valores da impedância imaginária são negativos [ORAZEN & TRIBOLLET, 2008; WOLYNEC, 2003]. Assim, na verdade esta dispersão de pontos reflete algum ruído eletrônico e não o processo de adsorção superficial [GABRIELLI, 1998; LASIA, 2002]. A adsorção superficial é o processo pelo qual as moléculas do meio oxidante necessitam, inicialmente, aderirem fisicamente à superfície metálica para, então, promoverem a reação de oxirredução da mesma. Portanto, a simulação computacional apresentada na figura 5.27.(c) representa muito bem o processo corrosivo.

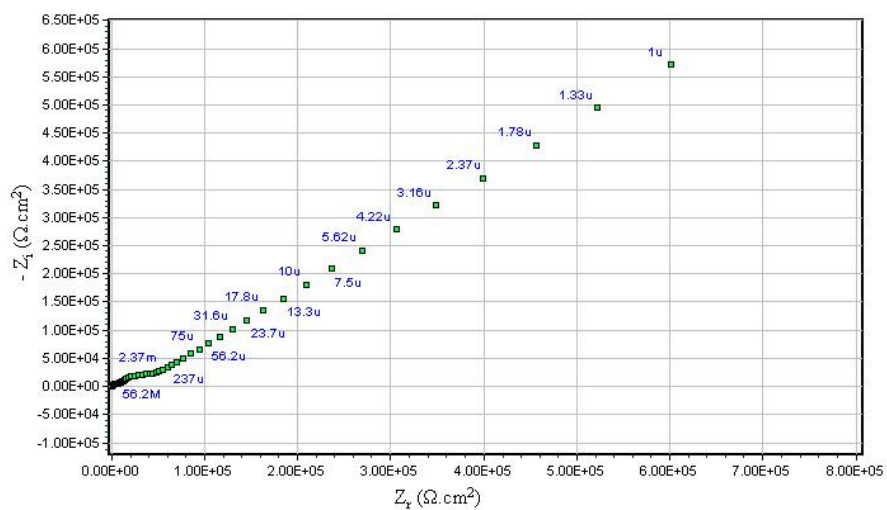
A figura 5.28 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço inoxidável 444, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.28: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

O diagrama apresentado na figura 5.28.(a) mostra a existência de um mecanismo de corrosão com controle misto de reação: na faixa de impedância real de 0 a 10000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  tem-se a cinética de transferência de carga; após, a partir de 10000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  tem-se o mecanismo difusional, que gera um arco capacitivo a partir de 20000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , onde o processo corrosivo é novamente controlado pela cinética de transferência de carga na interface metal-meio corrosivo. Este tipo de comportamento eletroquímico é característico dos aços inoxidáveis em meios ácidos e neutros [ARAÚJO, 2001].

O diagrama de Bode, na figura 5.28.(b), reflete este comportamento, onde podemos verificar duas inclinações características na parte linear da distribuição dos pontos: uma na faixa de frequência de 0,02 a 0,01 Hz e outra, na faixa de 0,01 a 10 Hz. A inflexão na vizinhança de 0,01 Hz reflete a mudança do mecanismo controlador da reação: de cinética para difusão e, na vizinhança de 0,02 Hz, de difusão para cinética.

No entanto, este controle misto, em três etapas, não ficou evidenciado na realização da simulação computacional para a determinação dos parâmetros eletroquímicos, como mostra a figura 5.28.(c). Nota-se apenas o mecanismo de cinética de transferência de carga seguido por controle difusional. De acordo com esta figura, existem evidências de que o mecanismo controlador do processo corrosivo é o mecanismo difusional.

A figura 5.29 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço carbono 1020, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

A figura 5.29.(a) mostra que o mecanismo controlador do processo de corrosão é cinético com transferência de carga (elétrons) na interface metal-solução. Observa-se acima de 3000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , na região de baixa frequência, um amontoado de pontos que pode ser devido ao ruído eletrônico, normais de aparecer.

A figura 5.29.(b) apresenta o diagrama de Bode correspondente. Como se observa, existe somente um inflexão na curva correspondente ao módulo de impedância  $|Z|$ , na faixa de frequência de 1 a 100 Hz, indicando a presença de apenas um arco capacitivo, cuja simulação computacional é apresentada na figura 5.29.(c).

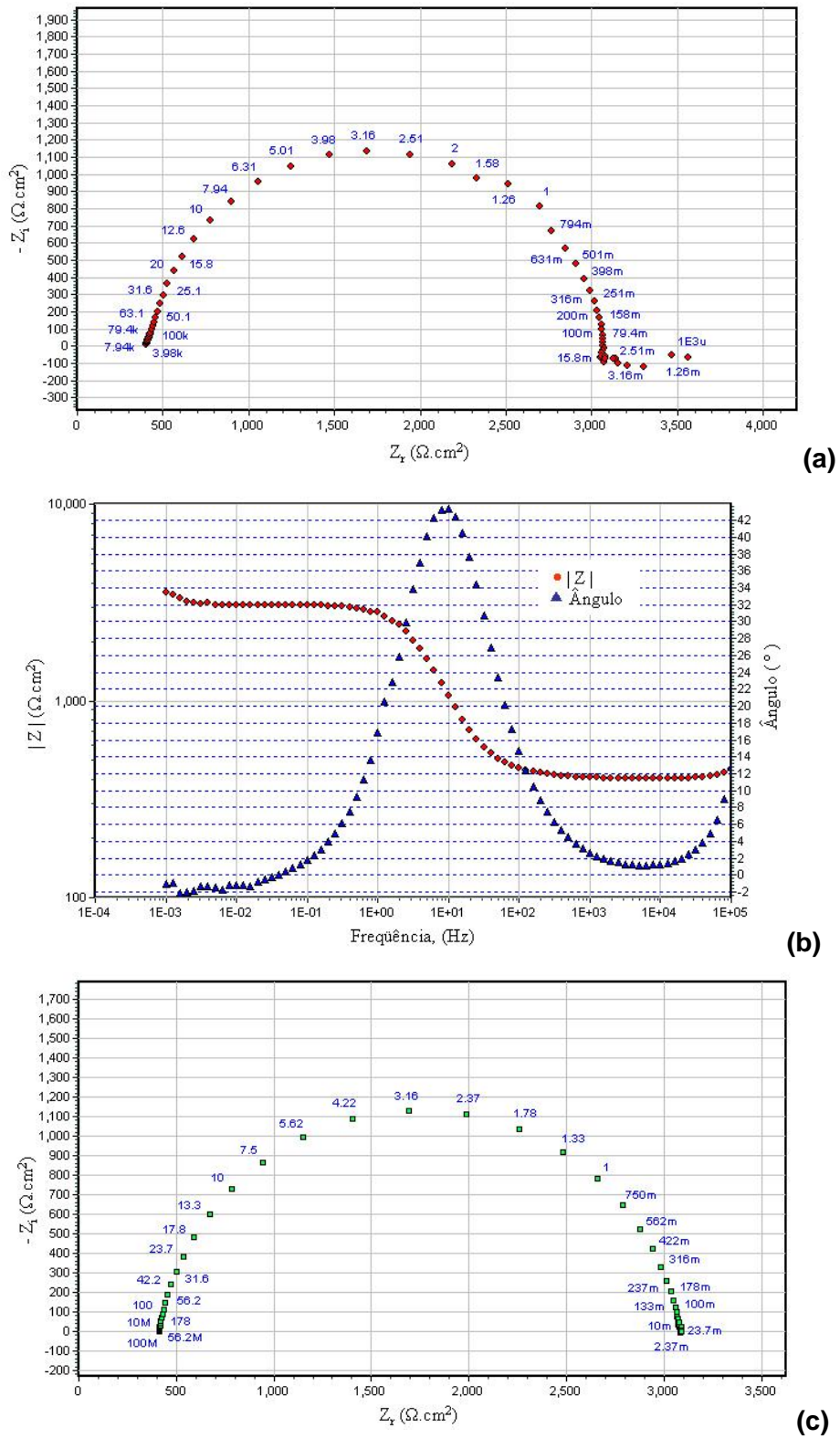
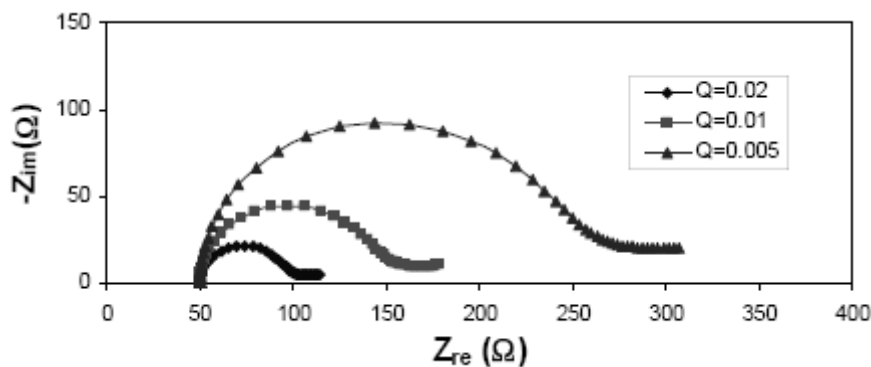
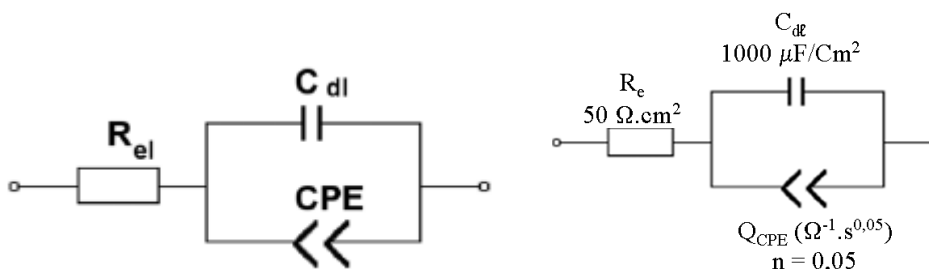


Figura 5.29: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

Ainda, Yuan et al. (2010) sugere que, na interpretação do mecanismo cinético da figura 5.30.(a), a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na célula de Randle [BARD & FAULKNER, 2001; LASIA, 2002], que no presente caso também é a resistência polarização ( $R_p$ ), seja substituída por um elemento de constante de fase  $Q_{CPE}$  ou  $Z_{CPE}$ , como mostra a figura 5.30, a seguir.



(a)



(b)

(c)

Figura 5.30: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica ilustrativo para uma célula de Randles (cinética de transferência de carga na interface) mostrando-se o efeito do elemento da constante de fase (CPE – *Constant Phase Element*) em substituição à resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) - (a) Diagrama de Nyquist, (b) Circuito elétrico equivalente e (c) Parâmetros eletroquímicos – Faixa de Freqüência: 1 MHz a 1 mHz

Segundo Gabrielli (1988) e Pruckner (2001), o elemento de constante de fase pode ser considerado como uma “perda da capacitância” da interface devido às condições superficiais (poros, rugosidade, etc.) e é dependente da freqüência de perturbação, justificando o aparecimento da parte linear na região de baixa freqüência, em valores de impedância real superior a  $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

O elemento de constante de fase é definido por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_o(j\omega)^n} \quad (5.1)$$

Observa-se na expressão (5.1) que para  $n = 0$ , tem-se a admitância  $Y_o = 1/Z_{CPE}$ ; para  $n = 1$  tem-se que  $Y_o = C_{dl}$ , a capacitância da dupla camada eletroquímica e, para  $n = 1/2$ , tem-se que  $Z_{CPE}$  torna-se a impedância Warburg (MENDIRATTA, 2000; PRUCKNER, 2001). A dependência da impedância, com a frequência de perturbação da interface rugosa é representada por:

$$Z(j\omega) = R_\Omega + \frac{R_p}{[1 + (j\omega C_{dl} R_p)^n]} \quad (5.2)$$

Na equação (5.2), para  $n = 1$ , defini-se um novo parâmetro  $\tau = R_p \cdot C_{dl}$ , chamado de constante de tempo. A variável  $\tau$  representa a quantidade de tempo necessário para que a interface metal/eletrólito retorne ao seu estado estacionário após a perturbação de potencial, em uma frequência específica. A determinação do parâmetro  $n$  (um tipo de índice de rugosidade eletroquímica) é feita obtendo-se os valores da componente reativa imaginária máxima do arco capacitivo e da resistência de polarização da interface metal/eletrólito, usando-se a equação (5.3).

$$n = \frac{4}{\pi} \tan^{-1} \left( \frac{2 Z''_{max}}{R_p} \right) \quad (5.3)$$

Assim, para  $n = 0$ , tem-se uma superfície totalmente porosa e, para  $n = 1$ , tem-se uma superfície completamente lisa (BRET & BRET, 1996; RODGERS, 2002).

De qualquer forma, o processo cinético de transferência de carga é o mecanismo controlador do processo de corrosão na interface metal – meio corrosivo, independente de se ter a resistência a polarização ou um elemento de constante de fase.

A figura 5.31 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço L80 Tipo1, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

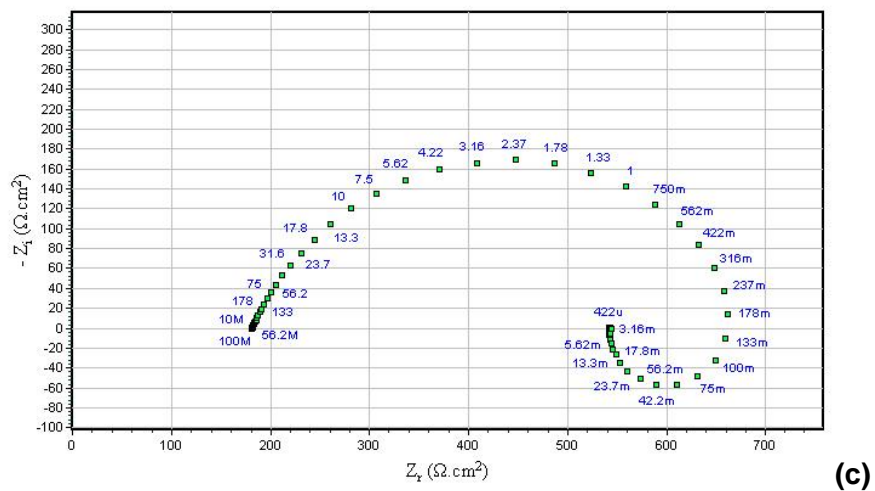
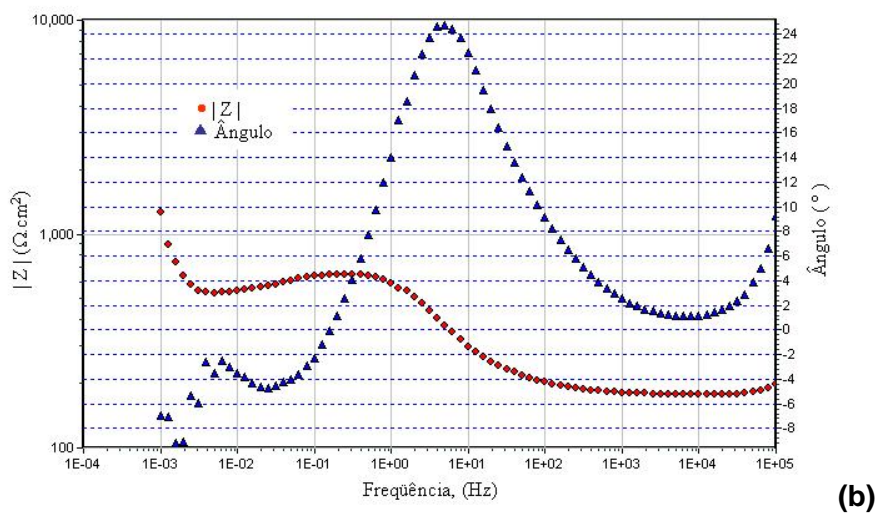
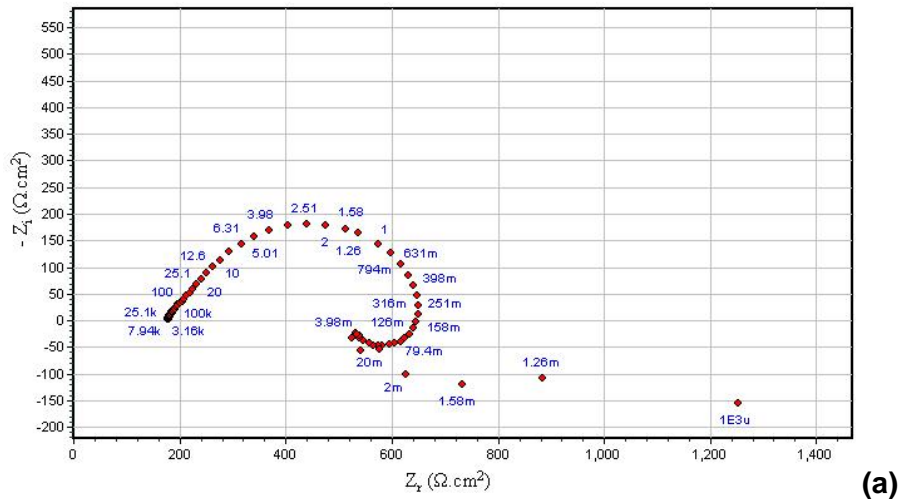
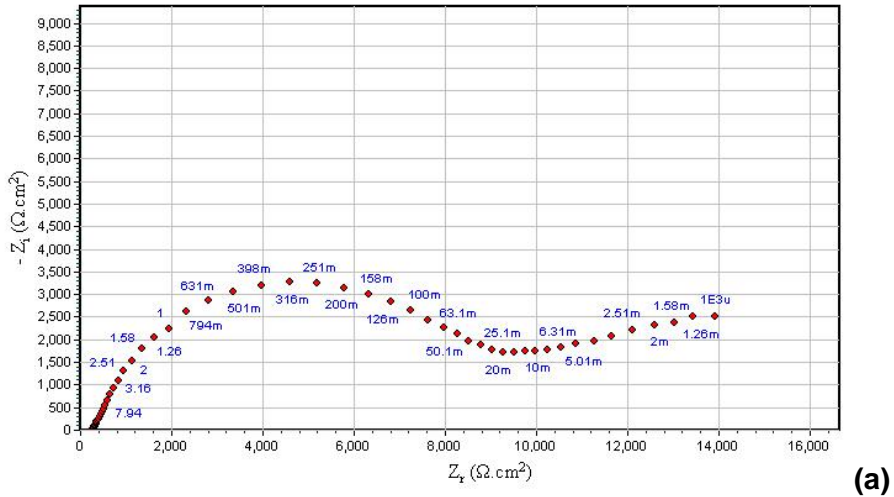
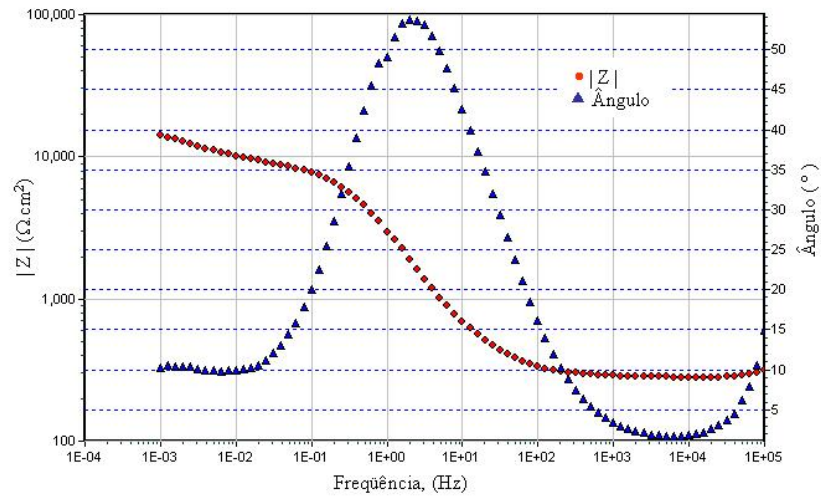


Figura 5.31: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L80 Tipo1, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

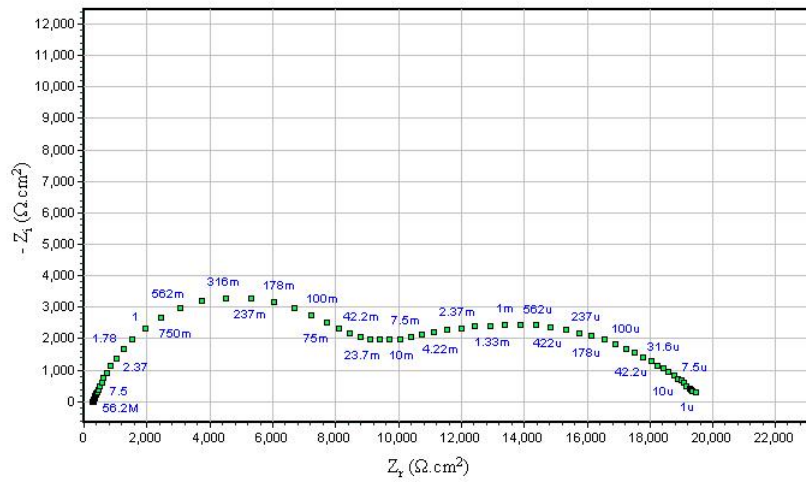




(a)



(b)



(c)

Figura 5.33: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L80 13 Cr, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

A figura 5.33.(a) revela a existência de dois arcos capacitivos, indicando que o processo de corrosão realiza-se em duas etapas, sob o controle do mecanismo de transferência de carga na interface. Tal comportamento é característico de superfícies com revestimentos orgânicos (tal como a pintura) [PRUCKNER, 2001] ou protegidas por filme de óxihidróxido passivo e aderente [ARAÚJO, 2002].

A figura 5.33.(b) mostra duas regiões características na curva  $|Z|$  vs. frequência com inclinações distintas: a primeira, no intervalo de frequência de 0,1 a 1 Hz, referente ao primeiro arco capacitivo e, a segunda, no intervalo de 0,001 a 0,1 Hz, referente ao segundo arco capacitivo.

Baseando-se nas informações das figura 5.33.(a) e 5.33.(b) fez-se a simulação computacional para o sistema em corrosão de onde foram extraídos os parâmetros eletroquímicos. Como mostra a figura 5.33.(c), existe um boa semelhança com o diagrama da figura 5.33.(a), indicando um ajuste adequado aos dados experimentais.

A figura 5.34 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço T11, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório. A figura 5.34.(a) mostra que o processo de corrosão tem controle misto: cinética de transferência de carga (elétrons) na interface metal-solução seguido por adsorção superficial, semelhante ao observado para o aço 1020..

A figura 5.34.(b) apresenta o diagrama de Bode correspondente. Como se observa, existe somente um ponto de inflexão na curva  $|Z|$  vs. frequência: na faixa de frequência de 1 a  $10^2$  Hz, indicando a presença do arco capacitivo e, na faixa de 0,001 a 0,1 Hz, indicando o arco indutivo, cuja simulação computacional é apresentada na figura 5.34.(c).

Ainda, Yuan et al. (2010) sugere que, na interpretação do mecanismo cinético da Figura 2.30.(a), a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na célula de Randle [BARD & FAULKNER, 2001; LASIA, 2002], que no presente caso também é a resistência polarização ( $R_p$ ), seja substituída por um elemento de constante de fase  $Q_{CPE}$  ou  $Z_{CPE}$ , validando o surgimento dos pontos dispersos na faixa de 930 a 1440  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

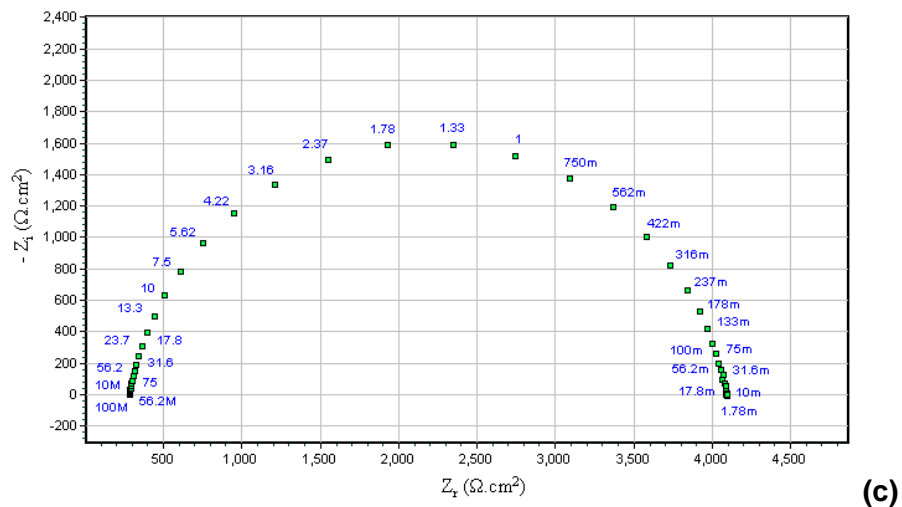
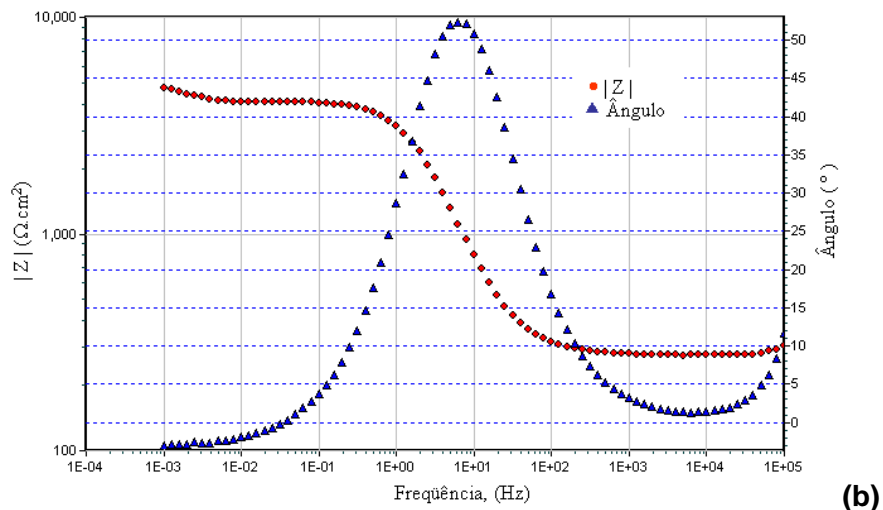
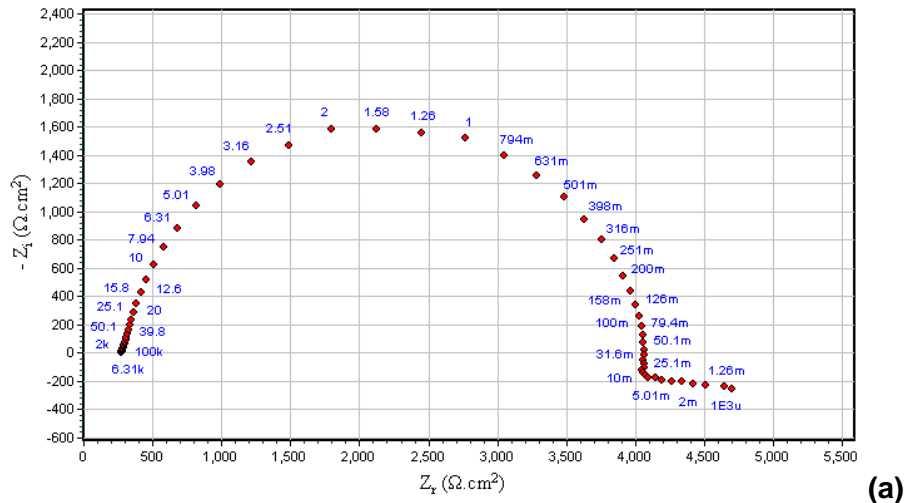


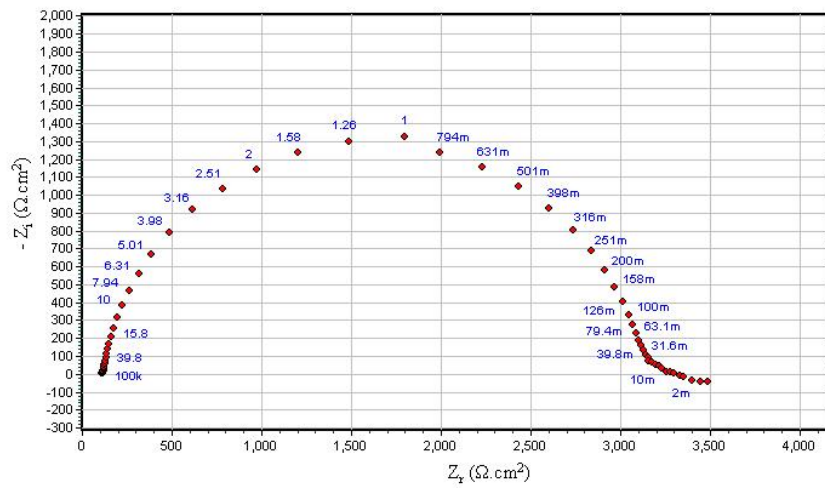
Figura 5.34: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço T11, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

A figura 5.35 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço T22, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

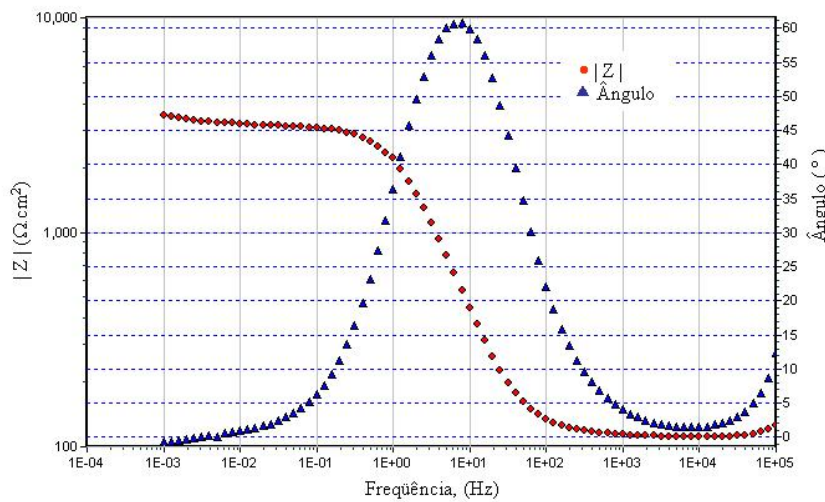
A figura 5.35.(a) mostra que o mecanismo controlador do processo de corrosão é cinético com transferência de carga (elétrons) na interface metal-solução.

A figura 5.35.(b) apresenta o diagrama de Bode correspondente. Como se observa, existe somente um inflexão na curva correspondente ao módulo de impedância  $|Z|$ , na faixa de frequência de 1 a 100 Hz, indicando a presença de apenas um arco capacitivo, cuja simulação computacional é apresentada na figura 5.35.(c).

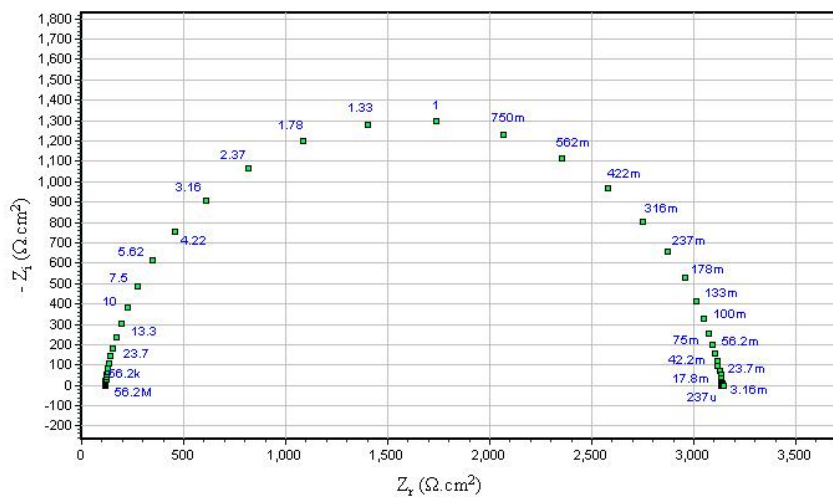
Semelhantemente ao observado para os aços 1020 e T11, nota-se o surgimento de uma cauda, na região de baixa frequência, que, segundo Yuan et al. (2010), sugere que a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na célula de Randle [BARD & FAULKNER, 2001; LASIA, 2002], que no presente caso também é a resistência polarização ( $R_p$ ), seja substituída por um elemento de constante de fase  $Q_{CPE}$  ou  $Z_{CPE}$ , no intervalo de resistência real de 3100 a 3500  $\Omega.cm^2$ .



(a)



(b)



(c)

Figura 5.35: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço T22, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

### 5.2.6. Diagramas EIE em pH = 7,0

A figura 5.36 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço A 423, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

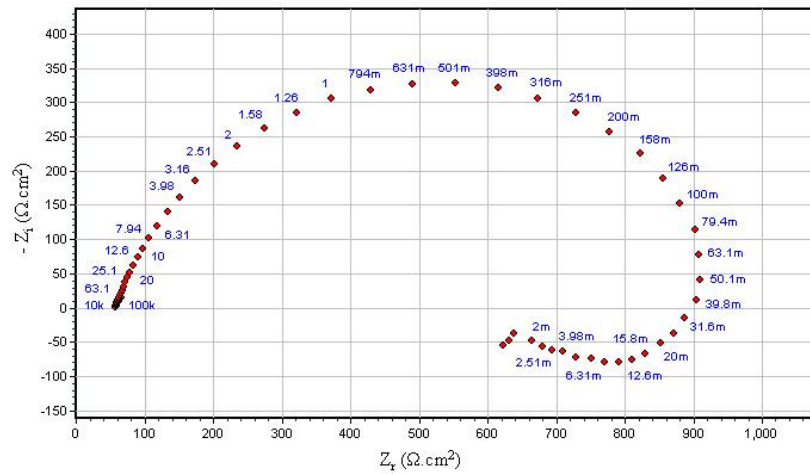
A figura 5.36.(a) apresenta o diagrama de Nyquist correspondente à interface em processo de corrosão. Um diagrama neste formato relaciona-se com um processo de corrosão caracterizado pelo mecanismo de transferência de carga na interface metal – solução, onde ocorre a reação de oxidação do tipo  $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}^{n+}_{(aq)} + n e^-$ , seguido de adsorção superficial na interface.

Na figura 5.36.(b) apresenta-se o Diagrama de Bode mostrando-se duas inclinações na curva  $|Z|$  vs. frequência, indicando a presença de dois semicírculos: o primeiro, correspondente ao arco capacitivo localiza-se no intervalo de frequência de 0,1 a 40 Hz e, o segundo, correspondente ao arco indutivo, na faixa de 0,001 a 0,1 Hz. Como discutido anteriormente, a presença do arco indutivo diminui a resistência a polarização do material, aumentando a taxa de corrosão.

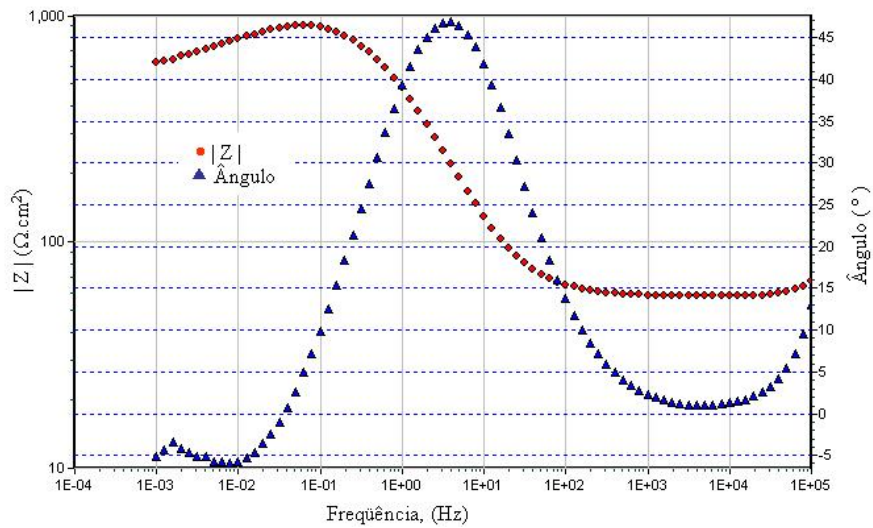
A figura 5.36.(c) apresenta a simulação computacional para os dados experimentais obtidos.

A figura 5.37 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço inoxidável 444, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

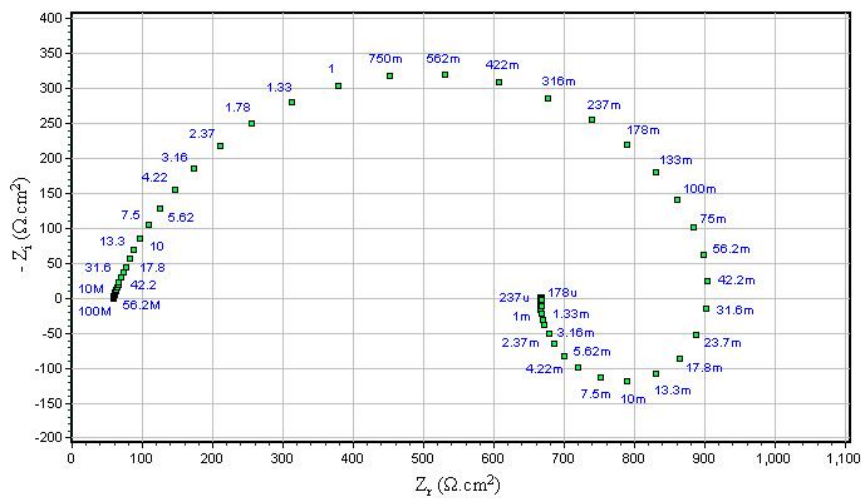
O diagrama apresentado na figura 5.37.(a) mostra a existência de um mecanismo de corrosão com controle misto de reação, com dois arcos pseudocapacitivos correspondentes a dois elementos de constante de fase (CPE). Este é um forte indício de que o processo de corrosão ocorre em duas etapas de cinética de transferência de carga na interface.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.36: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço A 423, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

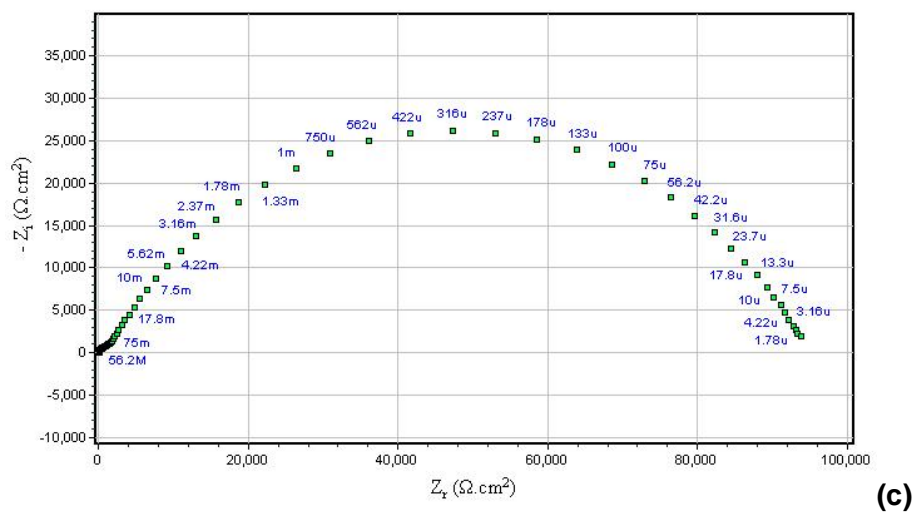
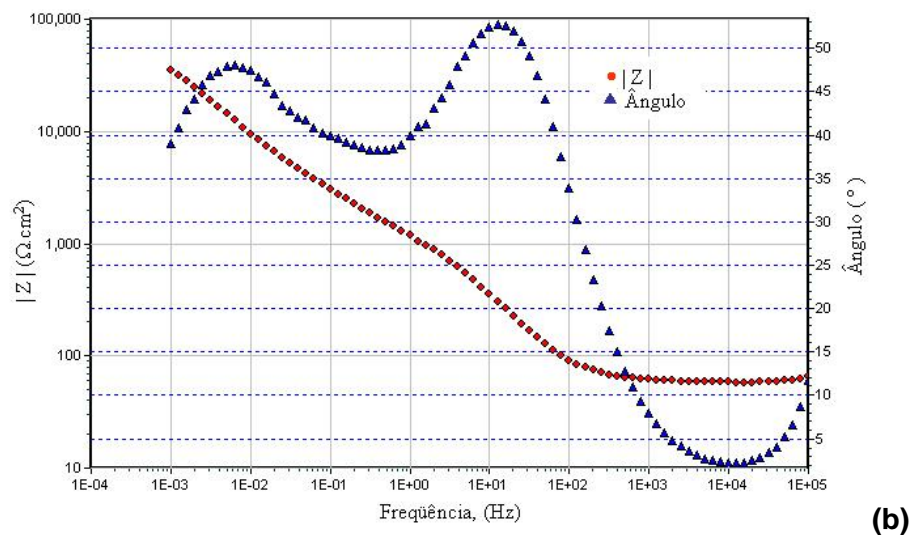
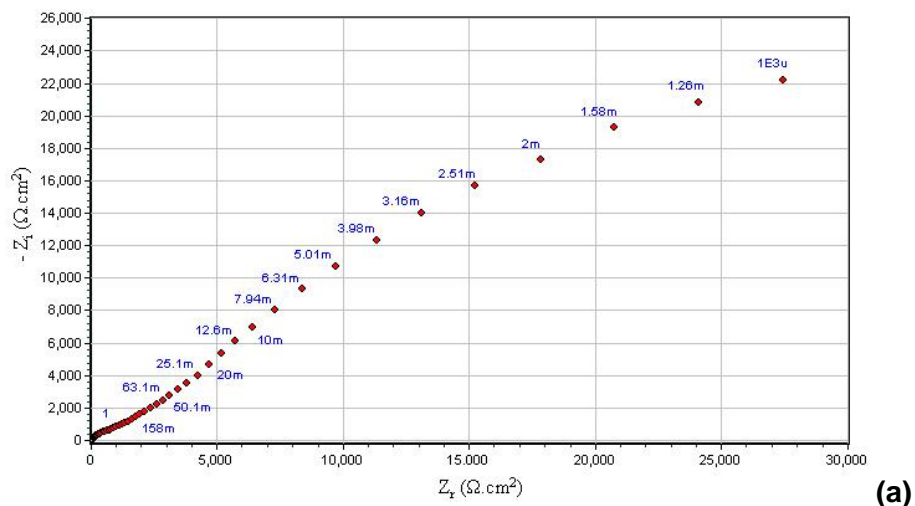


Figura 5.37: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável 444, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

O Diagrama de Bode, na figura 5.37.(b), reflete este comportamento, onde pode-se verificar duas inclinações características na parte linear da curva  $|Z|$  vs. frequência: uma na faixa de frequência de 3 a 90 Hz e outra, na faixa de 0,001 a 10 Hz.

No entanto, este controle misto, em duas etapas, está na curva correspondente à simulação computacional, onde o segundo arco capacitivo é responsável pela resistência à polarização do material.

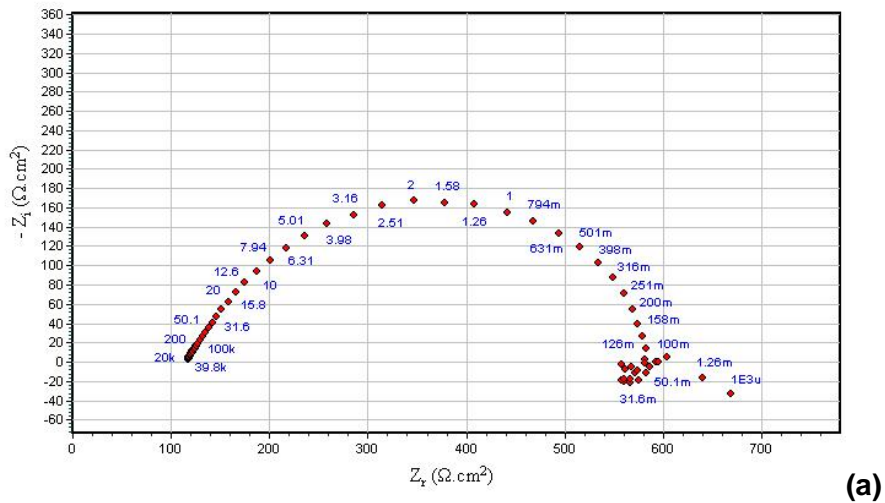
A figura 5.38 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço carbono Grau B, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

A figura 5.38.(a) mostra que o mecanismo controlador do processo de corrosão é cinético com transferência de carga (elétrons) na interface metal-solução. Observa-se acima de  $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , na região de baixa frequência, um amontoado de pontos que pode ser devido ao ruído eletrônico.

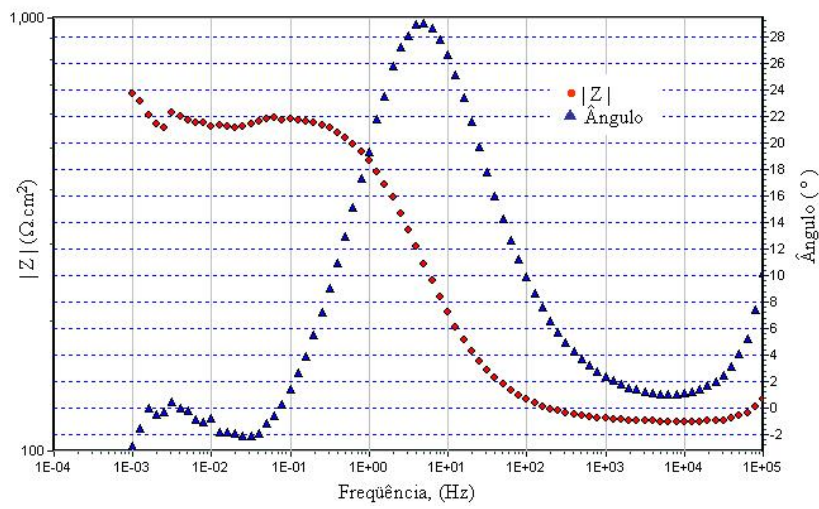
A figura 5.38.(b) apresenta o Diagrama de Bode correspondente. Como se observa, existe somente um inflexão na curva correspondente ao módulo de impedância  $|Z|$ , na faixa de frequência de 1 a 100 Hz. Observa-se também que na vizinhança da frequência de 0,001 Hz, últimos pontos da curva à esquerda, que existem cerca de cinco pontos dispersos, e que pode ser devido ao ruído eletroquímico.

Ainda, existe a possibilidade de que a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na célula de Randle [BARD & FAULKNER, 2001; LASIA, 2002], que no presente caso também é a resistência polarização ( $R_p$ ), seja substituída por um elemento de constante de fase  $Q_{CPE}$  ou  $Z_{CPE}$ , conforme interpretado na figura 5.30 [YUAN et al., 2010].

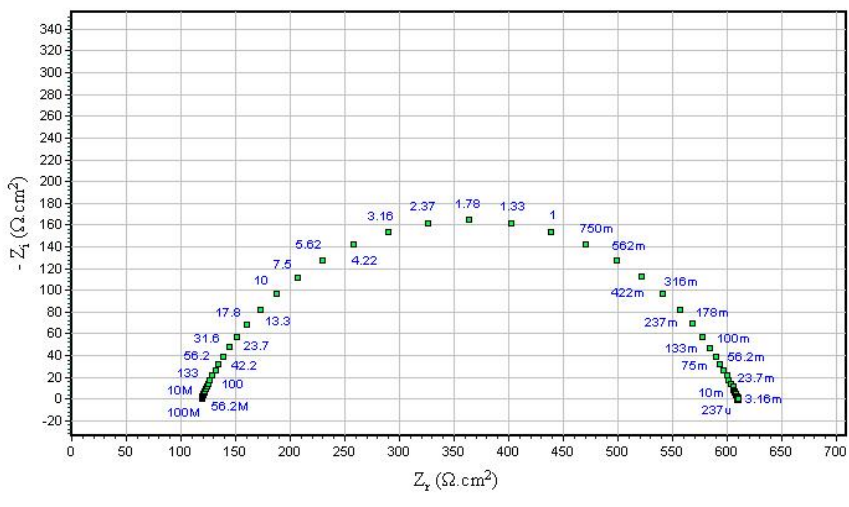
A figura 5.38.(c) apresenta o gráfico corresponde ao resultado da simulação computacional realizada.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.38: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono Grau B, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

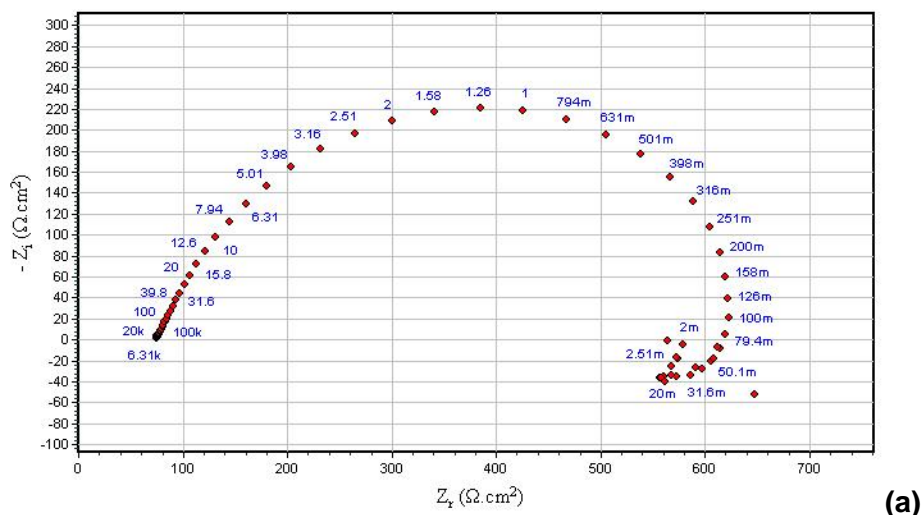
A figura 5.39 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço L80 Tipo I, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

A figura 5.39.(a) mostra que o mecanismo de reação eletroquímica para o aço L80 Tipo1 é de controle misto: reação de cinética de transferência de elétrons, correspondente à reação de oxidação  $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}^{n+}_{(aq)} + n e^-$ , seguido de cinética de adsorção superficial, que pode ser em várias etapas [GABRIELLI, 1988].

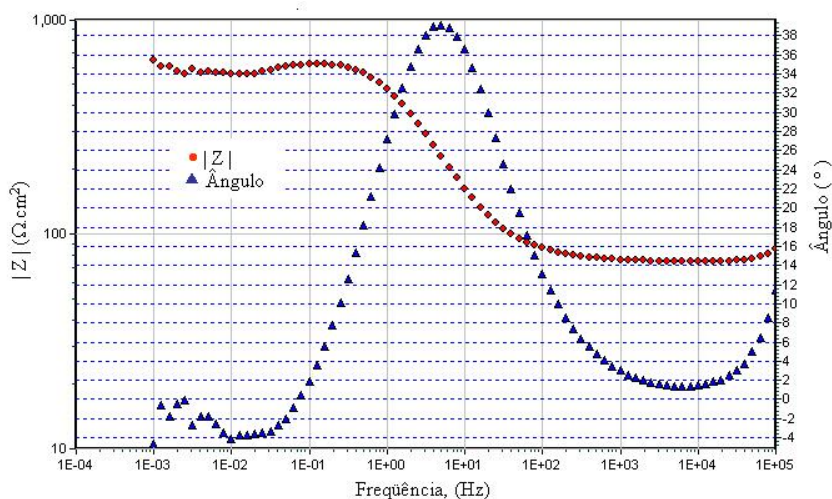
A figura 5.39.(b) apresenta o diagrama de Bode correspondente à figura 5.39.(a). Nota a presença de dois pontos de inflexão na curva correspondente ao gráfico  $|Z|$  vs. frequência, a saber: uma inclinação na faixa de frequência de 1 a 100 Hz, correspondente ao arco capacitivo e, outra, na faixa de 0,001 a 0,02 Hz, correspondente à presença do arco indutivo, ainda que pequeno.

Na figura 5.39.(c) é apresentado o resultado da simulação computacional para a determinação dos parâmetros eletroquímicos associados ao processo de corrosão.

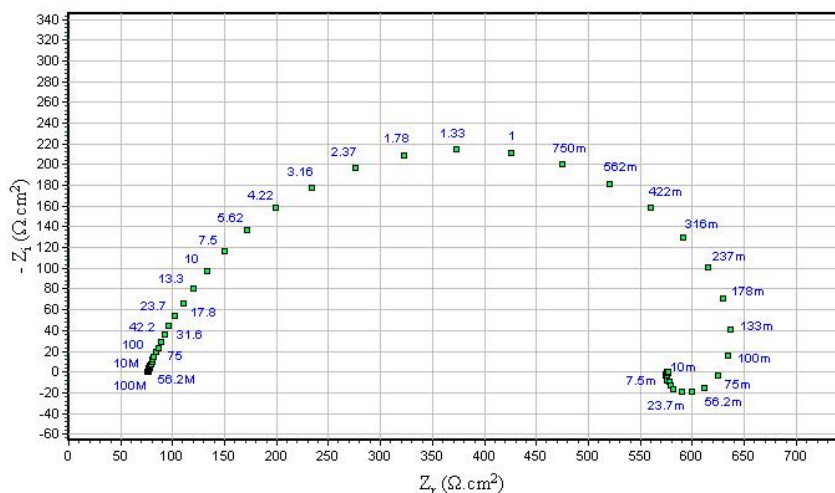
A figura 5.40 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço L80 13 Cr, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.



(a)

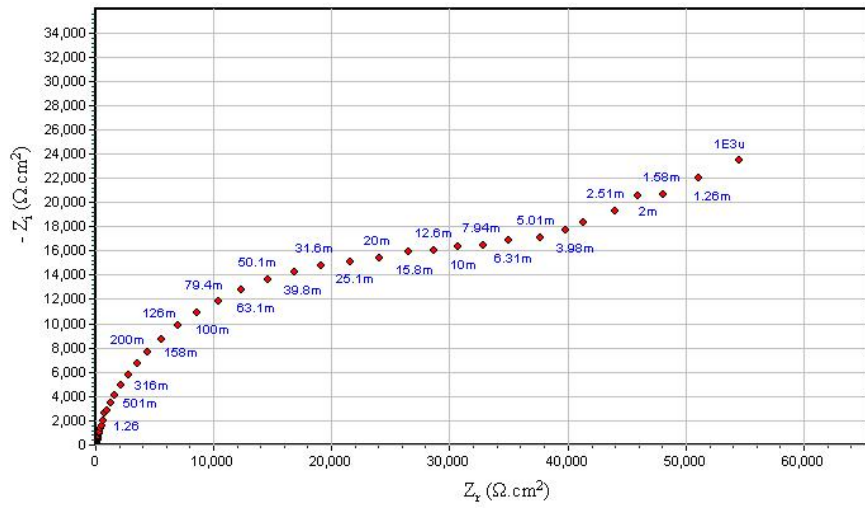


(b)

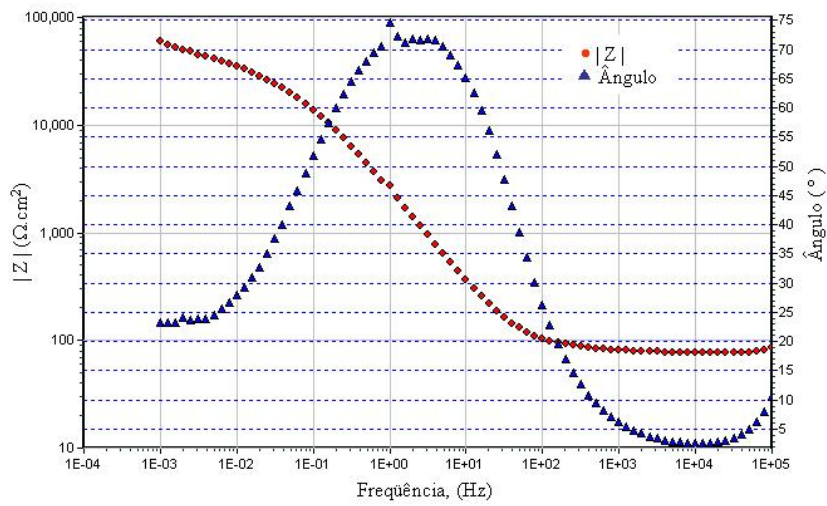


(c)

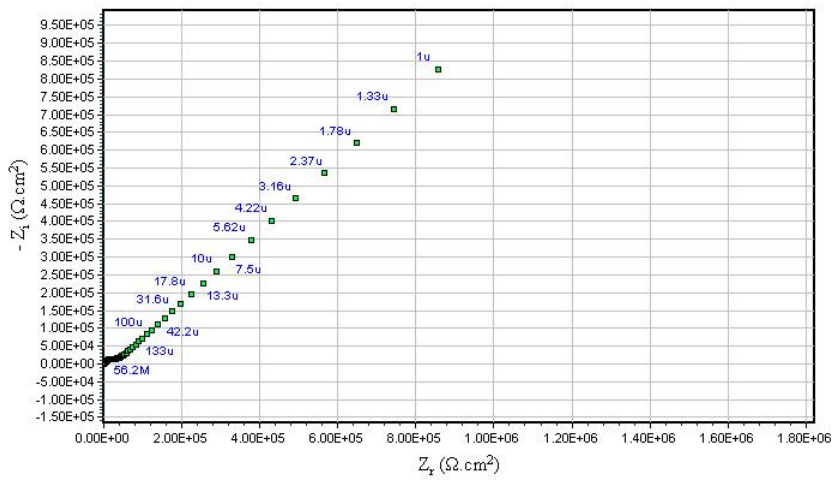
Figura 5.39: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L80 Tipo1, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional



(a)



(b)



(c)

Figura 5.40: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço L80 13 Cr, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

A figura 5.40.(a) revela a existência de controle misto de reação eletroquímica: cinética de transferência de carga na interface seguido de difusão iônica. Tal comportamento é característico de superfícies de metais nobres, tal como aços inoxidáveis, que são protegidos por um filme de oxihidróxido passivo e aderente (ARAÚJO, 2001).

A figura 5.40.(b) mostra duas regiões lineares na curva  $|Z|$  vs. frequência com inclinações distintas: a primeira, no intervalo de frequência de 0,1 a 10 Hz, referente ao arco capacitivo e, a segunda, na região de baixa frequência, no intervalo de 0,001 a 0,02 Hz, referente ao início do processo difusional.

Baseando-se nas informações da figura 5.40.(a) e 5.40.(b) foi feita a simulação computacional para o sistema de corrosão de onde foram extraídos os parâmetros eletroquímicos, como mostra a figura 5.40.(c).

A figura 5.41 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço T11, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

A figura 5.41.(a) mostra que o processo de corrosão tem controle misto: cinética de transferência de carga (elétrons) na interface metal-solução seguido por adsorção superficial.

A figura 5.41.(b) apresenta o diagrama de Bode correspondente. Como se observa, existe somente dois pontos de inflexão na curva  $|Z|$  vs. frequência: na faixa de frequência de 1 a 20 Hz, indicando a presença do arco capacitivo e, na faixa de 0,001 a 0,1 Hz, indicando o arco indutivo, cuja simulação computacional é apresentada na figura 5.41.(c).

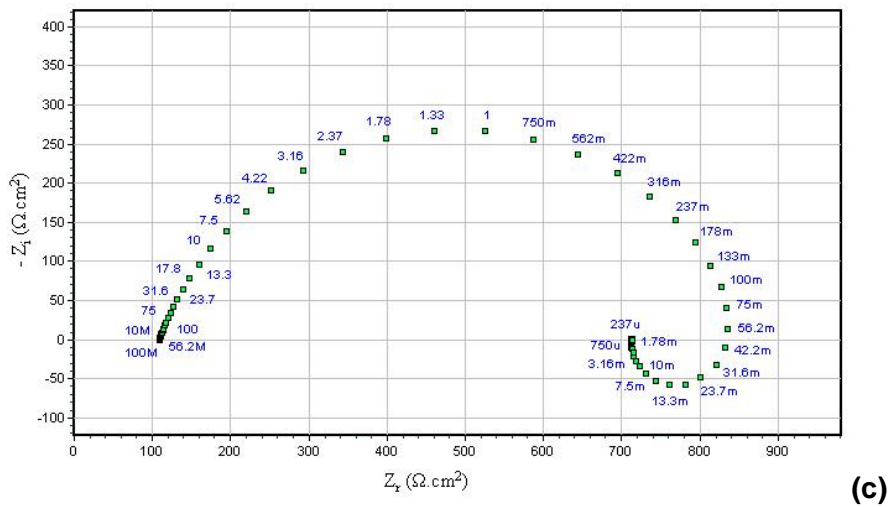
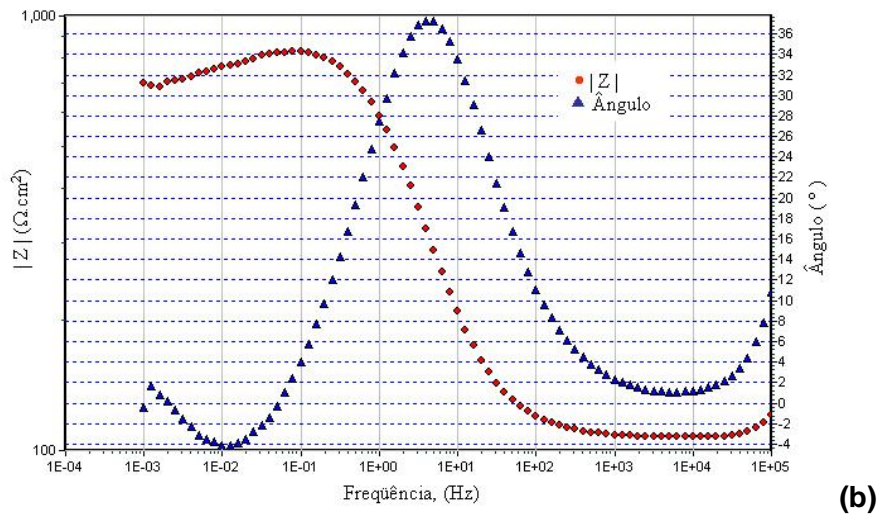
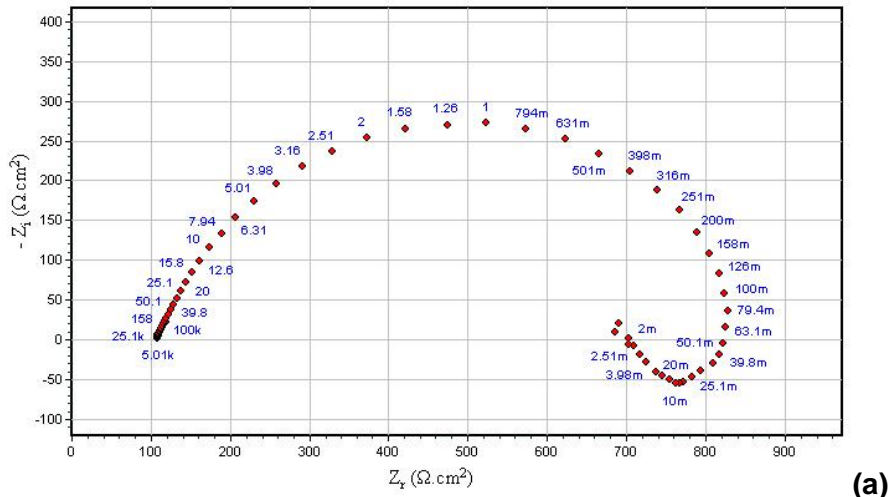


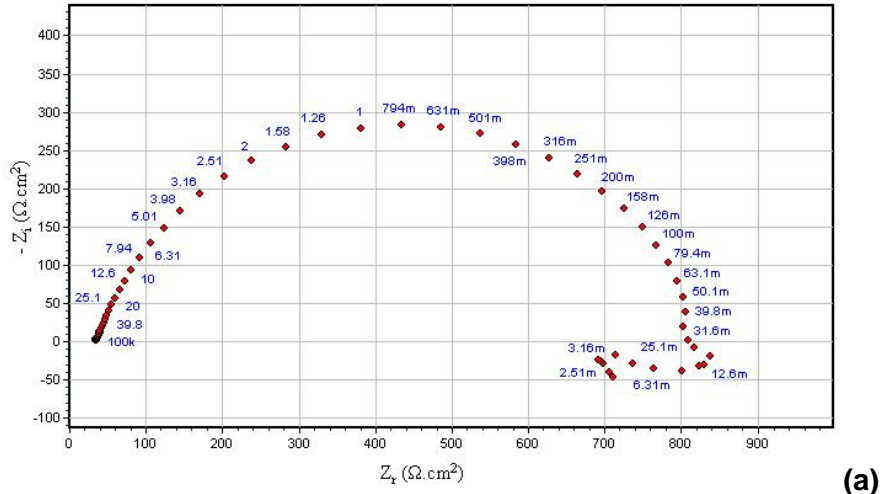
Figura 5.41: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço T11, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

A figura 5.42 apresenta os diagramas EIE para a amostra de aço T22, ensaiada em meio corrosivo de caldo de cana comercial à temperatura ambiente do laboratório.

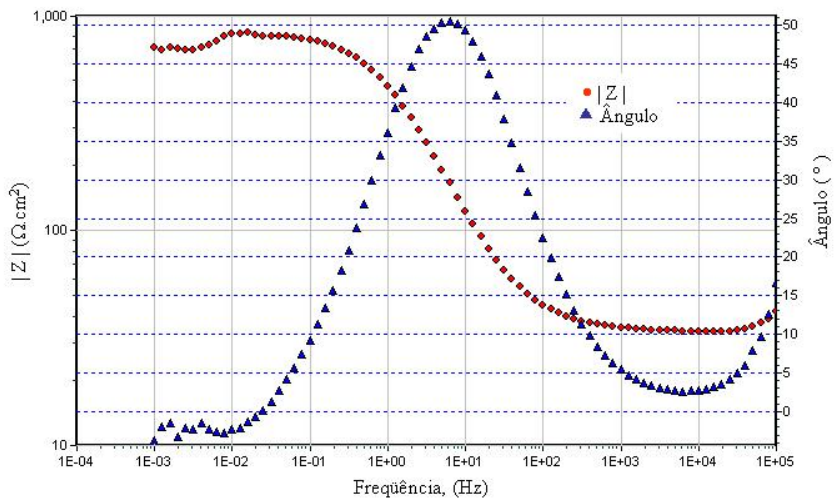
A figura 5.42.(a) mostra que o mecanismo controlador do processo de corrosão é cinético com transferência de carga (elétrons) na interface metal-solução, seguido por processo de adsorção superficial, na região de baixa frequência.

A figura 5.42.(b) apresenta o diagrama de Bode correspondente. Como se observa, existem dois segmentos de reta na curva  $|Z|$  vs, frequência: um na faixa de 1 a 100 Hz, indicando a presença de apenas um arco capacitivo e, outro, na faixa de 0,001 a 0,02 Hz, indicando a presença do arco indutivo.

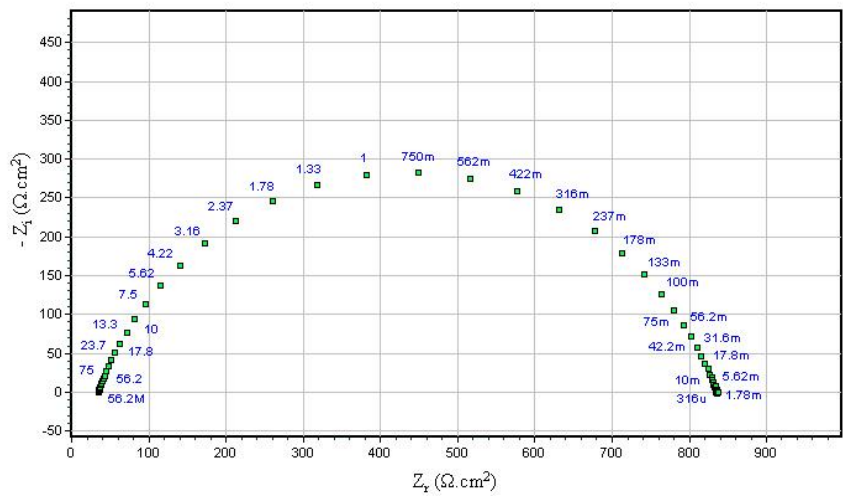
Porém, apesar da existência do arco indutivo no diagrama de Bode, na verdade a região de baixa frequência representa mais uma dispersão de dados, sem significado físico e eletroquímico significativo. A simulação computacional é apresentada na figura 5.42.(c).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.42: Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço T22, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtido à temperatura ambiente do laboratório – (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode e (c) Simulação computacional

### 5.2.7. Resumo dos diagramas de EIE

A figura 5.43 apresenta um gráfico comparativo dos resultados experimentais obtidos para os aços distintos, ensaiados em solução de caldo de cana (pH =3,5), à temperatura ambiente do laboratório.

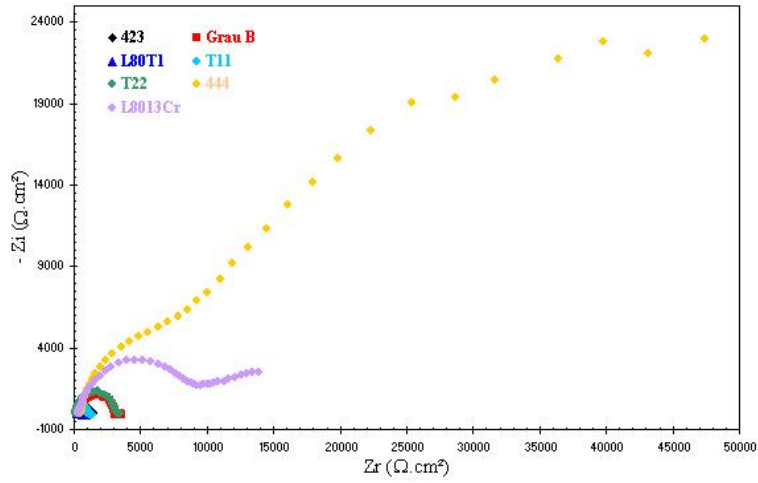
A figura 5.44 apresenta um gráfico comparativo dos resultados experimentais obtidos para os aços distintos, ensaiados em solução de caldo de cana (pH =7,0), à temperatura ambiente do laboratório.

Os resultados obtidos demonstram que os aços inoxidáveis apresentam comportamento eletroquímico e mecanismos de reação distintos [figura 5.43.(c) e 5.44.(c)] frente a corrosão eletroquímica em relação aos aços microligados [figura 5.43.(b) e 5.44.(b)].

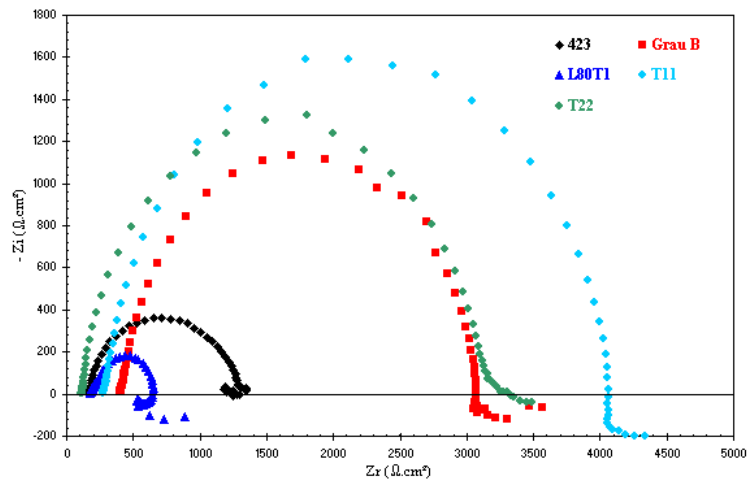
De modo geral, os aços microligados ao molibdênio e cromo, apresentam o comportamento cinético de transferência de carga na interface metal solução, seguido de processo de adsorção superficial, como mecanismo controlador do processo de corrosão eletroquímica, independente do pH do meio corrosivo. Já os aços inoxidáveis (444 e L80 13 Cr) tem como mecanismo controlador o mecanismo cinético de transferência de carga, seguido de processo difusional [figura 5.43.(c)] para pH = 3,5 e, cinético – cinético [figura 5.44.(c)], para pH = 7,0, apresentando dois arcos capacitivos devido à presença da camada passiva na superfície dos aços. Os valores de resistência de polarização obtidos para os aços inoxidáveis são muito superiores aos obtidos para os aços carbono.

A figura 5.44.(b) mostra que os aços microligados apresentam mesmo mecanismo de reação química, alterando-se apenas sua resistência à corrosão, que é função da composição química do mesmo, já que a microestrutura dos aços é a mesma.

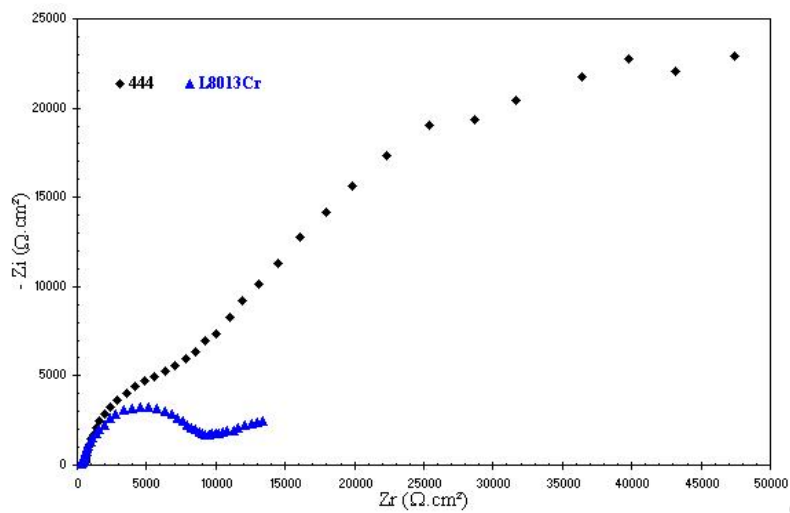
Dentre os aços carbono ligados, para o meio com pH = 3,5, o melhor desempenho foi obtido para os aços T11 e T22, que apresentaram resistência à polarização superior à dos demais. A menor resistência à polarização foi obtida para o aço L80 Tipo1. No meio de caldo de cana, pH = 7, a maior resistência de polarização foi obtida para o aço 423, seguido dos aços T11 e T22.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.43: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) para o aço distintos, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), obtidos à temperatura ambiente do laboratório – (a) Global, (b) Carbono e microligado ao Mo e (c) Inoxidáveis

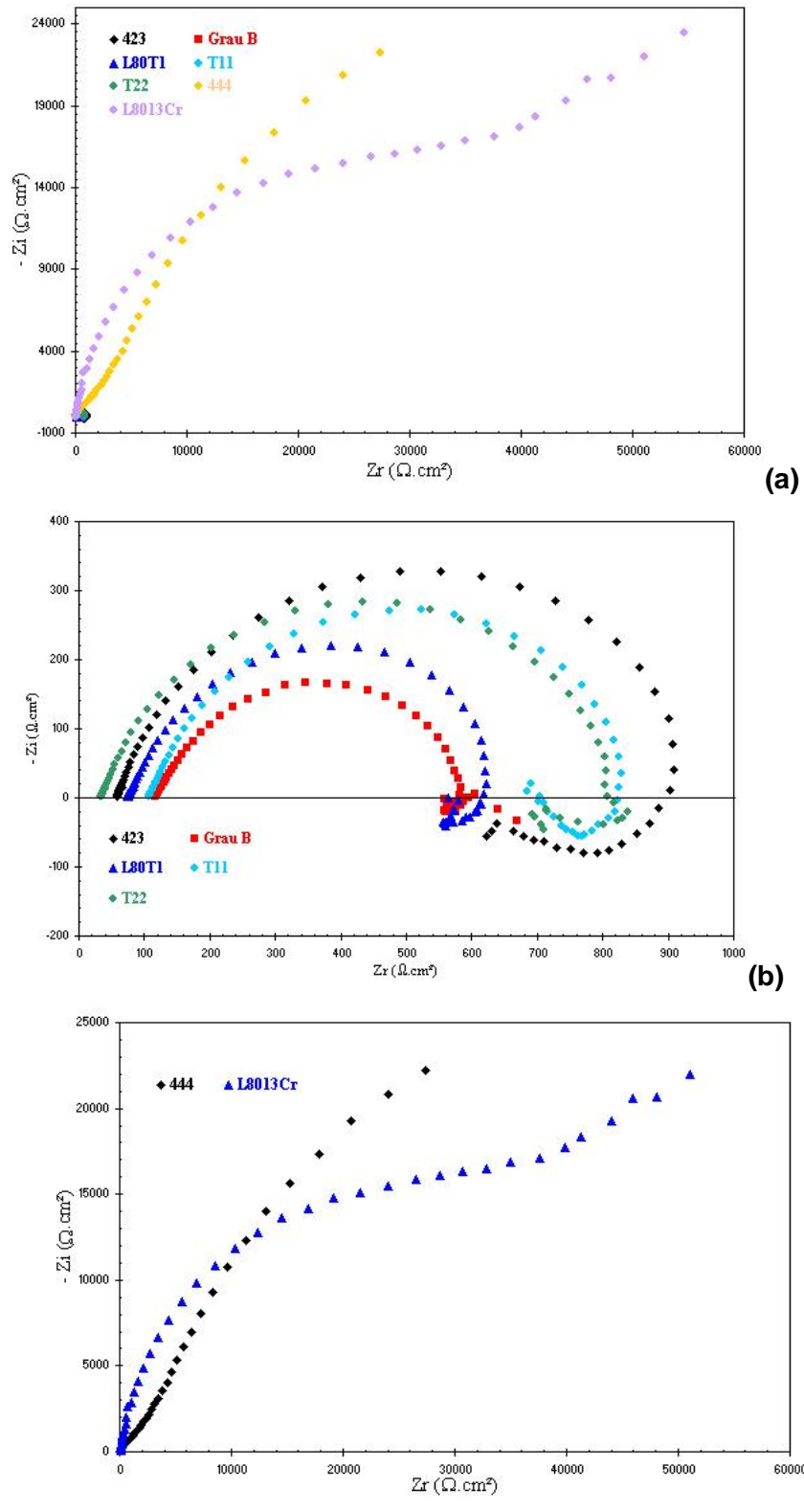


Figura 5.44: Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) para o aços distintos, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), obtidos à temperatura ambiente do laboratório – (a) Global, (b) Carbono e microligado ao Mo e (c) Inoxidáveis

A Tabela V.4 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para os ensaios realizado em pH 3,5.

De acordo com a Tabela II.1, que é reproduzida no quadro abaixo, pode-se notar que os elementos químicos capazes de influenciar na resistência a corrosão do material são o C, o Mn, o Mo, e Cr. A composição química dos demais elementos constituintes é praticamente constante e não influenciam diretamente nos parâmetros eletroquímicos

Tabela V.4 – Composição química dos aços testados

Aços	%C	%Si	%P	%Mn	%Mo	%Ni	%Cr	%Cu	%Nb
1020	0,13	0,02	0,02	0,45	-	0,01	0,02	-	-
423	0,13	0,21	0,07	0,46	0,02	0,27	0,42	0,31	-
444	0,02	0,43	0,03	0,15	1,84	0,20	18,13	0,03	0,18
L80 T1	0,27	0,23	0,01	1,40	0,10	0,02	0,16	0,01	0,01
L8013Cr	0,19	0,32	0,02	0,66	0,05	0,14	12,80	0,08	0,01
T11	0,10	0,55	0,01	0,40	0,45	0,02	1,05	0,02	0,01
T22	0,09	0,25	0,01	0,45	0,90	0,02	2,10	0,03	0,01

Nos circuitos elétricos equivalentes apresentados nas Tabelas V.5 e V.6, é importante analisar o efeito da composição química nos elementos de circuitos onde são concentrados a resistência a polarização do material, que está diretamente ligada a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e taxa de corrosão ( $R_{corr}$ ), segundo as seguintes expressões [BABOIAN, 1988; TAIT, 1994; WOLYNEC, 2003]:

$$I_{corr} = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{R_p \times 2,3026 \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (5.4)$$

$$R_{corr} = \frac{0,1288 \times \text{Eq. Wt.}}{\rho} \times \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{R_p \times 2,3026 \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (5.5)$$

Portanto, para um  $R_p$  grande, tem-se  $I_{corr}$  pequeno e reduz-se a taxa de corrosão. Menor  $R_p$ , maior  $I_{corr}$  e aumenta-se a taxa de corrosão.

De imediato verifica-se que a resistência do eletrólito ( $R_e$ ) não é constante, quando deveria. Segundo Santos (2007) a resistência do eletrólito é a resistência elétrica associada a fluxo de corrente elétrica na solução (condutor iônico). Esta resistência depende da concentração da solução iônica, do tipo de íons presentes e da temperatura, de ensaio e da solução. Portanto, está diretamente relacionada com sua condutividade elétrica, sua resistividade ( $\rho$ ), e depende também da área da seção transversal ( $A$ ) e do comprimento ( $L$ ) da célula eletroquímica, conforme a seguinte equação:

$$R_e = \rho \frac{L}{A} \quad (5.6)$$

A célula eletroquímica usada tem mesma área e mesmo comprimentos para todos os ensaios. Logo, o módulo da resistência elétrica é dependente da resistividade do meio corrosivo, que sabidamente depende da concentração e da temperatura.

De imediato verifica-se que a resistência do eletrólito ( $R_e$ ) não é constante, quando deveria. Segundo Santos (2007) a resistência do eletrólito é a resistência elétrica associada a fluxo de corrente elétrica na solução (condutor iônico). Esta resistência depende da concentração da solução iônica, do tipo de íons presentes e da temperatura, de ensaio e da solução. Portanto, está diretamente relacionada com sua condutividade elétrica, sua resistividade ( $\rho$ ), e depende também da área da seção transversal ( $A$ ) e do comprimento ( $L$ ) da célula eletroquímica, conforme a seguinte equação:

$$R_e = \rho \frac{L}{A} \quad (5.6)$$

Tabela V.5 – Parâmetros eletroquímicos extraídos dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, em caldo de cana comercial (pH = 3,5), a temperatura ambiente

CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES AJUSTADOS											
AÇO	Circuito elétrico	$E_{corr}^{\blacksquare}$ (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	$R_e$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	$Q_{CPE}^1 \left( \frac{s^n}{\Omega} \right)$	$n_1$	$Q_{CPE}^2 \left( \frac{s^n}{\Omega} \right)$	$n_2$	$Z_w$ ou $R_1$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$L$ (H)
A 423	①	- 529,18	171,6	1089	-	0,0001175	0,801	-	-	-	-
444	②	16,45	523,1	19570	228,9	0,0001050	0,879	-	-	2028,81	-
1020	①	- 560,30	411,3	2674	-	0,0000269	0,896	-	-	-	-
L80 TI	③	- 595,40	181,3	360,7	-	0,0002596	0,733	-	-	522,5	4227
L80 13Cr	④	- 448,98	280,7	12000	-	0,0000748	0,833	0,001071	0,48	7481	-
T11	③	- 532,23	281,1	3812	-	0,0000359	0,889	-	-	-	-
T22	①	-534,98	114,1	3027	-	0,0000576	0,903	-	-	-	-

■ Valores obtidos das curvas de estabilização de potencial de circuito aberto

A célula eletroquímica usada tem mesma área e mesmo comprimento para todos os ensaios. Logo, o módulo da resistência elétrica é dependente da resistividade do meio corrosivo, que sabidamente depende da concentração e da temperatura.

Como o meio corrosivo é caldo de cana de açúcar, comprado no comércio local, em dias e horários distintos, este pode ser variável, pois depende de vários fatores: composição química e constituintes da cana de açúcar, acidez (pH), microorganismos, cinética de fermentação, etc. que, muitas vezes, não são controláveis. Deste modo, justifica-se a variação da influência do meio corrosivo (em pH = 3,5) nos valores da resistência do eletrólito, ainda que apresentem mesma ordem de grandeza ( $10^2$  a  $10^3$ ); porém, com valores individuais distintos.

A Tabela V.5 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos para os ensaios realizado em pH 7,0.

Os resultados experimentais obtidos para os parâmetros  $n_1$  e  $n_2$  (Tabela V.5 e V.6) sugerem que as superfícies são lisas (e independentes do pH,  $0,75 < n_1 < 1$ ) e rugosas ( $n_2 = 0,484$ , aço L80 13Cr, pH = 3,5 e,  $n_2 = 0,648$ , aço inox 444, pH = 7,0), corroborando com a literatura para uma aproximação da rugosidade superficial pela geometria fractal [BRETT & BRETT, 1996], que reflete uma boa técnica de preparação de superfície.

Tabela V.6 – Parâmetros eletroquímicos extraídos dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, em caldo de cana comercial (pH = 7,0), a temperatura ambiente

CIRCUITOS ELÉTRICOS EQUIVALENTES AJUSTADOS											
AÇO	Circuito elétrico	$E_{corr}^{\blacksquare}$ (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	$R_e$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F/cm^2$ )	$Q_{CPE}^1 \left( \frac{s^n}{\Omega} \right)$	$n_1$	$Q_{CPE}^2 \left( \frac{s^n}{\Omega} \right)$	$n_2$	$Z_w$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	L (H)
A 423	③	- 640,87	58,61	1908	-	0,0003839	0,793	-	-	893,1	-
444	④	14,77	57,57	93940	-	0,0001504	0,827	0,0006109	0,648	994,7	-
1020	①	- 662,54	118,9	490,8	-	0,0003323	0,751	-	-	-	-
L80 TI	③	- 659,18	76,05	498,95	-	0,0003320	0,774	-	-	619,6	-
L8013Cr	Parte ②	- 504,46	79,01	31040	-	0,0000833	0,855	-	-	2936	-
T11	③	-653,38	108,8	603,2	-	0,000279	0,778	-	-	766	28840
T22	①	- 661,62	35,02	800,7	-	0,0003534	0,783	-	-	-	-

■ Valores obtidos das curvas de estabilização de potencial de circuito aberto

### 5.2.8. Técnica de resistência à polarização

O método conhecido como “**método da resistência à polarização**” é uma técnica em que a densidade de corrente de corrosão é determinada linearizando-se uma pequena região, de cerca de  $\pm 5$  mV a 20 mV, dependendo da situação, em torno do potencial de corrosão, após o que se pode determinar a taxa de corrosão do material (ASTM G 59, 2003; TAIT, 1994).

A figura 5.46 apresenta resumidamente as curvas de resistência à polarização obtidas para os aços distintos ensaiados em solução de caldo de cana comercial, pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório. A varredura foi realizada com variação de  $\pm 10$ mV em relação ao  $E_{\text{corr}}$  de cada material.

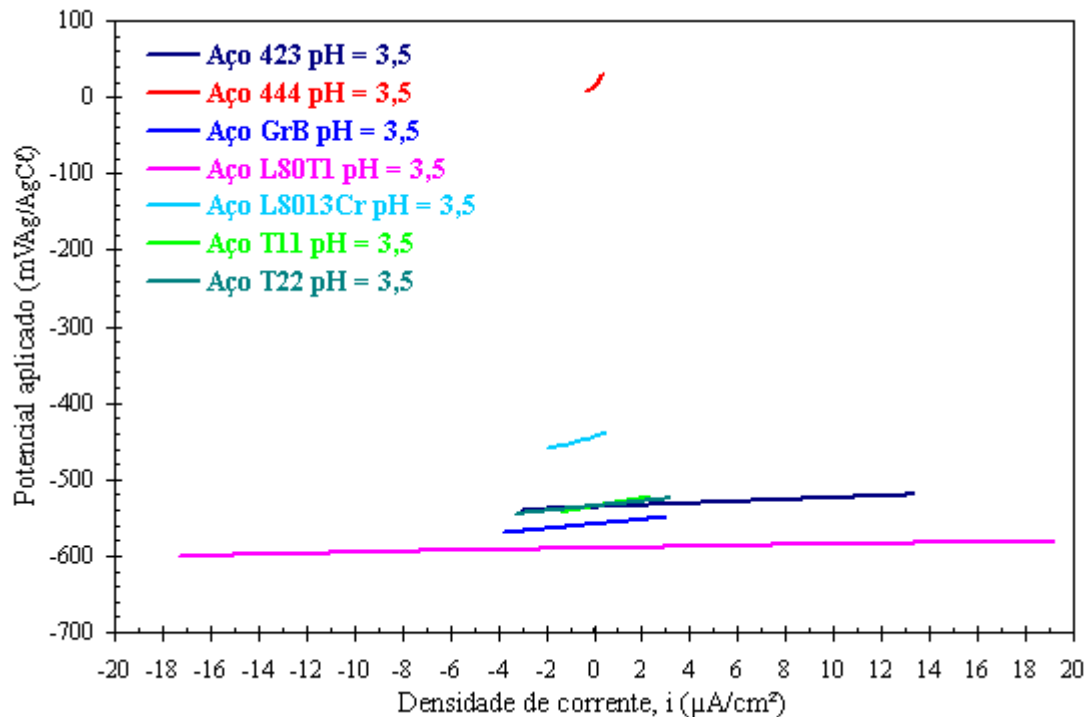


Figura 5.45: Curvas de resistência à polarização para os aços distintos, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente

Nota-se na figura 5.45 que as curvas de polarização são linhas retas, com maior ou menor inclinação e, conseqüentemente, diferentes resistências à polarização.

A figura 5.46 apresenta a curva de resistência à polarização obtida para o aço inoxidável 444 ensaiado em solução de caldo de cana comercial, pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.

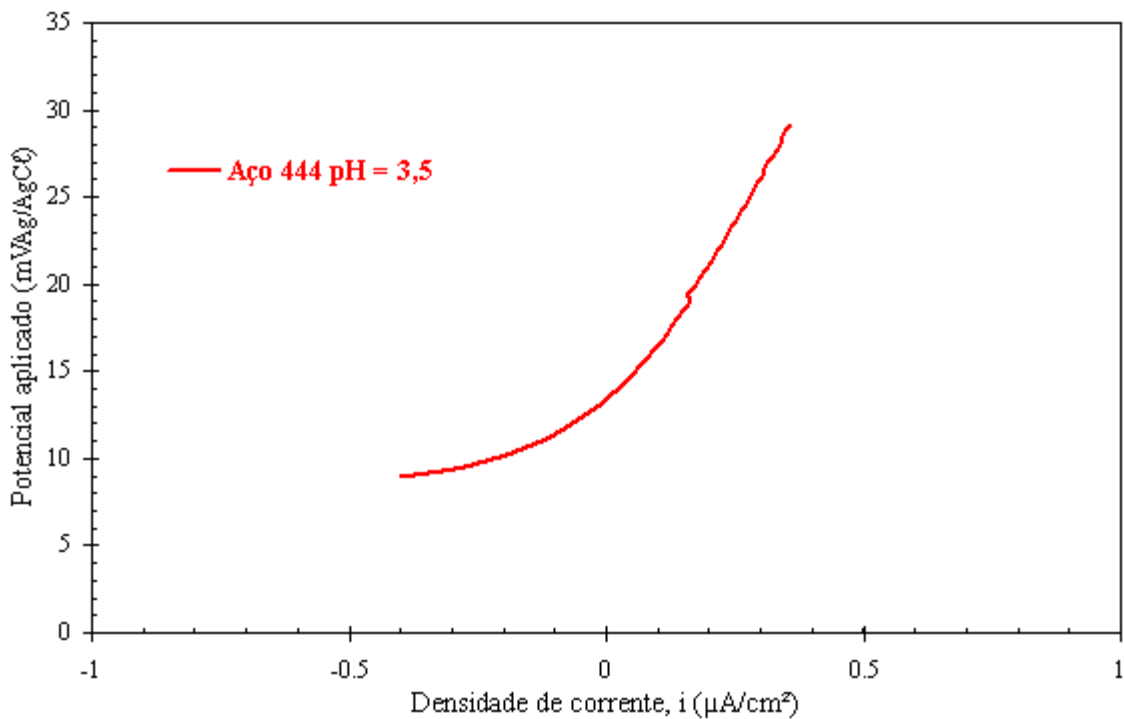


Figura 5.46: Curva de resistência à polarização para o aço inoxidável 444, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.

A figura 5.46 mostra que a curva de polarização foge da linearidade no intervalo de densidade de corrente de -0,5 a 0  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Aplicando-se a metodologia descrita na figura 3.22, determina-se que o potencial de corrosão, em  $i = 0$ , é aproximadamente igual a 13 mV. Comparando-se este valor com o valor obtido pela curva de estabilização de circuito aberto (Tabela II.3), onde se tem para o aço inoxidável 444 um valor de 16,45 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, verifica-se uma diferença percentual de 26,5% a mais. Isto indica que o tempo de estabilização do potencial de corrosão (no caso de 2 horas ou 7200 s) é insuficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico e eletroquímico.

A figura 5.47 apresenta a curva de resistência à polarização para o aço L80 13Cr ensaiado em solução de caldo de cana comercial, pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.

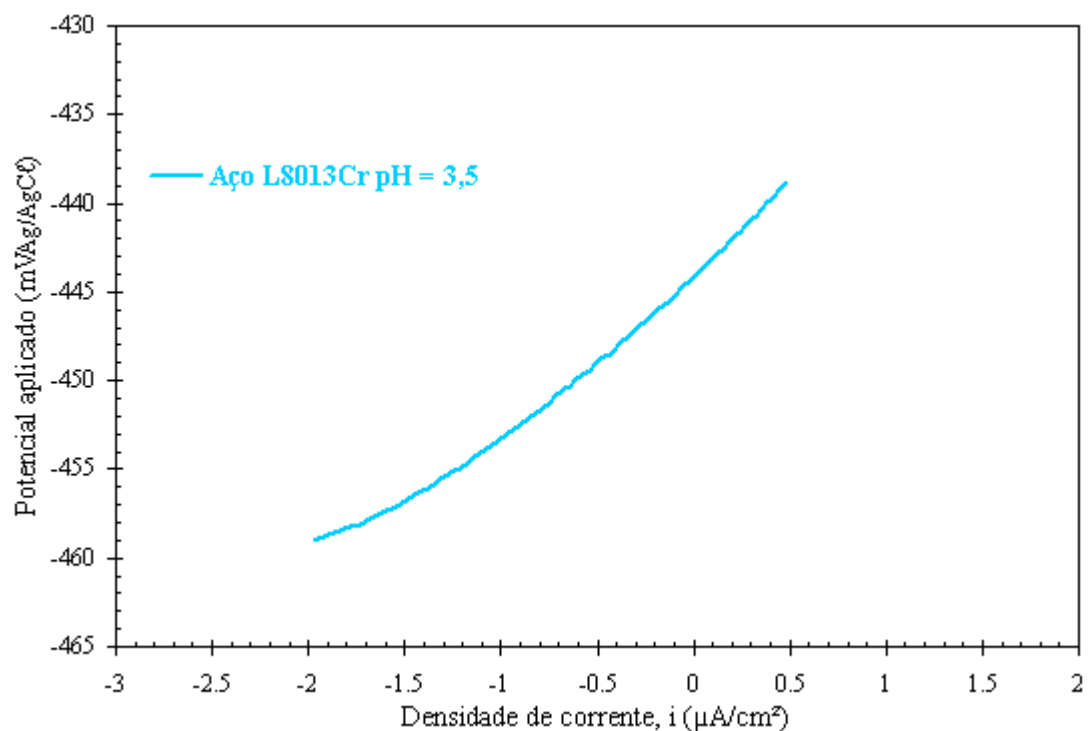


Figura 5.47: Curva de resistência à polarização para o aço L80 13Cr, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.

Aplicando-se a metodologia sugerida pela figura 3.22 determina-se que o potencial de corrosão é aproximadamente igual a - 444,1, valor diferente do encontrado na curva de estabilização de potencial de circuito aberto para o aço L80 13Cr, que é - 448,98 (cerca de 1,1 % menor), mas que não é expressivo, como no caso do aço inoxidável 444.

A figura 5.48 apresenta as curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 TI, T11 e T12, ensaiados em solução de caldo de cana comercial, pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.

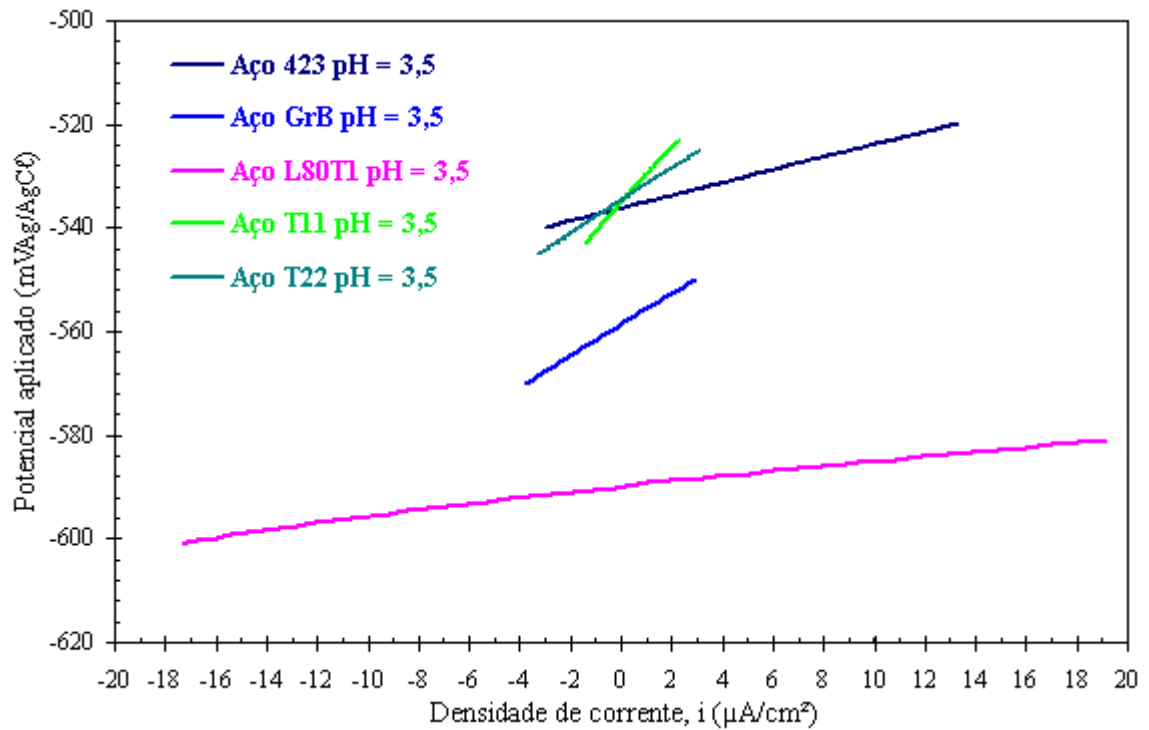


Figura 5.48: Curvas de resistência à polarização para os aços A 423, Grau B, L80 TI, T11 e T12, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente

Na figura 5.49 sumariza-se os dados referentes aos parâmetros eletroquímicos extraídos das figuras 5.45 a 5.48, usando-se o programa aplicativo **GPES**.

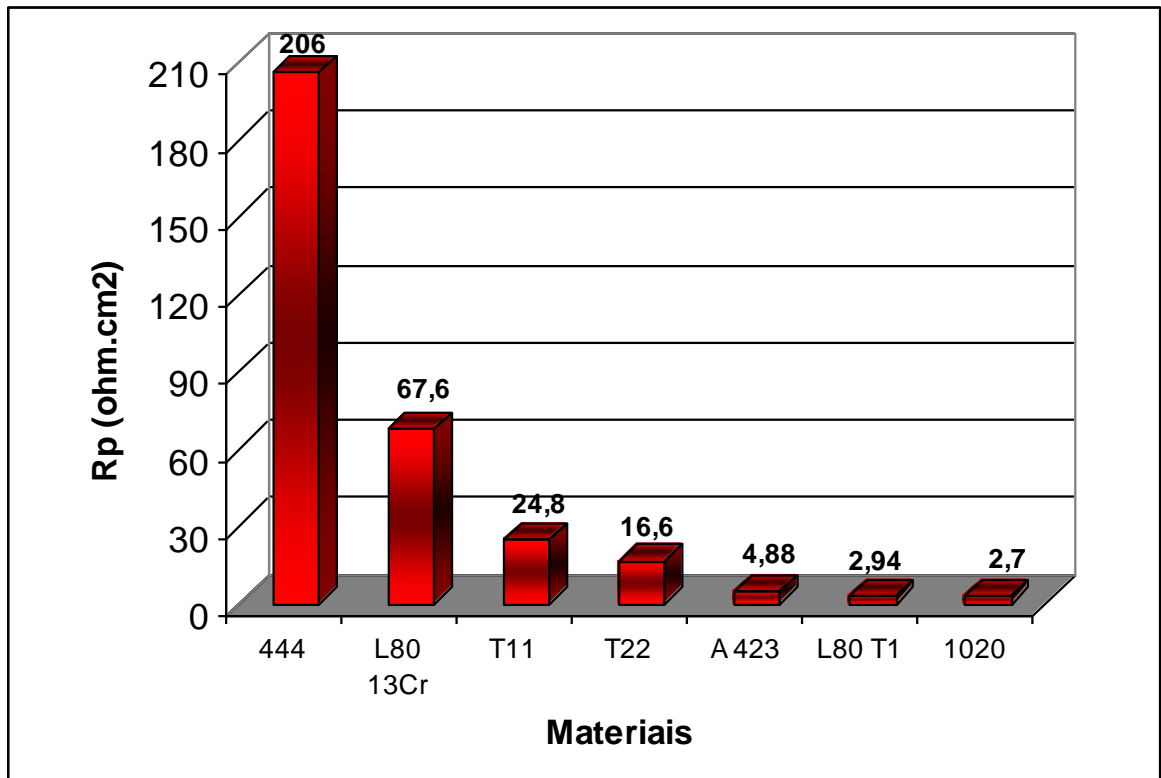


Figura 5.49: Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de resistência à polarização para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 3,5), a temperatura ambiente

Os resultados de resistência de polarização obtidos, para pH = 3,5, indicam o desempenho superior do aço inoxidável 444, seguido do aço L8013Cr, no meio de caldo de cana. Dentre os aços carbono ligados, os aços T11 e T22 apresentaram maior resistência à corrosão do que os demais.

A figura 5.50 apresenta resumidamente as curvas de resistência à polarização obtidas para os aços distintos ensaiados em solução de caldo de cana comercial, pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.

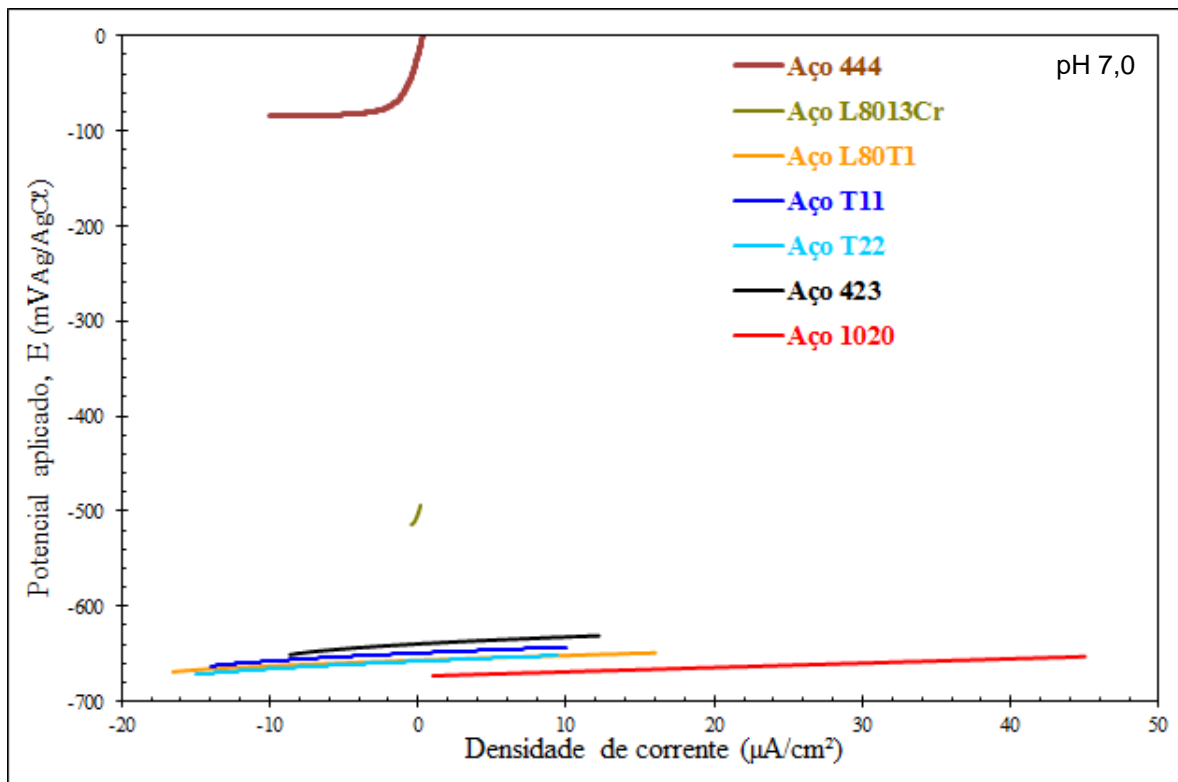


Figura 5.50: Curvas de resistência à polarização para os aços distintos, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.

A figura 5.51 apresenta a curva de resistência à polarização obtida para o aço inoxidável 444 ensaiado em solução de caldo de cana comercial, pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.

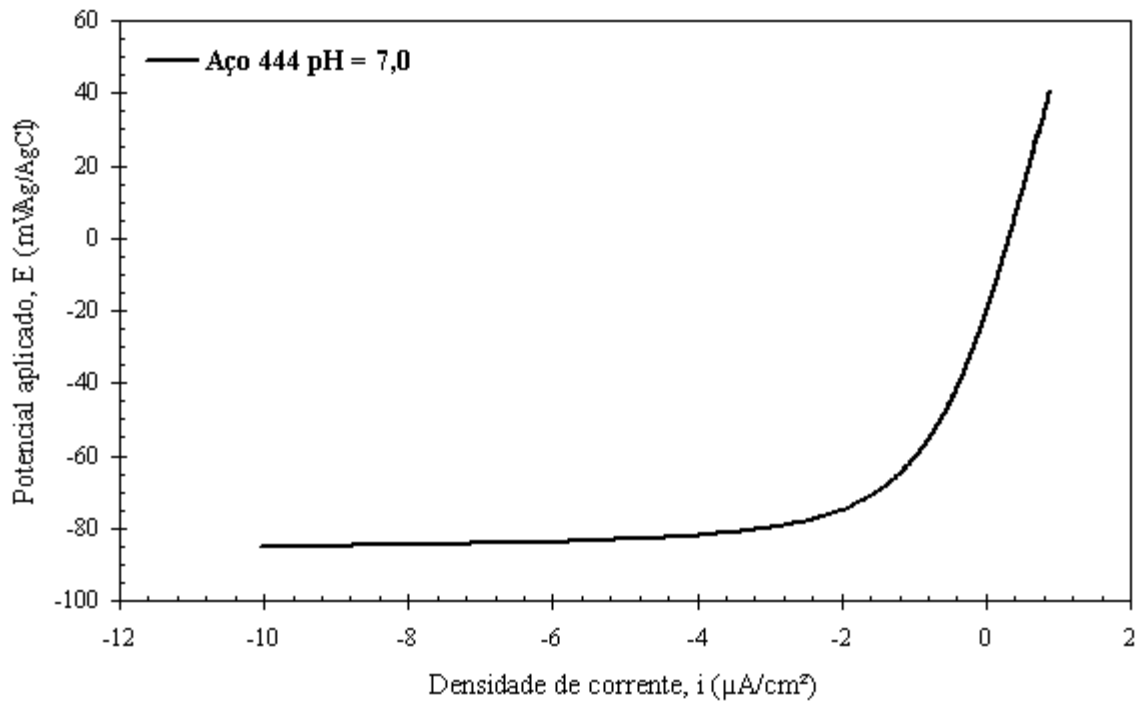


Figura 5.51: Curva de resistência à polarização para o aço inoxidável 444, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.

A figura 5.52 apresenta a curva de resistência à polarização para o aço L80 13Cr ensaiado em solução de caldo de cana comercial, pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.

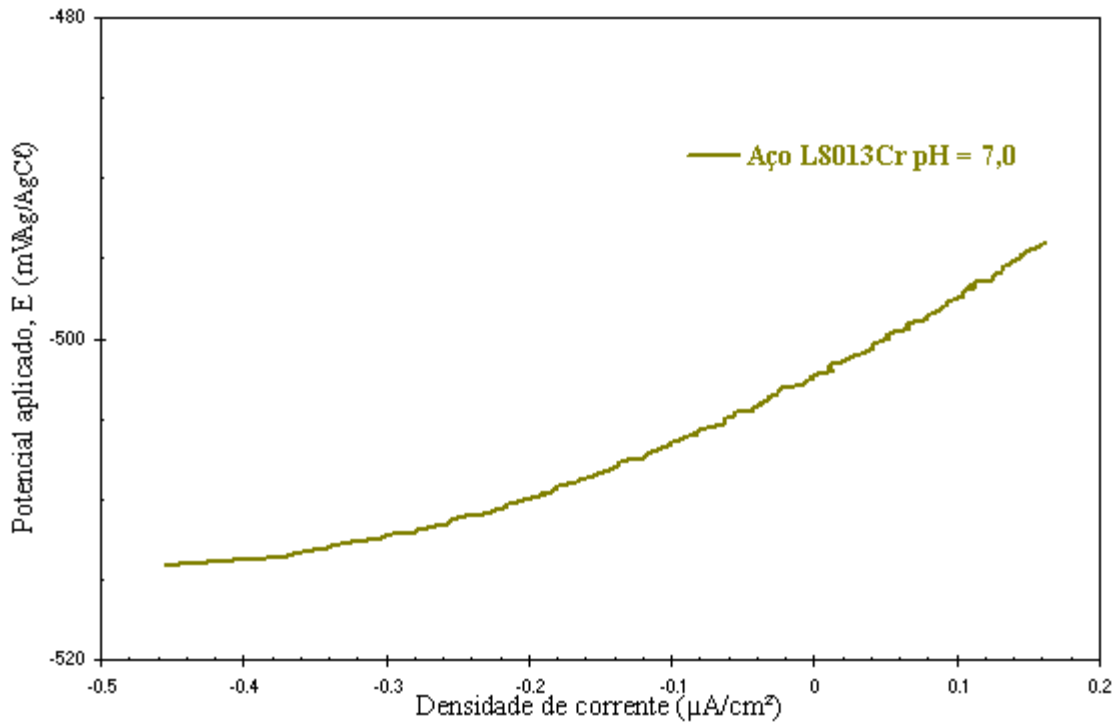


Figura 5.52: Curva de resistência à polarização para o aço L80 13Cr, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.

A figura 5.53 apresenta as curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 TI, T11 e T12, ensaiados em solução de caldo de cana comercial, pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.

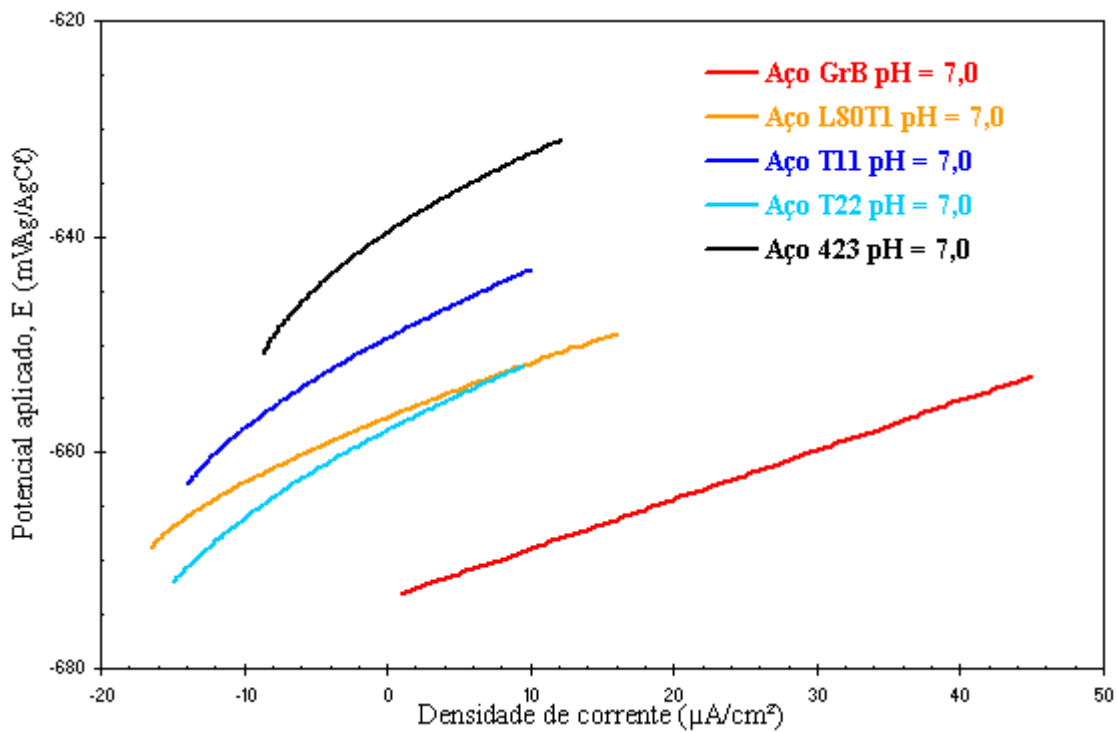


Figura 5.53: Curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 Tipo1, T11 e T12, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.

Na figura 5.54 sumariza-se os dados referentes aos parâmetros eletroquímicos extraídos das figuras 5.50 a 5.53, usando-se o programa aplicativo **GPES**.

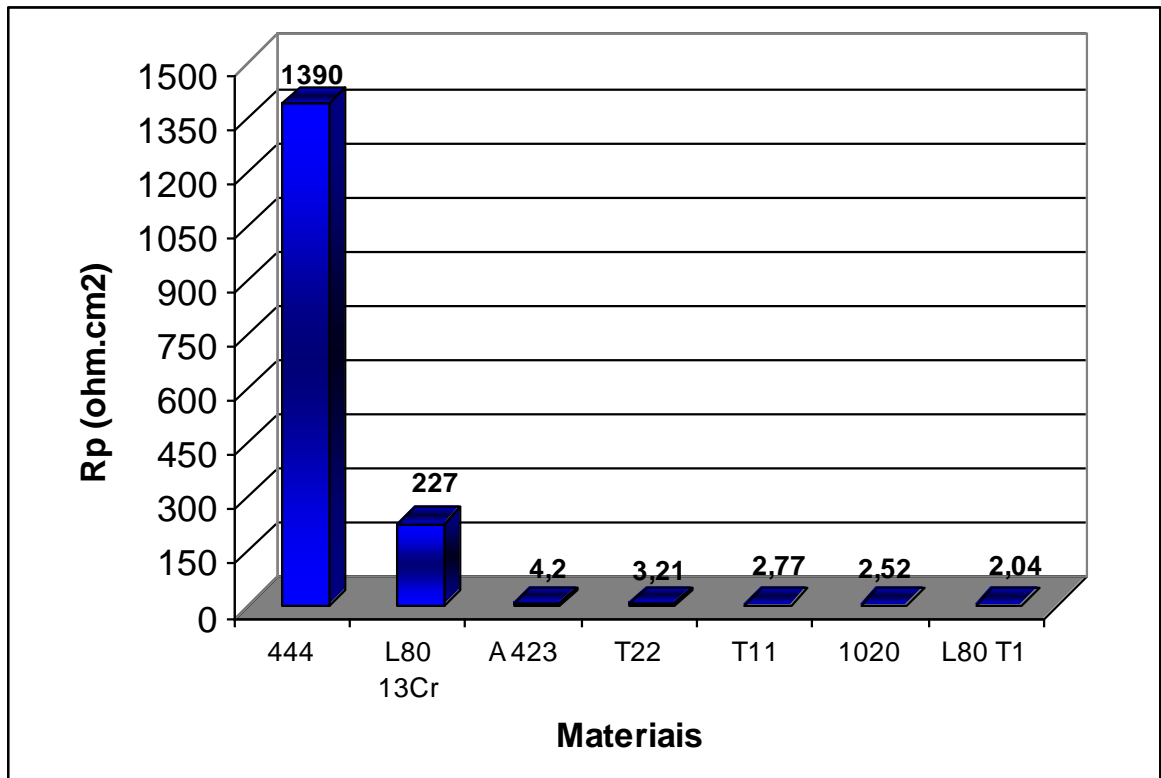


Figura 5.54: Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de resistência à polarização para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 7,0), a temperatura ambiente

Os aços inoxidáveis 444 e L80 13Cr apresentaram o melhor desempenho frente à corrosão em meio de caldo de cana, pH = 7, dentre todos os aços testados. Em relação aos aços carbono ligados, os aços 423 e T22 apresentaram maior resistência à corrosão do que os demais.

### 5.2.9. Curva de Tafel

O **método de extrapolação de Tafel** para determinar a taxa de corrosão é baseado no fato de que sempre, para a região em torno do potencial de corrosão, a curva experimental superpõe à curva de polarização real. Se a linha representando a região de Tafel (regiões lineares das curvas anódica e catódica) é extrapolada, a interseção destas

retas, com a taxa do potencial de corrosão, é o lugar geométrico onde se tem a densidade de corrente de corrosão,  $i_{\text{corr}}$  [ASTM G 3, 1999; ASTM G 5; ASTM G 15, 2004; TAIT, 1994].

A figura 5.55 apresenta resumidamente as curvas de Tafel obtidas para os aços distintos ensaiados em solução de caldo de cana comercial, pH = 3,5, à temperatura ambiente do laboratório.

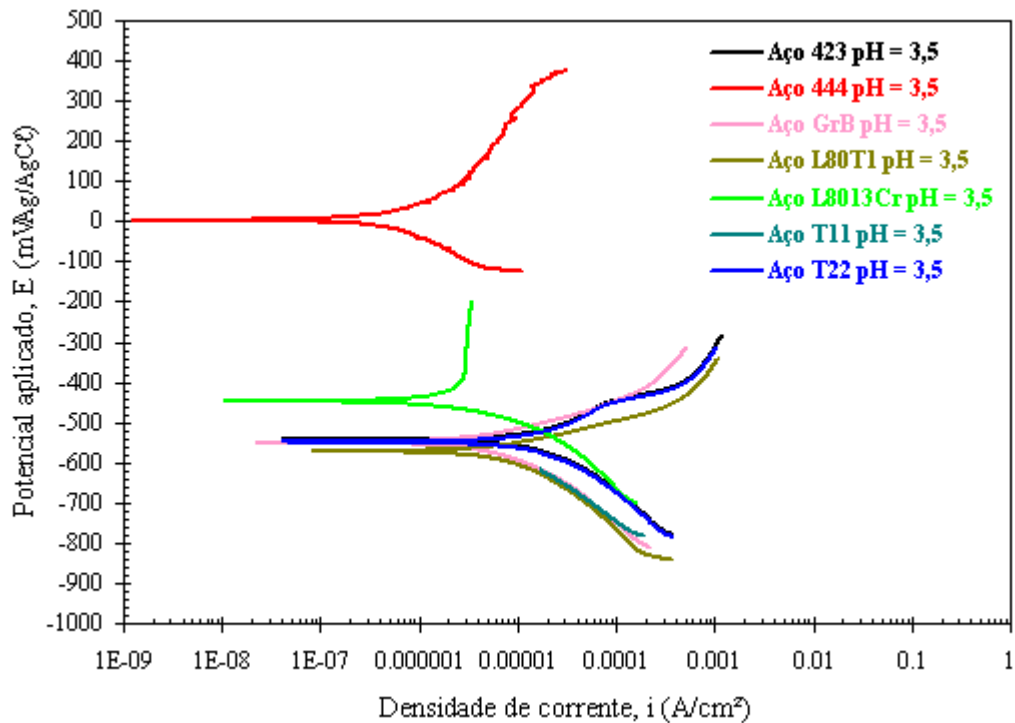


Figura 5.55: Curvas de resistência à polarização para os aços distintos, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.

As curvas de Tafel obtidas para os aços 444 e L80 13Cr mostram que estes materiais são mais resistentes e mais catódicos que os demais materiais metálicos, além de exibirem tendência à comportamento passivo.

A curva para o aço inoxidável 444 apresenta uma pequena curvatura na calda catódica, na faixa de potencial de - 200 mV a - 100 mV, no intervalo de densidade de corrente de 1

a  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Segundo Tait (1994), este tipo de comportamento é devido ao mecanismo de corrosão controlado pela densidade de corrente difusional.

Semelhantemente, observa-se este comportamento para os aços T11, 1020 e L80 T1, na faixa de potencial de  $-800$  a  $-900$  mV, com densidade de corrente no intervalo de  $100$  a  $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . No entanto, como a densidade de corrente de corrente é alta, o mecanismo difusional não controlará o processo corrosivo.

Tanto o aço inoxidável 444 quanto o aço L80 13Cr esboçam uma passivação na superfície metálica, que pode ser observada pela linha vertical, e constante, no intervalo de  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$  no  $\text{pH} = 3,5$ . Assim, existe, segundo os resultados experimentais uma faixa de passivação característica para estes aços que são respectivamente,  $100$  a  $400 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para o aço inoxidável 444 e,  $-400$  a  $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , para o aço L80 13 Cr; sendo que para este aço, não esta bem defiinida, podendo ser maior que  $200 \text{ mV}$ , uma vez que o ensaio de polarização não ultrapassou  $-200 \text{ mV}$ .

A figura 5.56 apresenta resumidamente as curvas de Tafel obtidas para os aços A 423, 1020, L80 TI, T11 e T22, ensaiados em solução de caldo de cana comercial,  $\text{pH} = 3,5$ , à temperatura ambiente do laboratório.

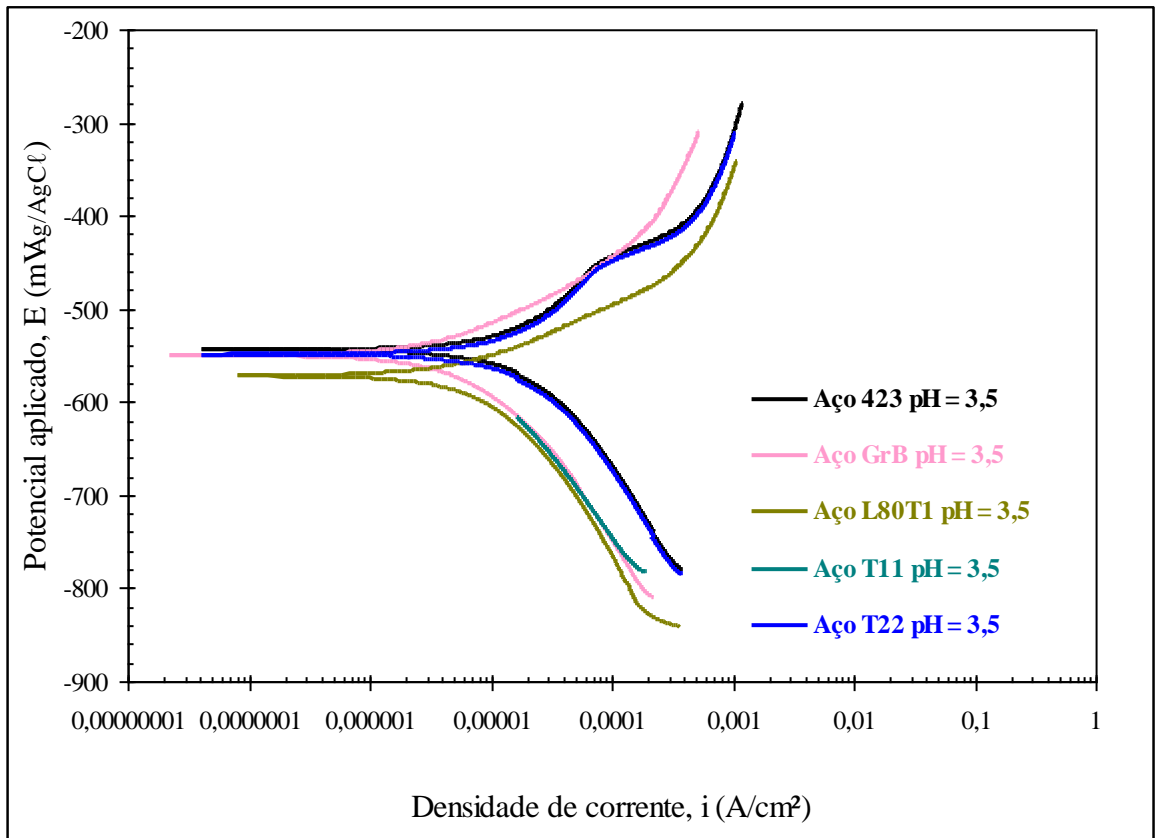


Figura 5.56: Curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 T1, T11 e T22, em solução de caldo de cana comercial (pH = 3,5), à temperatura ambiente.

Na Tabela V.7 e na figura 5.57 sumariza-se os dados referentes aos parâmetros eletroquímicos extraídos das Figuras 5.55 e 5.56, usando-se o programa aplicativo **GPES**.

Tabela V.7 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 3,5), a temperatura ambiente

AÇO	$E_{corr}$	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$	$I_{corr}$	$R_{corr}$ (mpy)
A 423	-0,544	0,026	0,025	104	2,70E-06	0,0317
Inox 444	0,004	0,023	0,018	717	8,76E-08	0,00298
1020	-0,550	0,025	0,028	331	1,05E-05	0,0103
L80 Tipo1	-0,572	0,021	0,021	166	1,26E-06	0,0138
L80 13Cr	-0,448	0,027	0,018	619	3,87E-07	0,00379
T11	-0,534	0,029	0,028	498	6,78E-07	0,00827
T22	-0,538	0,021	0,019	260	7,75E-07	0,00780

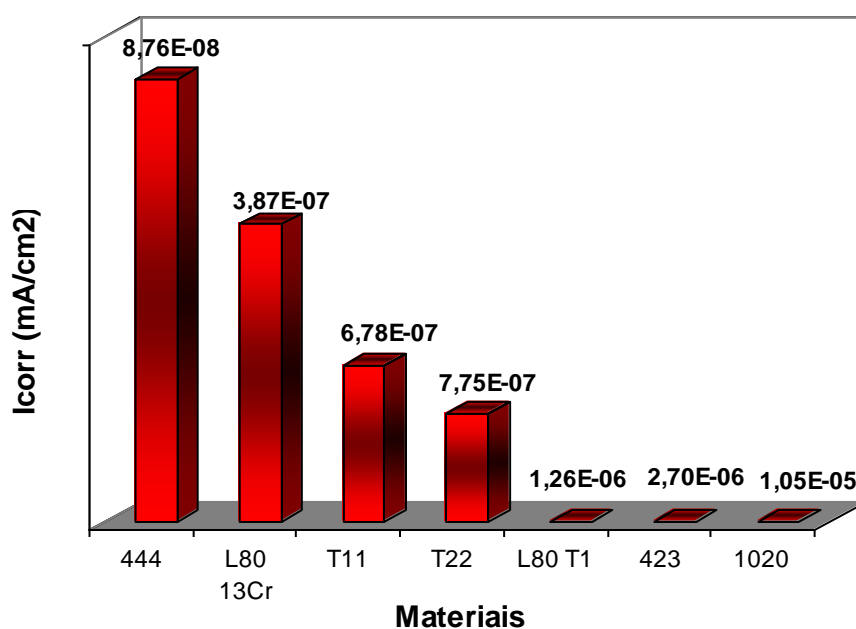


Figura 5.57: Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 3,5), a temperatura ambiente

A figura 5.58 apresenta resumidamente as curvas de Tafel obtidas para os aços distintos ensaiados em solução de caldo de cana comercial, pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.

Os valores das constantes de Tafel anódica e catódica foram similares, de cerca de 0,02 mV/decada. A taxa de corrosão, calculada a partir dos valores da corrente de corrosão, foi menor para o aço inoxidável 444. Como esperado, o aço L80 13Cr apresentou a segunda menor taxa de corrosão, evidenciando o efeito benéfico do cromo na resistência à corrosão. Dentre os aços carbono ligado, os aços T11 e T22 apresentaram um desempenho superior frente à corrosão em meio de caldo de cana, pH = 3,5.

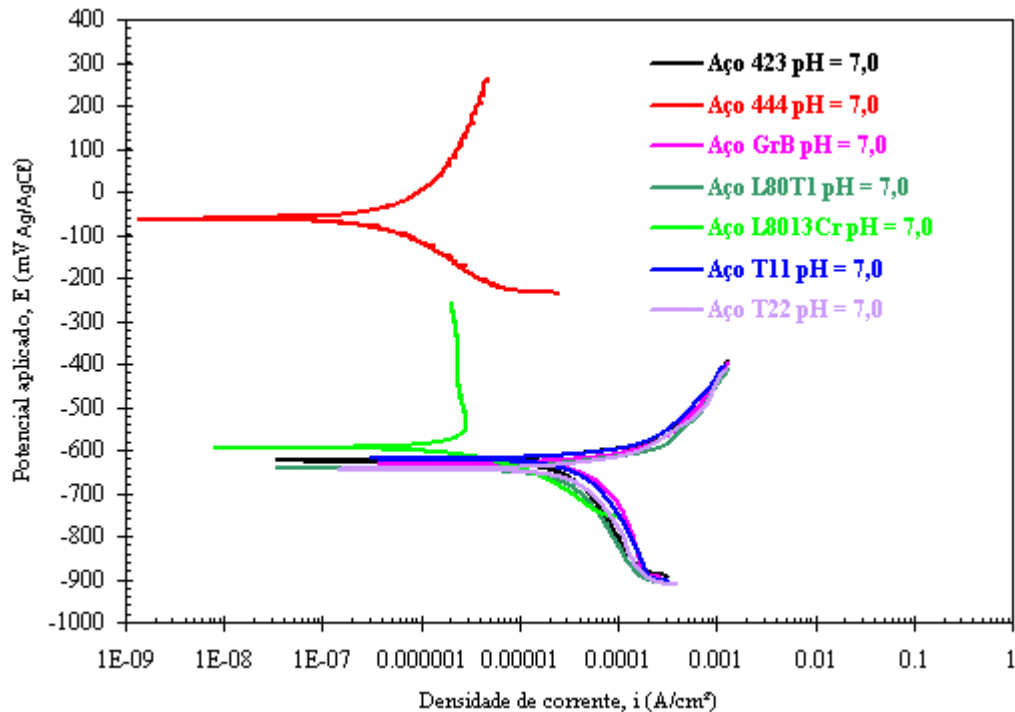


Figura 5.58: Curvas de resistência à polarização para os aços distintos, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.

Nota-se que os aços inoxidáveis, 444 e L80 13 Cr, são mais catódicos e resistentes à corrosão do que demais aços.

A curva para o aço inoxidável 444 apresenta uma pequena curvatura na calda catódica, na faixa de potencial de - 250 mV a - 200 mV, no intervalo de densidade de corrente de 1 a 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Segundo Tait (1994), este tipo de comportamento é devido ao mecanismo de corrosão controlado pela densidade de corrente difusional.

Semelhantemente, observa-se este comportamento para os demais materiais metálicos, em torno de - 900 mV, com densidade de corrente no intervalo de 100 a 1000  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . No entanto, como a densidade de corrente de corrente é alta, o mecanismo difusional não controlará o processo corrosivo.

A figura 5.59 apresenta resumidamente as curvas de Tafel obtidas para os aços A 423, 1020, L80 TI, T11 e T22, ensaiados em solução de caldo de cana comercial, pH = 7,0, à temperatura ambiente do laboratório.

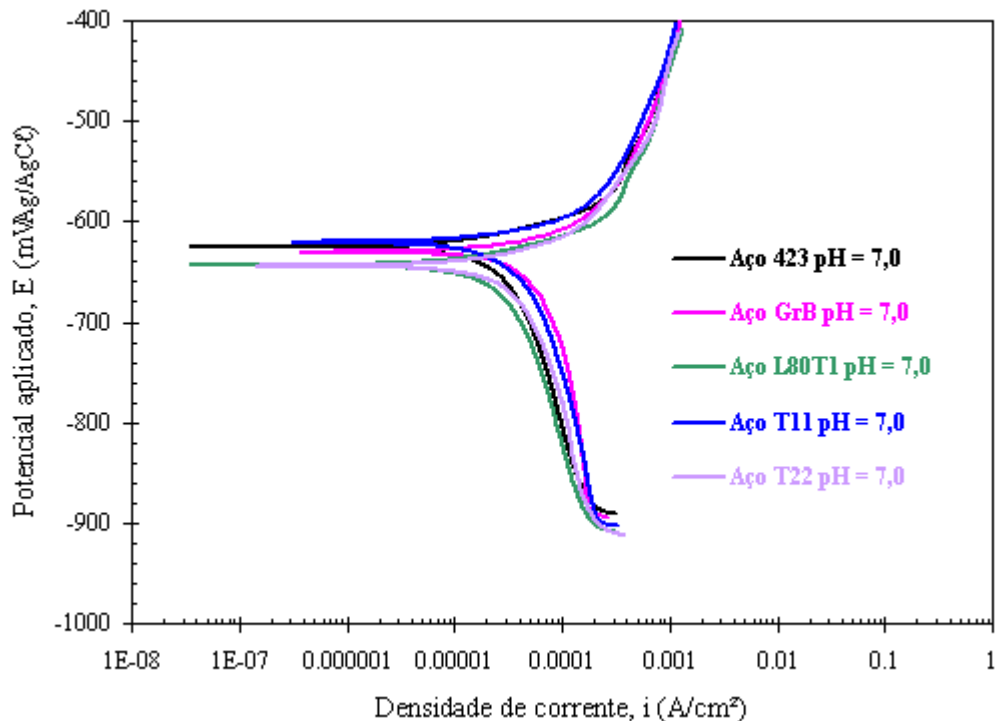


Figura 5.59: Curvas de resistência à polarização para os aços A 423, 1020, L80 TI, T11 e T22, em solução de caldo de cana comercial (pH = 7,0), à temperatura ambiente.

Na Tabela V.8 e na figura 5.60 sumariza-se os dados referentes aos parâmetros eletroquímicos extraídos das figuras 5.58 e 5.59, usando-se o programa aplicativo **GPES**.

Tabela V.8 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de resistência à polarização para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 7,0), a temperatura ambiente

AÇO	$E_{corr}$	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$I_{corr}$	$R_{corr}$ (mpy)
A 423	-0,632	0,035	0,029	51,7	5,45E-06	0,101
Inox 444	-0,061	0,024	0,024	34300	5,97E-08	0,00008
1020	-0,630	0,02	0,026	20,9	1,058E-05	0,124
L80 Tipo1	-0,627	0,025	0,029	103	3,01E-06	0,0362
L80 13Cr	-0,595	0,028	0,022	573	5,09E-07	0,00543
T11	-0,621	0,027	0,03	38	8,94E-06	0,107
T22	-0,644	0,025	0,026	38	6,70E-06	0,0864

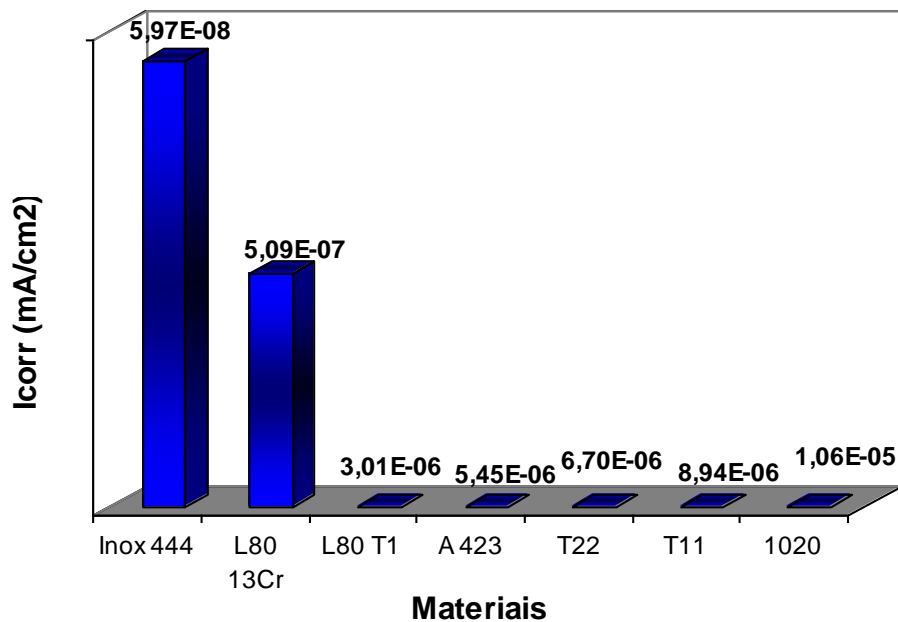


Figura 5.60: Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Tafel para os aços distintos ensaiados em caldo de cana comercial (pH = 7,0), a temperatura ambiente

Em meio de caldo de cana, pH = 7, ressalta-se as menores taxas de corrosão apresentadas pelos aços T11 e T22, dentre os aços carbono ligados. Os aços inoxidáveis 444 e L80 13Cr apresentaram, novamente, a melhor resistência à corrosão em meio de caldo de cana, dentre todos os aços testados.

## 6. CONCLUSÕES

De modo geral, tem-se que:

- De acordo com os resultados obtidos nos testes realizados em autoclave, a resistência à corrosão generalizada obedeceu a seguinte ordem:

- pH = 3,5: 444 > L80 13Cr > T22 > T11 > L80 Tipo1 > 423 > 1020.
- pH = 7,0: 444 > L80 13Cr > T22 > T11 > 423 > L80 Tipo1 > 1020.

- Baseado nos valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) apresentados, tem-se a seguinte ordenação, em termos de comportamento catódico, tanto para pH = 3,5, quanto para pH = 7,0:

- pH = 3,5 e 7,0: 444 > L80 13Cr > T22 ~ T11 ~ 423 > L80 Tipo1 > 1020.

- De acordo com as curvas obtidas, o processo de corrosão eletroquímica dos materiais metálicos apresenta mecanismos de controle de corrosão distintos:

- Aços microligados apresentam tendência de cinética de transferência de carga na interface, seguido ou não por processo de adsorção superficial, independente do pH;
- Aços inoxidáveis apresentam mecanismos mistos: cinética de transferência de carga na interface, seguido por difusão iônica (pH = 3,5) e/ou cinética de transferência de carga (pH = 7,0), geralmente com dois arcos capacitivos e com valores de resistência de polarização superiores aos dos demais aços.

- Baseado no valor da resistência de polarização ( $R_p$ ) obtido pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, em termos de comportamento catódico, temos:

- pH = 3,5: 444 > L80 13Cr > T11 > T22 > 423 > L80 Tipo1 > 1020.
- pH = 7,0: 444 > L80 13Cr > 423 > T22 > T11 > L80 Tipo1 > 1020.

Dos aços testados o que apresentou maior resistência à corrosão foi o aço inoxidável 444, seguido do L80 13Cr, evidenciando o efeito benéfico da adição do cromo nas ligas. Dentre os aços carbono ligados, os aços T11 e T22 apresentaram um desempenho superior em meio de caldo de cana, tanto em pH 3,5 quanto em pH 7,0.

Todas as amostras foram analisadas por microscopia ótica e não houve presença de corrosão localizada por pites em nenhuma das técnicas de ensaios usadas.

A metodologia utilizada para a avaliação comparativa dos aços estudados foi validada pela reprodutibilidade dos resultados obtidos, ou seja, em todas as técnicas os aços testados apresentaram a mesma tendência de resistência à corrosão. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu diferenciar os aços estudados quanto à resistência à corrosão no meio que simula as condições dos evaporadores da indústria de açúcar e álcool, através da distinção dos mecanismos de corrosão.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, M. K.; KWON, H. S.; LEE, H. M. Corrosion Science, v. 40, 2-3, p. 307-322, 1998.
  
- Annual Book of ASTM Standards, Part. 10., American Society for Testing and Material. ASTM G 1: Standard practice for preparation, cleaning and evaluating corrosion test specimens. Philadelphia, PA. 6 p. 1981.
  
- Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Material. ASTM G 3: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. Philadelphia, PA. 10 p. 1999.
  
- Annual Book of ASTM Standards, Part. 10, American Society for Testing and Materials. ASTM G-5: Standards recommended practice for standard method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurement. Philadelphia. PA. 11p. 1980
  
- Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Material. ASTM G 15: Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. Philadelphia, PA. 5 p. 2004.
  
- Annual Book of ASTM Standards, Part. 10, American Society for Testing and Materials. ASTM G-46: Examination and evaluation of pitting corrosion. Philadelphia. PA. 10 p. 1976.
  
- Annual Book of ASTM Standards, Part. 10, American Society for Testing and Materials. ASTM G-48: Pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by the use of ferric chloride solution. Philadelphia. PA. 4p. 1976.
  
- Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Material. ASTM G 59: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Philadelphia, PA. 4 p. 2003.

- ARAÚJO, C. R. Estudo do Comportamento Anódico do Aço Inoxidável ABNT 304 com Filme de Interferência, em NaCl 3,5% e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 6% p/v. Belo Horizonte: UFMG, 1999. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. 1999.
  
- ARAÚJO, C. R. et al. Estudo da influência do tratamento superficial na corrosão eletroquímica do aço inoxidável austenítico AISI 304, através de impedância eletroquímica. In: XII Simpósio Minero-Metalúrgico da UFMG. Tecnologia. Anais: CD-ROM. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE.UFMG. 20p. 2001.
  
- ARAÚJO, C. R. et al.. Aplicação da técnica de impedância eletroquímica no estudo de mecanismos de corrosão: Review. In: XII Simpósio Minero-Metalúrgico da UFMG, 2002, Belo Horizonte. Anais: CD-ROM, 19p, 2002.
  
- AUTOLAB. Theory and practical aspects of electrochemical impedance spectroscopy. Netherlands: Editorial Eco Chemie B. V. Application Note, 14p. 2000.
  
- BABOIAN, R. Electrochemical techniques for corrosion engineering. Houston: NACE (National Association of Corrosion Engineers). 333 p. 1988.
  
- BARD, A. J; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Application. Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. 833p. 2001.
  
- BAROUX, B. Corrosion resistance of stainless steels. In: Fifth Seminar on Stainless Steels. Aix-Les-Bains. Institut National Polytechnique de Grenoble and Centre de Recherche d'Ugine, France. USINOR: Recherche et Développement. 2000.
  
- BIRKS, N., MEIER, G. H. Introduction to high temperature oxidation of metals, Edward Arnold, London, 1983.
  
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações. Coimbra: Livraria Almedina. 471p. 1996.

- CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.
- CÂNDIDO, L. C. Corrosão sob tensão de aços inox duplex, em soluções aquosas contendo cloretos, na temperatura de ebulição, através de diferentes técnicas experimentais. Belo Horizonte: UFMG, 1996. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. 1996.
- CASCUDO, O. O Controle da Corrosão de Armadura de Concreto: Inspeção e Técnicas Eletroquímicas. São Paulo: Editora Pini Ltda. 237. 1997.
- EG & G Princeton Applied Research. Model 342 C: Softcorr corrosion measurement software: Preliminary operating manual. New Jersey: Princeton. 135 p. 1986.
- FONSECA, I. Métodos eletroquímicos em corrosão. Corrosão e Proteção de Materiais, V. 7, n. 4, pp. 139-47, Ago./Out., 1988.
- GABRIELLI, C. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Solartron Instrumentation Group. 1998. 130p.
- GENTIL, V. Corrosão. 3.Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345p.
- ILEVARE, G. O.; BURSTEIN, G. T. Corrosion Science, V. 43, 3, p.485-513, 2001.
- LASIA, A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. [online]. Disponível em <http://www.chem.uw.edu.pl/LasiaLecture/>. [Capturado em 04/07/2002].
- LINS, V. F. C.; CASTRO, M. M. R.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T. Chemical Engineering and Technology. DOI: 10.1002/CEAT. 200900365.

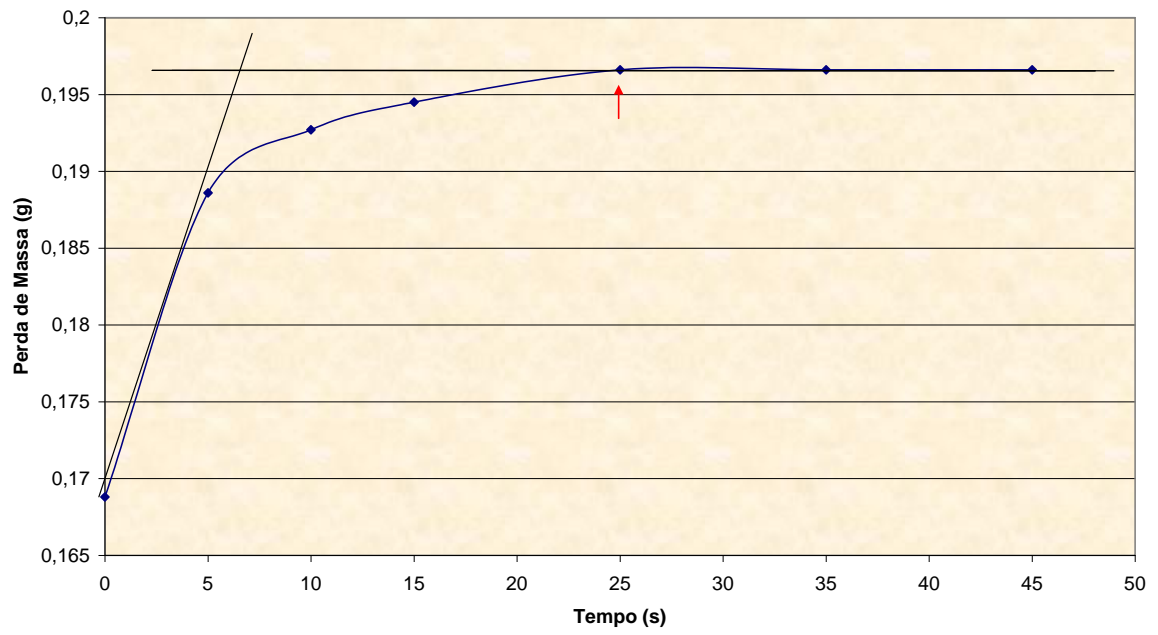
- MATTOS, O. R. Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio da técnica de impedância eletroquímica. In: 9º SENACOR – Seminário Nacional de Corrosão. Rio de Janeiro: ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão. Anais: p. 1-21, 1982.
  
- MATTOS, O. R. Acompanhamento do processo de deterioração de revestimentos com o auxílio da técnica de impedância eletroquímica. Rev. Ibero. Corros. y Prot., Vol. XVIII, no. 1, pp. 43-48, 1987.
  
- MENDIRATTA, N. K. Kinetic studies of sulfide mineral oxidation and xanthate adsorption. Virginia: Blacksburg, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University – Materials Engineering and Science Program, 179p. 2000. Thesis (Doctor Of Philosophy). 2000.
  
- NUNES, L. P. Fundamentos de Resistência à Corrosão. Rio de Janeiro: Interciência : IBP : ABRACO, 2007. 330p.
  
- OLIVÉRIO, J. L.; VOIGT, I., Novas Tecnologias do Setor Sucroalcooleiro – Difusor Modular. São Paulo. SIMTEC, 2007.
  
- ORAZEN, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. Publication – ECS, The Electrochemical Society Series. 523p. 2008.
  
- PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. 1. Ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 280p.
  
- POURBAIX, M. Lições de Corrosão Eletroquímica. 3. Ed. Lisboa: Instituto Nacional de Investigação Industrial INII, 1966. 421p.
  
- PRUCKNER, F. Corrosion and protection of reinforcement in concrete measurements and interpretation. Vienna: University of Vienna - Faculty of Natural Sciences and Mathematics. 2001. Thesis (Doctor rer. nat.). 2001. 224p.

- REIS, G. F. A. Determinação da porosidade das camadas de fosfato em substrato de aço carbono eletrolgalvanizado por meio de técnicas eletroquímicas. Belo Horizonte: UFMG, 163p. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. 2005.
  
- RODGERS, Robert S. An Electrochemistry Resource: The Constant Phase Element. Disponível em <<http://www.consultrsr.com/resources/eis/cpe1.htm>>. Acesso em <25/abr/2009>.
  
- SANTOS, A R.. Análise de Impedância eletroquímica “on-line” de conjuntos Eletrodo/Membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC). São Paulo: USP – Universidade de São Paulo, 2007. 147p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência – Tecnologia Nuclear e Materiais) – IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, CNEN-SP (Comissão Nacional de Energia Nuclear/SP), Livro 24.068. 2007.
  
- SONNTAG, E. E., BORGNAKKE, C., Introdução à Termodinâmica para Engenharia. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003. 381p.
  
- TAIT, W. S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Racine: Pair O’Docs Publications, Wisconsin, USA. 155p. 1994.
  
- WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 166p.
  
- YUAN, Xiao-Zi et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications. New York: Springer-Verlag London Limited.. 428p. 2010.

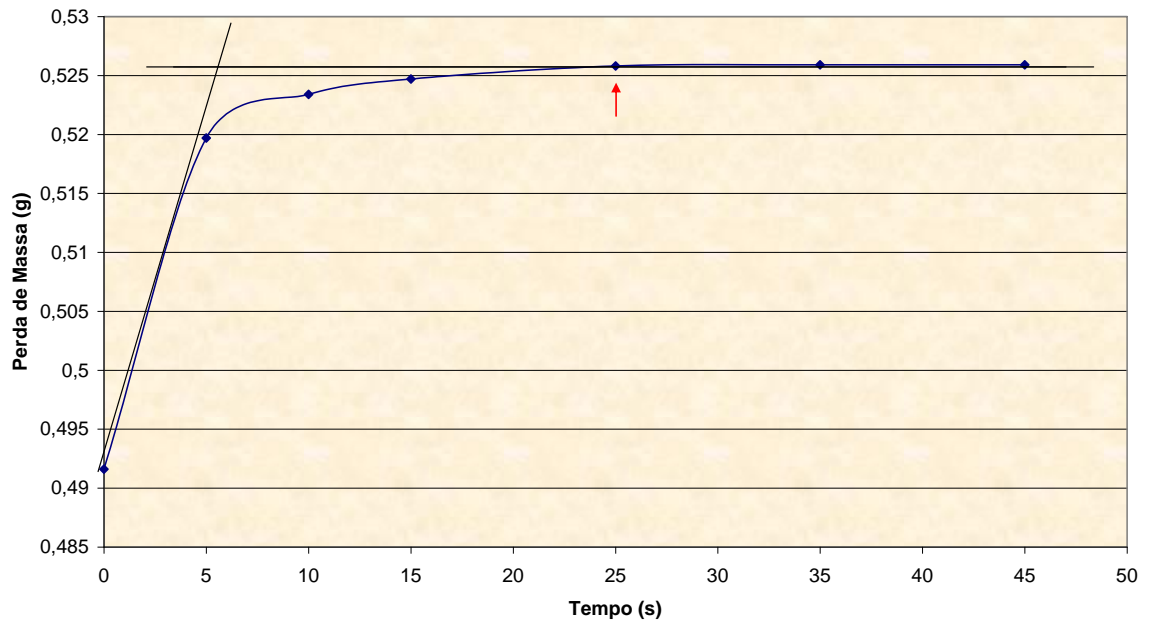
## **ANEXO A**

### **Curvas dos ensaios de perda de massa**

**Ensaio 02 - Aço 1020 Amostra 1 - Fase Vapor - pH 3,5**



**Ensaio 02 - Aço 1020 Amostra 2 - Fase Vapor - pH 3,5**



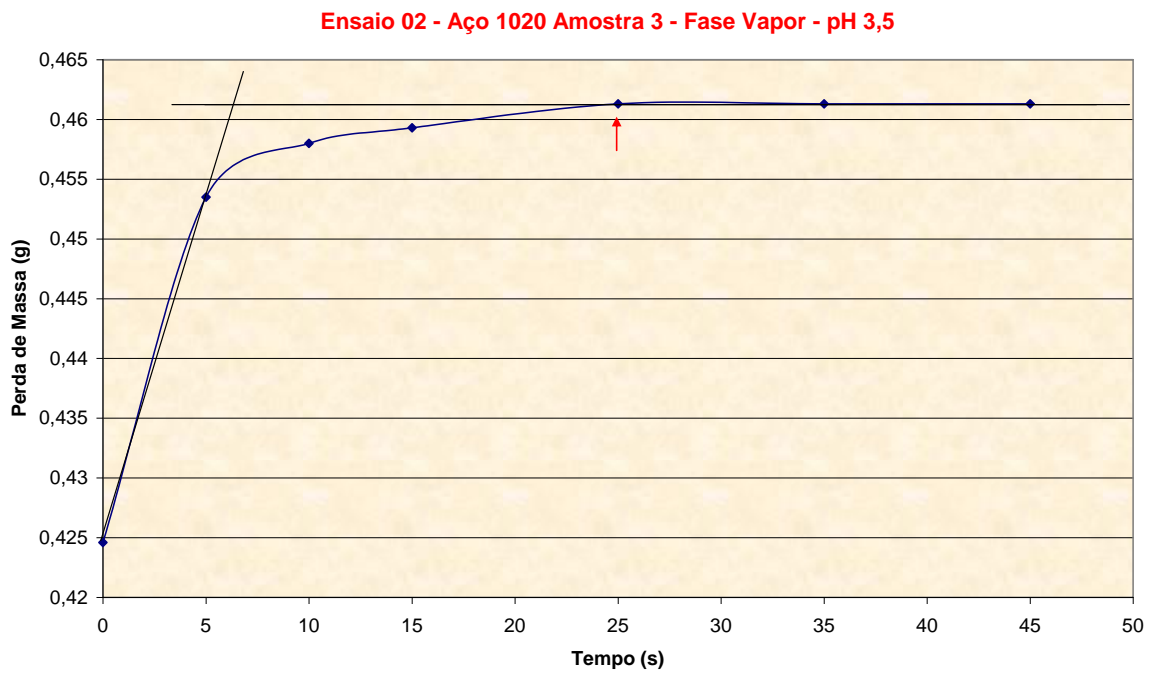
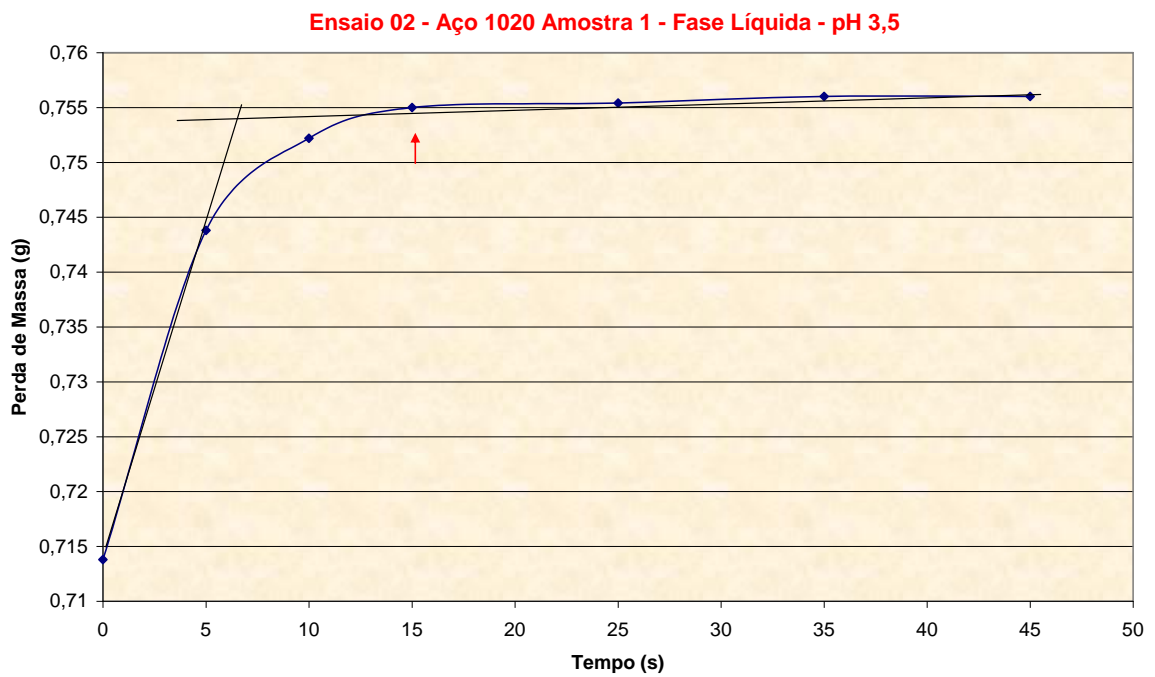
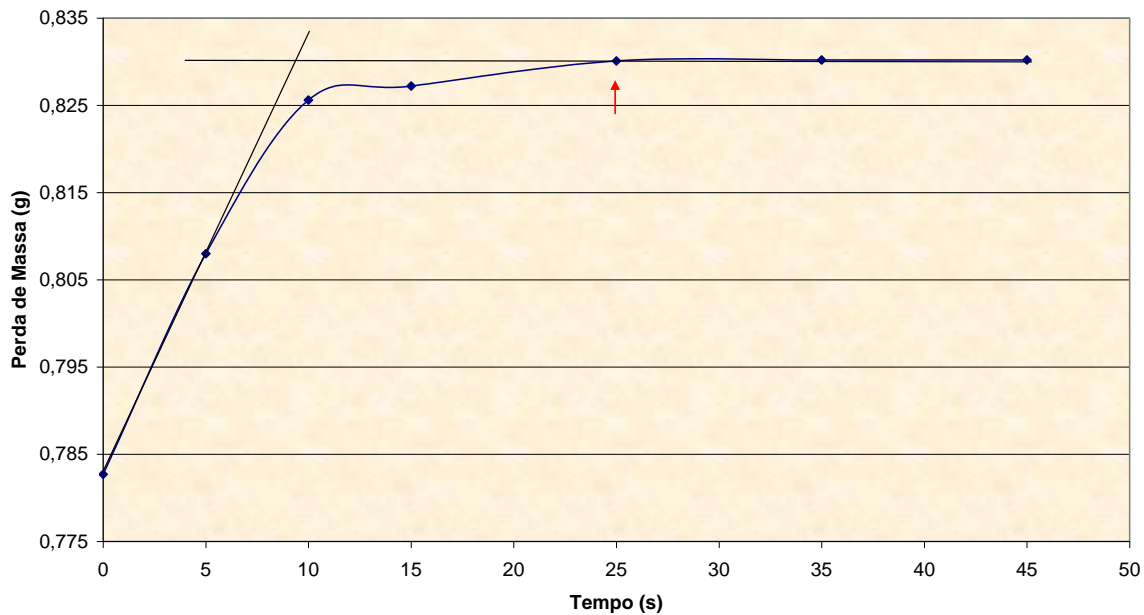


Figura A.1: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço carbono 1020 na fase vapor



**Ensaio 02 - Aço 1020 Amostra 2 - Fase Líquida - pH 3,5**



**Ensaio 02 - Aço 1020 Amostra 3 - Fase Líquida - pH 3,5**

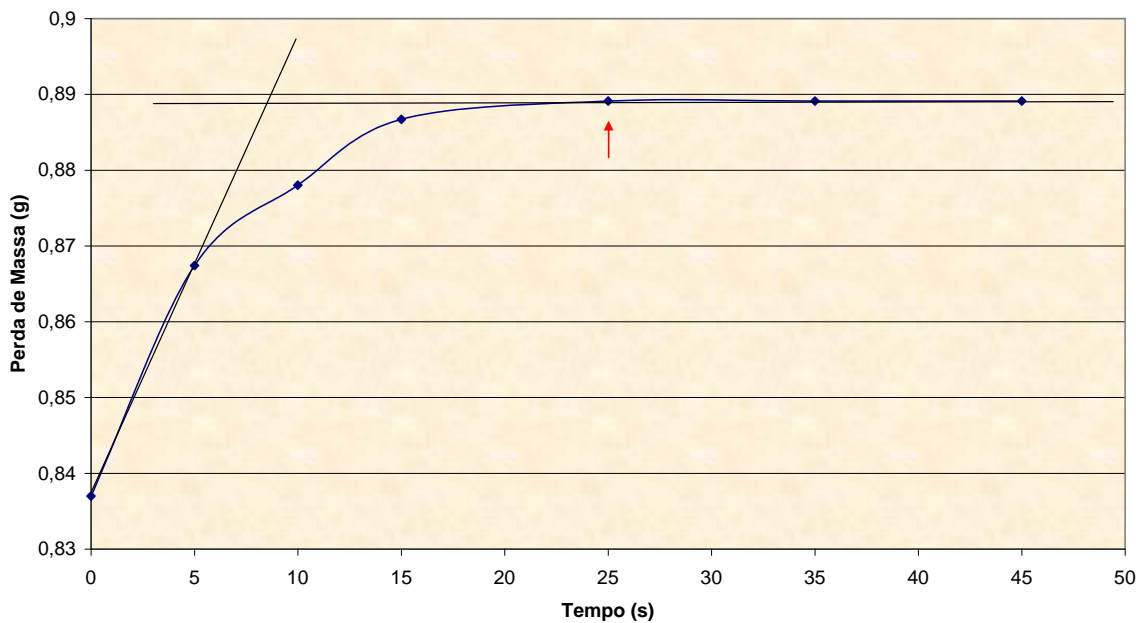
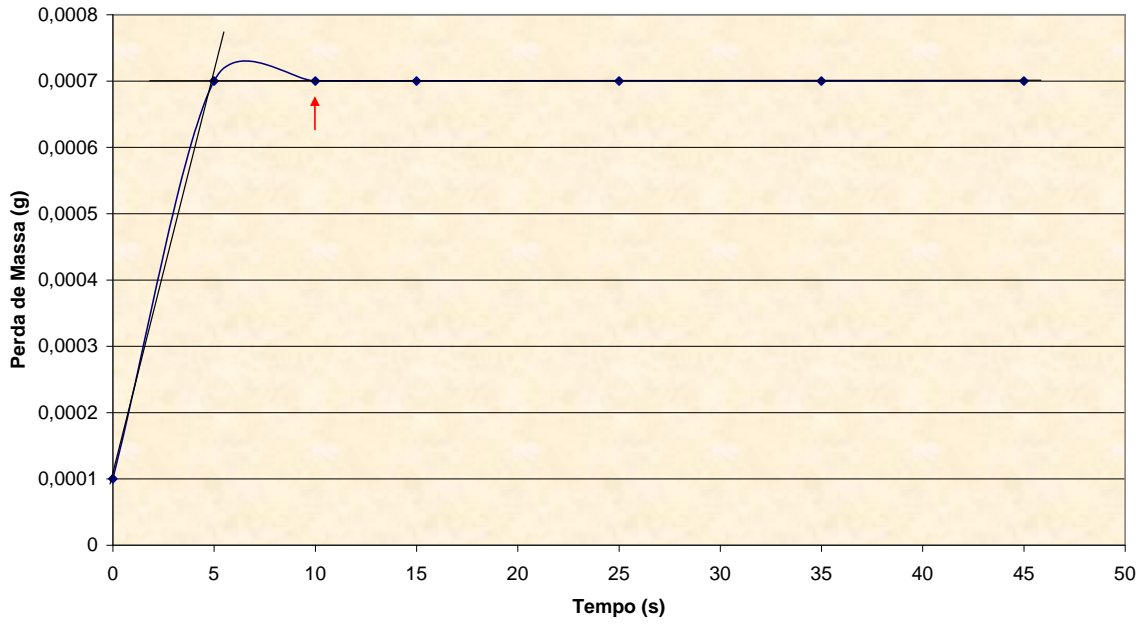
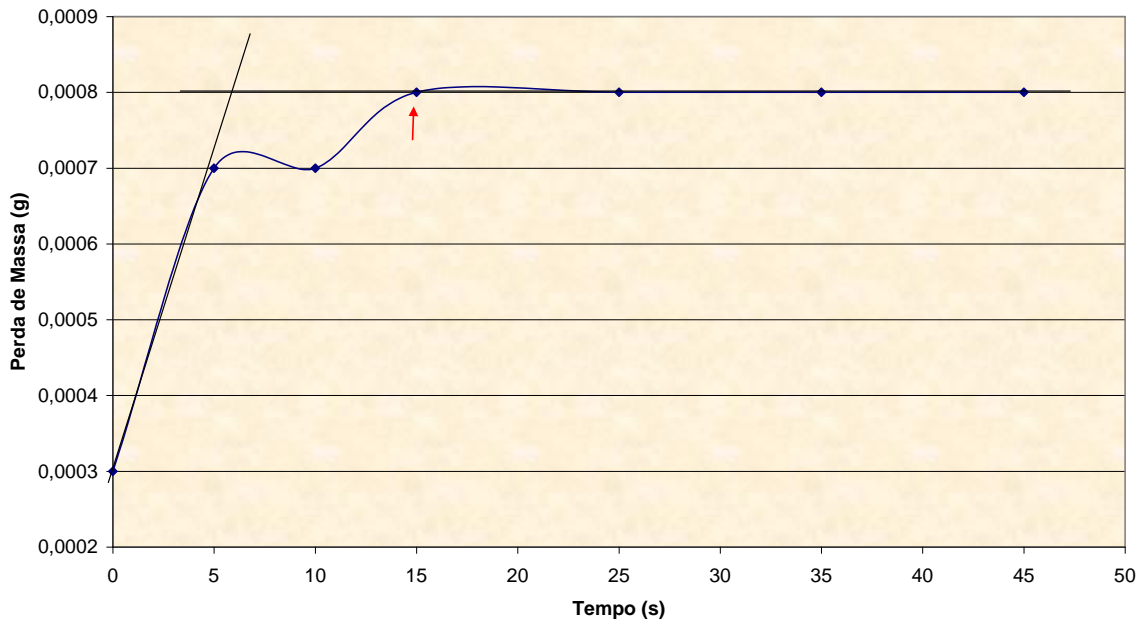


Figura A.2: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço carbono 1020 na fase líquida

**Ensaio 02 - L80 13Cr Amostra 1 - Fase Vapor - pH 3,5**



**Ensaio 02 - L80 13Cr Amostra 2 - Fase Vapor - pH 3,5**



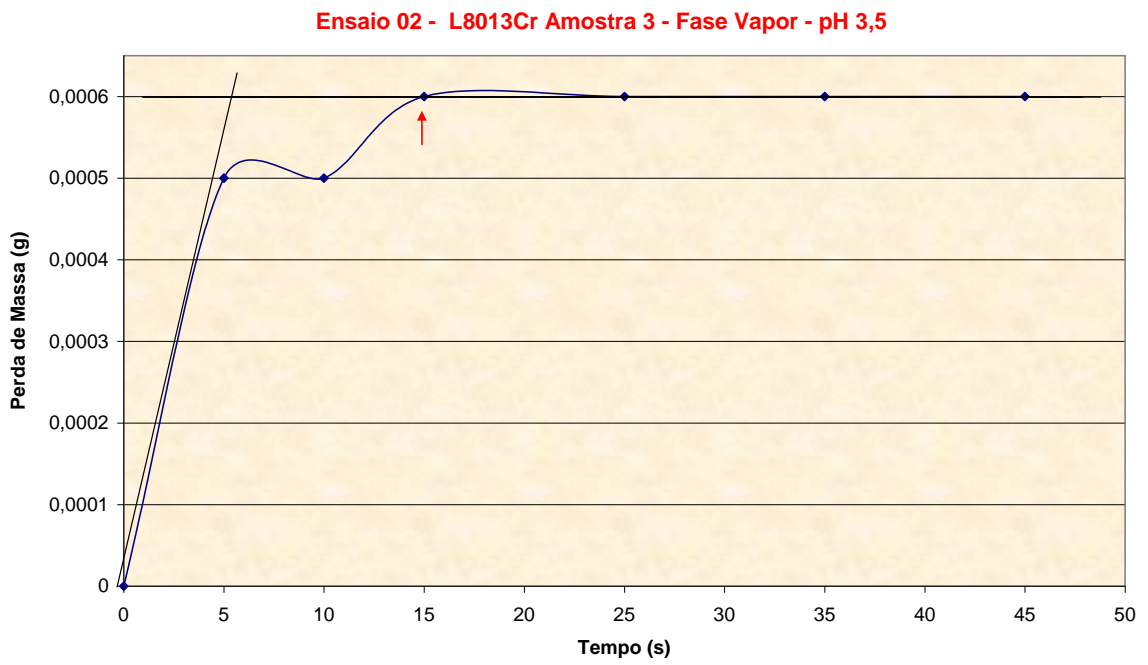
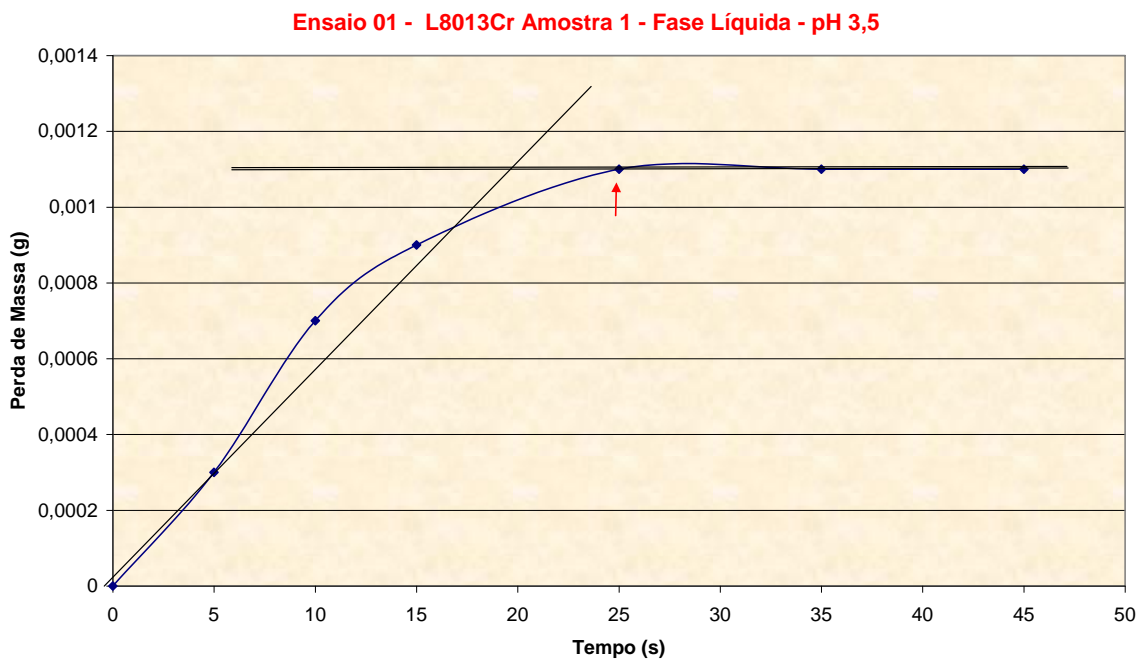


Figura A.3: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço L80 13Cr na fase vapor



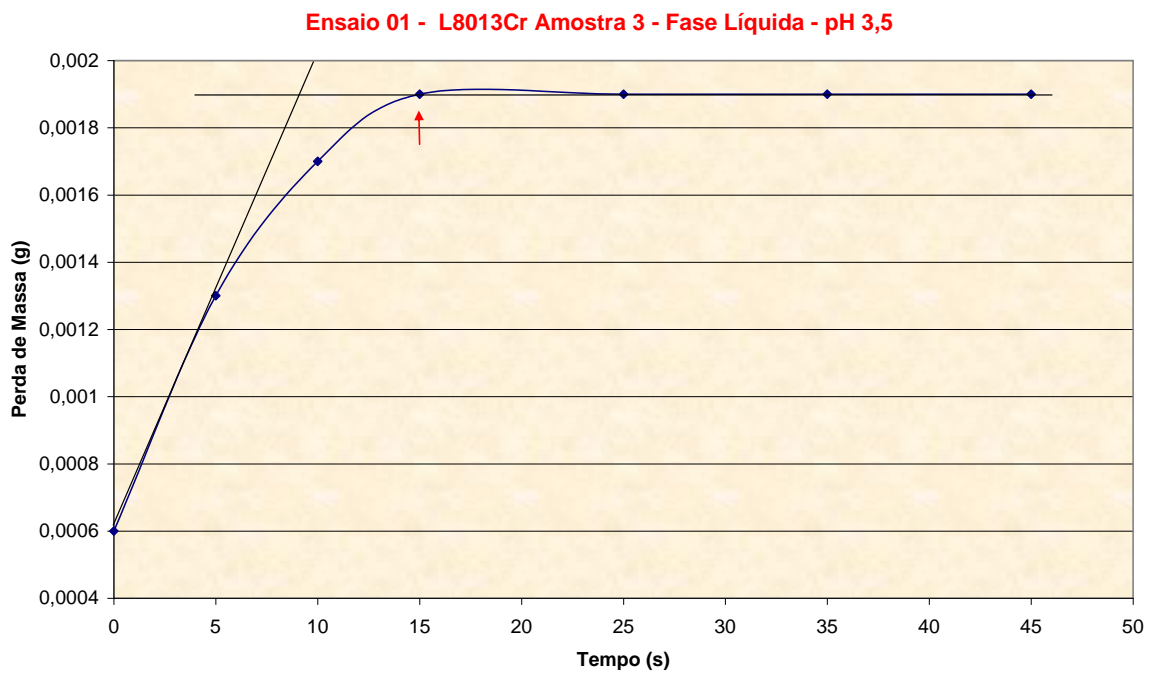
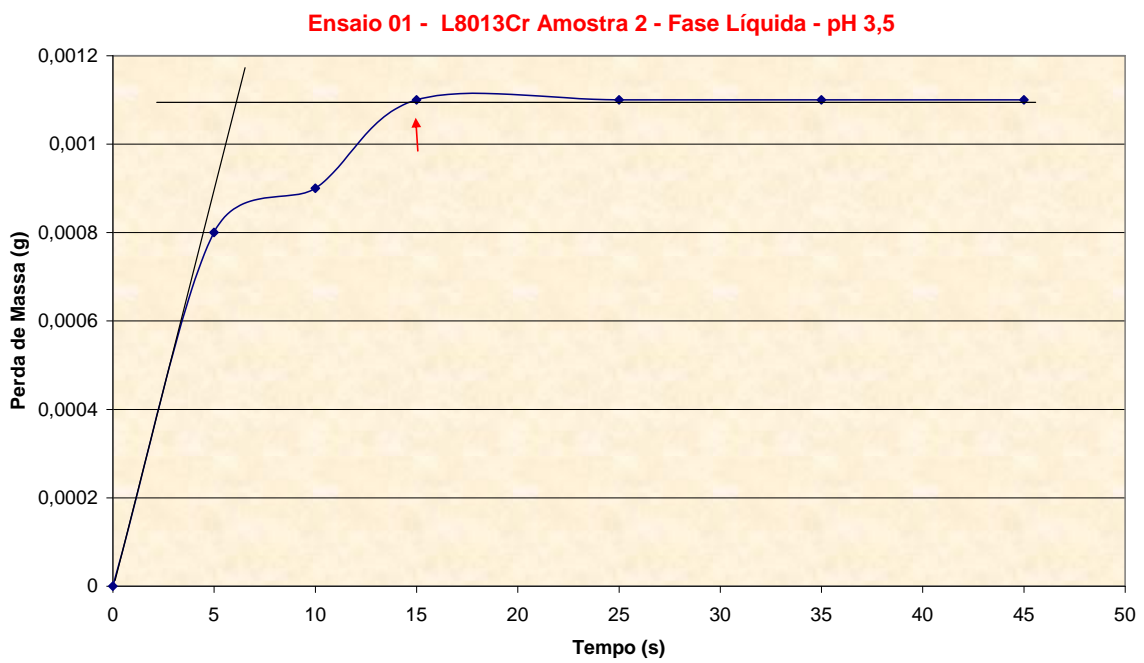
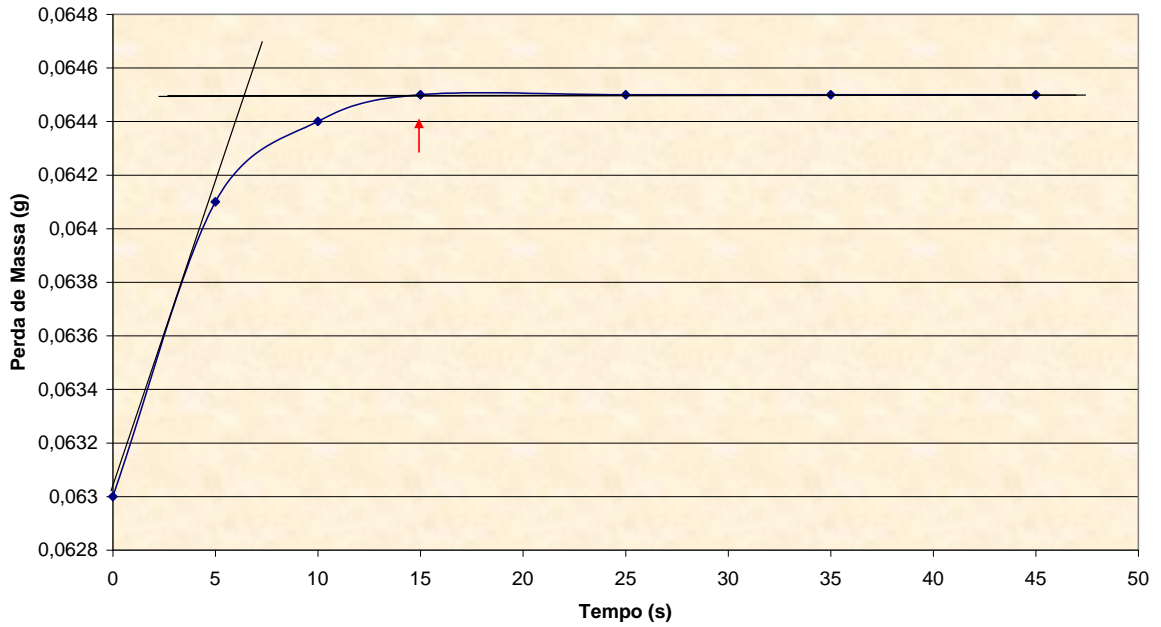
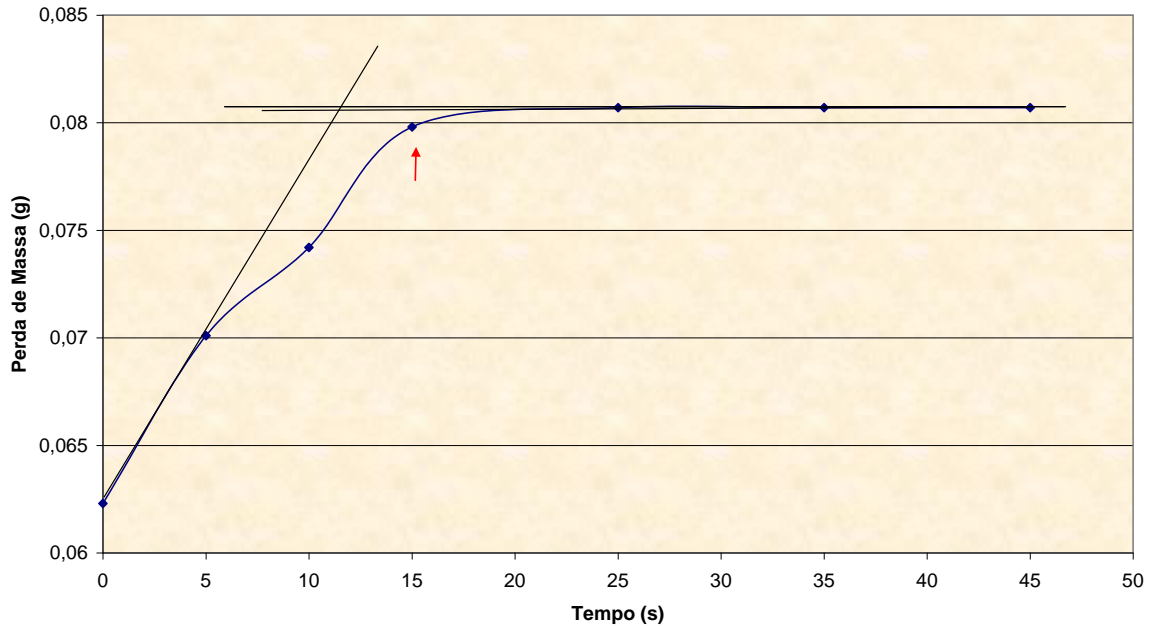


Figura A.4: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço L80 13Cr na fase líquida

Ensaio 02 - L80 Tipo1 Amostra 1 - Fase Vapor - pH 3,5



Ensaio 02 - L80 Tipo1 Amostra 2 - Fase Vapor - pH 3,5



**Ensaio 02 - L80 Tipo1 Amostra 3 - Fase Vapor - pH 3,5**

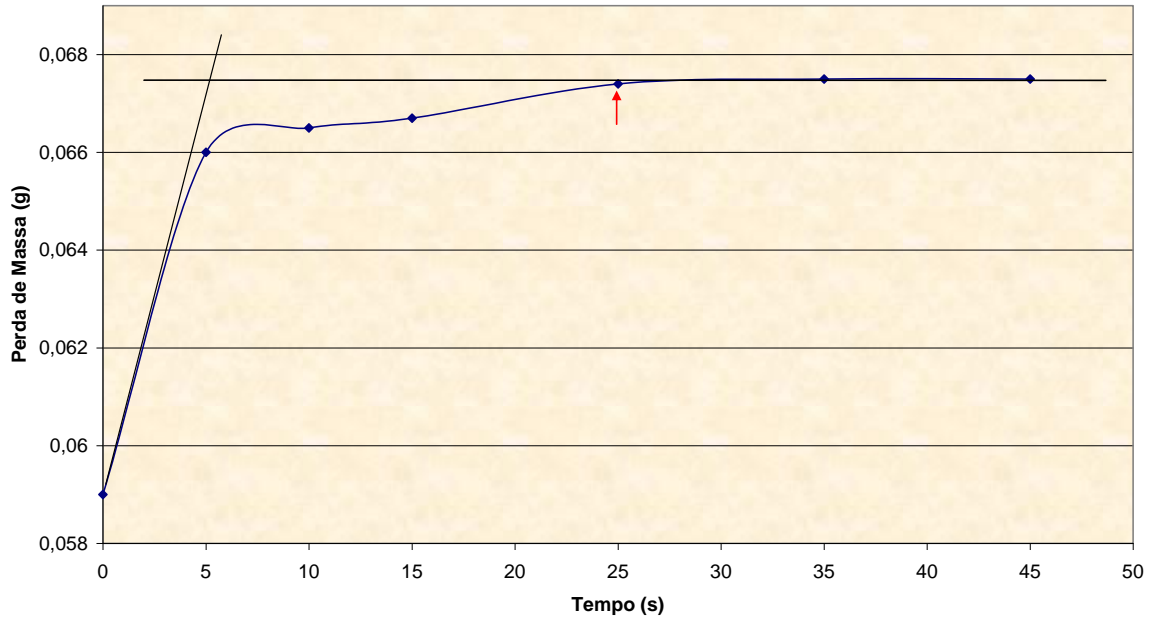
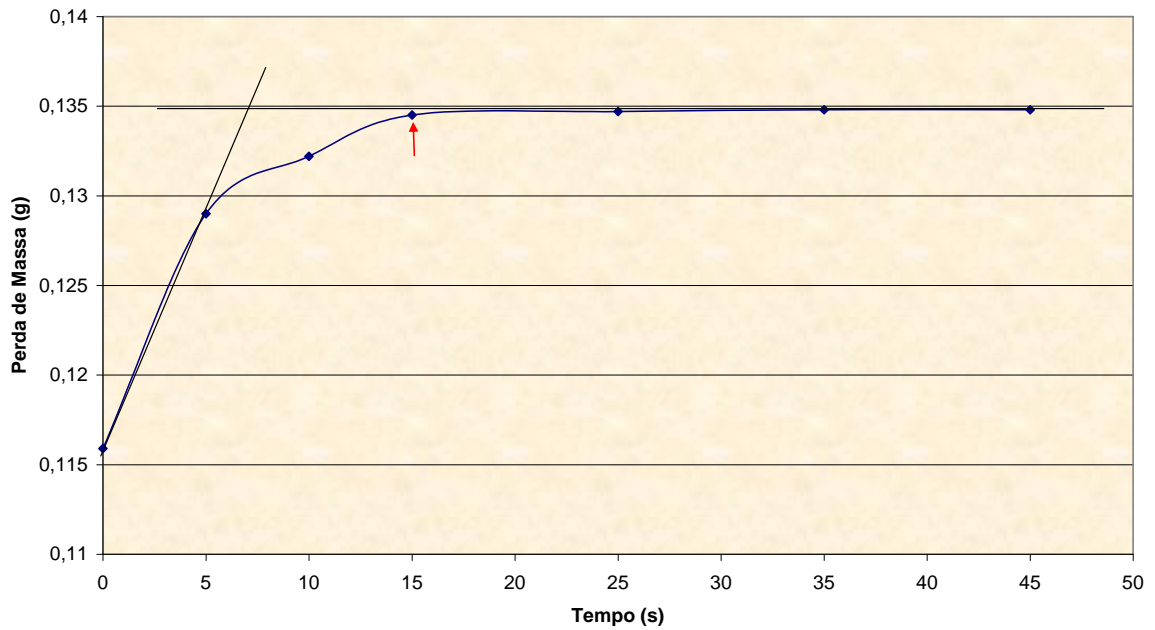
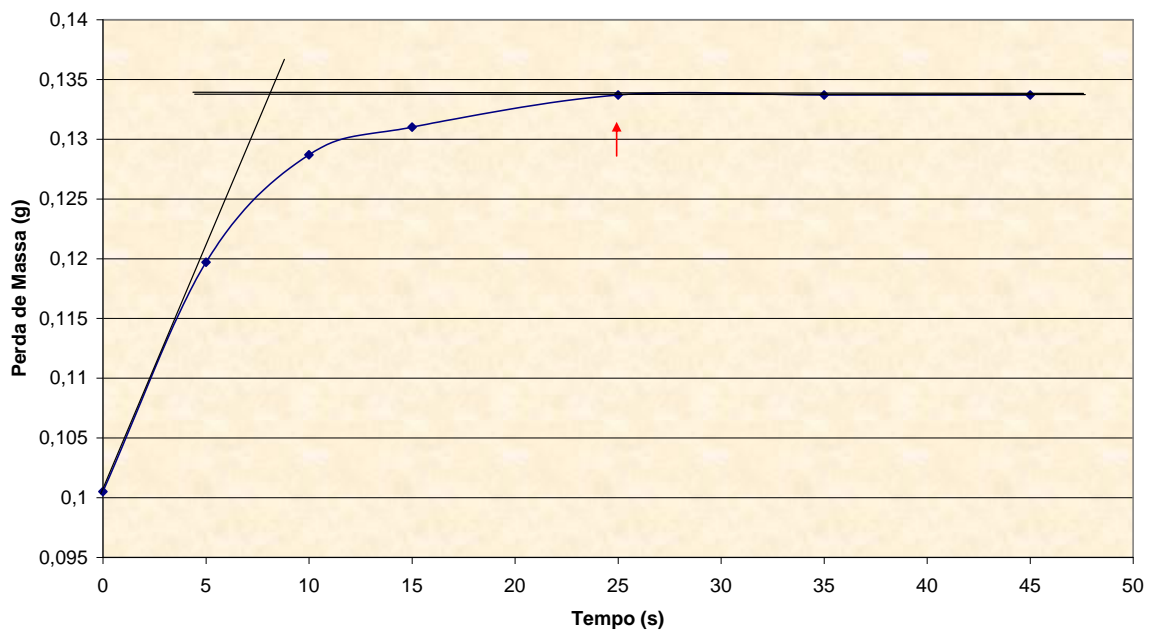


Figura A.5: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço L80 Tipo1 na fase vapor

**Ensaio 02 - L80 Tipo1 Amostra 1 - Fase Líquida - pH 3,5**



**Ensaio 02 - L80 Tipo1 Amostra 2 - Fase Líquida - pH 3,5**



**Ensaio 02 - L80 Tipo1 Amostra 3 - Fase Líquida - pH 3,5**

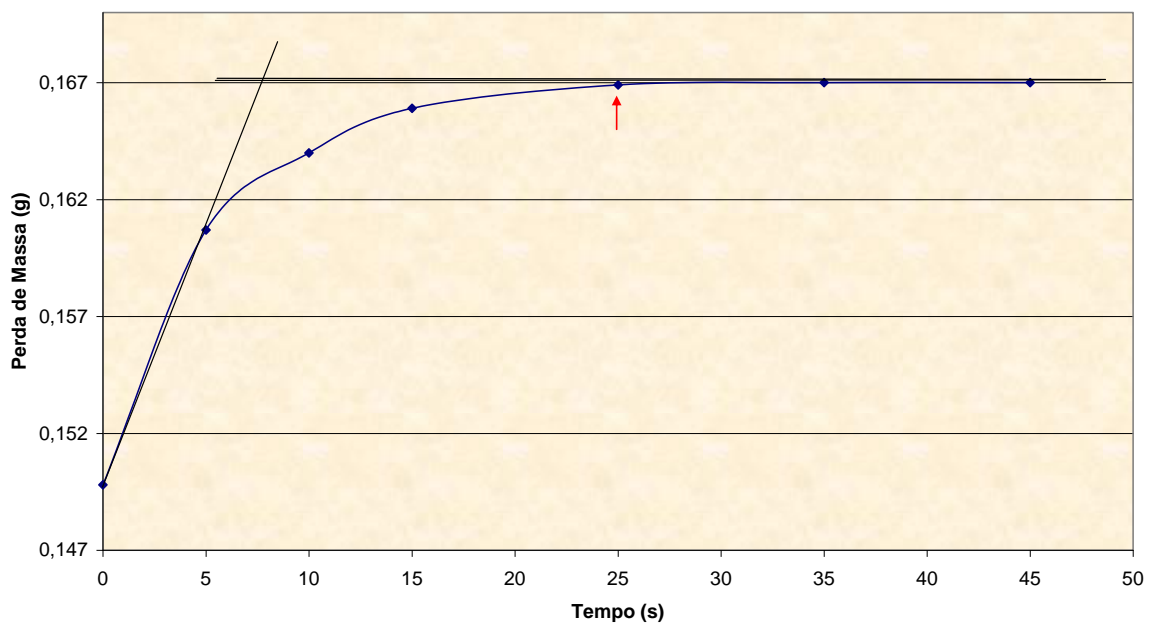
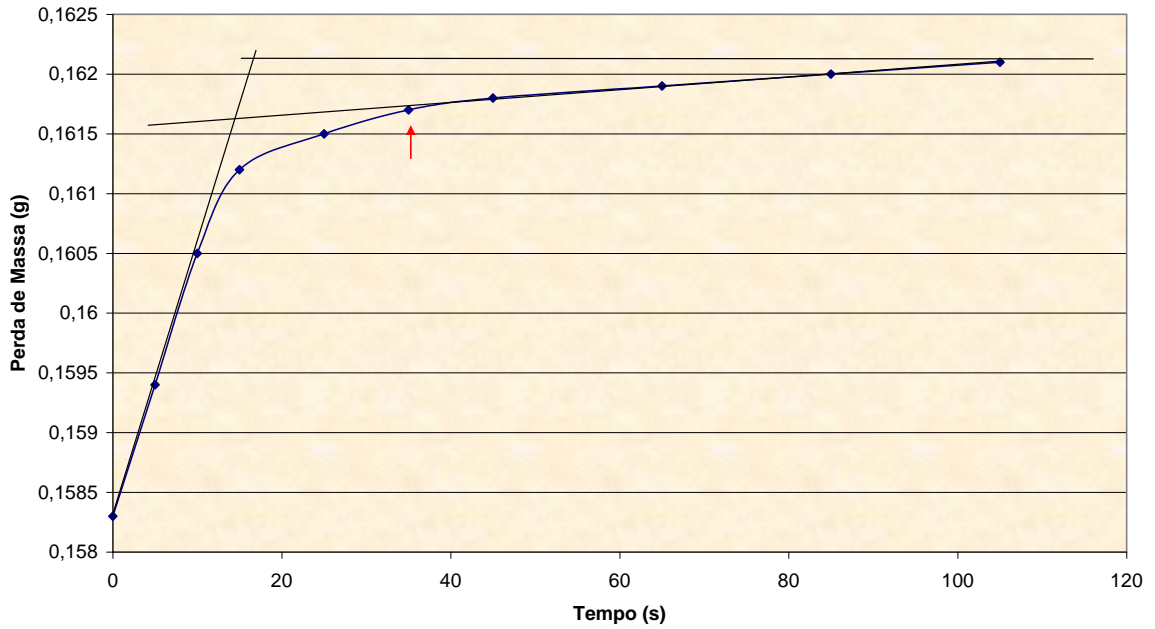
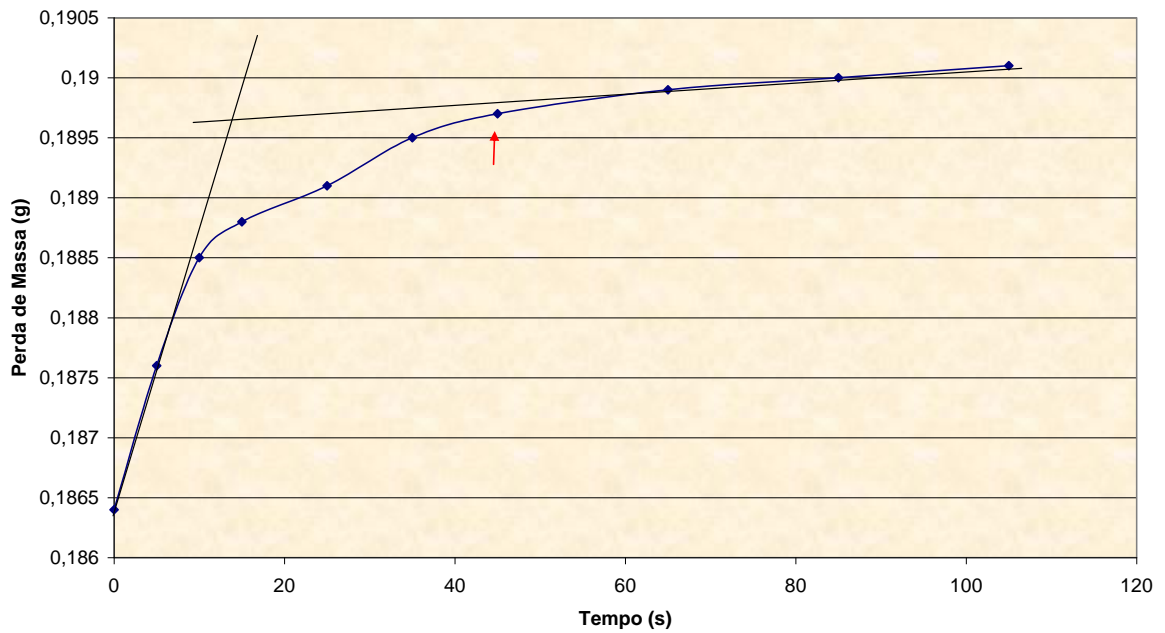


Figura A.6: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço L80 Tipo1 na fase líquida

Ensaio 04 - T22 Amostra 1 - Fase Vapor - pH 3,5



Ensaio 04 - T22 Amostra 2 - Fase Vapor - pH 3,5



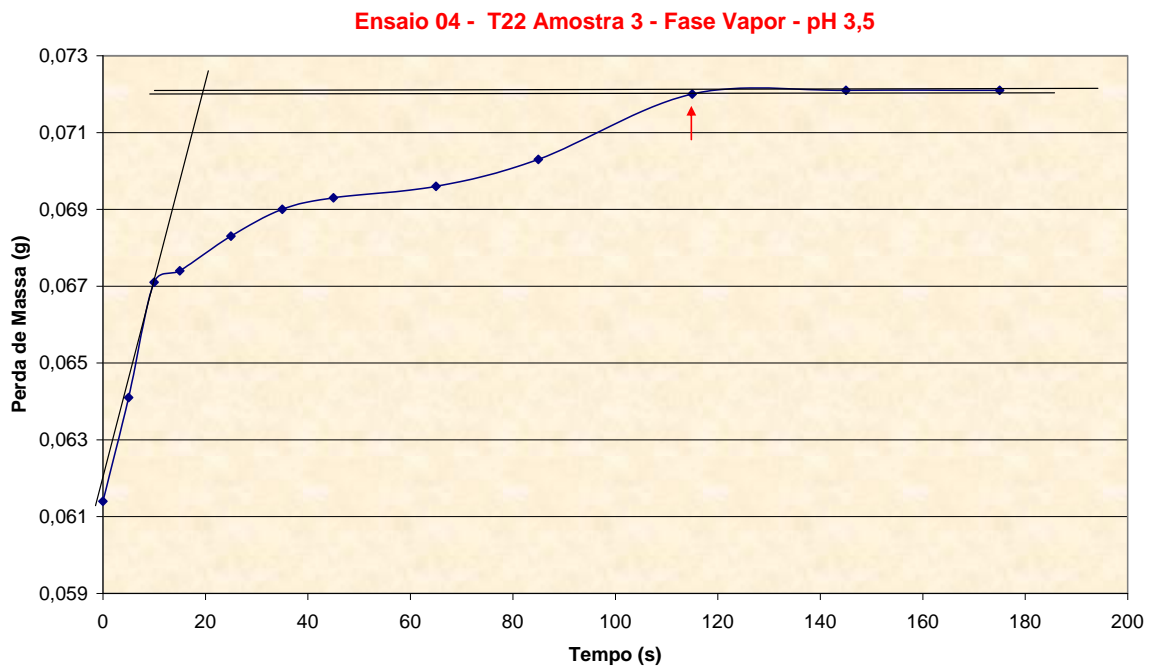
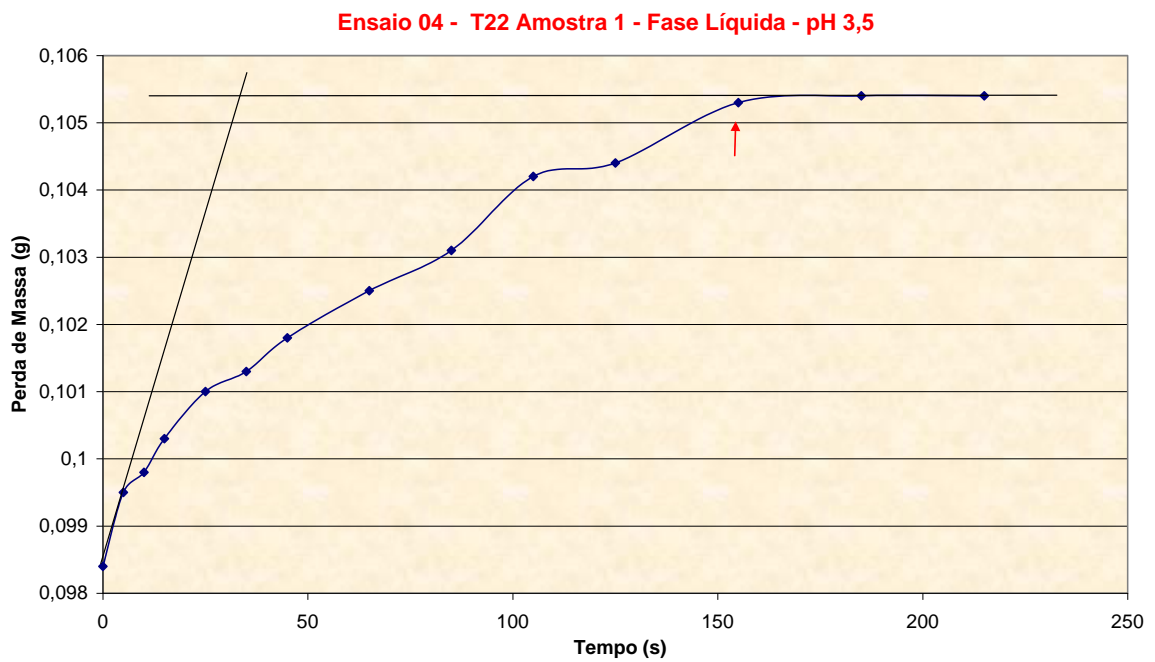
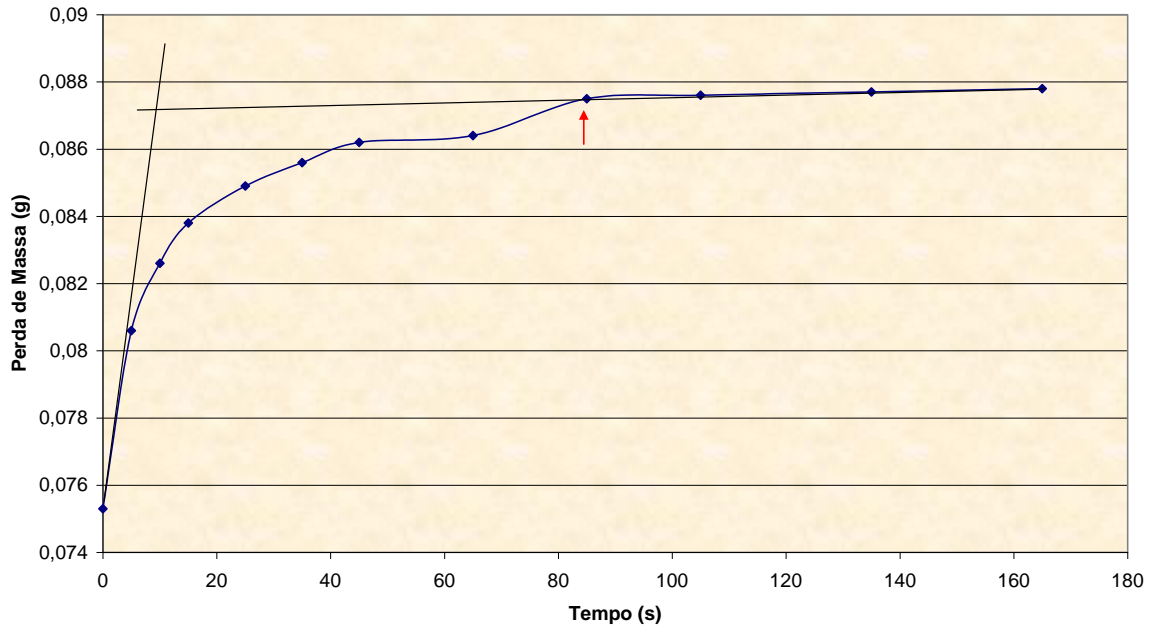


Figura A.7: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço T22 na fase vapor



**Ensaio 04 - T22 Amostra 2 - Fase Líquida - pH 3,5**



**Ensaio 04 - T22 Amostra 3 - Fase Líquida - pH 3,5**

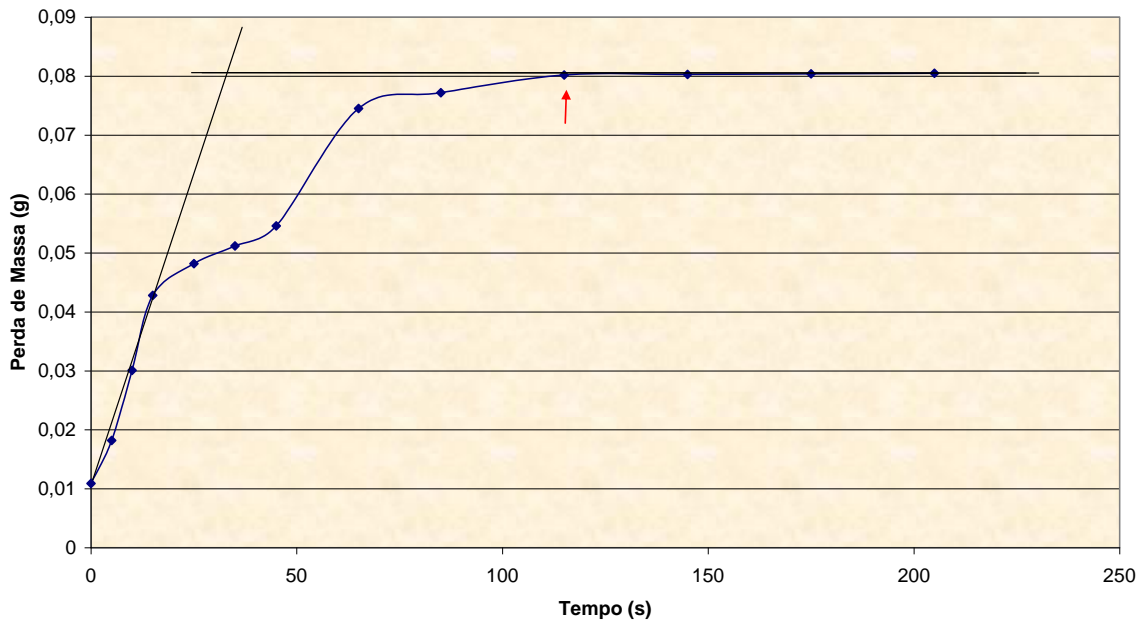
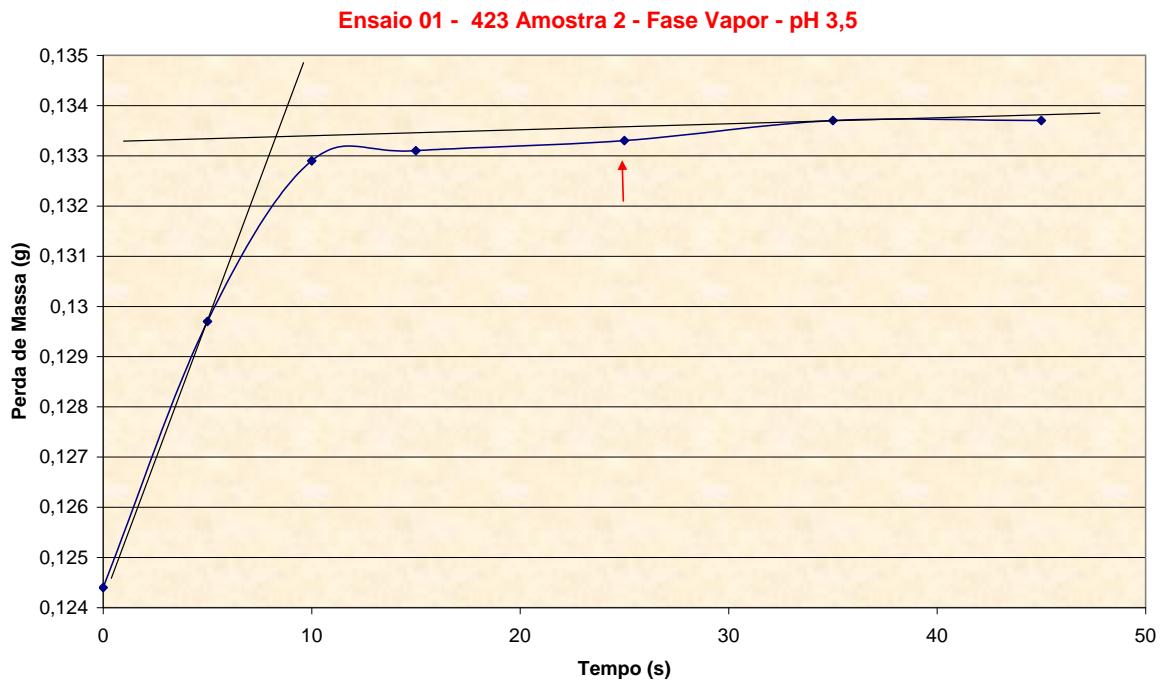
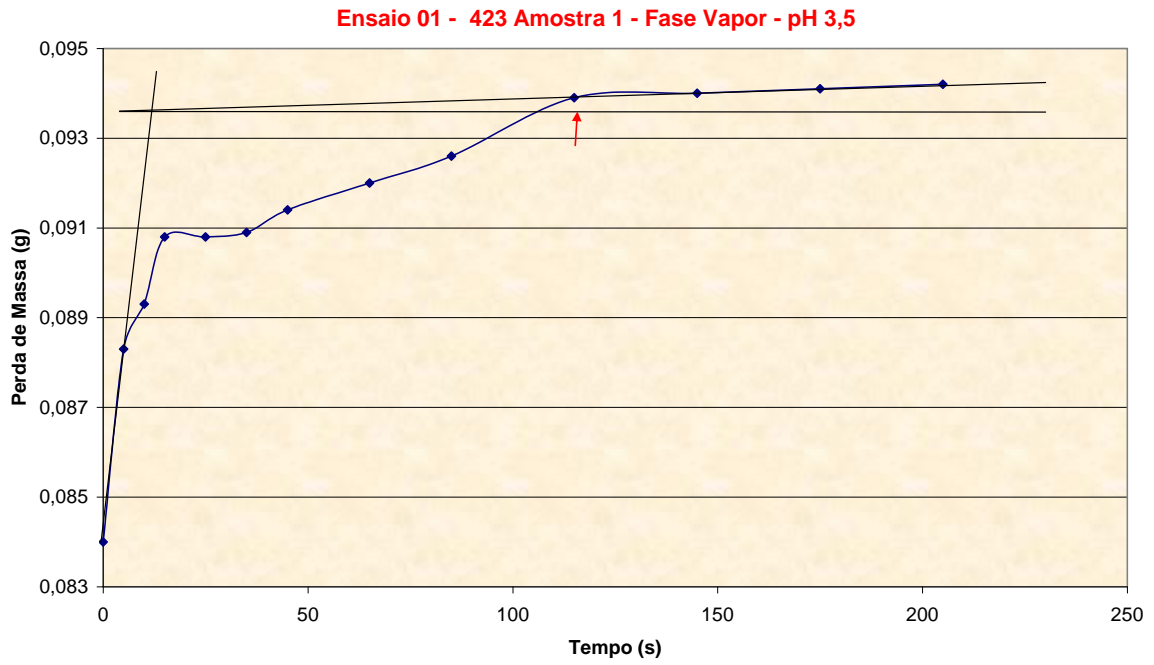


Figura A.8: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço T22

na fase líquida



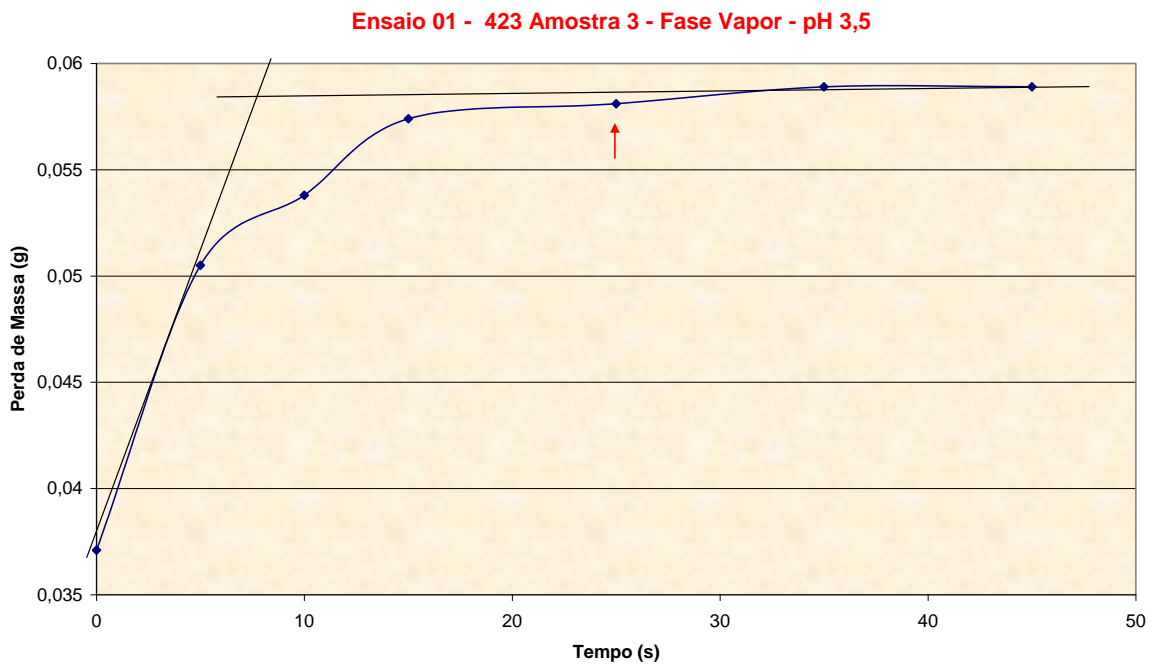
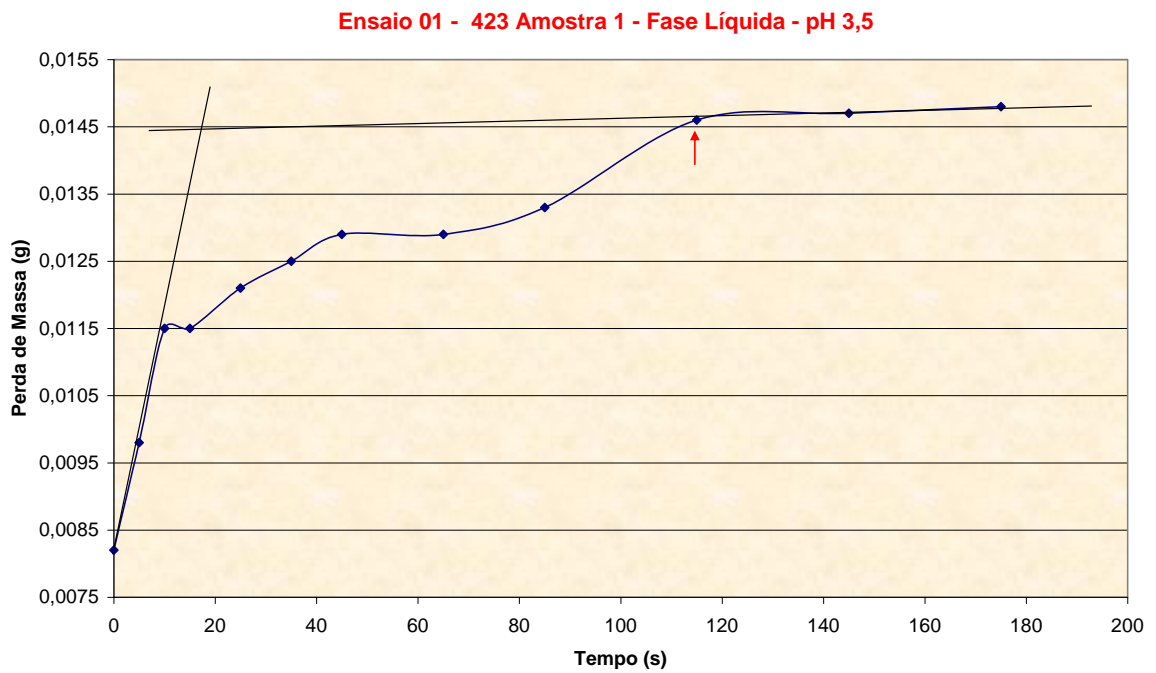


Figura A.9: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço 423 na fase vapor



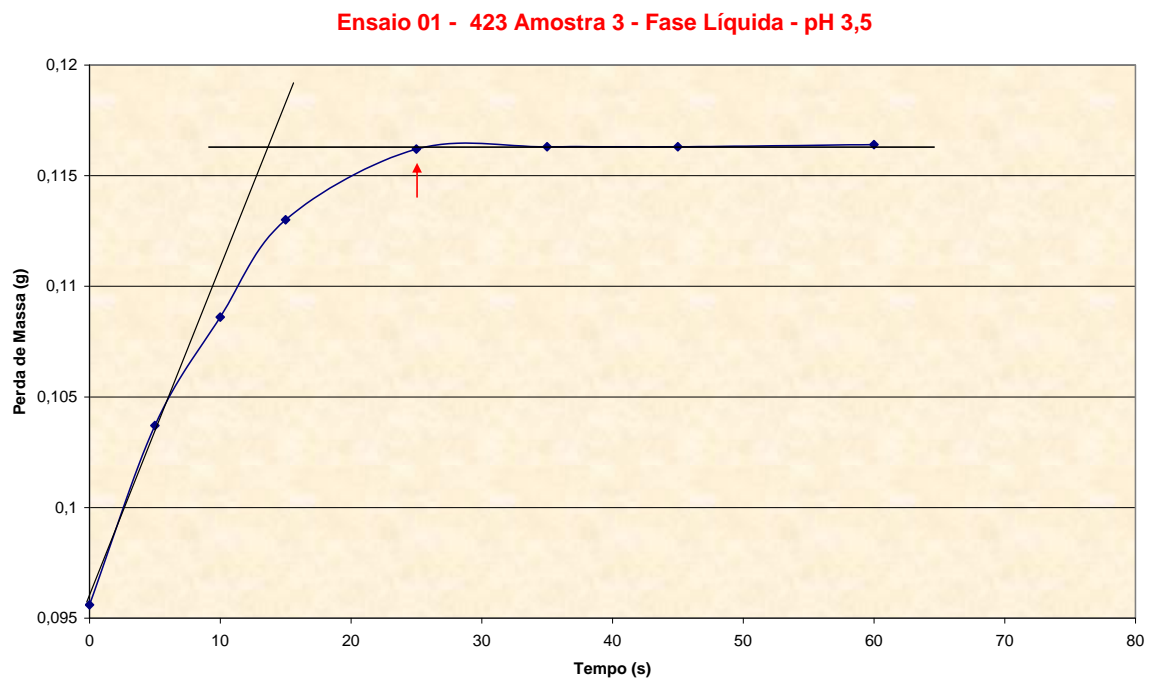
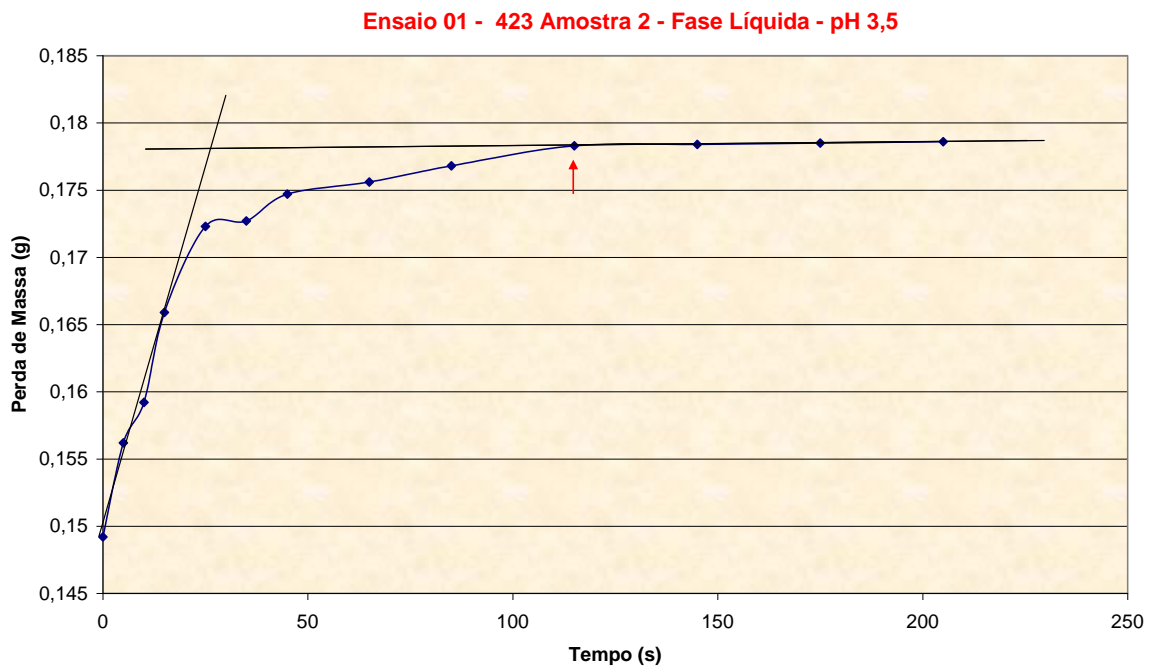
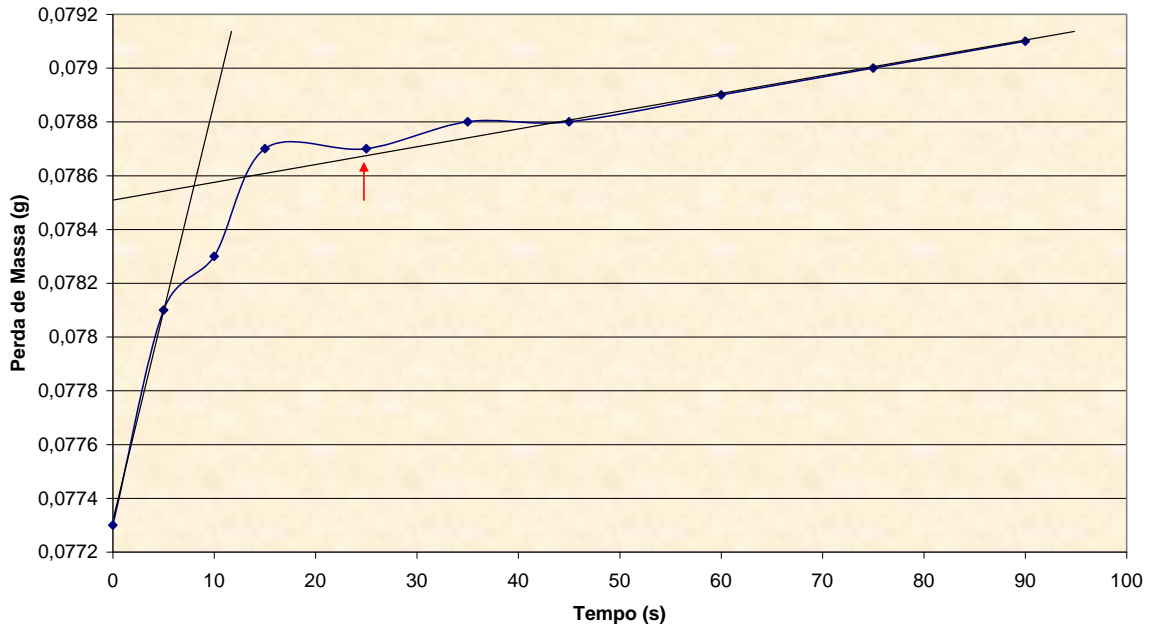
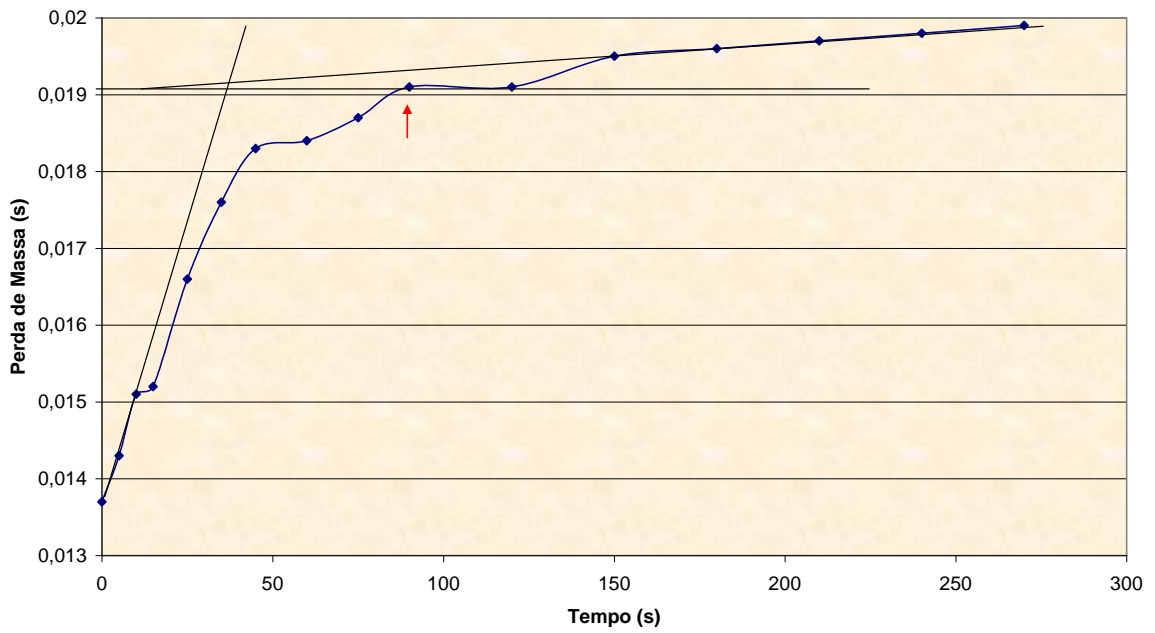


Figura A.10: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço 423 na fase líquida

Ensaio 03 - T11 Amostra 1 - Fase Vapor - pH 3,5



Ensaio 03 - T11 Amostra 2 - Fase Vapor - pH 3,5



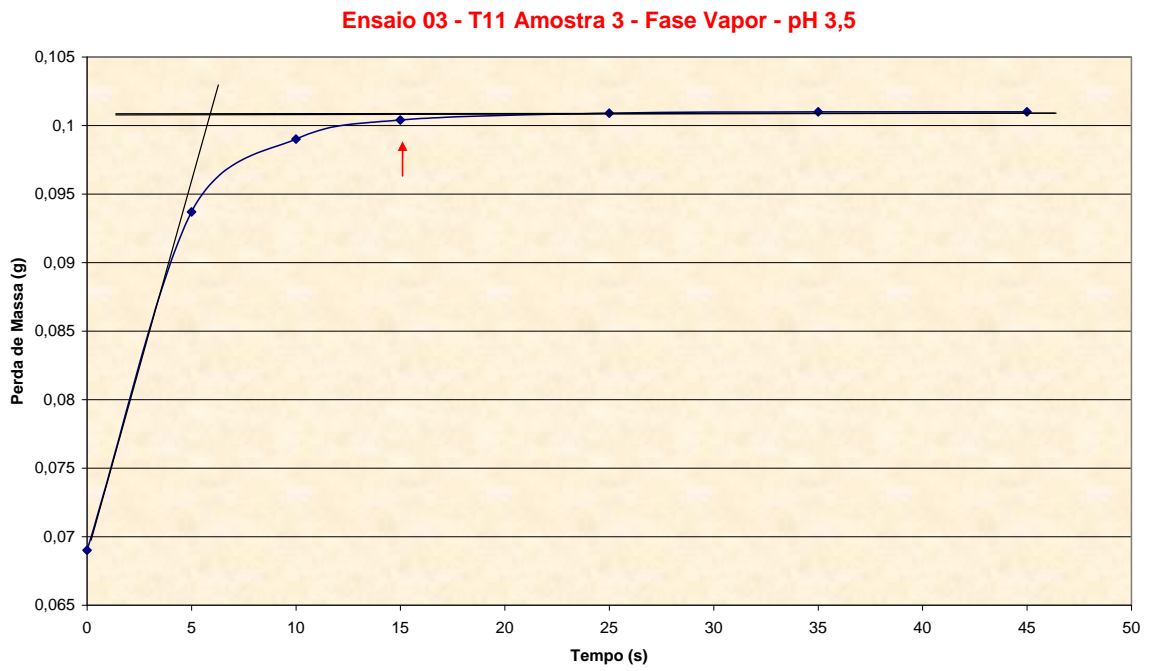
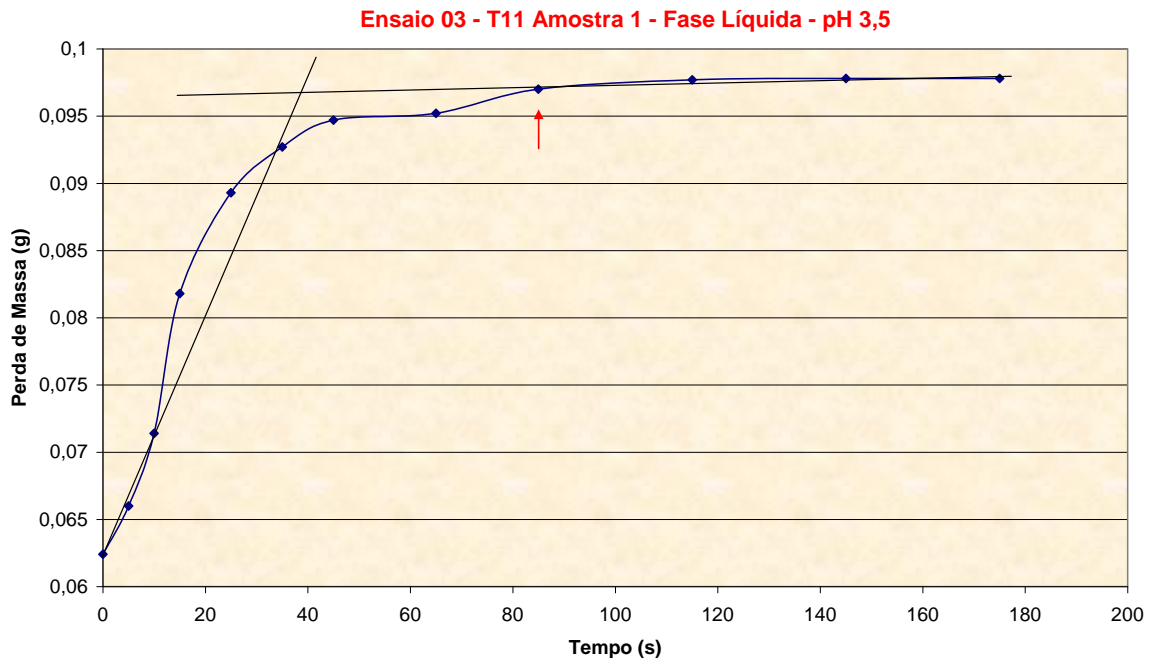


Figura A.11: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço T11 na fase vapor



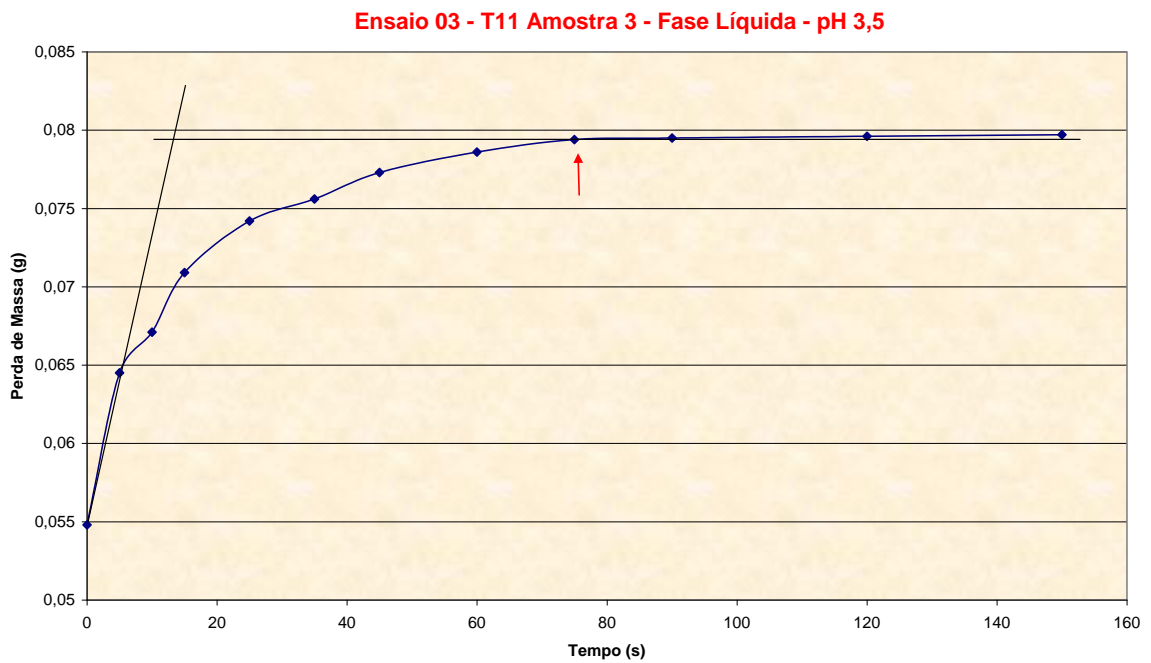
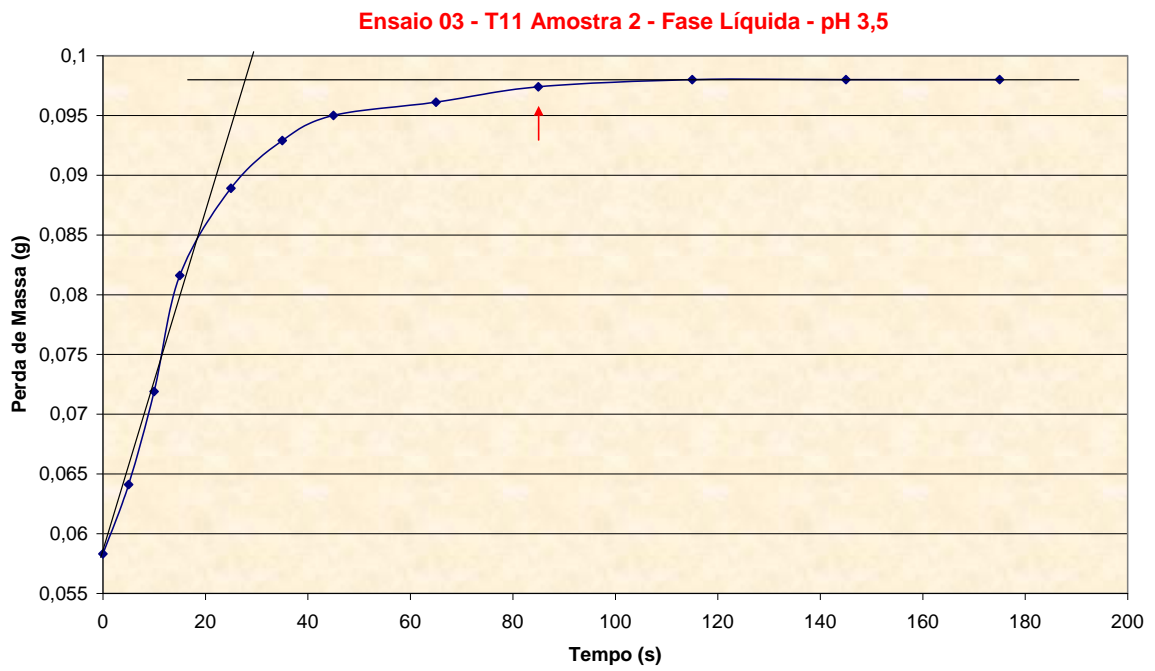


Figura A.12: Gráficos dos ensaios de perda de massa realizados no aço T11 na fase líquida