

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA QUÍMICA

**"Avaliação da Resistência à Corrosão
de Tanques Automotivos com Recobrimento Organometálico"**

Aluna: Milene Adriane Luciano

Orientadora: Maria das Mercês Reis de Castro

Belo Horizonte, MG - Brasil

2013

Milene Adriane Luciano

**"Avaliação da Resistência à Corrosão
de Tanques Automotivos com Recobrimento Organometálico"**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial à obtenção do título de
Doutora em Engenharia Química

Orientadora: Maria das Mercês Reis de Castro

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2013

DEDICATÓRIA

Aos meus filhos Daniel e André.

É exatamente disso que a vida é feita: De momentos!
Momentos os quais temos que passar, sendo bons ou não,
para o nosso próprio aprendizado,
por algum motivo.
Nunca esquecendo do mais importante:
Nada na vida é por acaso...

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

À DEUS, pela minha vida.

Ao meu marido Marcos, e meus filhos Daniel e André pelo amor incondicional.

À Fernanda Wasner, pela amizade e por todo incentivo e parceria.

Aos amigos e companheiros da Gestão Ambiental/UNATEC por todos os momentos de trocas de conhecimento e amizade, aprendi muito com vocês!

Ao MSc. Alexandre Batista por todo o suporte técnico.

À orientadora Deia, por toda dedicação e paciência.

À Dra. Vanessa Lins pela colaboração.

Às equipes do Laboratório de Ensaio de Combustíveis e do Centro de Microscopia da UFMG por todas as análises.

À Petrobrás, pela doação das amostras de combustíveis.

LISTA DE ABREVIATURAS

AEAC: álcool etílico anidro combustível
AEHC: álcool etílico hidratado combustível
AFM: microscopia de força atômica
B0: diesel sem adição de biodiesel
B100: biodiesel
B25: mistura de diesel contendo 25% de biodiesel
B50: mistura de diesel contendo 50% de biodiesel
E0: gasolina comum
E100: AEHC
E25: mistura de gasolina contendo 25% de AEHC
E50: mistura de gasolina contendo 50% de AEHC
E75: mistura de gasolina contendo 75% de AEHC
Ecorr: potencial de corrente de corrosão
EEP: estampagem extra-profunda
EIS: espectroscopia de impedância eletroquímica
Icorr: densidade de corrente de corrosão
MEV: microscopia eletrônica de varredura
OCP: potencial em circuito aberto
P+L: produção mais limpa
Ra: rugosidade
Rp: resistência à polarização
Rs: resistência da solução
St: diferença de altura entre o maior pico e menor vale
Z': componente real resistiva da impedância
Z'': componente imaginária capacitiva da impedância
 Φ : ângulo de fase

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVO GERAL	05
2.1 Objetivos Específicos	05
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
3.1 Tanques Automotivos Com Recobrimento Organometálico	06
3.2 Aço de Estampagem Extra-Profunda (EEP).....	07
3.3 Galvanização a Quente – <i>Galvannealed</i>	07
3.4 Recobrimento Organometálico	09
3.5 Estampagem e Montagem do Tanque	11
3.6 Combustíveis	12
3.6.1 Gasolina	12
3.6.2 Álcool Etílico Combustível	13
3.6.3 Diesel	13
3.6.4 Biodiesel	14
3.7 Corrosão	15
3.7.1 Processos e Fatores que Influenciam a Corrosão	16
3.7.2 Formas de Corrosão mais Comuns em Tanques	16
3.7.2.1 Corrosão Generalizada ou Uniforme	17
3.7.2.2 Corrosão por Pites	17
3.7.2.3 Corrosão por Frestas	18
3.7.2.4 Corrosão por Aeração Diferencial	18
3.8 Testes para Avaliação da Corrosão	18
3.8.1 Teste em Uso	18
3.8.2 Exposição Estática	19
3.8.3 Testes Acelerados	19
3.9 Testes Eletroquímicos	19
3.9.1 Potencial em Circuito Aberto (OCP)	19
3.9.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	20
4 ESTADO DA ARTE	24
5 METODOLOGIA	29
5.1 Caracterização do Recobrimento Organometálico e de Zinco	29
5.2 Avaliação das Camadas de Zinco e de Recobrimento Organometálico	29

5.2.1 Determinação da Massa de Lubrificante	30
5.2.2 Espessura da Camada do Recobrimento Organometálico.....	30
5.2.3 Determinação da Massa de Camada de Zinco	31
5.2.4 Aderência – Corte em Grade.....	31
5.2.5 Névoa salina.....	32
5.3 Blendas de Combustíveis e Biodieséis de matrizes diversas.....	32
5.4 Qualidade dos Combustíveis	33
5.4.1 Corrosividade ao Cobre	33
5.4.2 Condutividade Elétrica	34
5.4.3 Teor de Água	34
5.4.4 Índice de Acidez	34
5.4.5 pH	35
5.5 Ensaio de Imersão.....	35
5.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	37
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1 Caracterização do Recobrimento Organometálico e de Zinco	39
6.2 Caracterização Física e Avaliação de Desempenho dos Recobrimentos ...	51
6.3 Blendas de Combustíveis e Avaliação da sua Qualidade	64
6.4 Ensaio de imersão	67
6.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	89
7. CONCLUSÕES	107
8. TRABALHOS PUBLICADOS	108
9. TRABALHOS FUTUROS	110
10. REFERÊNCIAS	111
APÊNDICE I	116
APÊNDICE II	127
APÊNDICE III	132

FIGURAS

FIGURA 01 Fluxograma das etapas de preparação do aço para galvanização.....	08
FIGURA 02 Esquema do aço EEP galvanizado, com recobrimento organometálico e lubrificante em ambas as faces.....	11
FIGURA 03 Reação de transesterificação de óleos ou gorduras na presença de Metanol.....	15
FIGURA 04 Diagrama de Nyquist simples e seu respectivo circuito equivalente...	22
FIGURA 05 Diagrama de Bode para o circuito equivalente da figura 4	22
FIGURA 06 Montagem da célula eletroquímica para o ensaio de EIS.....	37
FIGURA 07 Mapeamento dos elementos químicos presentes no recobrimento organometálico da amostra A por EDS	40
FIGURA 08 Mapeamento dos elementos químicos presentes no recobrimento organometálico da amostra B por EDS	42
FIGURA 09 Micrografia do perfil das amostras A e B, indicando as camadas existentes e qual a composição química de cada uma delas.....	44
FIGURA 10 Micrografia das superfícies dos recobrimentos organometálicos das amostras A e B.....	45
FIGURA 11 Perfil das superfícies dos recobrimentos organometálicos das amostras A e B	46
FIGURA 12 Micrografia do recobrimento metálico, da amostra A, depositado sobre o substrato.....	49
FIGURA 13 Micrografia do recobrimento metálico, da amostra B, sobre o substrato.....	50
FIGURA 14 Amostras A e B antes do ensaio de névoa salina.....	53
FIGURA 15 Evolução das amostras A e B durante o ensaio de névoa salina	54
FIGURA 16 Micrografia da superfície da amostra A após 624 horas do ensaio de névoa salina com seu respectivo espectro de EDS	56
FIGURA 17 Micrografia da superfície da amostra B após 624 horas do de névoa salina com seu respectivo espectro de EDS.....	57
FIGURA 18 Diagramas de Nyquist e Bode das amostras A e B em meio de NaCl 3,5 %m/v	59

FIGURA 19 Diagramas de Bode das amostras A e B em meio salino de NaCl 3,5 %m/v	60
FIGURA 20 Circuito elétrico equivalente para os sistemas contendo um e dois arcos capacitivos	61
FIGURA 21 Resistência à corrosão das regiões da incisão nas amostras dos tanques A e B.....	63
FIGURA 22 Inspeção visual dos tanques para amostragem nas regiões críticas..	67
FIGURA 23 Replicatas das amostras dos tanques A e B.	68
FIGURA 24 Amostra S2 do tanque B.....	69
FIGURA 25 Micrografia ótica e eletrônica das amostras dos tanques A e B seus respectivos EDS.	70
FIGURA 26 Comparação entre a diferença percentual das massas dos estudados nos sistemas AEHC:gasolina.....	82
FIGURA 27 Comparação entre a diferença percentual das massas dos tanques estudados nos sistemas biodiesel:diesel.....	85
FIGURA 28 Comparação das micrografias das amostras AXI1 nos AEHC:gasolina.	86
FIGURA 29 Comparação das micrografias das amostras AXI2 nos sistemasbiodiesel:diesel.....	88
FIGURA 30 Diagramas de Nyquist e Bode para os eletrodos de trabalho contato com as blendas AEHC:gasolina	90
FIGURA 31 Resistência à polarização do aço EEP e seus recobrimentos nas blendas AEHC:gasolina.....	97
FIGURA 32 Diagramas de Nyquist e Bode para os eletrodos de trabalho em contato com as blendas biodiesel:diesel	99
FIGURA 33 Resistência da solução das blendas biodiesel:diesel em contato com o aço EEP e seus recobrimentos.....	104
FIGURA 34 Diagramas de Nyquist e Bode para o recobrimento organometálico tipo B em contato com biodiesel de variadas oleaginosas	105

TABELAS

TABELA 01 Composição química do aço EEP conforme NBR 5915	07
TABELA 02 Percentuais e código das blendas de combustíveis	32
TABELA 03 Condições de síntese para produção de biodiesel de macaúba e biodiesel de canola.....	33
TABELA 04 Resultados das medidas de St e Ra dos recobrimentos organometálicos	48
TABELA 05 Avaliação das camadas de zinco, organometálica e lubrificante das amostras A e B.....	51
TABELA 06 Resistência à polarização das amostras A e B, na região da incisão, em diferentes períodos do ensaio de névoa salina	62
TABELA 07 Parâmetros físico-químicos das blendas AEHC:gasolina	65
TABELA 08 Parâmetros físico-químicos das blendas biodiesel:diesel.....	66
TABELA 09 Códigos utilizados para identificação das amostras dos A e B.....	68
TABELA 10 Diferença percentual das massas das amostras dos tanques A e B e dos tanques estanhados em cada blenda combustível AEHC:gasolina e em cada temperatura dos ensaios de imersão.....	81
TABELA 11 Diferença percentual das massas das amostras dos tanques A e B e dos tanques estanhados em cada blenda combustível biodiesel:diesel e em cada temperatura dos ensaios de imersão.....	84
TABELA 12 Valores dos Ecorr, resistências das soluções (Rs) e resistências à polarização (Rp) dos recobrimentos (eletrodos de trabalho) em sistemas AEHC:gasolina	96
TABELA 13 Resistência da solução (Rs) das blendas biodiesel:diesel em contato com o aço EEP e seus recobrimentos.....	103
TABELA 14 Valores das resistências das soluções (Rs) nos sistemas de tipos de biodiesel em contato com o recobrimento organometálico tipo B	106

RESUMO

A partir da última década, a indústria automotiva vem substituindo os tanques automotivos plásticos pelos tanques automotivos metálicos. Os tanques metálicos possuem as vantagens de não serem permeáveis aos hidrocarbonetos, não necessitarem de serem pintados após a estampagem e serem 100% recicláveis. Como são metálicos, podem estar sujeitos a processos corrosivos quando em contato com os combustíveis ou atmosferas agressivas o que, conseqüentemente, pode diminuir o seu tempo de vida útil. Para evitar a corrosão dos tanques metálicos é necessário que o aço utilizado receba um revestimento. Dentre os revestimentos mais utilizados estão o do tipo estanhado e, recentemente, do tipo organometálico. Pouco se sabe sobre a resistência da corrosão do revestimento organometálico. Assim, esse trabalho tem por objetivo comparar a resistência à corrosão de tanques automotivos com revestimento organometálico e com revestimento estanhado, ambos em contato com variados sistemas combustíveis. Várias técnicas de caracterização e resistência à corrosão foram utilizadas, tais como: ensaio de névoa salina, ensaios de imersão e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados indicam uma maior eficiência do revestimento organometálico, associado ao aço EEP galvanizado, quando comparado com o revestimento estanhado. Dentre dois fornecedores diferentes do aço com revestimento organometálico, o tanque do fornecedor A apresentou ligeira superioridade em relação ao tanque do fornecedor B.

Palavras-chave: Tanque automotivo, revestimento organometálico, combustíveis, espectroscopia de impedância eletroquímica

ABSTRACT

In the last decade, the automotive industry has been replacing plastic fuel tanks for metallic tanks. The metallic tanks are impermeable to hydrocarbons, do not need to be painted after stamping and are 100% recyclable. However, the metallic tanks are subject to corrosive processes when in contact with fuels or aggressive atmospheres which, in turn, can reduce their lifetime. One protective method to prevent corrosion of metallic tanks is the use of coatings. Among the most commonly used coatings are the tin and, recently, the organometallic. Literature data about the corrosion resistance of the organometallic coating are scarce. This study aims to compare the corrosion resistance of automotive tanks with organometallic coating and tin coating, both in contact with various fuel systems. Different characterization and corrosion resistance techniques were used, such as salt spray test, immersion tests and electrochemical impedance spectroscopy. The results indicated a higher efficiency of the organometallic coating associated with the galvanized extra deep drawing steel, when compared to the tin coated steel.

Keywords: automotive tank fuel, organometallic coating, electrochemical impedance spectroscopy.

1 INTRODUÇÃO

No início do século XX, a gestão dos aspectos ambientais de um empreendimento não era desafiador. A ausência de conhecimento sobre os impactos das atividades industriais e econômicas levava somente a algumas medidas isoladas de proteção ambiental e estratégias de remediação em casos de acidentes (CURI, 2011).

A partir da década de 90, o PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) introduziu o conceito de “Produção mais limpa” (P+L) que sugere a substituição de tecnologias convencionais de controle por uma abordagem preventiva. Seu objetivo é conciliar as atividades produtivas e ambientais, diminuindo a quantidade de detritos gerados e, conseqüentemente, os impactos ambientais negativos. Desde 2003, o Brasil ratificou o documento “Declaração Internacional Sobre Produção Mais Limpa” do PNUMA, entrando na era da Sustentabilidade. Desde então, tornou-se necessário estabelecer um padrão de industrialização para equilibrar as necessidades das gerações de hoje e futuras com os interesses do mundo dos negócios (CURI, 2011).

Desde a última década, as pessoas estão se tornando mais conscientes em relação aos danos causados ao meio ambiente devido ao uso indiscriminado dos recursos naturais. Essa nova postura está levando o consumidor a assumir uma atitude mais crítica em relação às suas opções de consumo. A busca por produtos não tóxicos, biodegradáveis e reciclados passou a ser um motivador para as indústrias adequarem seus processos produtivos e permanecerem no mercado (CURI, 2011).

Dentre as principais fontes de poluição nos grandes centros urbanos podem-se citar a queima de combustíveis fósseis e a evaporação de hidrocarbonetos a partir de sistemas de combustíveis automotivos. Esses poluentes intensificam cada vez mais o aquecimento global devido à liberação de gases de efeito estufa. O aumento populacional e as grandes distâncias a serem percorridas durante o deslocamento nas cidades impulsionam o crescimento das indústrias automotivas e o número de veículos em circulação (MILLER, 2011).

Os biocombustíveis poluem menos por emitirem compostos menos poluentes do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e por terem um processo produtivo mais limpo. O uso dos biocombustíveis é considerado um dos principais mecanismos de combate ao aquecimento global reduzindo as emissões de gás carbônico (CO₂). Parte do CO₂ emitido pelos veículos é reabsorvida pelas plantações compensando as emissões. Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem vantagens ambientais significativas. Estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono, 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões) e 67% menos hidrocarbonetos (ANP, 2013).

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol e, em escala crescente, o biodiesel.

O etanol, extraído de cana-de-açúcar, pode ser utilizado puro (álcool etílico hidratado combustível) ou, quando anidro, adicionado à gasolina na proporção entre 20 e 25 %v/v. Os automóveis *flex* admitem a combinação de qualquer proporção de etanol e gasolina. No mercado europeu e americano é comum a venda de gasolina contendo 10 %v/v de etanol (E10), já nos veículos *flex*, dessas regiões, é utilizada a mistura E85. Este limite na mistura foi estabelecido para evitar problemas no arranque dos motores durante o inverno época em que as temperaturas são muito baixas (DAVIS, 2000).

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais. Uma das grandes vantagens do biodiesel é dispensar adaptações dos motores a diesel, podendo então, atender a frota já existente movida a óleo diesel (OLIVEIRA, 2001). A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, aprovou a adição de 2 %v/v de biodiesel ao diesel automotivo (B2). Este teor foi ampliado para 5 %v/v (B5), a partir de janeiro de 2010. No Brasil, existe uma grande variedade de oleaginosas que são potenciais fontes de óleos vegetais para biodiesel, destacando-se os óleos de soja, de algodão, de mamona e de girassol. Além dessas alternativas, porém de menor domínio tecnológico, podem ser citados como fonte de matéria-prima o babaçu, o pinhão-manso e a macaúba (PERES, 2006).

Para se adequarem às exigências da era da sustentabilidade e se manterem ativas no mercado, as indústrias automotivas têm buscado alternativas para minimizar os impactos ambientais de seus processos produtivos, bem como de seus produtos. Algumas têm investido em energias alternativas (carros elétricos ou solares) como substituintes dos combustíveis fósseis, mas, devido ao elevado custo, ainda não é acessível à grande maioria da população. Outros investimentos têm sido na redução do peso dos automóveis e na substituição de matérias virgens por recicladas, como no caso dos tecidos de alguns carros populares que são feitos de PET (polietileno tereftalato) reciclado.

Juntamente com as questões ambientais, a indústria automotiva deve garantir que os veículos tenham vida útil de pelo menos quinze anos de uso ou 150.000 milhas de rodagem, conforme estipula o órgão estadual americano, CARB (*California Air Resources Board*) divulgado no estudo realizado pela *Strategic Alliance for Steel Fuel Tanks – SASFT* (2004).

Sendo assim, é extremamente importante utilizar materiais de elevada resistência à corrosão ou barreiras eficientes para prolongar a vida útil dos veículos. A presença de variados poluentes atmosféricos, bem como a elevada presença de sais em regiões de costas marítima ou mesmo de regiões frias que utilizam o sal para derreter a neve são grandes aliados ao desenvolvimento da corrosão cosmética em peças metálicas dos veículos. Não pode esquecer-se da corrosão ocasionada pelo uso dos combustíveis nas peças utilizadas para estocagem e no sistema de alimentação destes nos veículos.

Embora os tanques plásticos (produzidos em polietileno de alta densidade - HPDE) possuam maior facilidade de produção, quando comparados com os tanques metálicos, eles apresentam problemas de permeabilidade a hidrocarbonetos. Os coeficientes de difusão de hidrocarbonetos em HDPE são da ordem de 10^{-8} cm²/s, resultando em uma velocidade de permeação de 8 g/dia (PACHECO, 1999).

O desenvolvimento dos tanques com multicamadas, isto é, com seis camadas intercaladas de plásticos termoplásticos e termofixos, proporcionou a minimização da permeação dos hidrocarbonetos tornando-a próxima a 0,2 g/dia, mas a presença

dos plásticos termofixos impede a reciclagem do tanque no final de sua vida útil (BROGNOLI, 2006).

Os tanques metálicos estanhados são 100% recicláveis e não são permeáveis aos combustíveis, permanecendo com a mesma massa e minimizando as perdas por evaporação durante sua vida útil. Como os aços são suscetíveis à corrosão, os tanques metálicos devem ser pintados externamente (geralmente por eletrodeposição catiônica – KTL) e internamente devem receber uma camada de estanho com um recobrimento polimérico. O estanho não é um metal pesado, nem tóxico. A tinta também não contém metais pesados, mas durante o processo produtivo gera um volume muito alto de efluentes que devem ser tratados, aumentando o custo de produção e a quantidade de resíduos (SUZUKI, 2007).

Como alternativa a esses tanques, existem hoje no mercado, tanques metálicos com recobrimento organometálico que associam as vantagens de serem 100% recicláveis, não serem permeáveis aos hidrocarbonetos, não utilizarem metais, como o chumbo e o cromo, e não necessitarem de serem pintados após a estampagem. O recobrimento organometálico é aplicado sobre as chapas de aço galvanizadas antes do processo de estampagem (SASFT, 2004). Estima-se que esses tanques possuam um custo de matéria prima em torno de 25% menor que os custos dos tanques estanhados.

Nesse trabalho, será dado enfoque ao estudo da corrosão de tanques automotivos metálicos com recobrimento organometálico e com recobrimento de estanho em contato com misturas de álcool etílico hidratado combustível e gasolina, e misturas de biodiesel e diesel, uma vez que não existe nenhum outro trabalho, publicado na literatura, que estude a resistência à corrosão dos tanques automotivos metálicos com recobrimento organometálico em contato com esses combustíveis.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a resistência à corrosão de tanques automotivos com recobrimento organometálico em diferentes fluidos combustíveis.

2.1 Objetivos Específicos

1. Caracterizar as camadas aplicadas sobre o aço EEP utilizado na fabricação de tanques metálicos com recobrimento organometálico.
2. Determinar os valores médios das massas das camadas de zinco e do lubrificante bem como a espessura média do recobrimento organometálico.
3. Avaliar a resistência à corrosão dos tanques automotivos com recobrimento organometálico e estanhado em contato com blendas de biodiesel/diesel, álcool etílico hidratado/gasolina e biodiesel de variadas matrizes.
4. Avaliar o grau de agressividade das blendas combustíveis.
5. Comparar a resistência à corrosão dos recobrimentos organometálicos produzidos por duas indústrias diferentes (A e B) com o recobrimento de estanho (também utilizados em tanques automotivos) nos diversos fluidos combustíveis através da análise dos resultados previamente encontrados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tanques Automotivos Com Recobrimento Organometálico

A criação do programa *Low Emission Vehicle* (LEV), pelo governo norte americano, diminuiu a tolerância para as emissões evaporativas de hidrocarbonetos em tanques automotivos e, com isso, os custos da produção de tanques plásticos sofreram um aumento significativo, visando à diminuição da sua capacidade de permeação de hidrocarbonetos (SUZUKI, 2007).

A partir de então, a indústria automotiva, juntamente com a indústria siderúrgica, vem desenvolvendo uma variedade de sistemas de aços pré-pintados e pós-pintados para atender às especificações ambientais e melhorar a sua conformabilidade e resistência. A impermeabilidade inerente do aço é ideal para limitar as emissões evaporativas dos tanques e torná-los totalmente recicláveis no final de sua vida útil, favorecendo o meio ambiente (SUZUKI, 2007).

Durante o século XX, os tanques recebiam um recobrimento à base de chumbo e estanho conhecido como *Terne Plate*. Como o chumbo é um metal pesado e seus vapores são muito tóxicos, esse recobrimento foi substituído por recobrimentos galvanizados e estanhados (SUZUKI, 2007).

Hoje em dia é possível encontrar tanques automotivos com recobrimento organometálico em substituição aos estanhados. Esses tanques, considerados ecológicos devido ao seu processo produtivo e a não utilização de metais tóxicos em sua composição, são produzidos a partir do aço de estampagem extra-profunda (EEP). De acordo com as empresas que produzem o aço com recobrimento organometálico, antes do processo de conformação dos tanques, o aço recebe uma camada de zinco através do processo de galvanização à quente seguida de tratamento térmico (*galvannealed*) e em seguida é recoberto mecanicamente com uma tinta organometálica. Após a cura da tinta, o aço recoberto recebe uma camada de cera lubrificante para minimizar o atrito durante o processo de estampagem. O lubrificante é retirado por lavagem em água quente após a estampagem dos semi-corpos, também conhecidos como *shells*.

3.2 Aço de Estampagem Extra-Profunda (EEP)

O aço de estampagem extra-profunda é produzido em formato de chapas, por laminação a frio, conforme a norma NBR 5915. Essa norma estipula os limites para a sua composição química e para as propriedades mecânicas. A tabela 1 mostra a composição química para o aço EEP conforme estipulado por essa norma.

TABELA 1

Composição química do aço EEP conforme NBR 5915

Elemento químico	carbono	manganês	fósforo	enxofre	alumínio
Composição (% m/m)	0,080 ± 0,030	0,450 ± 0,030	0,030 ± 0,010	0,030 ± 0,010	0,020 ± 0,010

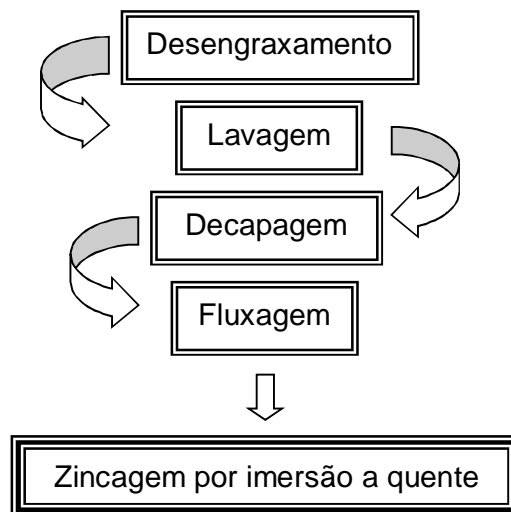
Os valores para as propriedades mecânicas são:

- a) Limite de escoamento: 140/230 MPa
- b) Limite de resistência: 270/350 MPa
- c) Dureza Rockwell máxima: 50 HRB máx

O aço EEP é caracterizado pela ductibilidade e pela grande facilidade de conformação.

3.3 Galvanização a Quente – *Galvannealed*

Segundo MARDER (2000) e PANNONI (2008), a galvanização a quente (zincagem) consiste na imersão de uma peça de aço, pré-tratada quimicamente, em um banho de zinco fundido. Durante a imersão, ocorrem reações entre o zinco e o ferro, resultando em um revestimento resistente à corrosão. Quanto melhor a preparação da chapa a ser galvanizada, melhor é o acabamento final e a aderência do zinco devido à ativação da superfície do substrato. A figura 1 mostra o fluxograma das etapas de preparação do aço a ser galvanizado segundo esses autores.

FIGURA 1 Fluxograma das etapas de preparação do aço para galvanização.

O desengraxamento é realizado por uma solução alcalina quente para remover todas as impurezas levemente aderidas à superfície como óleos, graxas, sujeiras e limalhas de ferro. A presença de substâncias gordurosas na superfície do metal prejudica a ação dos ácidos de decapagem. Em seguida a lavagem é realizada com água corrente para retirada de todo o resíduo da solução alcalina visando a não contaminação dos outros banhos (MARDER (2000) e PANNONI (2008)).

A decapagem remove as carepas de laminação e outros óxidos que possam estar presentes na superfície do aço. Consiste na imersão da peça em um banho de ácido clorídrico (HCl) de concentração entre 15 e 17 %v/v, à temperatura ambiente. É comum o uso de inibidores para evitar o ataque excessivo do ferro e a fragilização do aço pelo hidrogênio, além de outros aditivos para reduzir a tensão superficial entre o substrato e a solução decapante. Após a decapagem, a peça é novamente lavada em água corrente para, então, ir para a próxima etapa. A fluxagem é necessária para dissolver qualquer impureza e retirar a umidade ainda remanescente no substrato. Esse procedimento impede a oxidação do zinco durante a imersão em zinco fundido. O processo é realizado por imersão em uma mistura de cloretos de zinco e amônia formando uma fina película na superfície do substrato. Essa película é sublimada, juntamente com as impurezas presentes, no momento que a peça é imersa no zinco fundido a uma temperatura entre 445 °C e 460 °C (MARDER (2000) e PANNONI (2008)).

O banho de zinco fundido recebe a adição de, pelo menos, 0,135 %m/m de alumínio com o intuito de inibir parcialmente as reações ferro-zinco. Durante a zincagem a quente deve-se formar, controladamente, camadas intermetálicas de ferro-zinco (Fe-Zn) denominadas *zeta*, *delta* e *gama*. Como a temperatura da reação é muito baixa se comparada com a temperatura de fusão do aço, o zinco não consegue difundir através dos grãos de ferrita, logo, somente se difunde pelos contornos dos grãos onde se depositam as camadas intermetálicas. Quanto mais próxima do substrato, maior é o percentual de ferro da camada. As reações de precipitação destas camadas ocorrem com expansão volumétrica o que provoca o rompimento da camada inibidora de zinco com a expulsão dos seus átomos, limitando a sua quantidade e formando crateras na superfície. Essas reações são chamadas de *outbursts* (GUTTMANN, 1995).

A dureza de cada camada é variável e aumenta conforme se aproxima do substrato fornecendo maior proteção a riscos e abrasão. A espessura da camada externa de zinco depende do tempo e velocidade de imersão e do estado da superfície do metal base. Todas as camadas são permanentemente ligadas ao substrato e o zinco funciona como eletrodo de sacrifício por ter potencial de redução menor que o ferro, favorecendo a oxidação do zinco e a proteção do ferro. Após alguns segundos de imersão, a chapa recoberta passa por jatos de ar ou nitrogênio a alta pressão, para remover o excesso de zinco e controlar a espessura da camada depositada (GUTTMANN, 1995).

Conforme os fabricantes do aço com recobrimento organometálico, a espessura da camada de zinco deve variar entre 5 e 7 μm para a fabricação dos tanques automotivos.

3.4 Recobrimento Organometálico

Após a etapa da galvanização, as chapas de aço EEP recebem o recobrimento organometálico. Esse recobrimento é uma tinta aplicada mecanicamente sobre o aço galvanizado e que, posteriormente, passa por cura. As etapas de preparação do aço EEP galvanizado para a aplicação do recobrimento organometálico são descritas a seguir.

Antes da utilização da tinta, essa deve ser vigorosamente agitada a fim de produzir uma viscosidade e densidade uniforme evitando o aparecimento de linhas de sujidades, a partir de partículas de alumínio soltas, sobre a superfície dos rolos de aplicação. Para garantir uma aplicação homogênea, as chapas devem ser lavadas com detergente alcalino suave a uma temperatura entre 60 °C e 70 °C. Não se deve utilizar soda cáustica, pois a sua presença provoca fraca adesão do recobrimento. O detergente deve ser capaz de retirar todos os resíduos da superfície das chapas bem como qualquer resíduo de lubrificação. O enxágue das chapas é outro ponto essencial no processo de aplicação do recobrimento. O volume e o fluxo da corrente de água devem ser suficientes para lavar os detritos e resíduos do detergente na superfície da chapa. A temperatura da água, nessa etapa, varia entre 60 °C e 70 °C (MAGNI, 2012).

Após o enxágue, o excesso de água é retirado das chapas e essas são secas por uma lâmina de ar que sopra todo o excesso de água. Nesse ponto, a chapa deve estar completamente seca e pronta para receber o recobrimento organometálico. A aplicação do recobrimento organometálico é realizada por intermédio de rolos em ambos os lados das chapas. A tinta deve estar em constante agitação para garantir a sua homogeneidade. Após a aplicação, o recobrimento passa por um processo de cura a uma temperatura próxima a 250 °C (MAGNI, 2012).

Segundo as empresas que fabricam o aço com recobrimento organometálico, a espessura do recobrimento deve estar entre 8 e 12 µm após a cura.

Para que o aço recoberto possa ser estampado, sem danos ao recobrimento devido ao atrito, deve receber uma camada protetora de uma cera lubrificante. O lubrificante proporciona uma película que mantém a capacidade de lubrificação da peça mesmo em condições úmidas. É essencialmente biodegradável e facilmente retirado com água quente. A sua aplicação se faz por imersão da chapa de aço recoberto com o organometálico em um banho aquoso do lubrificante a 60 °C. A velocidade de secagem é da ordem de 1 segundo por 100 mg de lubrificante (MAGNI, 2012).

A figura 2 representa o aço recoberto pronto para a estampagem dos semi-corpos superior e inferior dos tanques automotivos, conforme indicam as empresas fabricantes.

FIGURA 2 Esquema do aço EEP galvanizado, com recobrimento organometálico e lubrificante em ambas as faces.



3.5 Estampagem e Montagem do Tanque

O processo de estampagem tem por finalidade a fabricação de peças através da conformação mecânica a frio. A estampagem é realizada na região plástica de deformação das chapas metálicas. O processo submete a chapa plana a um estado complexo de tensões e deformações que alteram sua espessura durante o processo, comportamento que é denominado de estiramento. As ferramentas que permitem a obtenção da forma desejada são denominadas estampos e as máquinas que fornecem a energia e os movimentos necessários para a conformação são denominadas prensas (MESQUITA, 1997).

Segundo os fabricantes de tanques metálicos automotivos, os semi-corpos superior e inferior dos tanques são estampados separadamente. Em seguida eles são

lavados com água quente para retirar a camada do lubrificante e soldados por um processo de solda contínua com fio perdido (solda costura). Os componentes periféricos, como tubos para alimentação de combustível, reforços para fixação, anéis de suporte de filtro, módulo de combustível, canister, etc, são fixados através de soldagem à resistência, brasagem e/ou cravamento.

Após a união dos semi-corpos e montagem dos componentes periféricos, todos os reservatórios são testados quanto à estanqueidade. Na maioria dos processos, este teste pode ser repetido algumas vezes, para que se tenha a garantia da estanqueidade e maior segurança na utilização dos tanques.

Como os combustíveis ficam estocados nos tanques, o seu recobrimento deve ser resistente aos variados tipos de combustíveis por um longo período de tempo. A tecnologia *flex-fuel* permite uma gama de combinações no sistema álcool/gasolina e a adição de biodiesel ao diesel introduziu novas dúvidas ao mercado automotivo, pois pesquisas indicam que o biodiesel, mesmo apresentando a vantagem de ser renovável, possui a desvantagem de ser mais corrosivo que o diesel (MARU, 2009).

3.6 Combustíveis

3.6.1 Gasolina

A gasolina é um combustível energético utilizado em motores de ciclo Otto. É uma mistura de vários tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos (cicloalcanos), olefínicos (alcenos) e aromáticos representando as frações líquidas leves do petróleo com faixa de temperatura de destilação entre 30 °C e 200 °C (ANP, 2012).

Dentre os tipos mais comuns de gasolinas podemos citar (PETROBRAS, 2013):

1. Gasolina A Comum: gasolina sem adição de álcool etílico anidro combustível.
2. Gasolina C Comum: gasolina com adição de 20 a 25 %v/v de álcool etílico anidro combustível. Essa porcentagem varia conforme a legislação vigente. A adição desse álcool à gasolina aumenta sua octanagem e reduz as suas emissões durante o processo de queima nos motores.

3. Gasolina C Aditivada: é a gasolina comum acrescida de corantes e aditivos. Esses aditivos têm a propriedade de minimizar os depósitos formados nos tanques e motores por ação detergente.

3.6.2 Álcool Etílico Combustível

O álcool etílico combustível é um biocombustível derivado de biomassas, principalmente da cana-de-açúcar. Como possui alto poder de compressão, passou a ser adicionado à gasolina, em substituição do chumbo tetraetila, para aumentar a sua octanagem. Com isso, reduziu as emissões de chumbo à zero % e contribuiu para a redução de emissões de SO₂, CO e hidrocarbonetos (ROCHA, 2009).

Existem dois tipos de álcool etílico combustível (ROCHA, 2009):

1. Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC): É uma mistura binária azeotrópica de álcool/água que atinge um teor da ordem de 96 °GL. Pode ser utilizado diretamente em motores tipo ciclo Otto.
2. Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC): é adicionado à gasolina A para obtenção da gasolina C. A sua produção é a partir do AEHC onde se adiciona ciclohexano para formar uma nova mistura azeotrópica ternária – ciclohexano-água-álcool – que é destilada, obtendo-se o AEAC com aproximadamente 99,7 °GL e uma solução rica em ciclohexano que pode ser reutilizada em novo ciclo de produção do AEAC.

Para evitar fraudes na venda de combustíveis, o AEAC possui a adição de corante de cor laranja. Como o AEHC é incolor, o corante denuncia a presença de AEAC adicionado irregularmente à água para ser comercializado como AEHC (ANP, 2013).

3.6.3 Diesel

O diesel é obtido pela destilação do petróleo, na faixa de temperatura compreendida entre 250 °C e 370 °C. É constituído basicamente por hidrocarbonetos (parafinas, naftênicos, olefinas e aromáticos) com o número de carbono nas cadeias variando de 12 a 18 (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

A partir de 1º de janeiro de 2010, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) passou a obrigar a adição de 5 %v/v de biodiesel a todo diesel comercializado no Brasil através da Resolução CNPE Nº 6 de 2009.

No Brasil, o diesel desempenha um papel importante na economia industrial sendo utilizado no abastecimento das frotas de ônibus, de caminhões, de locomotivas, de geradores de eletricidade, de equipamentos agrícolas, dentre outros.

A Resolução ANP Nº 65 de 16/12/2011, define variados tipos de diesel que se diferenciam quanto à adição de biodiesel e à quantidade de enxofre presente.

Quanto à adição de biodiesel:

- a) óleo diesel A: não possui adição de biodiesel.
- b) óleo diesel B: possui adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

Quanto ao teor de enxofre:

- a) Óleo diesel A S10 e B S10: teor de enxofre de 10 mg/kg (máximo).
- b) Óleo diesel A S50 e B S50: teor de enxofre de 50 mg/kg (máximo).
- c) Óleo diesel A S500 e B S500: teor de enxofre de 500 mg/kg (máximo).
- d) Óleo diesel A S1800 e B S1800: teor de enxofre de 1800 mg/kg (máximo).

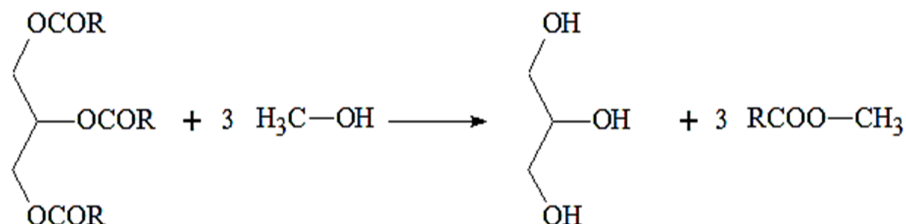
Cada tipo de diesel está destinado a regiões específicas do país, conforme determinação da ANP nº 65, 2011. Os dieséis com menores teores de enxofre são comercializados nos grandes centros urbanos, com o intuito de diminuir a poluição atmosférica gerada por óxidos de enxofre liberados durante a queima, enquanto que os dieséis com maiores teores são comercializados em regiões com menores problemas ambientais, devido ao alto custo do processo de dessulfuração.

3.6.4 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável que não contém compostos de enxofre em sua composição. É obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou de gorduras animais (FIGURA 3) na presença de álcool metílico e um catalisador,

geralmente hidróxido de sódio ou potássio. Suas características químicas são muito parecidas com o diesel, por isso é adicionado ao diesel na proporção de 5 %v/v (ROCHA, 2009).

FIGURA 3 Reação de transesterificação de óleos ou gorduras na presença de metanol.



O biodiesel de soja é o mais produzido e comercializado no Brasil devido à grande disponibilidade e alta produtividade de grãos de soja (600 Kg/ha) (VALLE, 2009).

A presença de ácidos graxos insaturados na sua composição do biodiesel favorece a sua degradação quando comparado com os combustíveis fósseis, uma vez que os ácidos graxos insaturados apresentam sítios reativos sensíveis à oxidação. Os principais agentes de degradação são: o oxigênio, a temperatura e a umidade (MORETTO e FETT, 1998).

Por possuir grupo oxigenado polar (carboxila), o biodiesel é um meio higroscópico (cerca de 30 vezes superior à capacidade de absorção de água do diesel comum), o que também altera a sua tendência natural à oxidação e, por conseguinte, eleva o seu potencial corrosivo (AMBROZIM, 2009).

3.7 Corrosão

Corrosão é a deterioração espontânea de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos. Esta deterioração pode ser observada pelo desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado ao uso (GENTIL, 2007).

A corrosão pode gerar perdas econômicas diretas ou indiretas que são estimadas em cerca de 3% do PIB em países desenvolvidos (NUNES, 2003).

Existem vários problemas associados à corrosão como: estética, manutenção do recobrimento utilizado na proteção do metal, interrupção de um processo produtivo ou contaminação do produto e perda de material devido a vazamentos de dutos e tanques, podendo causar contaminações ambientais e problemas de saúde e de segurança (GENTIL, 2007).

3.7.1 Processos e Fatores que Influenciam a Corrosão

A termodinâmica das reações envolvidas durante a corrosão permite avaliar o curso do processo corrosivo. Seus princípios conduzem a informações sobre os produtos intermediários das reações parciais complementares anódicas e catódicas que juntas constituem o processo global. As estruturas e características desses produtos intermediários podem controlar a resistência da superfície do metal (TALBOT, 1998).

Do ponto de vista cinético, o maior interesse do processo é a taxa de corrosão do sistema. Quando a cinética da reação é lenta, a velocidade da destruição de um material pode ser tão baixa que, quando monitorada, não seja causa de grande preocupação. Em temperaturas mais elevadas, usualmente as reações de corrosão ocorrem mais rapidamente devido ao aumento da cinética da reação e da velocidade de difusão de íons (GENTIL, 2007).

3.7.2 Formas de Corrosão mais Comuns em Tanques

As formas de corrosão geralmente são apresentadas considerando a sua morfologia. Existem alguns tipos mais característicos de corrosão em tanques automotivos como: corrosão generalizada ou uniforme, corrosão por pite, em frestas e por aeração diferencial.

As descrições desses processos são apresentadas a seguir:

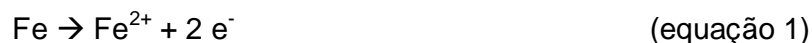
3.7.2.1 Corrosão Generalizada ou Uniforme

Embora ocorra em toda a extensão da superfície do material, a corrosão generalizada é a menos perigosa das corrosões. As reações de oxidação e de redução ocorrem aleatoriamente na superfície exposta da peça, o que resulta em superfícies com o mesmo grau de corrosão com perda uniforme de massa da superfície. Seus efeitos podem ser previstos e levados em conta quando for feita a especificação de espessuras das paredes metálicas de tanques e de tubos. Essas espessuras são superdimensionadas, considerando-se o metal que será perdido devido à corrosão (MCCAFFERTY, 2010).

3.7.2.2 Corrosão por Pites

É uma das formas mais destrutivas e perigosas de corrosão, pois pode acarretar a perda ou falha de um equipamento devido a uma única perfuração com pequena perda de material. Geralmente é muito difícil de ser detectada devido ao seu pequeno tamanho e por estar coberta de produtos de corrosão (MCCAFFERTY, 2010).

Dentre os causadores da corrosão por pite estão os íons cloreto e o hidrogênio. É um processo autocatalítico que dissolve rapidamente o metal dentro do pite tendendo a produzir um excesso de cargas positivas nessa área, assim favorece a migração dos íons cloreto para restabelecer a eletroneutralidade. Essa migração aumenta a concentração de cloreto dentro do pite e, como resultado da reação de hidrólise, uma alta concentração de ácido clorídrico acelerando ainda mais o processo de dissolução do metal (MCCAFFERTY, 2010). O mecanismo da formação dos pites pode ser representado pelas equações 1 a 4:



3.7.2.3 Corrosão por Frestas

A corrosão em frestas é muito comum, e geralmente está associada a um pequeno volume de solução estagnada em uma fresta ou fenda. A fresta deve ser ampla o suficiente para permitir a entrada da solução e suficientemente estreita para manter uma zona de estagnação (MCCAFFERTY, 2010).

3.7.2.4 Corrosão por Aeração Diferencial

Este tipo de corrosão pode ocorrer na interface combustível/ar devido às variações da concentração de oxigênio no meio líquido. Como o potencial eletroquímico de um material metálico torna-se cada vez mais catódico quanto maior for a concentração de oxigênio no meio ao seu redor, as áreas em contato com maior concentração de oxigênio serão catódicas, enquanto que aquelas em contato com menor concentração serão anódicas (MCCAFFERTY, 2010).

3.8 Testes para Avaliação da Corrosão

Na avaliação de um revestimento, é importante verificar a sua capacidade de barreira para evitar a corrosão do metal quando este estiver exposto a um meio corrosivo. Vários tipos de testes podem ser realizados. GENTIL (2007) classifica-os em três categorias a seguir:

3.8.1 Teste em Uso

Avalia as alterações do material ao longo do seu uso e nas mesmas condições. O tempo necessário para obter a informação real é longo e, conforme a diversidade a que é exposto, gera resultados diferentes para um mesmo material, dificultando a reprodutibilidade dos testes.

3.8.2 Exposição Estática

Exposição do material em lugares fixos, em variadas atmosferas por longos períodos de tempo. A avaliação é realizada pela análise da perda ou do ganho de massa do corpo de prova.

3.8.3 Testes Acelerados

São úteis para se estimar a durabilidade de materiais em termos de taxas de corrosão em um curto intervalo de tempo. Esses métodos fornecem informações importantes em relação aos efeitos da agressividade do meio. Embora não reproduzam com fidelidade as condições de trabalho, apresentam resultados que podem ser comparados e correlacionados com os ensaios em condições reais. Os ensaios acelerados incluem os ensaios ciclados (ciclos de umedecimento e secagem), de névoa salina e de câmara úmida.

3.9 Testes Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos também são muito importantes para a avaliação da resistência à corrosão de um revestimento ou de um metal em diferentes meios. Dentre eles destacam-se o teste de potencial em circuito aberto e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.9.1 Potencial em Circuito Aberto (OCP)

Quando um metal está imerso em um determinado meio ocorrem reações anódicas e catódicas. No momento em que as velocidades dessas reações se igualam, o sistema atinge um estado eletroquímico estacionário, ou seja, atinge um valor de potencial de corrosão (E_{corr}) onde as densidades de corrente (I_{corr}) de ambos os processos são idênticas (WOLYNEC, 2003).

O valor do E_{corr} depende das atividades das espécies envolvidas e da natureza dos processos anódicos e catódicos sendo, então, dependente das reações que ocorrem na interface da superfície do metal com o meio.

3.9.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A EIS é uma ferramenta com tempo de resposta muito menor do que os testes realizados em câmaras, o que pode minimizar o tempo entre o desenvolvimento de um novo revestimento e sua implementação comercial. Se comparada com as técnicas convencionais de caracterização, a EIE pode fornecer informações para análise individual de características dos materiais (MACDONALD, 2005).

A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente), enviado a esse circuito, encontra ao percorrê-lo.

Para a realização dos ensaios de EIS é importante que o potencial de corrosão esteja constante, pois a perturbação aplicada ao eletrodo durante o ensaio ocorre em torno do E_{corr} . A técnica é não-destrutiva e não-perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude não alterando o E_{corr} (MACDONALD, 2005).

O princípio da EIS consiste em aplicar um sinal alternado, através de um potenciostato, a um eletrodo inserido num eletrólito. A perturbação inicial de potencial (ΔE) é comparada com a resposta do eletrodo (ΔI), pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Portanto, a impedância (Z) mede a relação entre ΔE e ΔI . A interface metal/solução pode ser representada por um circuito elétrico equivalente. Quando uma corrente alternada é aplicada nesse circuito equivalente, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm (MCCAFFERTY, 2010; MACDONALD, 2005).

O potencial elétrico (E) varia com o tempo através da equação:

$$E(t) = A \cos(\omega t) \quad (\text{equação 5})$$

onde A é o valor máximo da amplitude da corrente alternada e ω é a frequência angular (expressa em radianos/segundo), e é relacionada com a frequência (f , expressa em Hertz) da seguinte forma:

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{equação 6})$$

A resposta da corrente elétrica (I) é dada por:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \Phi) \quad (\text{equação 7})$$

onde Φ é o ângulo de fase, ou seja, a defasagem da corrente com relação ao potencial. A relação geral entre potencial e corrente pode ser representada por:

$$E(t) = ZI(t) \quad (\text{equação 8})$$

Utilizando a identidade matemática $\exp(j\Phi) = \cos\Phi + j\sin\Phi$, onde j é um número complexo, é possível exprimir a impedância por:

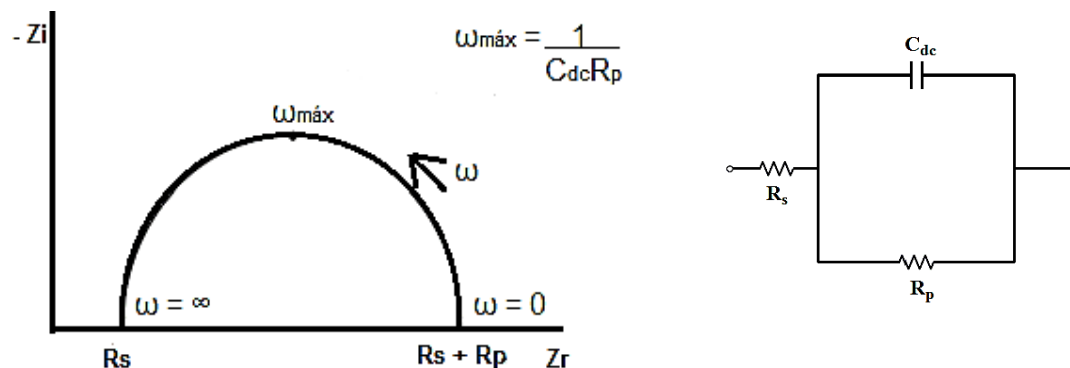
$$Z = |Z|\exp(j\Phi) \quad \text{ou} \quad Z = Z' + jZ'' \quad (\text{equação 9})$$

Os resultados de medições por EIS podem ser apresentados na forma de diagramas de Nyquist e Bode.

O diagrama de Nyquist é um plano complexo de coordenadas cartesianas. O eixo da abscissa representa a parte real Z' e o eixo da ordenada representa o inverso da parte imaginária Z'' , ambos obtidos sob uma grande variação de frequência (geralmente de 10^3 Hz a 10^{-3} Hz). A figura 4 representa um diagrama de Nyquist simples e seu respectivo circuito equivalente. Em alta frequência, determina-se o valor da resistência do eletrólito (R_s) e, em baixa frequência, determina-se a resistência à polarização (R_p), C_{dc} é a capacitância da dupla camada associada com a interface metal/solução (MCCAFFERTY, 2010).

Deste modo, o espectro de impedância pode ser dividido em duas partes diferentes: a parte em alta frequência que representa as propriedades de barreira do recobrimento e a parte em baixa frequência que representa as reações ocorridas nos poros dos recobrimentos.

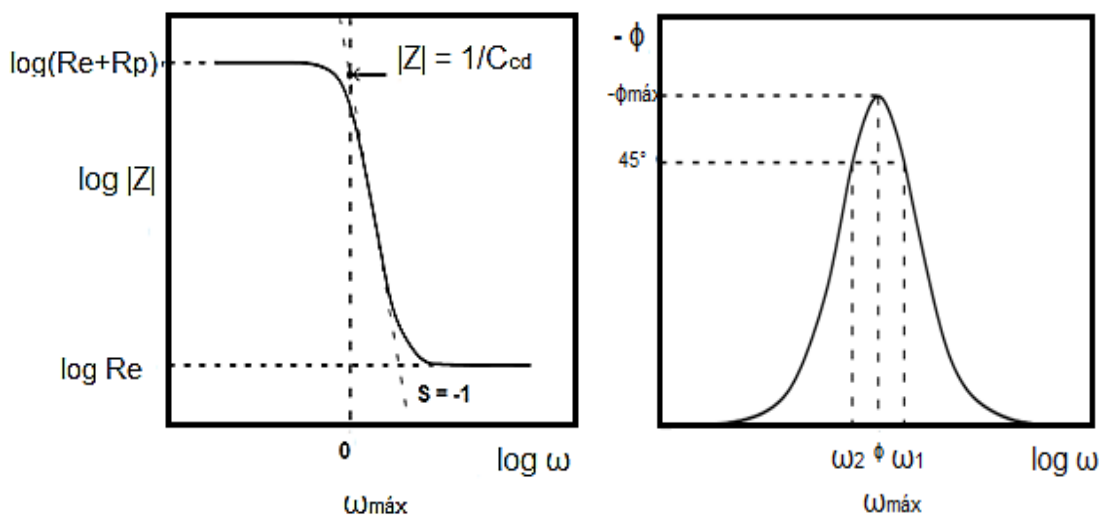
FIGURA 4 Diagrama de Nyquist simples e seu respectivo circuito equivalente.



Fonte: WOLYNEC, 2003

O diagrama de Bode (FIGURA 5) consiste de um plano de eixos ortogonais, no qual se têm no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância ($\log |Z|$) em ohm.cm^2 e o ângulo de fase (Φ) em graus; e no eixo das abscissas, se tem a frequência ω ou o seu logaritmo ($\log \omega$), em Hertz. Cada máximo presente no diagrama de ângulos de fases indica a presença de uma interface no sistema analisado (WOLYNEC, 2003).

FIGURA 5 Diagrama de Bode para o circuito equivalente da figura 4.



Fonte: WOLYNEC, 2003

A EIS é mais utilizada em meios eletrolíticos. Em meios muito resistivos, como os combustíveis e biocombustíveis, os diagramas de Nyquist e Bode sofrem deformações, dificultando a análise dos resultados. BROSSIA E KELLY (1995) afirmam que a baixa condutividade do meio dificulta a realização de ensaios eletroquímicos devido à elevada queda ôhmica e que a compensação da queda ôhmica instrumental tradicional nem sempre é bem sucedida em função da instabilidade do próprio meio. Em continuidade, também afirmam que os eletrodos de referência desenvolvidos para o meio aquoso não devem ser utilizados em meios orgânicos resistivos, pois provocam a contaminação do meio orgânico com água e com eletrólitos. Nesse caso, é interessante o emprego de um eletrodo de quase-referência (EQR) para prevenir a contaminação do meio orgânico além de diminuir a queda ôhmica em meios de baixa condutividade (BRETT, 1996).

Infelizmente, nenhum teste dá uma resposta clara se a peça irá ou não resistir à corrosão em qualquer meio. É impossível projetar um teste que satisfaça todas as condições e todas as variedades de corrosão média, especialmente no campo de testes acelerados. Todos os testes, quando utilizados em conjunto, podem dar uma visão geral sobre as resistências dos materiais em diversos meios.

4 ESTADO DA ARTE

Os tanques automotivos com recobrimento organometálico estão há pouco mais de seis anos no mercado nacional. A única publicação encontrada sobre o recobrimento organometálico foi um relatório com os resultados de uma pesquisa de avaliação da resistência à corrosão de tanques automotivos pré-pintados, utilizando como meio eletrolítico o combustível CE10A, em conformidade com a norma SAE J1681. Esse documento foi publicado pela SASFT (Aliança Estratégica para Tanques Combustíveis de Aço) em 2005. Os ensaios realizados foram os de imersão, névoa salina e cíclicos. Os resultados indicaram que o recobrimento organometálico possui resistência superior a 15 anos de vida útil nesse combustível.

Procurando entender um pouco mais sobre recobrimentos de base metálica e de base orgânica, verificou-se a existência de estudos que apontam a variação da espessura dos recobrimentos como fator limitante para uma proteção eficiente.

Para aços recobertos com zinco, não pintados, o mecanismo de proteção é por barreira, enquanto que, em alguma região com falha, o mecanismo de proteção é galvânico. A espessura da camada de zinco é fundamental, pois quanto maior for sua a espessura, maior será a barreira física oferecida por ela e maior será a disponibilidade de zinco para oxidar no lugar do ferro do substrato, quando o mecanismo for galvânico (ALVARENGA, 2007).

ROUT *et al.* (2005) estudaram a resistência à corrosão dos aços *galvannealed* (GA) e galvanizado *plain-skin* (GP-SP) por EIS em solução de NaCl 3,5 %m/m. O comportamento de resistência à corrosão do recobrimento GA foi superior em comparação com o recobrimento GP-SP.

BANDYOPADHYAY *et al.* (2006) afirmam que, embora o uso de revestimentos à base de zinco seja vantajoso, eles não oferecem proteção catódica para o aço em todos os tipos de atmosferas naturais e, portanto essas camadas devem ser protegidas por recobrimentos complementares como, por exemplo, os recobrimentos organometálicos.

RAHSEPAR e BAHROLOLOOM (2009) utilizaram a EIS para estudar os recobrimentos de composição modulada multicamadas (CMM) de Ni/Zn. Após imersão prolongada de até 48 horas, os resultados mostraram que revestimentos CMM de Ni/Zn possuem uma melhor resistência à corrosão em comparação com a de uma única camada de zinco.

GONZÁLEZ *et al.* (2001) estudaram o efeito da espessura de recobrimentos orgânicos (epoxi-poliamida) na proteção da corrosão de aço galvanizado utilizado em torres de transmissão. Os cupons foram imersos em uma solução aquosa de NaCl 3,0 %m/m e analisados por EIS. Os resultados indicaram que a proteção é efetiva quando a película de recobrimento possui espessura superior a 200µm.

Segundo BIERWAGEN *et al.* (2003), a técnica de EIS é um excelente método para examinar as propriedades de proteção à corrosão de recobrimentos orgânicos. Juntamente com outros ensaios acelerados, é possível estimar o tempo de vida de proteção à corrosão de recobrimentos. A correlação de circuitos equivalentes pode oferecer informações sobre os mecanismos de corrosão.

Em se tratando do estudo da agressividade de meios combustíveis, a corrosividade do álcool etílico tem sido estudada desde a década de 80. Segundo AMBROZIM e KURI (2009) os ensaios de imersão em etanol foram os primeiros realizados em diferentes metais. Os resultados indicaram que o pH e a presença de impurezas, como cloretos e água, são fundamentais na influência do grau de agressividade dessas amostras.

Em 1987, SOUZA *et al.* estudaram a corrosividade do álcool etílico com e sem inibidores de corrosão utilizando a técnica de EIS. Com o meio muito resistivo, compararam os resultados utilizando células com dois e três eletrodos. Os resultados apontaram o uso de células com dois eletrodos, de grande área e pequena distância entre si, sendo mais eficientes para as medidas de impedância eletroquímica em meios resistivos.

SANTOS *et al.* (2010) estudaram a corrosão em meio de etanol utilizando uma célula eletroquímica tipo "Tait" com contra-eletródo e eletródo de quase referência

(EQR) de aço inoxidável AISI 316 e eletrodo de trabalho de aço-carbono AISI1020. Os resultados permitiram concluir que a técnica da impedância eletroquímica mostrou-se adequada para o estudo do meio etanol, entretanto, foi necessário conhecer o comportamento eletroquímico dos meios orgânicos para realizar a interpretação dos resultados obtidos.

A EIS também foi utilizada por JAFARI (2011) na avaliação dos efeitos do etanol, como um aditivo da gasolina, e água, como contaminante, no comportamento da corrosão de componentes metálicos de um sistema de fornecimento de combustível. Os resultados revelaram que a adição de etanol à gasolina combustível diminuiu a resistência da solução resultando num aumento das taxas de corrosão do metal em amostras contendo misturas de etanol e gasolina. A presença de água como contaminante causou uma diminuição na resistência de polarização dos espécimes ferrosos.

A corrosividade do biodiesel também tem sido estudada por EIS. KAMISNKI e KURZYDLOWSKI (2008) investigaram a resistência à corrosão de aço inox e aço carbono em biodiesel contendo quantidades diferentes de ácidos. A resistência à corrosão foi determinada por EIS em amostras imersas na interface água/biodiesel durante 26 semanas. Os autores concluíram que as medidas de EIS são suscetíveis a alterações dependendo da qualidade da camada de biofilme no aço.

JAKAB *et al.* (2008) utilizaram a EIS no estudo da resistência à corrosão do aço carbono em biodiesel e misturas diesel/biodiesel, empregando um sistema de dois eletrodos de aço-carbono separados por uma distância muito pequena. Os autores verificaram que os resultados são influenciados pela condutividade das misturas de biodiesel, de maneira que a condutividade é tão baixa que nenhuma taxa de corrosão pode ser verificada.

A EIS também foi utilizada por DIAZ-BALLOTE *et al.* (2009) para estudarem o efeito corrosivo do biodiesel de canola sobre o alumínio conforme o número de lavagens desse meio durante seu processo de fabricação. Concluíram que o potencial corrosivo do meio foi diretamente proporcional à quantidade de impurezas

presentes. Nesses dois casos em particular, os meios não eram tão resistivos uma vez que possuíam impurezas ou água favorecendo as medições.

Vários pesquisadores também estudaram a corrosão de metais em contato com biodiesel de diversas matrizes utilizando testes de imersão estática de longa duração com período médio de 300 dias. KAUL *et al.* (2007) utilizaram biodiesel de pinhão-manso, *pongamia*, *salvadora oleoides*, *madhuca indica* e diesel para avaliar a corrosão de partes do motor. Verificaram que biodiesel de *madhuca indica* e *biodiesel de pongamia* não provocam corrosão nos pistões dos motores, ao contrário do biodiesel de *salvadora* que possui grande quantidade de compostos contendo enxofre.

MARU *et al.* (2009) estudaram a corrosão de aço carbono em contato com biodiesel de soja e de girassol, sendo este um pouco mais agressivo que o biodiesel de soja.

Um ano depois, FAZAL *et al.* (2010) e HASEEB *et al.* (2010) estudaram as características da corrosão do alumínio, bronze, cobre e aço inox quando em contato com diesel e com biodiesel de palma. A metodologia utilizada foi o ensaio de imersão a 80 °C durante 1200 horas. Esses autores chegaram à conclusão que o biodiesel é mais agressivo aos metais que o diesel, e que o cobre é mais suscetível à corrosão que o bronze.

Após essa revisão, verificou-se que os ensaios de perda de massa são muito utilizados para avaliação da resistência à corrosão de diversos materiais devido ao seu baixo custo e facilidade de execução. A técnica de EIS também tem sido amplamente utilizada devido à sua boa reprodutibilidade e correlação com outros ensaios para avaliação da resistência à corrosão, destacam-se aqui os testes em câmara de névoa salina e câmaras cíclicas.

Como não foi encontrado na literatura nenhum trabalho sobre avaliação da resistência à corrosão de recobrimentos organometálicos utilizados em tanques automotivos em contato com os variados combustíveis disponíveis no mercado, esse trabalho torna-se inédito e possui real relevância para avaliação da substituição dos tanques automotivos produzidos em plástico pelos tanques automotivos com

recobrimento organometálico, uma vez que estes possuem um processo produtivo mais sustentável, são 100 % recicláveis e não causam perda por evaporação dos combustíveis.

5 METODOLOGIA

5.1 Caracterização do Recobrimento Organometálico e de Zinco

A primeira parte desenvolvida nesse trabalho foi a caracterização do recobrimento organometálico aplicado sobre o substrato (aço EEP). Foram utilizadas amostras de chapas planas com o recobrimento organometálico de dois fornecedores diferentes (representados pelas letras A e B). Também foi realizado o estudo da superfície galvanizada após a retirada do revestimento organometálico por fricção mecânica manual utilizando algodão embebido em acetona P. A. As imagens das superfícies e dos perfis dos recobrimentos foram obtidas por MEV e a composição química da superfície por EDS. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura – modelo JSM5410 – marca Jeol. A rugosidade dos recobrimentos foi avaliada utilizando a técnica de microscopia de força atômica, o equipamento utilizado foi o Microscópio de Força Atômica MFP-3D-AS Asylum Research.

5.2 Avaliação das Camadas de Zinco e de Recobrimento Organometálico

A segunda etapa do trabalho consistiu na avaliação da espessura da camada organometálica e das massas das camadas de zinco e da camada do lubrificante.

A aderência do recobrimento organometálico ao substrato foi testada através do ensaio de corte em grade. Todos os ensaios foram realizados em sete amostras diferentes e os resultados apresentados são média aritmética obtida a partir das replicatas.

A resistência à corrosão em meio salino foi avaliada pelo ensaio de névoa salina conforme a norma ASTM B117. Após o ensaio, as amostras foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em meio eletrolítico de NaCl 3,5%*m/v* (mesma concentração do ensaio de névoa salina) utilizando um potenciostato IVIUM Compactstat com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra-eletrodo de platina. O espectro de impedância foi adquirido com amplitude de 10 mV em torno do potencial de corrosão e frequência variando de 1×10^4 Hz a 1×10^{-2} Hz.

Para a proteção das regiões do corte das chapas (sem recobrimento organometálico), foi realizada a pintura com a tinta Calacoat P1195I, marca Calamar, por essa ser resistente a combustíveis e atmosferas com alta concentração de umidade e névoa salina.

5.2.1 Determinação da Massa de Lubrificante

Um corpo de prova, com área conhecida, foi lavado com água e sabão neutro e posteriormente seco. A massa inicial do corpo de prova foi determinada em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Em seguida, o lubrificante foi removido de uma das faces pela fricção mecânica manual com algodão embebido em etanol P.A. em movimentos circulares até que a superfície do corpo de prova ficasse da cor amarelo em contato com o indicador azul de bromofenol. A presença da cor azul proveniente da solução de bromofenol é um indicador da presença do lubrificante. Com o corpo de prova sem lubrificante, foi determinada a sua massa final e, por diferença, calculada a massa do lubrificante por face do corpo de prova. O resultado obtido foi expresso em g/m^2 .

O critério de aceitação desse ensaio é de 2,0 a 4,0 g/m^2 , segundo os fabricantes do aço com recobrimento organometálico.

5.2.2 Espessura da Camada do Recobrimento Organometálico

A espessura da camada do recobrimento organometálico foi determinada de acordo com a norma ASTM B244, utilizando-se um Medidor de Camadas Magnético marca Mitutoyo NEO-DERM.

Foram selecionadas regiões de 30 mm x 30 mm de uma chapa para retirada total do recobrimento organometálico. A sonda do equipamento foi colocada na camada Fe-Zn, zerando o equipamento. Em seguida, a sonda foi colocada sobre o recobrimento organometálico para determinação da sua espessura.

O critério de aceitação desse ensaio estipula espessuras entre 8 e 12 micrometros, conforme determinação do fabricante.

5.2.3 Determinação da Massa de Camada de Zinco

Após a retirada de todo o recobrimento organometálico por fricção mecânica manual utilizando algodão embebido em acetona P.A., foi determinada a massa do corpo de prova em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg e este foi colocado em um cilindro de borracha de mesma dimensão. Adicionou-se ácido clorídrico 50 %v/v sobre o aço até esse parar de efervescer, uma vez que a reação entre o ácido e o zinco libera gás hidrogênio enquanto o zinco oxida.

O corpo de prova foi então enxaguado e levado à estufa por dez minutos à temperatura de 110 °C. Após o resfriamento em dessecador, foi determinada a sua massa final para cálculo da massa da camada de zinco por diferença, e por face do corpo de prova. O ensaio foi baseado na norma ASTM A90 e os resultados foram expressos em g/m².

O critério de aceitação desse ensaio é uma massa de zinco com valores entre 25 e 45 g/m², segundo o fabricante do aço com recobrimento organometálico.

5.2.4 Aderência – Corte em Grade

Esse ensaio foi executado conforme a norma ABNT 11003 onde foi selecionada uma área plana, livre de imperfeições, limpa e seca da chapa de aço com recobrimento organometálico. Com a ajuda de um gabarito em formato de grade com seis gumes (intervalo entre os gumes de 2 mm) e um estilete com lâmina de 17 mm de largura e ângulo de corte de $(19 \pm 2)^\circ$, foram executados, no recobrimento organometálico, cortes em formato de grade cruzada em ângulo reto. Cada corte foi realizado de forma uniforme e contínua atingindo o substrato.

Os resíduos provenientes do corte foram removidos com a ajuda de um pincel com cerdas macias. Uma fita filamentada foi colocada sobre a grade no sentido de um dos cortes e friccionada. Para verificação da aderência do recobrimento puxou-se a fita firmemente a partir do ângulo de 180° para avaliação da aderência. O critério de aceitação desse ensaio é de no máximo 10% de não aderência.

5.2.5 Névoa salina

O ensaio de névoa salina foi realizado conforme a norma ASTM B117, que consiste em colocar as diferentes amostras em duplicata, espaçadas umas das outras, com inclinação de 45° da vertical em uma câmara fechada a 35 °C com névoa de solução de NaCl de 3,5 %m/v.

Foram realizadas incisões em forma de X atingindo o substrato. As amostras de 100 mm x 150 mm foram avaliadas em duplicata a cada 500 horas (aproximadamente) com tempo máximo de exposição em torno de 2100 horas. O critério de aceitação desse ensaio é um avanço na incisão de, no máximo, 2 mm após 750 horas de exposição, segundo os fabricantes dos tanques automotivos.

5.3 Blendas de Combustíveis e Biodieseis de matrizes diversas

Levando em consideração a tecnologia *flexfuel*, onde os veículos de passeio podem abastecer com qualquer proporção de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e gasolina C e na possibilidade do aumento percentual de biodiesel ao diesel, foram definidos os percentuais de cada blenda dos sistemas combustíveis bem como as siglas utilizadas para identificação de cada uma (Tabela 2). O diesel utilizado em todos os ensaios foi o S50 aditivado com biodiesel de soja comercial. A gasolina C foi aditivada com 25 %v/v de álcool etílico anidro combustível (AEAC) antes da mistura das blendas.

TABELA 2

Percentuais e código das blendas de combustíveis.

AEHC:gasolina		biodiesel:diesel	
0:1 v/v	E0	0:1 v/v	B0
1:3 v/v	E25	1:3 v/v	B25
1:1 v/v	E50	1:1 v/v	B50
3:1 v/v	E75	1:0 v/v	B100
1:0 v/v	E100		

O biodiesel de macaúba e o biodiesel de canola foram produzidos por catálise básica homogênea e rota metílica, sob agitação contínua, em escala laboratorial. As condições de síntese, bem como a proporção do catalisador utilizado e a razão molar etanol:óleo encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3

Condições de síntese para produção de biodiesel de macaúba e biodiesel de canola.

Parâmetros	Biodiesel de macaúba	Biodiesel de canola
Razão molar etanol:óleo	6:1	6:1
Catalisador – etóxido de sódio	1,3 %m/m	1,0 %m/m
Temperatura	30 °C	60 °C
Tempo	80 minutos	90 minutos

5.4 Qualidade dos Combustíveis

Para avaliar as características físico-químicas das blendas foram realizados os ensaios de corrosividade ao cobre, condutividade elétrica, índice de acidez (para blendas de biodiesel:diesel) e pH (para blendas de AEHC:gasolina). Os ensaios são descritos a seguir:

5.4.1 Corrosividade ao Cobre

Uma lâmina de cobre, previamente lixada e limpa, foi submersa em 30 mL de amostra combustível em um banho-maria à (50 ± 2) °C durante um período de (180 ± 5) minutos. Após esse período, a lâmina de cobre foi limpa e comparada com o padrão de cor ASTM. Os parâmetros utilizados foram determinados pela norma ASTM D130.

O critério de aceitação é o valor 1A ou 1B, conforme o padrão de cor ASTM.

5.4.2 Condutividade Elétrica

O ensaio de condutividade elétrica foi realizado conforme a norma ABNT NBR 10547. Nesse, a célula condutivimétrica foi introduzida na blenda combustível por um período de dois minutos, quando foi anotado o resultado. O equipamento utilizado foi um condutímetro Digimed modelo DM32.

O resultado foi expresso em $\mu\text{Siemens.cm}^{-1}$.

5.4.3 Teor de Água

O teor de água foi determinado automaticamente em um Karl Fischer Coulométrico, marca Methrom modelo 831KF Coulometer utilizando eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) conforme a norma ASTM E203. A amostra foi dissolvida em metanol anidro e titulada com reagente de Karl Fischer (iodo, piridina, metanol e dióxido de enxofre) sob agitação até o ponto de equivalência.

O resultado foi expresso em mg/Kg.

5.4.4 Índice de Acidez

Para avaliação da acidez do biodiesel e do diesel, bem como de suas blendas, foi utilizado o parâmetro de índice de acidez. Esse ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D664.

O índice de acidez foi determinado por potenciometria eletroquímica em um titulador automático da Kyoto, modelo AT-500N acoplado com eletrodo de Ag/AgCl. Cerca de dois gramas da amostra foram previamente pesados e solubilizados em álcool isopropílico anidro e titulados com solução de KOH 0,01 mol/L alcoólica até o ponto final.

O resultado foi expresso em mg KOH/g amostra.

5.4.5 pH

A avaliação da acidez do álcool e da gasolina C, bem como suas blendas, foi realizada através do parâmetro pH. O ensaio foi realizado conforme a norma ABNT NBR 10891 que consiste na imersão do eletrodo de Ag/AgCl na blenda combustível por um período de dois minutos. O equipamento utilizado foi um pHmetro MS Tecnopon modelo NTPHM acoplado a um eletrodo de Ag/AgCl.

5.5 Ensaio de Imersão

Após a realização dos ensaios de caracterização e desempenho do recobrimento organometálico, foram adquiridos quarenta e oito tanques com recobrimento organometálico, sendo 24 tanques do modelo/fornecedor A e 24 tanques do modelo/fornecedor B.

Para cada modelo/fornecedor, foi realizada uma inspeção visual para identificar as principais regiões de atrito das chapas com o estampo e as regiões que sofreram maior deformação durante o processo de estampagem, uma vez que estas regiões estariam mais suscetíveis à corrosão.

Após a identificação dos pontos críticos, foi realizada a amostragem dos semi-corpos de ambos os modelos. Os cupons foram cortados à laser, em dimensões aproximadas de 25 mm x 40 mm, sendo guardadas as coordenadas de cada ponto de amostragem para garantia da repetitividade do corte e minimização das influências das deformações sofridas em cada região.

Cada cupom foi identificado pela numeração genérica XxYy, onde:

X = tanque A ou B

x = número do tanque amostrado

Y = semi-corpo superior (S) ou inferior (I)

y = localização do cupom

Exemplo: A23S2 → tanque tipo A, número 23, semi-corpo superior, cupom 2

Foram retirados dez cupons de cada tanque tipo A e nove cupons no tanque tipo B.

Os cupons de um único tanque, de cada tipo, foram observados com aumento de 50:1 para se verificar a existência do rompimento ou perda do recobrimento organometálico. O equipamento utilizado foi uma Lupa marca Zeiss, modelo Stemi 2000-C com aumento 50:1. Em seguida foi realizada a análise da região por MEV utilizando elétrons secundários para visualização topográfica e elétrons retroespalhados associados a análise por EDS para identificação da composição química. Para se obter as imagens foi necessário revestir os cupons com uma camada de grafite sublimado para tornar o revestimento organometálico condutor. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura marca Jeol, modelo JSM-5410.

A fim de avaliar a resistência do recobrimento organometálico em contato com os fluidos combustíveis, os cupons de cada tipo de tanque foram escolhidos de maneira aleatória para ensaios de imersão estática à temperatura de (45 ± 2) °C e temperatura ambiente, nas blendas de AEHC:gasolina e biodiesel:diesel descritas na tabela 2.

Em ambos os ensaios, os cupons foram previamente lavados com água e sabão, secos e tiveram suas massas determinadas em balança analítica marca Shimadzu, modelo AUW220 e precisão de 0,01 mg. Em seguida, foram colocados em frascos tipo PET contendo 40 mL da amostra combustível. Esse volume foi suficiente para cobrir completamente todos os cupons.

Para os ensaios à temperatura de 45 °C, em banho de areia, as amostras combustíveis foram substituídas a cada quatro semanas para simular o reabastecimento dos tanques, repondo os íons contaminantes e minimizando o consumo de oxigênio durante o processo de envelhecimento dos combustíveis. O ensaio de imersão estática à temperatura ambiente não teve troca de combustíveis.

Ambos os ensaios tiveram duração de 6552 horas (39 semanas) e foram adaptados a partir da norma SAE J1747, que correlaciona as condições desse teste de 39 semanas a uma simulação de 15 anos de uso do tanque. Após esse período, os

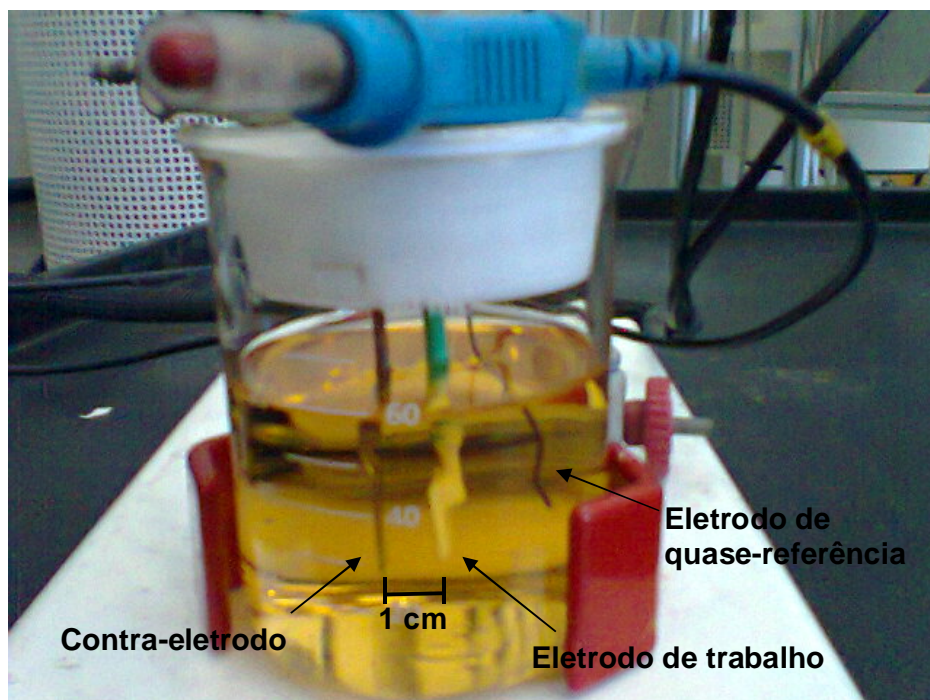
cupons foram novamente lavados e pesados para determinação da variação percentual das massas.

Para comparação, os mesmos ensaios foram realizados com amostras planas utilizadas na fabricação de tanques estanhados.

5.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A EIS dos recobrimentos utilizados sobre o aço EEP foi realizada no potenciostato IVIUM Compactstat. O sistema foi montado com os seguintes elementos: eletrodo de quase-referência de Ag/AgCl (fio de prata com cloreto de prata depositado na superfície), contra-eletrodo de platina e eletrodo de trabalho com 1 cm² de área. A distância utilizada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo de platina foi de 1 cm e, com exceção da superfície a ser estudada, os eletrodos de trabalho foram protegidos com tinta tipo Colacoat, resistente em meios combustíveis, para evitar qualquer interferência nos resultados. Os meios eletrolíticos foram as blendas combustíveis descritas na tabela 2. Um exemplo das montagens dos sistemas pode ser visualizado na figura 6.

FIGURA 6 Montagem da célula eletroquímica para o ensaio de EIS.



Os eletrodos de trabalho consistiram nos diversos recobrimentos utilizados sobre o aço EEP: zinco, estanho e organometálico tipo A e tipo B.

Para estudar a camada de zinco localizada logo abaixo do recobrimento organometálico, este foi retirado por fricção mecânica manual utilizando algodão embebido em acetona P.A. A amostra do aço EEP foi obtida após a solubilização da camada de zinco em solução de HCl 0,1 mol/L até não mais se notar efervescência da solução característica da presença do zinco, devido à liberação de hidrogênio.

Inicialmente, cada sistema (eletrodo de trabalho/blenda combustível) foi deixado em circuito aberto por 3600 segundos para estabilização e determinação do potencial em circuito aberto (OCP).

Em seguida, foi realizado o ensaio de EIS. O potencial de circuito aberto aplicado ao sistema teve amplitude de 500 mV e frequência variando de 5×10^5 Hz a 5×10^{-3} Hz.

A resistência à corrosão dos recobrimentos, em contato com as blendas de combustíveis, foi avaliada através dos diagramas de Nyquist e Bode.

Todos os ensaios foram realizados, no mínimo, sete vezes. Os diagramas apresentados nos resultados são os que tiveram comportamento mediano em relação a todas as replicatas de um mesmo sistema.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do Recobrimento Organometálico e de Zinco

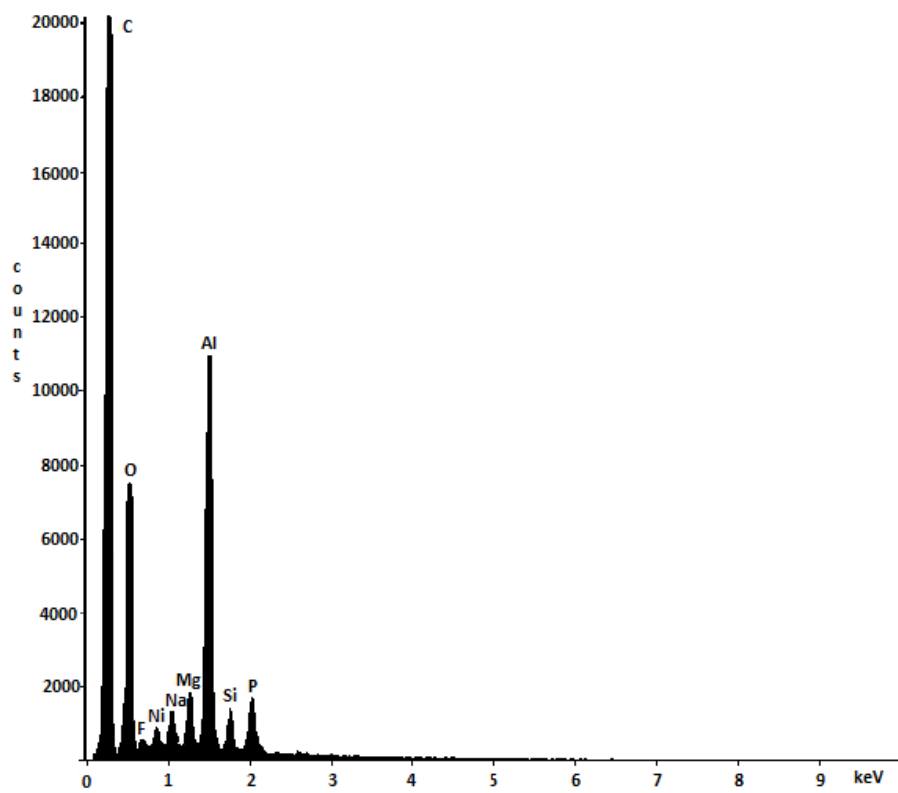
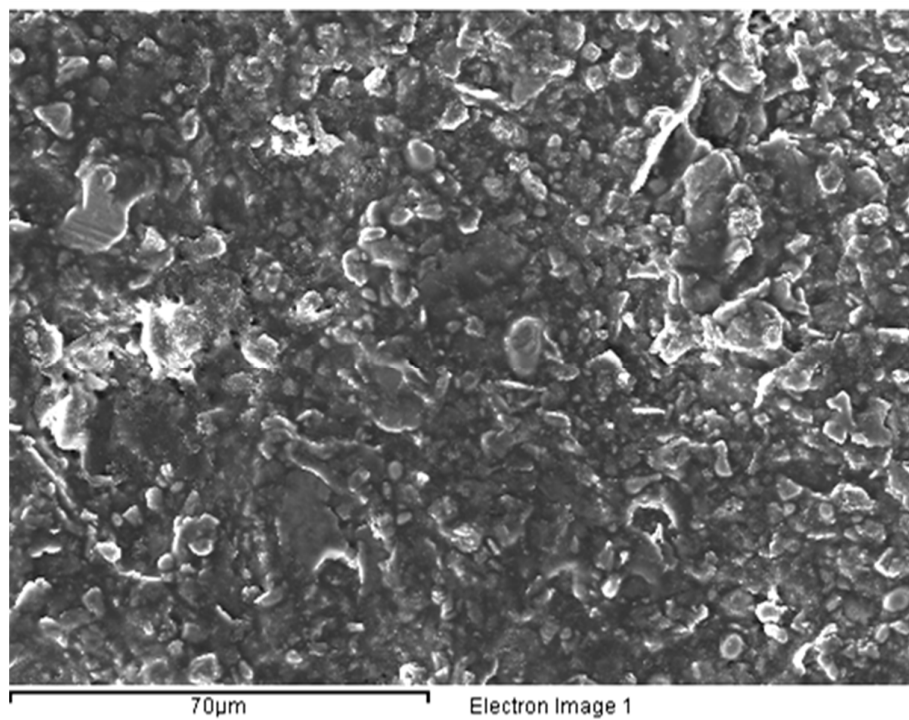
Na primeira parte desse projeto de pesquisa foi realizada a caracterização do recobrimento organometálico. Inicialmente foi realizado um mapeamento através da análise por EDS dos elementos químicos presentes no recobrimento organometálico da amostra A (FIGURA 7) e da amostra B (FIGURA 8). As regiões mais claras indicam a presença do elemento químico pesquisado.

Ambas possuem os elementos alumínio e magnésio que funcionam como eletrodos de sacrifício por possuírem menor potencial de redução que o ferro. Possuem também, como era de se esperar, grande quantidade de carbono, fósforo e oxigênio dentre outros elementos, uma vez que o recobrimento é um composto organometálico.

Todos os elementos não possuem um padrão de distribuição sobre a superfície, uma vez que são depositados mecanicamente sobre o aço galvanizado. Verificou-se que o recobrimento organometálico não apresenta falhas em sua superfície, fato comprovado pela ausência do elemento zinco no espectro de EDS (FIGURA 7 e FIGURA 8).

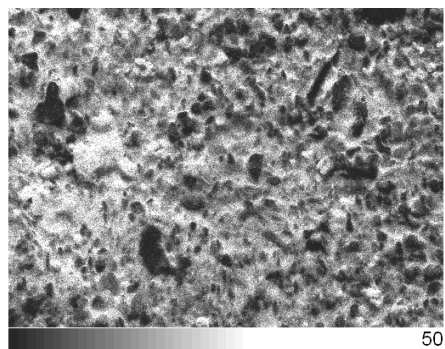
As análises químicas qualitativas dos recobrimentos organometálicos de ambas as amostras não apontaram diferença significativa entre elas, indicando possuírem as mesmas características químicas.

FIGURA 7 Mapeamento dos elementos químicos presentes no recobrimento organometálico da amostra A por EDS.

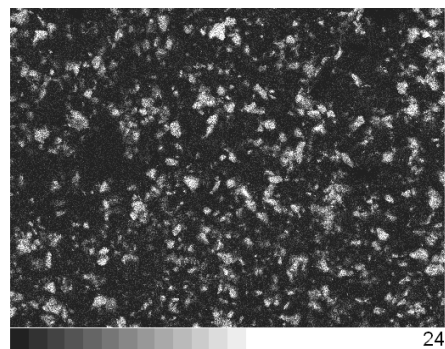


a) Região da amostra A analisada com seu respectivo EDS

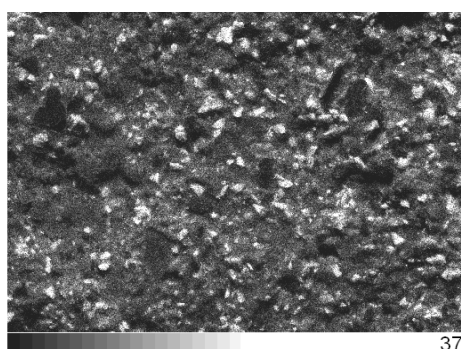
Continuação FIGURA 7



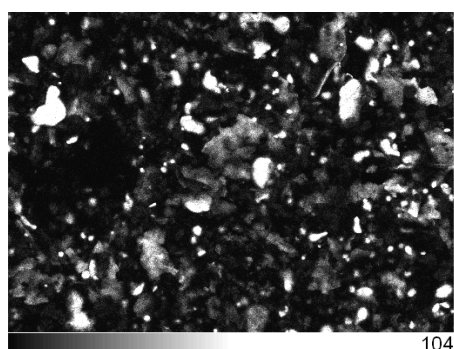
b) Mapeamento de carbono



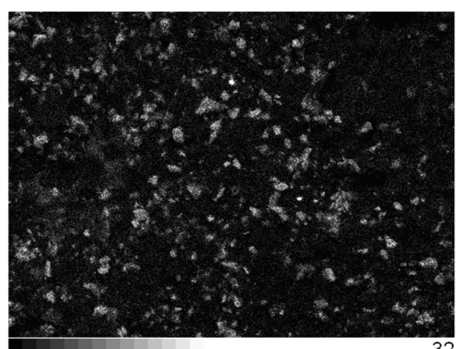
c) Mapeamento de fósforo



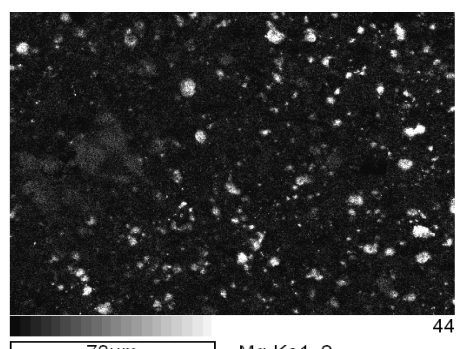
d) Mapeamento de oxigênio



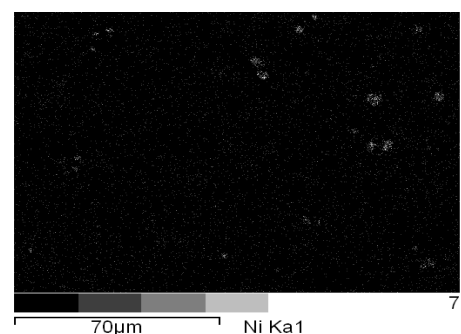
e) Mapeamento de alumínio



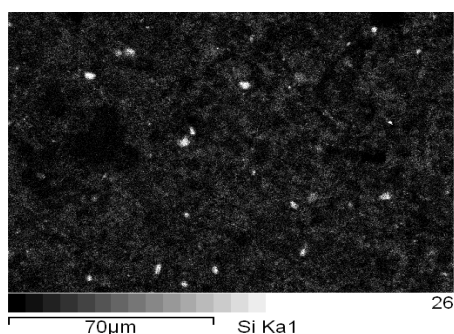
f) Mapeamento de sódio



g) Mapeamento de magnésio

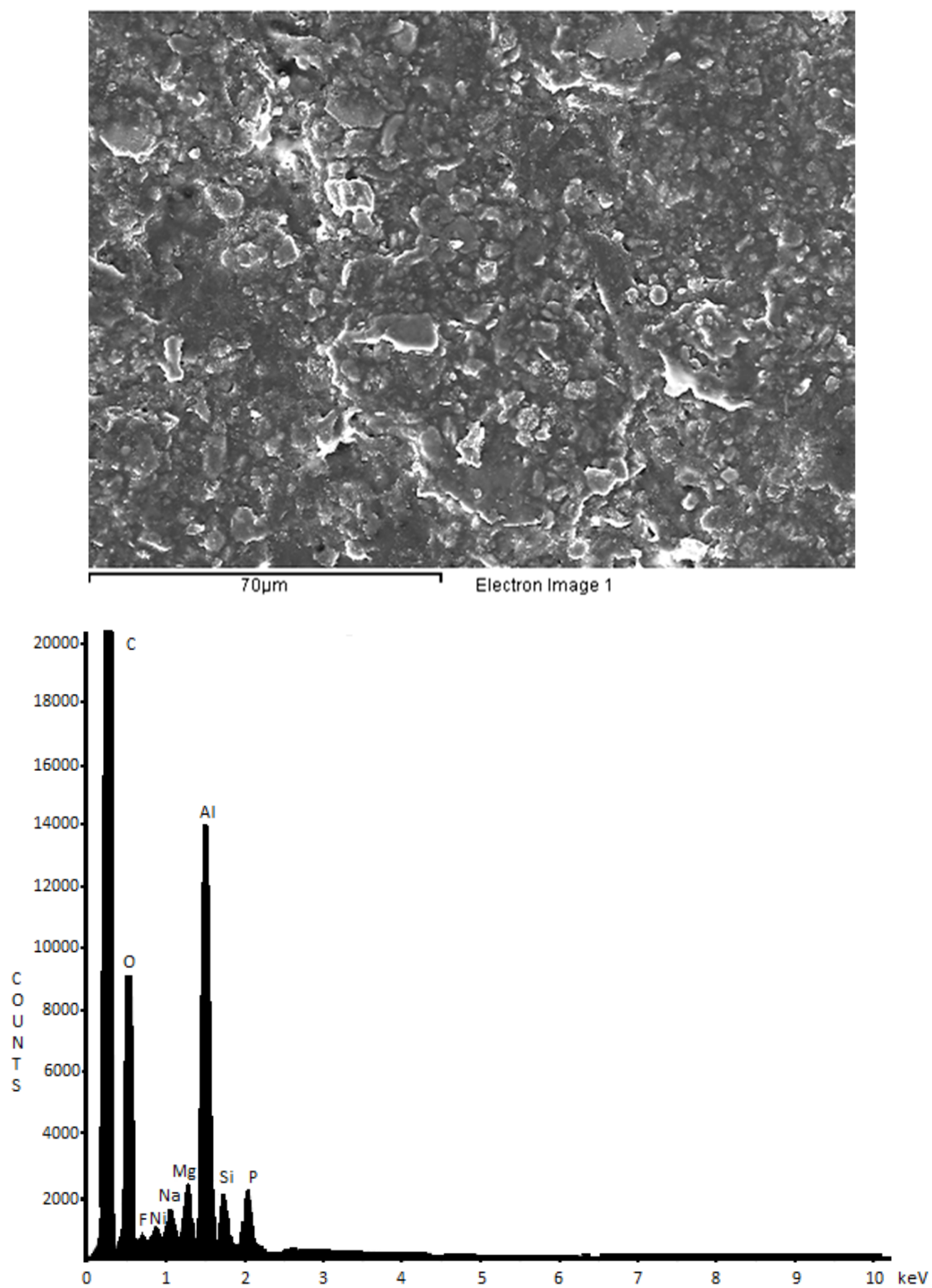


h) Mapeamento de níquel



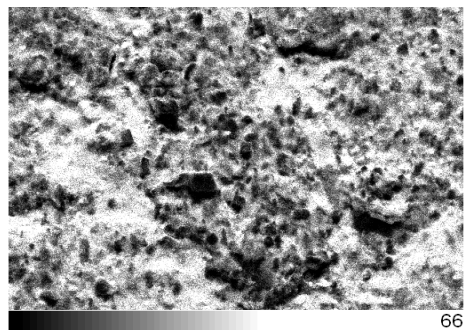
i) Mapeamento de silício

FIGURA 8 Mapeamento dos elementos químicos presentes no recobrimento organometálico da amostra B por EDS.

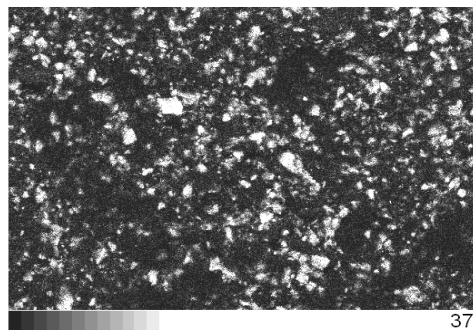


a) Região da amostra B analisada com seu respectivo EDS.

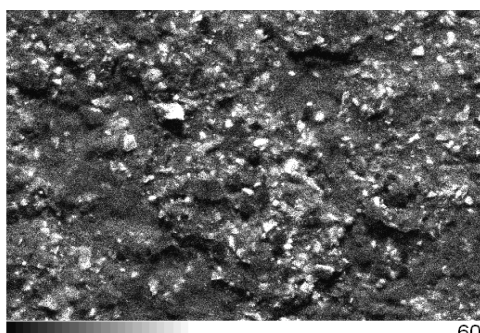
Continuação FIGURA 8



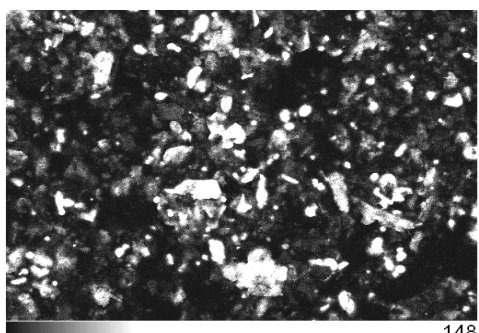
b) Mapeamento de carbono



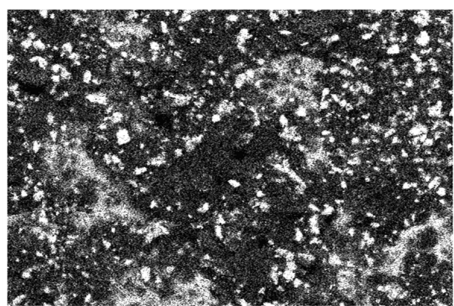
c) Mapeamento de fósforo



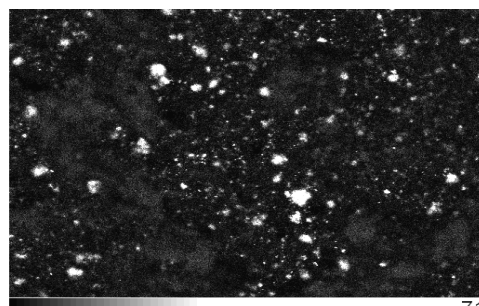
d) Mapeamento de oxigênio



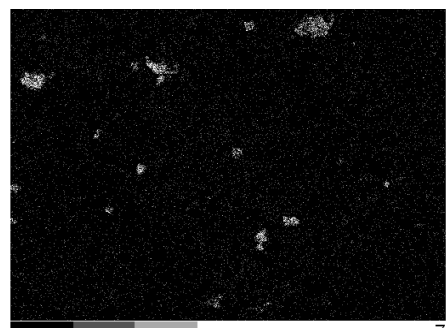
e) Mapeamento de alumínio



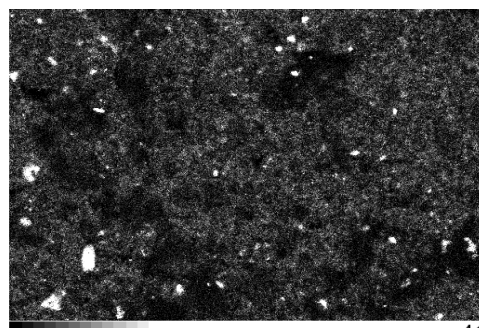
f) Mapeamento de sódio



g) Mapeamento de magnésio



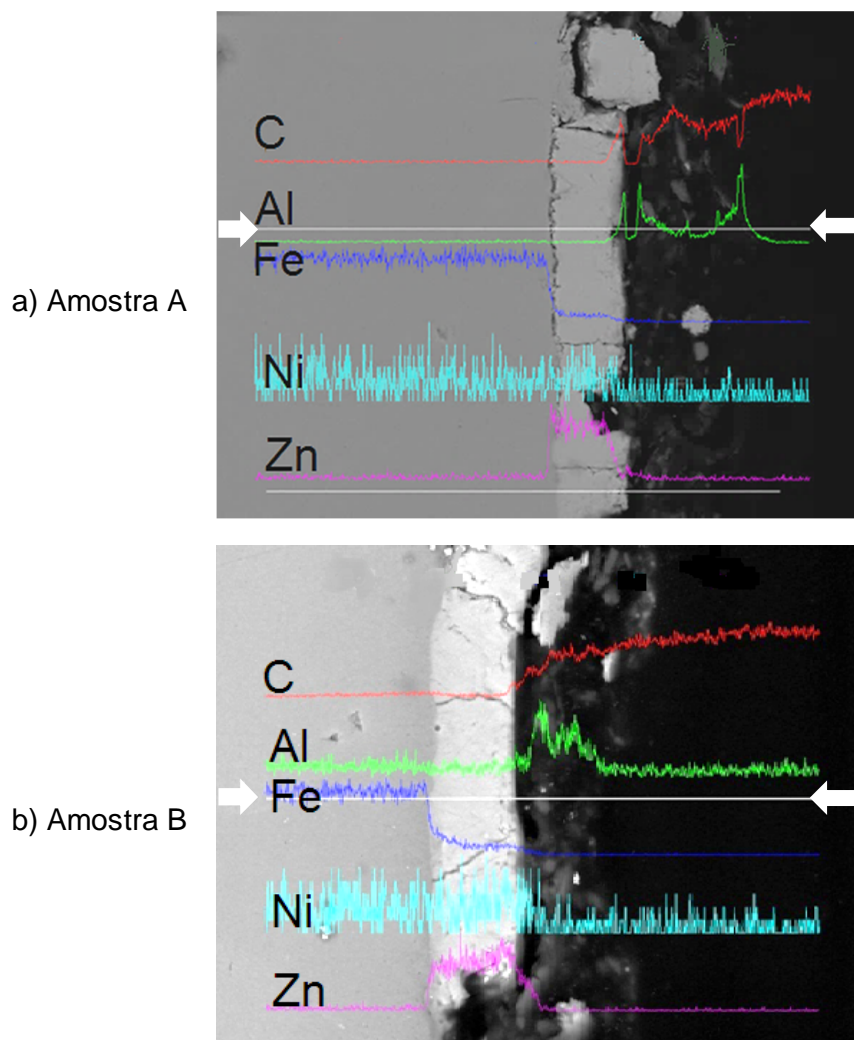
h) Mapeamento de níquel



i) Mapeamento de silício

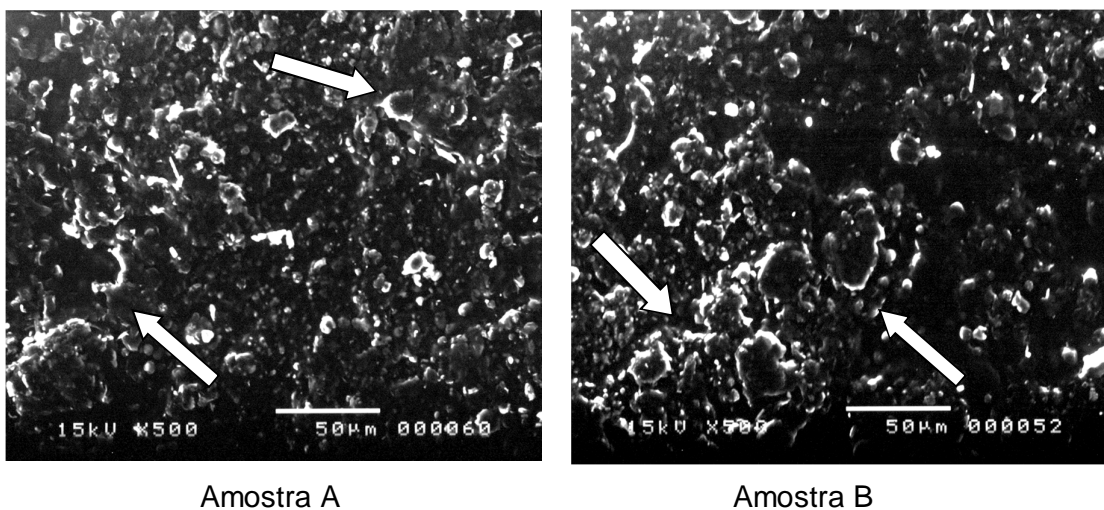
Em seguida, foi realizada a micrografia do perfil das amostras, juntamente com análise por EDS em linha, para avaliação da composição química de cada camada presente sobre o aço EEP (Figura 9). Os resultados obtidos a partir das leituras das linhas contínuas, realizadas no sentido da esquerda para a direita (indicadas por setas), também mostram que ambas as amostras são similares apresentando o substrato, rico em ferro, com uma camada intermediária rica em zinco (aço galvanizado). A camada mais externa, rica em carbono e alumínio, é característica do recobrimento organometálico. Essa sequência de resultados demonstra que ambas as amostras foram preparadas conforme descrito nos itens 3.3 e 3.4. Também é possível perceber uma discreta presença do elemento níquel em toda a faixa de leitura, sendo que a concentração no substrato é maior que no recobrimento organometálico.

FIGURA 9 Micrografia do perfil das amostras A e B, indicando as camadas existentes e qual a composição química de cada uma delas.



Na sequência, foram analisadas as topografias dos recobrimentos organometálicos. A figura 10 mostra as micrografias da topografia das superfícies das amostras A e B. Observa-se uma sobreposição lamelar em algumas regiões e uma topografia muito irregular. Esse tipo de topografia sugere elevados valores de rugosidade que podem propiciar a deposição de substâncias corrosivas, favorecendo os processos de corrosão.

FIGURA 10 Micrografia das superfícies dos recobrimentos organometálicos das amostras A e B.

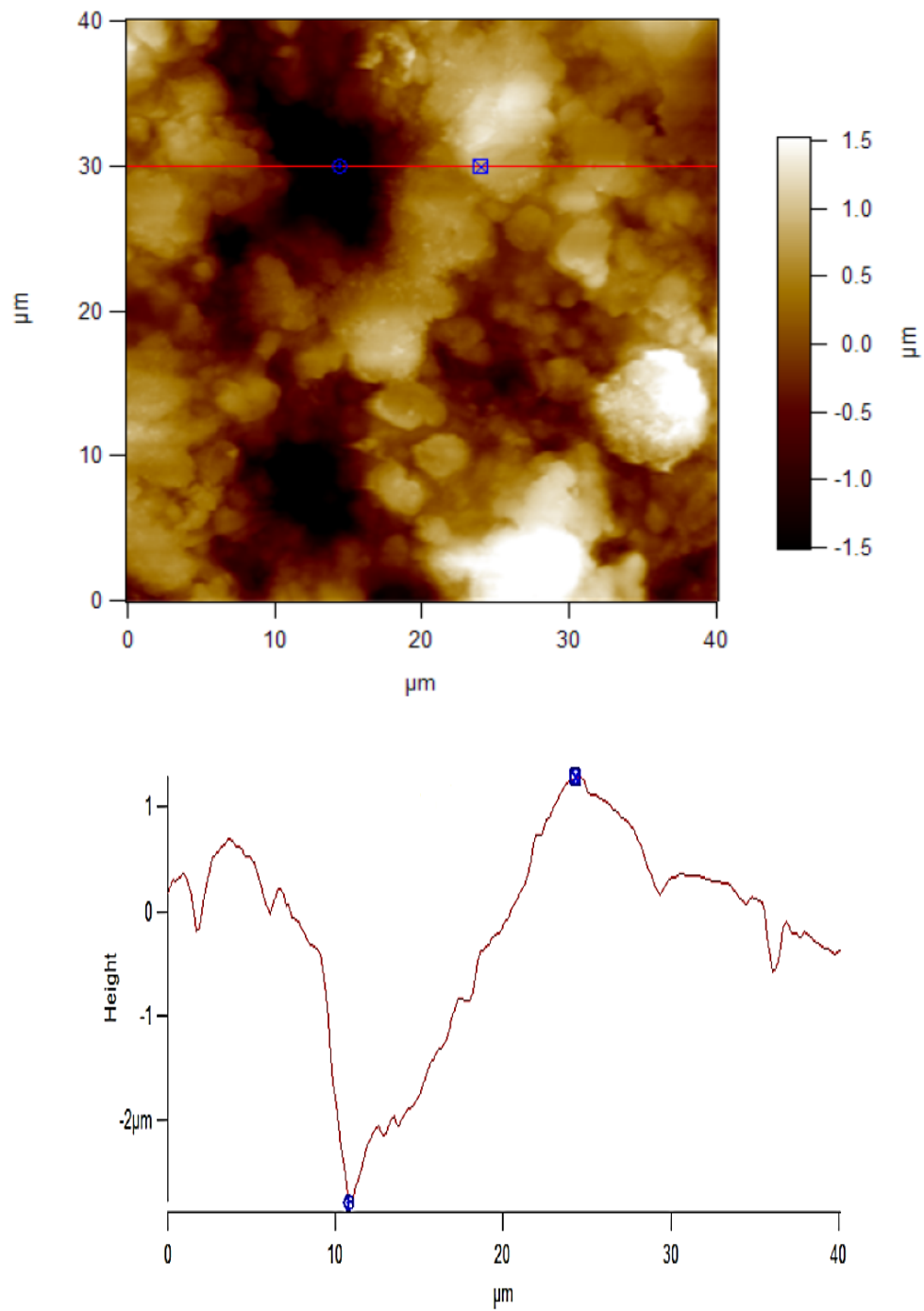


Para determinação do valor da rugosidade dos recobrimentos organometálicos foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (AFM). Como resultado determinou-se a diferença de altura entre o pico mais elevado e o vale mais profundo (St), além das rugosidades (Ra), para cada amostra.

As imagens da figura 11 mostram a varredura de regiões com $40 \mu\text{m}^2$ de área e os seus respectivos perfis de profundidade medidos ao longo de uma linha horizontal para ambas as amostras.

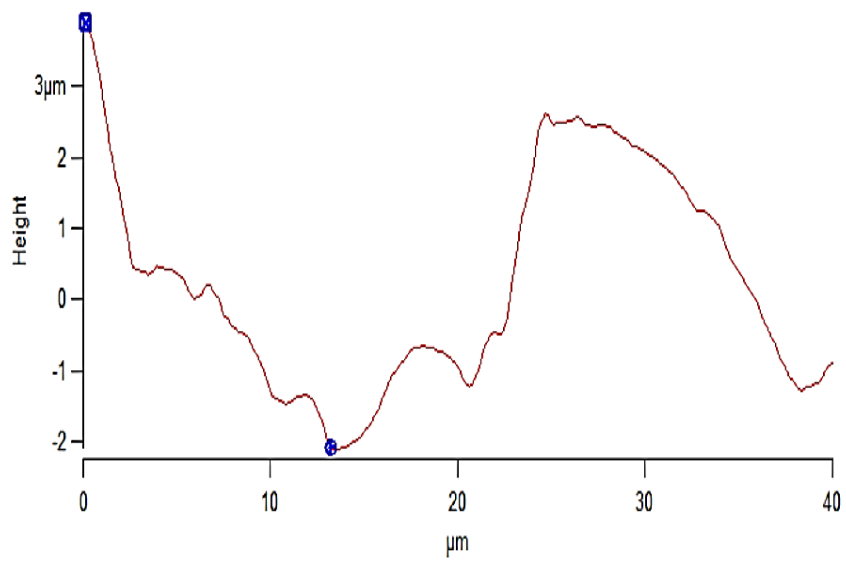
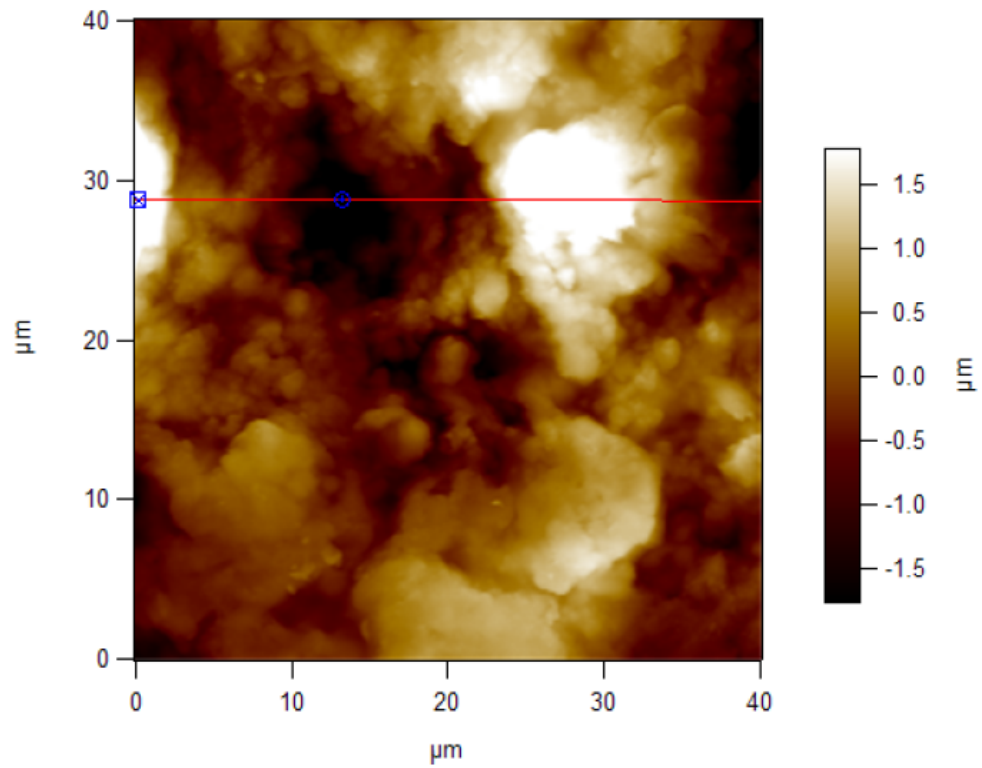
FIGURA 11 Perfil das superfícies dos recobrimentos organometálicos das amostras A e B.

a) Amostra A



Continuação FIGURA 11

b) Amostra B



As variações dos valores de St são da mesma ordem de grandeza, a pequena diferença é justificável devido ao fato do perfil da amostra A não estar localizado na região onde se encontra o pico mais elevado (região mais clara). As rugosidades médias (obtidas em três regiões distintas, uma vez que a área de leitura é muito pequena para ser representativa) também apresentaram valores diferentes, mas também da mesma ordem de grandeza. Vale ressaltar que apesar da amostra A ter apresentado um valor de St menor que a amostra B, a sua rugosidade média foi maior, o que pode indicar uma distribuição irregular dos vales e dos picos ao longo da superfície das amostras. Os resultados dessas medidas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

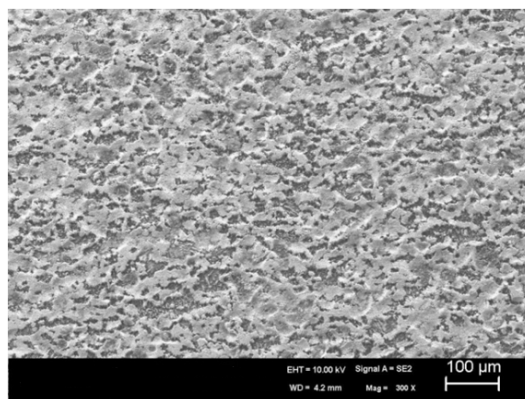
Resultados das medidas de St e Ra dos recobrimentos organometálicos.

Amostra	St	Ra
A	$(4,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$	$(577 \pm 10) \mu\text{m}$
B	$(6,0 \pm 0,1) \mu\text{m}$	$(530 \pm 15) \mu\text{m}$

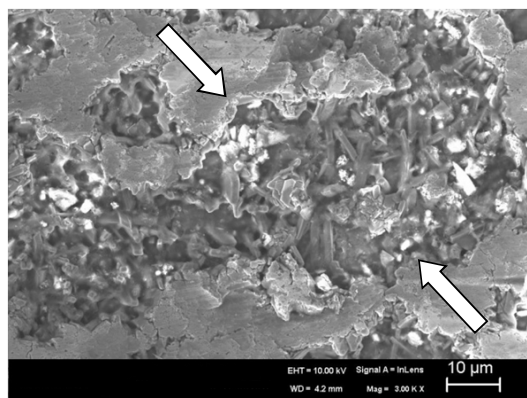
Após a caracterização do recobrimento organometálico, foi realizada a caracterização do recobrimento galvanizado. A figura 12 e a figura 13 apresentam micrografias semelhantes que indicam a presença das crateras formadas durante o processo de galvanização à quente contendo o elemento alumínio como retardante das reações de precipitação do zinco sobre o substrato, conforme mencionado no item 3.3.

O EDS, de ambas amostras, comprova a presença das transições eletrônicas do zinco em grande intensidade, além do alumínio. Verifica-se, também, a presença de transições eletrônicas do elemento ferro que está presente nas fases intermetálicas Zn-Fe (*zeta*, *delta* e *gama*), conforme descrito no item 3.3. A presença do ferro é importante para facilitar o processo de soldagem dos semicorpos dos tanques. A formação das crateras também é importante, pois como aumentam a rugosidade da superfície, favorecem uma melhor aderência do recobrimento organometálico.

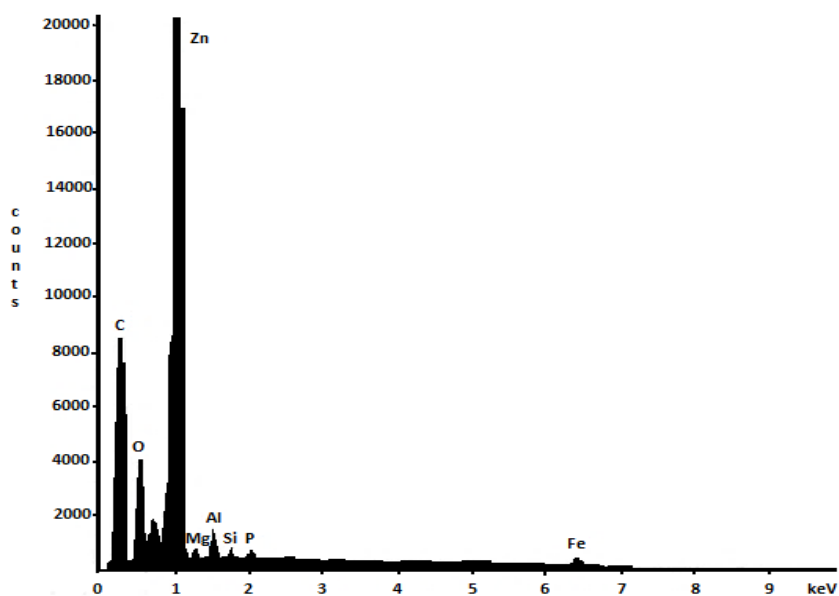
FIGURA 12 Micrografia do revestimento metálico, da amostra A, depositado sobre o substrato.



a) Aspecto geral – Aumento: 300x

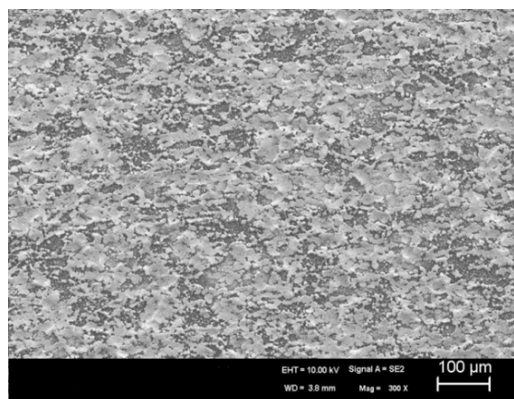


b) Detalhe – Aumento: 3000x

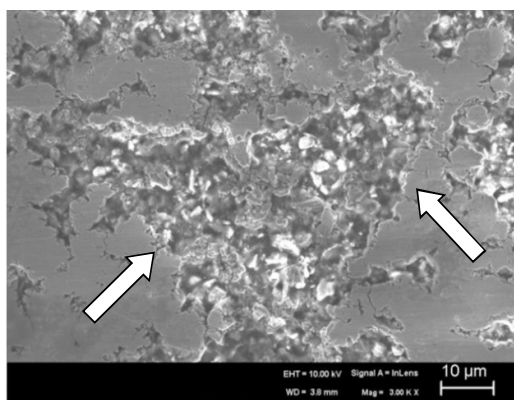


c) Respectivo EDS da superfície do revestimento metálico

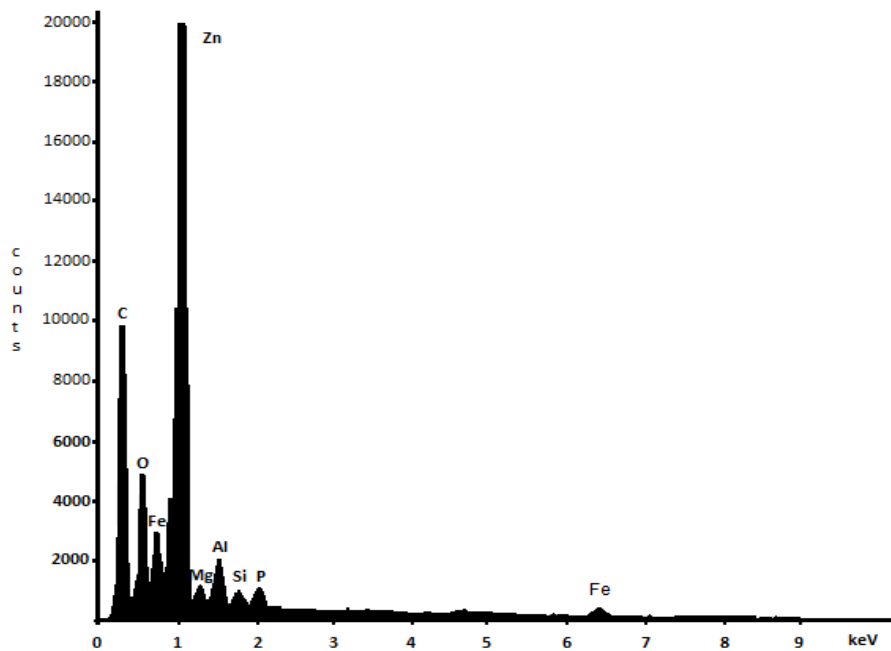
FIGURA 13 Micrografia do recobrimento metálico, da amostra B, depositado sobre o substrato.



a) Aspecto geral – Aumento: 300x



b) Detalhe – Aumento: 3000x



c) Respectivo EDS da superfície do revestimento metálico

Feita a primeira etapa da caracterização dos recobrimentos utilizados nos tanques metálicos com recobrimento organometálico, foi dada a continuidade ao projeto através da caracterização física dos recobrimentos e avaliação de desempenho.

6.2 Caracterização Física e Avaliação de Desempenho dos Recobrimentos

A primeira parte dessa etapa consistiu na determinação das espessuras das camadas organometálicas e das massas das camadas de zinco e de lubrificante de cada uma das amostras conforme metodologia já descrita nos itens 5.2.1 a 5.2.3. Os resultados encontram-se dispostos na tabela 5 e indicam que as amostras A e B estão dentro dos critérios de aceitação exigidos para a conformação dos tanques.

TABELA 5

Avaliação das camadas de zinco, organometálica e lubrificante das amostras A e B.

Parâmetros	Resultados médios		Critério de aceitação (conforme indústria)
	Amostra A	Amostra B	
Massa de lubrificante (g/m ²)	(2,2 ± 0,1)	(2,3 ± 0,1)	2,0 a 4,0
Espessura da camada organometálica (µm)	(9,9 ± 0,2)	(9,4 ± 0,1)	9 a 12
Massa de camada de zinco (g/m ²)	(30 ± 1)	(36 ± 1)	25 a 45

É extremamente importante que esses parâmetros estejam dentro dos critérios de aceitação para minimizar os defeitos dos semi-corpos durante o processo de estampagem. A massa de lubrificante é importante para que o recobrimento organometálico tenha o menor atrito possível com os estampos. A falta do lubrificante pode aumentar o atrito entre as partes e danificar o recobrimento, o que favoreceria os processos corrosivos. O excesso também é prejudicial, uma vez que as chapas recobertas podem escorregar e favorecer a formação de rugas durante a estampagem, o que dificultaria o processo de remoção do lubrificante durante a lavagem dos semi-corpos.

A espessura da camada de zinco também deve estar dentro dos limites para uma melhor aderência ao aço devido à formação adequada das camadas intermetálicas ferro-zinco e, conseqüentemente, para permitir uma boa aderência do recobrimento organometálico. Caso a espessura fique acima do especificado, a aderência de ambas as camadas fica prejudicada. Resultados abaixo do limite podem levar a uma proteção inadequada do aço em caso de ruptura do recobrimento organometálico, favorecendo o surgimento da corrosão ferrosa.

Após a verificação das espessuras ou massas das camadas, foi realizado o ensaio de aderência conforme descrito no item 5.2.4. As duas amostras (A e B) tiveram 100% de aderência do recobrimento organometálico nas sete replicatas. Esses resultados mostram que os recobrimentos organometálicos estão adequadamente aderidos à superfície galvanizada favorecendo a proteção do aço contra a corrosão.

Em continuidade à avaliação de desempenho do recobrimento organometálico, foi realizado o ensaio de névoa salina. O objetivo desse ensaio é a avaliação da resistência das amostras em uma atmosfera agressiva, que simula casos extremos de exposição, como no caso de exportação de tanques para regiões muito frias com incidência de neve, uma vez que, nessas regiões, se utiliza sal (NaCl) para evitar a formação do gelo nas ruas e estradas.

Na figura 14 estão apresentadas as imagens das amostras A e B antes do início do ensaio. Visualmente, não foi possível observar qualquer diferença entre as amostras antes do ensaio. A figura 15 mostra os resultados do ensaio de névoa salina. Nesta figura, é possível observar a evolução do ataque ao recobrimento organometálico das amostras A e B ao longo de cinco períodos diferentes: 624, 1032, 1536 e 2136 horas.

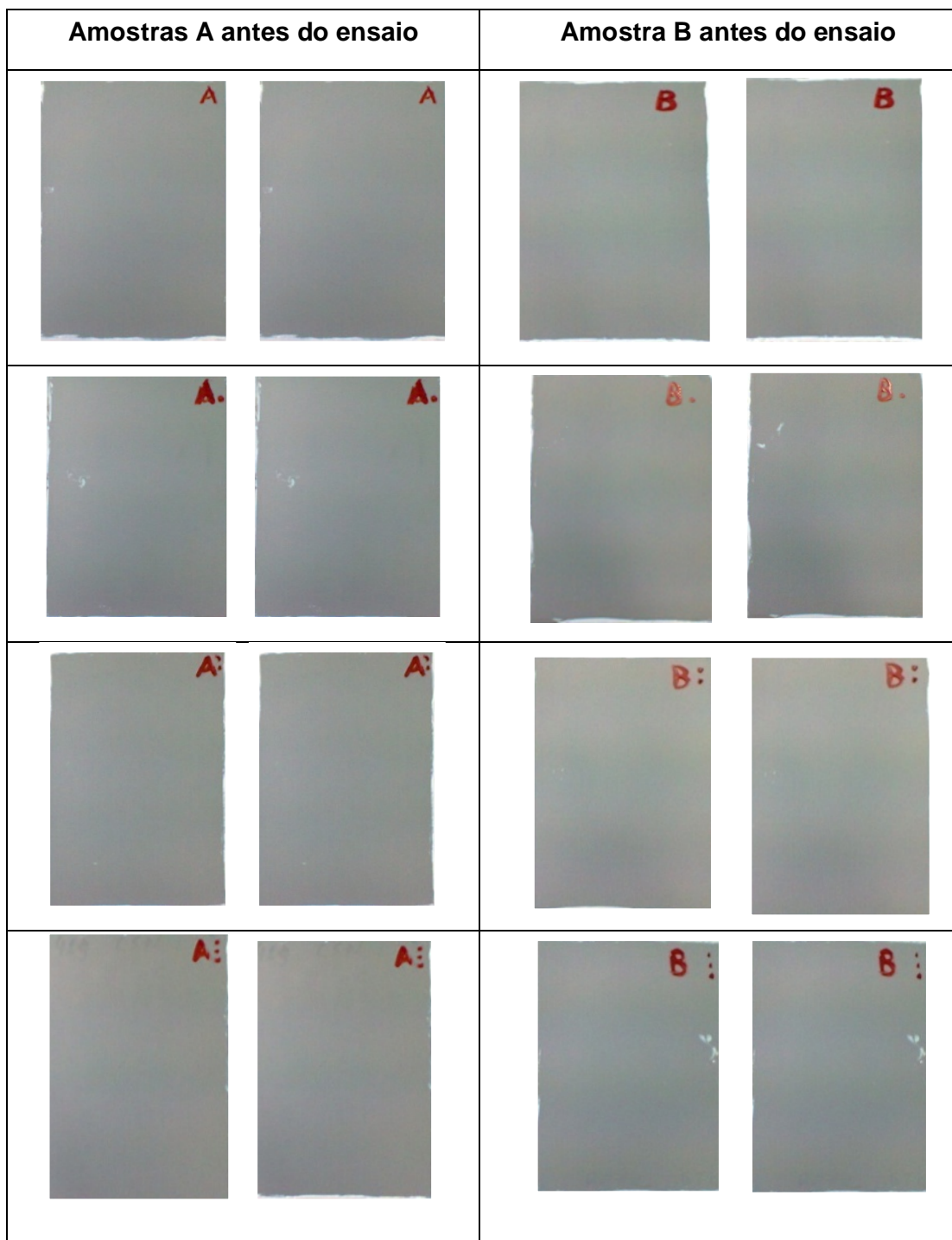

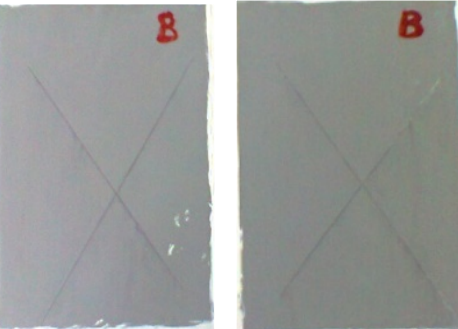
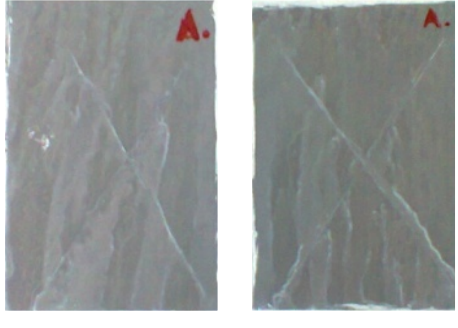
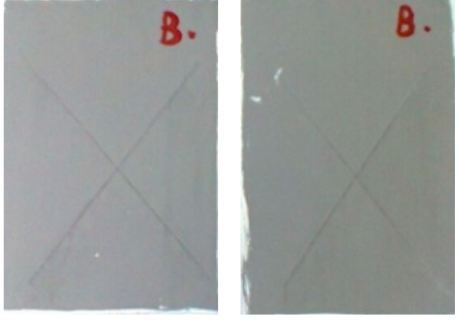
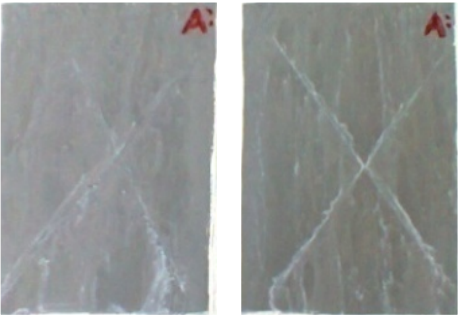
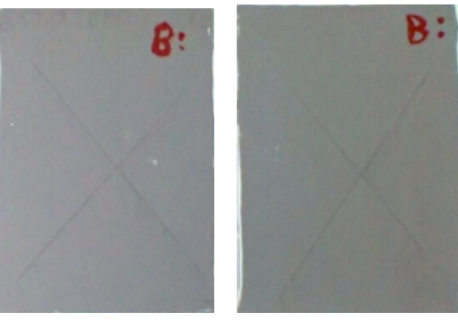
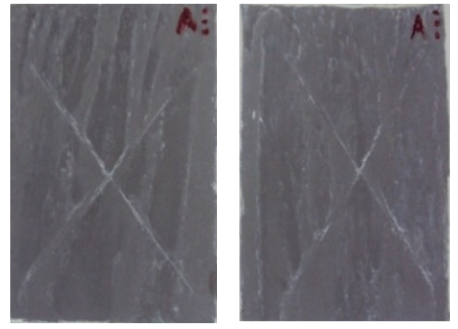
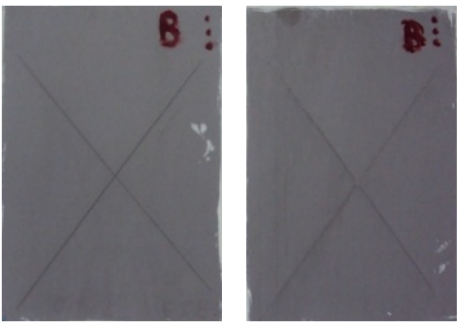
FIGURA 14 Amostras A e B antes do ensaio de névoa salina.

FIGURA 15 Evolução das amostras A e B durante o ensaio de névoa salina.

tempo	Amostras A em duplicata	Amostras B em duplicata
624		
1032		
1536		
2136		

Ao realizar a avaliação das amostras A e B, após 2136 horas, verificou-se que não houve presença de corrosão ferrosa na incisão do recobrimento, nem na sua superfície. Também não foi observado avanço nas incisões, nem deslocamento (*blistering*) do recobrimento nos cinco períodos avaliados, indicando que o recobrimento organometálico é resistente por longo período de exposição em atmosferas agressivas e que a galvanização é eficiente na proteção do aço e na aderência do recobrimento organometálico.

Desde as primeiras 624 horas de ensaio, mesmo após a lavagem das chapas, as amostras A apresentaram manchas brancas espalhadas por toda a superfície. Para saber a composição química das substâncias estariam aderidas ao recobrimento organometálico, foi realizada uma análise por EDS (FIGURA 16).

O resultado mostrou que além de ainda existir resíduos de cloretos na superfície do recobrimento organometálico existe um sólido branco constituído de elevada concentração de zinco e oxigênio o que nos remete à formação de óxido de zinco, também conhecida como corrosão branca (região indicada na figura 16).

Apesar da amostra A possuir uma espessura do recobrimento organometálico ligeiramente superior à amostra B, a barreira física não foi suficiente para impedir a formação do sólido branco. Esse fato pode ter ocorrido devido à rugosidade da superfície da amostra A ser maior que a rugosidade da superfície B, o que pode ter favorecido uma maior retenção do sal na sua superfície, acelerando o processo corrosivo.

Para comparação, a amostra tipo B também foi analisada por EDS (FIGURA 17), mesmo não tendo apresentado as manchas brancas na superfície. Os resultados indicam a presença do elemento zinco em menor intensidade que na amostra A, justificando a ausência visual do sólido branco (óxido de zinco), mas não a sua ausência química.

FIGURA 16 Micrografia da superfície da amostra A após 624 horas do ensaio de névoa salina com seu respectivo espectro de EDS.

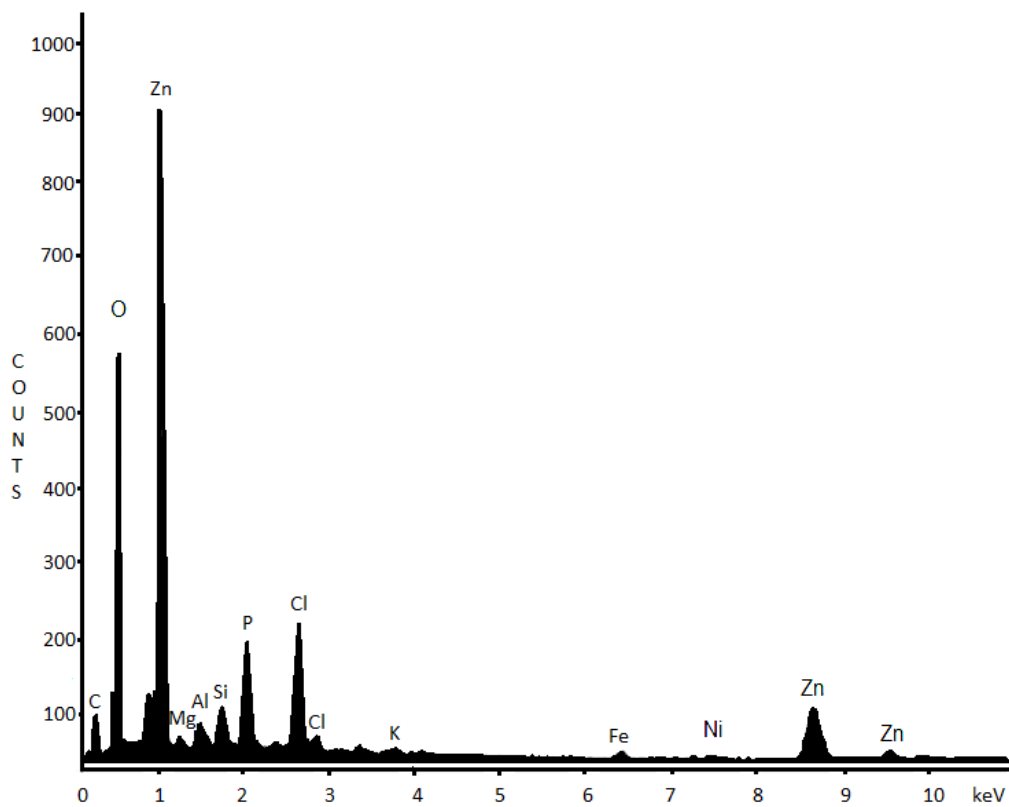
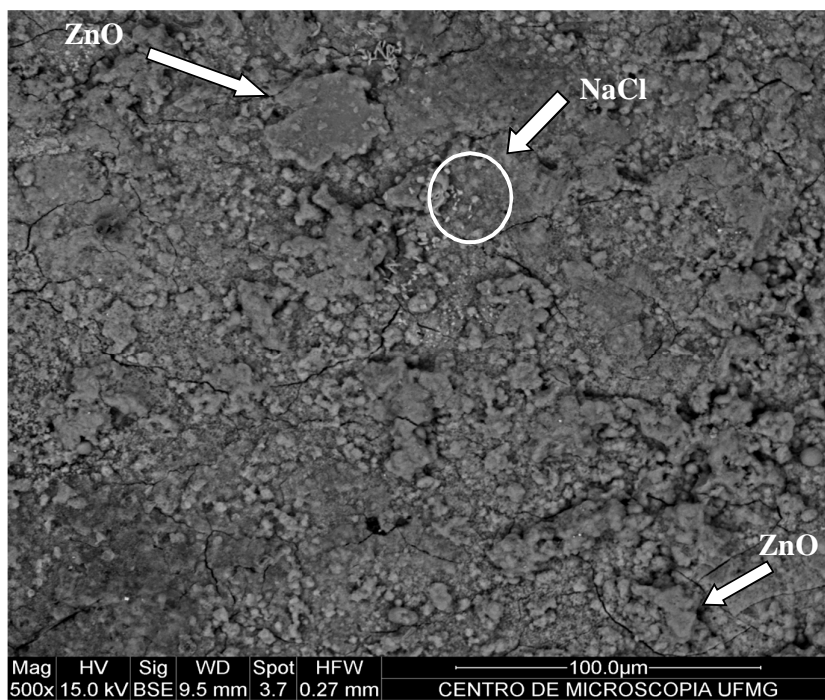
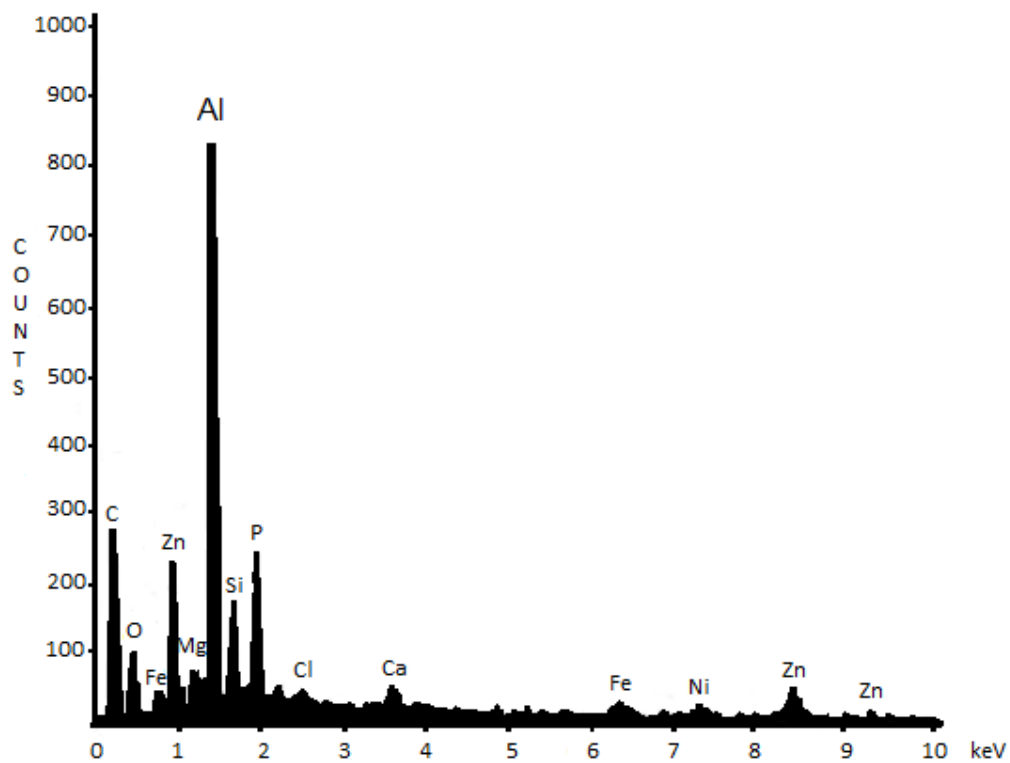
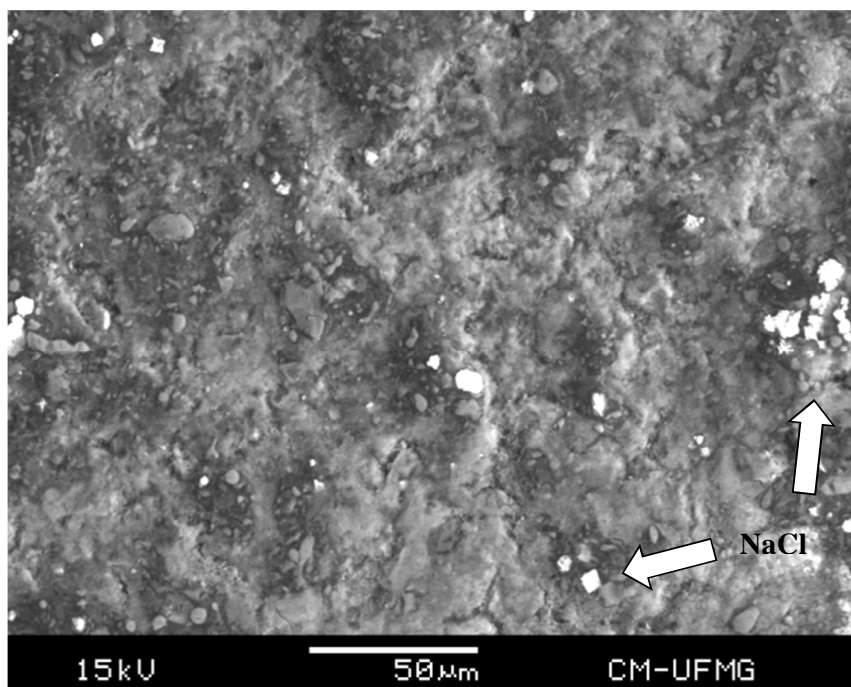


FIGURA 17 Micrografia da superfície da amostra B após 624 horas do ensaio de névoa salina com seu respectivo espectro de EDS.



Para verificar o comportamento das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina quanto à resistência à polarização, em meio salino, foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Para cada período de exposição à névoa salina foi determinado o potencial de corrosão, na região da incisão, através das medidas do potencial em circuito aberto e, em seguida, os diagramas de Nyquist e Bode foram adquiridos e estão apresentados nas figuras 18 e 19.

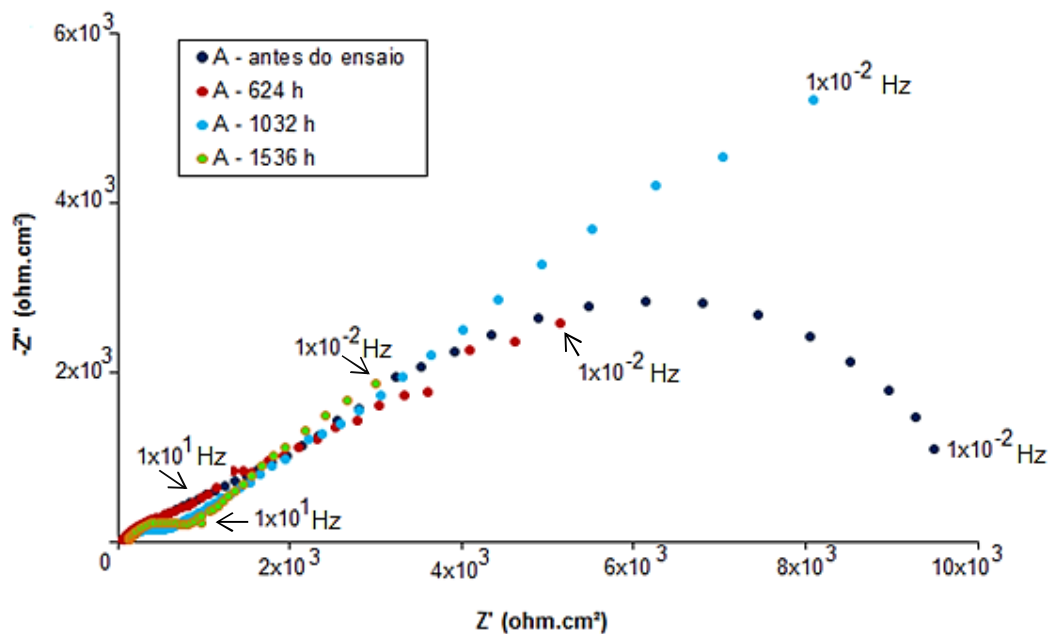
A ausência da formação explícita de um arco capacitivo nos diagramas de Nyquist pode ser explicada pela elevada resistência à transferência de carga através da superfície do revestimento organometálico fornecendo uma resposta lenta do sistema. Mesmo assim, é possível observar que a amostra A após 1032 horas de ensaio possui maior capacitância (componente imaginária capacitiva $-Z''$) do que as amostras que tiveram menor período de exposição. O mesmo se observa para a amostra B a partir de 1536 horas de ensaio. Quanto maior a capacitância de uma amostra devido à diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e a solução (eletrólito), maior será o acúmulo de cargas na dupla camada elétrica resultante de íons e/ou moléculas de água adsorvidos na superfície do eletrodo de trabalho, conseqüentemente menor será a transferência de carga na dupla camada elétrica.

Em valores de baixas frequências é possível avaliar a resistência à transferência de cargas (resistência à polarização - R_p) no eletrodo de trabalho, ou seja, a resistência à corrosão do revestimento organometálico. Nesse caso, a avaliação foi realizada na componente real resistiva Z' no diagrama de Nyquist (Figura 18) após o tratamento dos dados com ajuste de circuitos equivalentes.

Para determinar qual o melhor circuito equivalente a ser utilizado na determinação do valor de R_p foi realizada a análise visual nos diagramas de Bode para determinação do número de arcos capacitivos para cada amostra. Na figura 19 estão os diagramas de Bode, das amostras A e B, apresentados pelas coordenadas $'-\phi$ versus $\log \omega'$.

FIGURA 18 Diagramas de Nyquist das amostras A e B em meio de NaCl 3,5 %m/v.

a) Amostra A



b) Amostra B

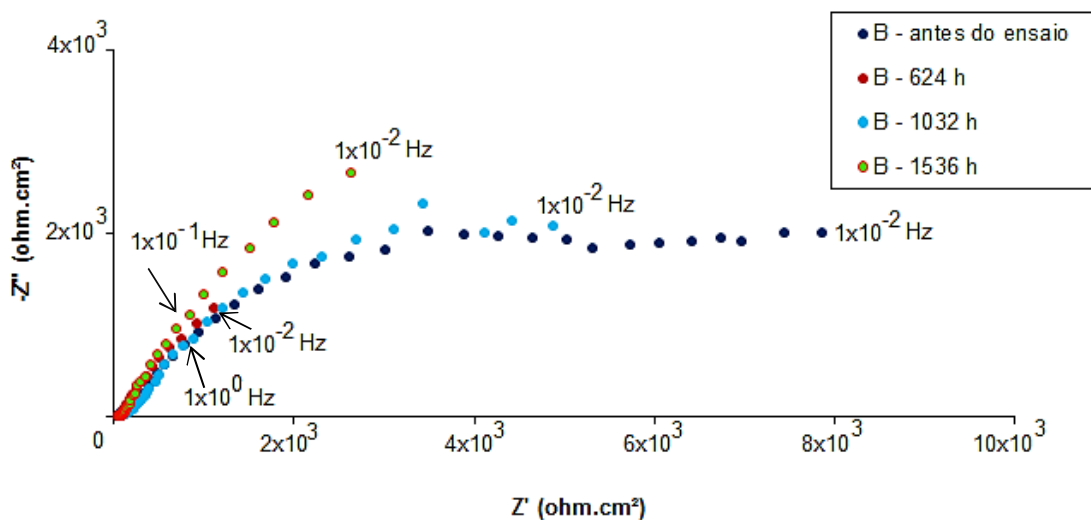
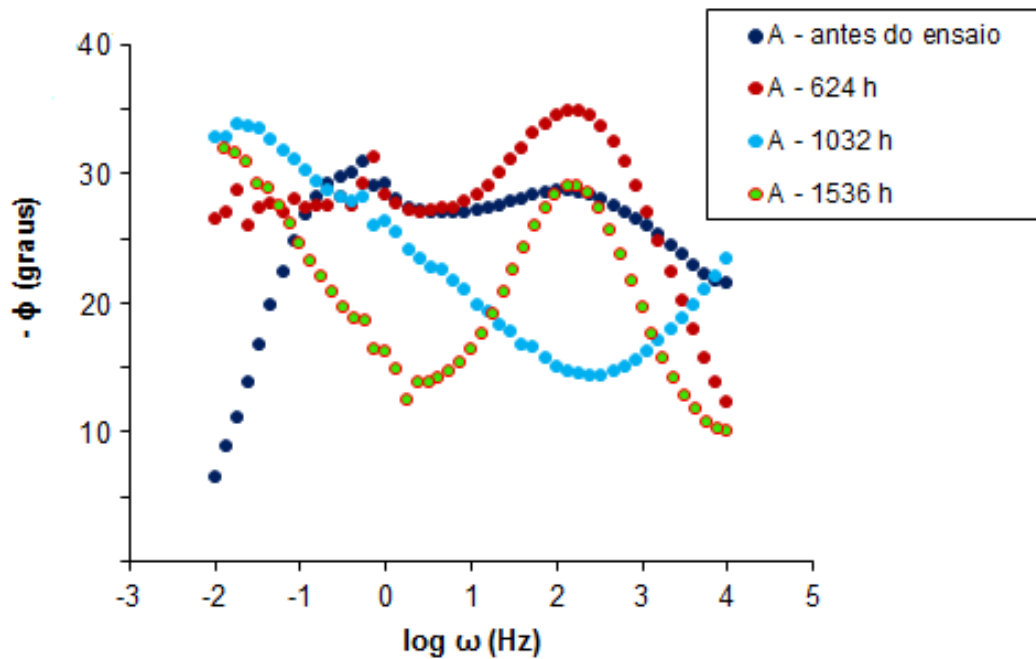
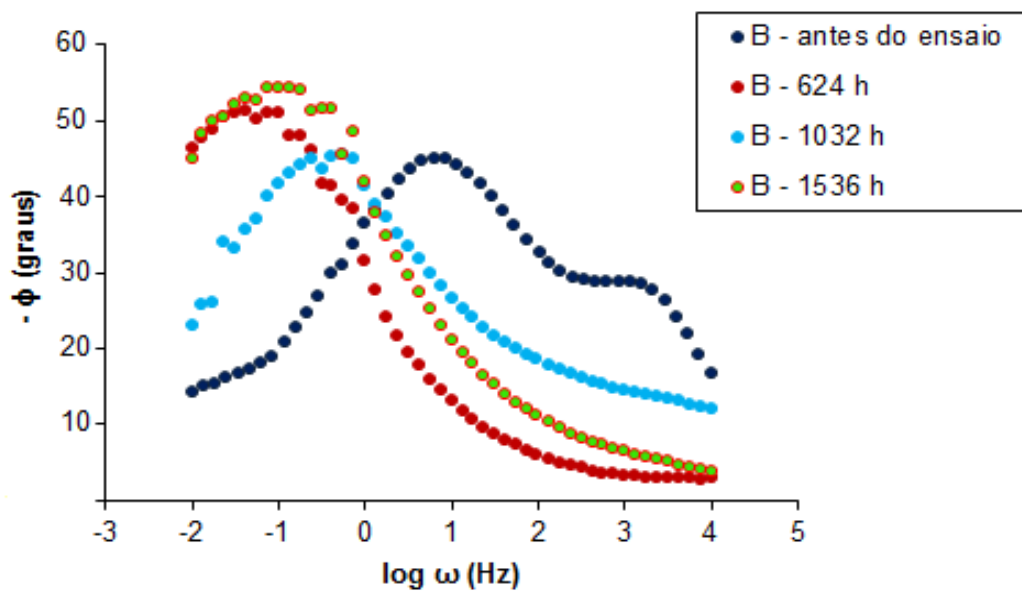


FIGURA 19 Diagramas de Bode das amostras A e B em meio de NaCl 3,5 %m/v.

a) Amostra A



b) Amostra B



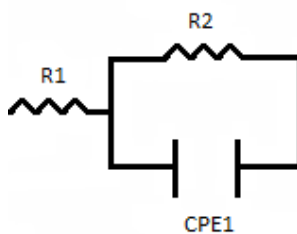
Entre as amostras tipo A, somente as amostras A1032h e A1536h, apresentaram duas constantes de tempo, sendo que um deles foi em baixas frequências (menores que 1×10^{-1} Hz) e outro em altas frequências (maiores que 1×10^1 Hz). Para todas as amostras tipo B, após o início de ensaio de névoa salina, foram observados somente uma constante de tempo em baixas frequências (1×10^0 Hz a 1×10^{-2} Hz).

Observa-se que as constantes de tempo das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina estão deslocadas em relação à única constante de tempo das amostras antes do ensaio, indicando que houve alteração da superfície durante os períodos considerados.

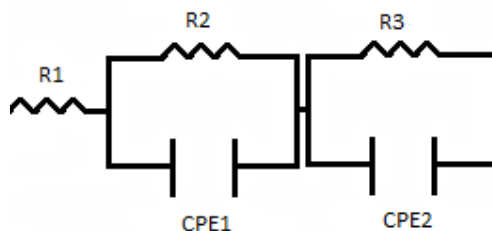
Para as amostras com dois arcos capacitivos foi associado um circuito elétrico equivalente com resistência da solução (R1) em série com as resistências interfaciais (R2 e R3), e em paralelo com suas respectivas capacitâncias. Para sistemas contendo apenas um arco capacitivo, foi associado um circuito equivalente com a resistência da solução (R1) em série com a resistência interfacial (R2), e em paralelo com a dupla camada elétrica não ideal capacitiva [$Z_{CPE} = (1/Cwj)^n$]. (FIGURA 20)

FIGURA 20 Circuito elétrico equivalente para os sistemas contendo um e dois arcos capacitivos.

a) um arco capacitivo



b) dois arcos capacitivos



Os resultados obtidos para a resistência da solução (R_s) e para a resistência à corrosão (R_p) dos sistemas estudados estão apresentados na tabela 6.

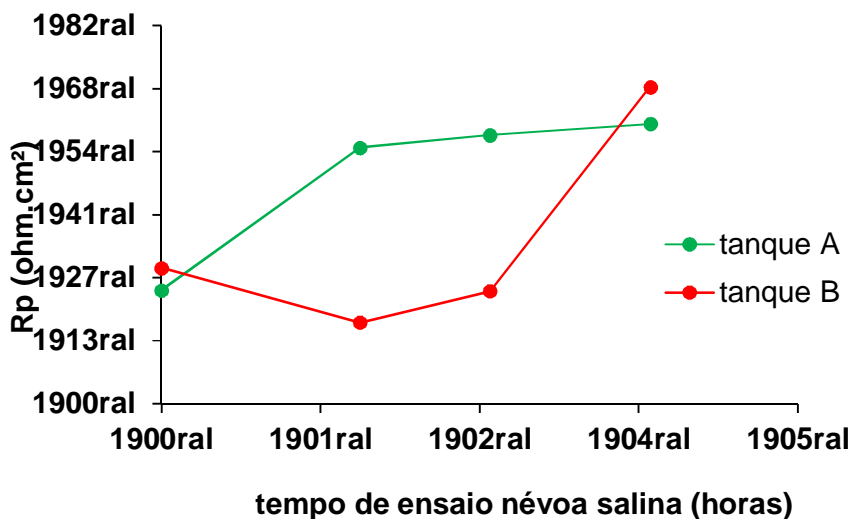
TABELA 6

Resistência à polarização das amostras A e B, na região da incisão, em diferentes períodos do ensaio de névoa salina.

	Período	Ecorr (V)	Rp (ohm)	erro Rp (%)
Amostra A	Antes do ensaio	-0,7493	$8,995 \times 10^3$ $\pm 1,356 \times 10^2$	0,03 $\pm 0,01$
	624 horas	-0,7701	$2,032 \times 10^4$ $\pm 1,002 \times 10^3$	0,01 $\pm 0,01$
	1032 horas	-0,8212	$2,131 \times 10^4$ $\pm 1,114 \times 10^3$	0,03 $\pm 0,01$
	1536 horas	-0,7881	$2,219 \times 10^4$ $\pm 1,247 \times 10^3$	0,02 $\pm 0,01$
	Período	Ecorr (V)	Rp (ohm)	erro Rp (%)
Amostra B	Antes do ensaio	-0,9104	$1,072 \times 10^4$ $\pm 1,006 \times 10^3$	0,02 $\pm 0,01$
	624 horas	-0,7922	$6,439 \times 10^3$ $\pm 1,089 \times 10^2$	0,03 $\pm 0,01$
	1032 horas	-0,7586	$8,928 \times 10^3$ $\pm 2,696 \times 10^2$	0,01 $\pm 0,01$
	1536 horas	-0,6819	$2,514 \times 10^4$ $\pm 1,587 \times 10^3$	0,02 $\pm 0,01$

Para melhor visualização da tendência do comportamento da resistência à corrosão nas regiões das incisões, os valores de R_p foram apresentados na forma gráfica, conforme apresentado na figura 21.

FIGURA 21 Resistência à corrosão das regiões da incisão nas amostras dos tanques A e B.



Os resultados mostram que a amostra A teve sua resistência à polarização aumentada juntamente com o aumento do tempo de exposição à névoa salina. A presença de dois arcos capacitivos após 1032 horas de ensaio (Figura 18a) indicam a formação de uma nova camada na superfície do recobrimento organometálico. Esses resultados, associados ao EDS (Figura 16), são justificáveis devido ao mecanismo da formação do óxido de zinco que, na presença de umidade, se transforma em hidróxido de zinco (sólido branco insolúvel) que é depositado sobre a superfície da amostra, protegendo-a, conforme explica GENTIL (2007). Como o sólido branco foi formado desde as primeiras horas do ensaio provavelmente a camada protetora não tinha espessura suficiente para ser detectada por EIS antes das 1032 horas, justificando a presença de somente um arco capacitivo para os tempos de exposição iguais ou inferiores a este.

Enquanto isso, a amostra B apresentou uma redução na resistência à polarização durante as primeiras 624 horas uma vez que o substrato estava exposto e não houve a formação explícita da camada protetora de óxido de zinco (Figura 15). A partir desse período é possível observar a elevação dos valores de Rp. Provavelmente a camada protetora foi sendo formada lentamente com uma espessura muito pequena na região da incisão, se comparada com a amostra A,

impedindo a formação de um segundo arco capacitivo no diagrama de Nyquist. Na figura 18b é possível observar a presença de uma constante de tempo, nas amostras submetidas ao ensaio de névoa salina, deslocada em relação a constante de tempo da amostra antes do ensaio, sugerindo a formação da camada protetora de óxido de zinco. Mesmo não tendo espessura suficiente para ser detectada, a presença do óxido de zinco proporcionou a elevação da resistência à corrosão da amostra B.

Baseado em resultados médios apresentados na tabela 6, apesar da amostra B ser ligeiramente mais resistente que a amostra A no início e no final do ensaio, a amostra A possui uma resistência maior desde as primeiras horas de exposição a nevoa salina provavelmente devido à camada de óxido de zinco mais espessa formada na sua superfície.

O aumento da resistência à corrosão na região da incisão da amostra B deve ter ocorrido por essa possuir a massa da camada de zinco maior que a da amostra A (Tabela 5), com isso a proteção do aço EEP foi mais eficiente pela disponibilidade de mais átomos de zinco poderem se oxidar e formar a camada protetora.

6.3 Blendas de Combustíveis e Avaliação da sua Qualidade

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão que regula a qualidade dos combustíveis puros no Brasil, mas não existe uma legislação específica para as blendas. A título de comparação, todas as blendas foram ensaiadas seguindo as mesmas metodologias específicas de cada parâmetro, assim pode-se ter uma ideia do grau de agressividade de cada meio combustível.

A tabela 7 mostra os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos das blendas AEHC:gasolina. A Resolução ANP 7/2011 estipula os parâmetros de qualidade para a amostra E100 (AEHC), baseando-se nela, é possível observar que o parâmetro pH para essa amostra está ligeiramente inferior ao exigido. Quanto aos resultados das blendas, observa-se, como era de se esperar, um aumento crescente do teor de água e, conseqüentemente, da condutividade elétrica conforme aumenta o teor de AEHC nas blendas. Entretanto, era esperado que o valor do pH dessas

blendas diminuísse conforme o teor de AEHC aumentasse, o que não aconteceu. Esse fato pode ser explicado a partir do baixo valor do pH do AEAC adicionado à gasolina. Com pH 4, quanto maior for o teor de AEAC em cada blenda, menor será o pH final da mistura.

TABELA 7

Parâmetros físico-químicos das blendas AEHC:gasolina.

Blenda	pH	Condutividade elétrica ($\mu\text{Siemens.cm}^{-1}$)	H ₂ O (% m/m)	Corrosividade ao cobre
E0	4,66±0,01	0,00±0,00	0,00±0,00	1A
E25	5,34±0,01	0,40±0,01	1,86±0,01	1A
E50	5,36±0,01	0,56±0,01	3,72±0,01	1A
E75	5,45±0,01	0,80±0,01	5,58±0,01	1A
E100	5,56±0,01	1,62±0,01	7,44±0,01	1A
Norma	NBR 10891	NBR 10547	ASTM E203	ASTM D130
Parâmetro de qualidade do E100	6,00 a 8,00	500	6,2 a 7,5	1

Apesar dos resultados de pH, condutividade elétrica e teor de água serem diferentes para cada blenda, essa diferença não foi significativa nos resultados do ensaio de corrosividade ao cobre, mostrando que todas as blendas possuem baixo grau de agressividade.

As blendas biodiesel:diesel apresentam o mesmo grau de agressividade que as blendas AEHC:gasolina, uma vez que os resultados obtidos no ensaio de corrosividade ao cobre são iguais, conforme se observa na Tabela 8. É importante salientar que o ensaio de corrosividade ao cobre é particularmente importante para avaliar a corrosão do cobre devido à presença de compostos de enxofre nos combustíveis portanto, como as blendas utilizadas nos ensaios praticamente são

isentas de enxofre, os resultados não foram significativos em termos de agressividade.

TABELA 8

Parâmetros físico-químicos das blendas biodiesel:diesel.			
Blenda	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)	H ₂ O (mg/Kg)	Corrosividade ao cobre
B0	0,01±0,01	52±1	1A
B25	0,13±0,01	202±1	1A
B50	0,26±0,01	243±1	1A
B75	0,39±0,01	378±1	1A
B100	0,51±0,01	393±1	1A
Norma	ASTM D664	ASTM E203	ASTM D130
Parâmetro de qualidade do B100	0,50 (máx)	350 (máx)	1

Embora os resultados obtidos para os ensaios de corrosividade ao cobre e índice de acidez estejam em conformidade com a legislação (Resolução ANP 14/2012) as amostras B75 e B100 possuem valores superiores de água, o que pode favorecer os processos corrosivos.

O parâmetro de condutividade elétrica teve o resultado nulo (na ordem de grandeza de $\mu\text{Siemens.cm}^{-1}$) para todas as blendas biodiesel:diesel indicando que esse meio é altamente resistivo quando comparado com as blendas E25 à E100. Verificou-se também que, quanto maior o teor de biodiesel na blenda, maior a quantidade de água presente, devido à polaridade da molécula do biodiesel ser maior que a do diesel. Quanto maior a polaridade das amostras, maior a solubilidade da água no meio (item 3.6.4) e, conseqüentemente, maior a acidez.

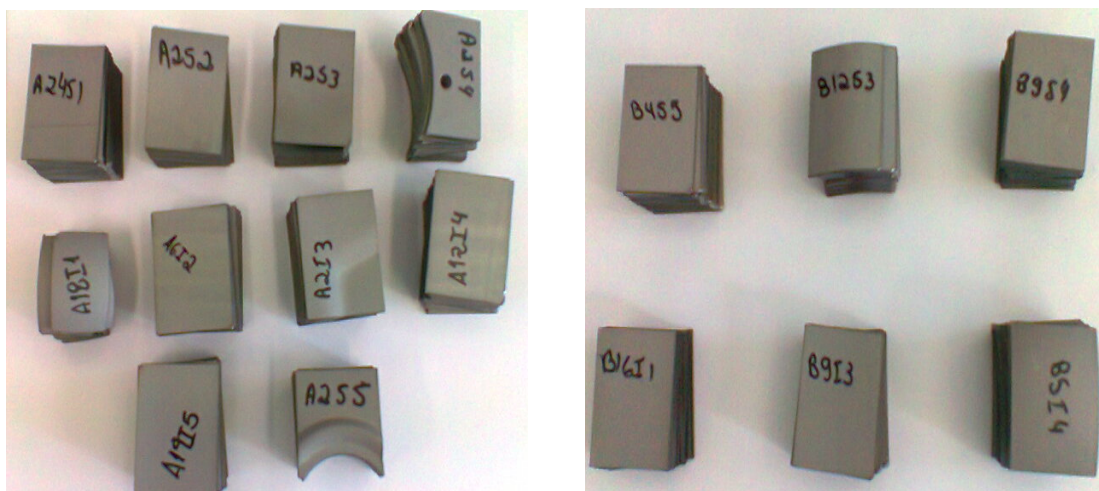
6.4 Ensaio de imersão

Os ensaios de imersão à temperatura ambiente e a (45 ± 2) °C foram realizados, em triplicata, com amostras retiradas dos tanques, conforme descrito no item 5.5. Para minimizar as interferências devido à deformação diferenciada de algumas regiões dos tanques durante o processo de estampagem, procurou-se ter uma mesma região de amostragem imersa nas diversas blendas combustíveis. A figura 22 mostra algumas das regiões de amostragem nos tanques.

FIGURA 22 Inspeção visual dos tanques para amostragem nas regiões críticas.



A figura 23 mostra as replicatas das amostras retiradas dos 24 tanques A e dos 24 tanques B.

FIGURA 23 Replicatas das amostras dos tanques A e B.

Tanque A

Tanque B

Na tabela 9 estão os códigos utilizados para a identificação das amostras retiradas das partes superiores e inferiores dos tanques A e B.

TABELA 9

Códigos utilizados para identificação das amostras dos tanques A e B.

TANQUE A		TANQUE B	
semi-corpo superior (s)	semi-corpo inferior (i)	semi-corpo superior (s)	semi-corpo inferior (i)
A1S1 à A24S1	A1I1 à A24I1	----	B1I1 à B24I1
A1S2 à A24S2	A1I2 à A24I2	B1S2 à B24S2	----
A1S3 à A24S3	A1I3 à A24I3	B1S3 à B24S3	B1I3 à B24I3
A1S4 à A24S4	A1I4 à A24I4	B1S4 à B24S4	B1I4 à B24I4
A1S5 à A24S5	A1I5 à A24I5	B1S5 à B24S5	B1I5 à B24I5

Como a geometria e espessura das amostras BXS2, com X variando de 1 a 24, não favoreceu o corte à laser (Figura 24), foi utilizado o corte à plasma. As amostras BXS1 foram danificadas durante o corte, pois estavam localizadas em região muito

próxima às amostras BXS2. As amostras do tipo BXI2 também foram perdidas durante o corte.

FIGURA 24 Amostra S2 do tanque B.



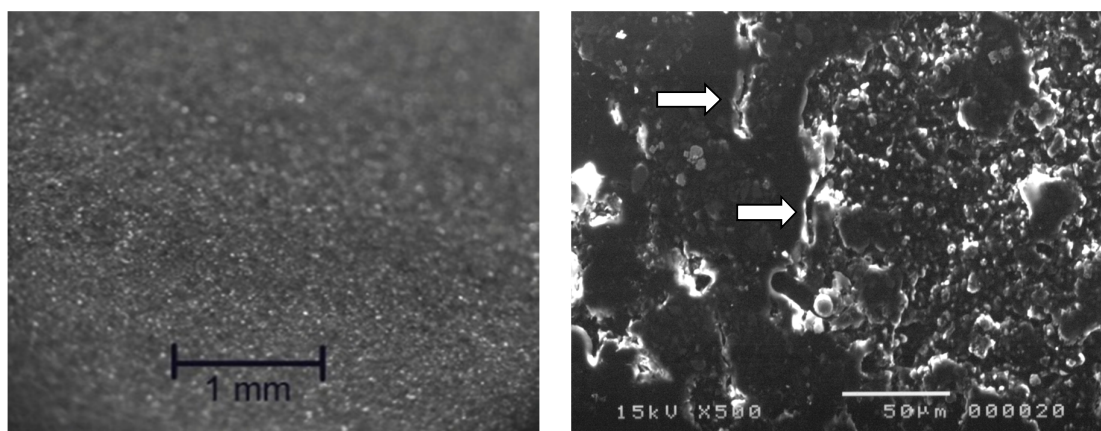
As micrografias óticas de algumas das amostras do tanque A e do tanque B, apresentadas na figura 25, com aumento equivalente a 50:1, revelam que não há uma diferença visual acentuada do recobrimento organometálico entre as amostras de um mesmo tanque, nem entre as amostras dos dois tanques A e B. Para melhor visualização da topografia dessas regiões, foi utilizada a microscopia eletrônica por varredura com aumento de 500:1. As regiões que tiveram maior deformação durante o processo de estampagem apresentaram micro-fissuras no recobrimento organometálico (indicado por uma seta) devido às tensões locais, revelando ser um local propício para início de um processo corrosivo.

Para cada região analisada foi obtido um espectro de EDS para identificação da composição química. Os resultados indicam que todas as amostras possuem composição química semelhante quando é realizada uma análise geral das superfícies por EDS, independente da região analisada e do tipo de tanque. A diferença de desempenho de tanques A e tanques B pode estar condicionada ao processo de aplicação do mesmo. Pode-se observar também que, mesmo o recobrimento organometálico apresentando micro-fissuras nas amostras com maior deformação ou maior atrito com a ferramenta (FIGURA 25 letras c, d, e, i e j), não

houve rompimento do revestimento de zinco, uma vez que não há transições do átomo de ferro com grande intensidade nos espectros.

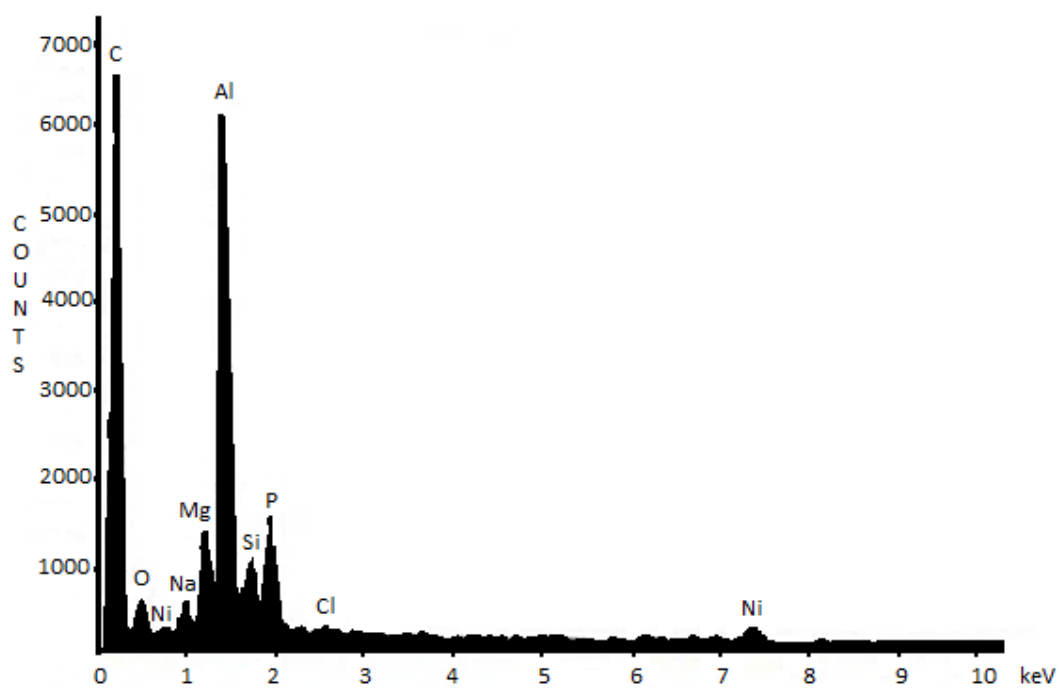
FIGURA 25 Micrografia ótica e eletrônica das amostras dos tanques A e B com seus respectivos EDS.

a) Amostra A1S1



a) micrografia ótica (50:1)

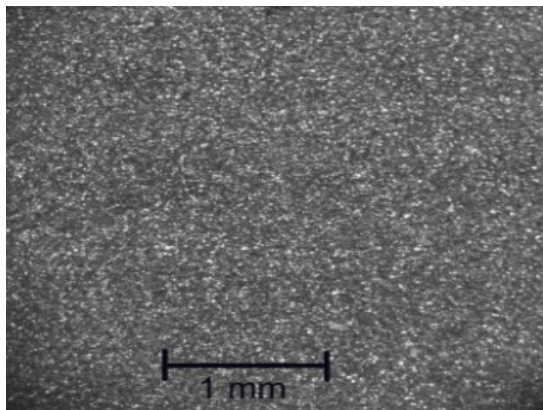
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



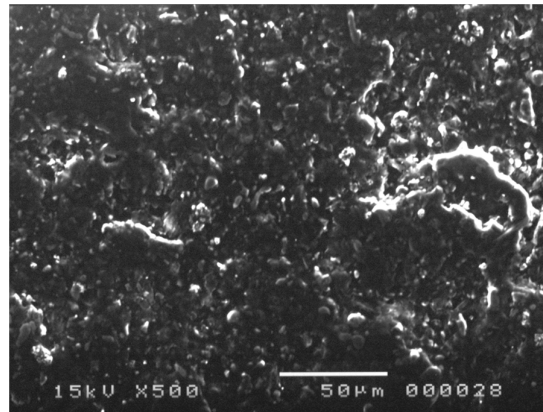
c) EDS

continuação FIGURA 25

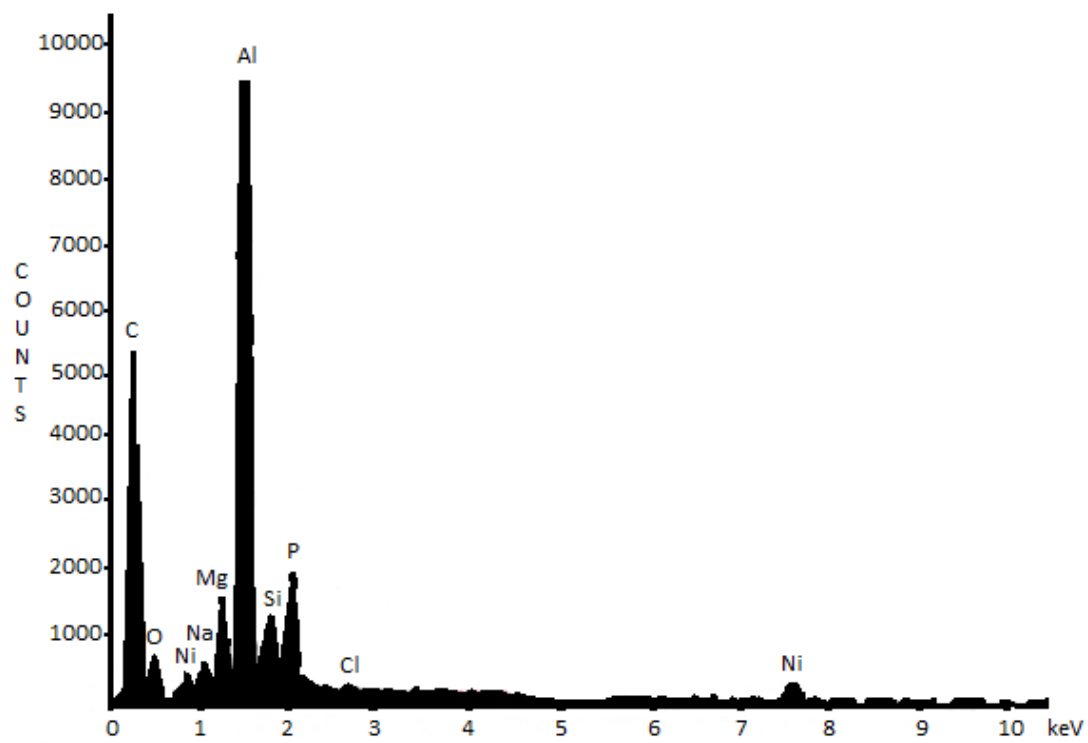
b) Amostra A1S2



a) micrografia ótica (50:1)



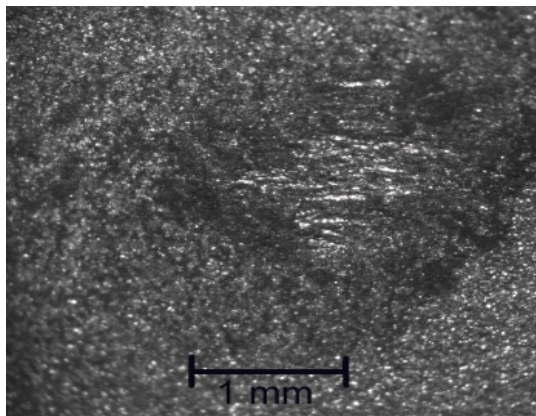
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



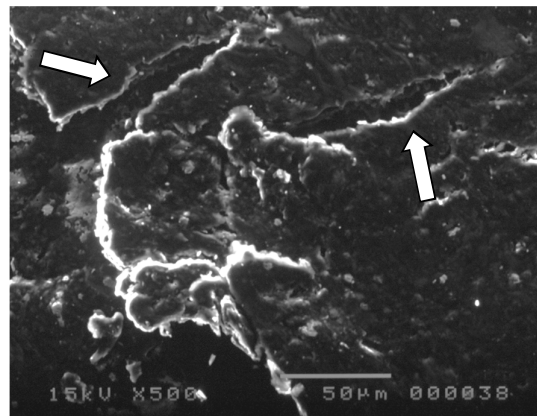
c) EDS

continuação FIGURA 25

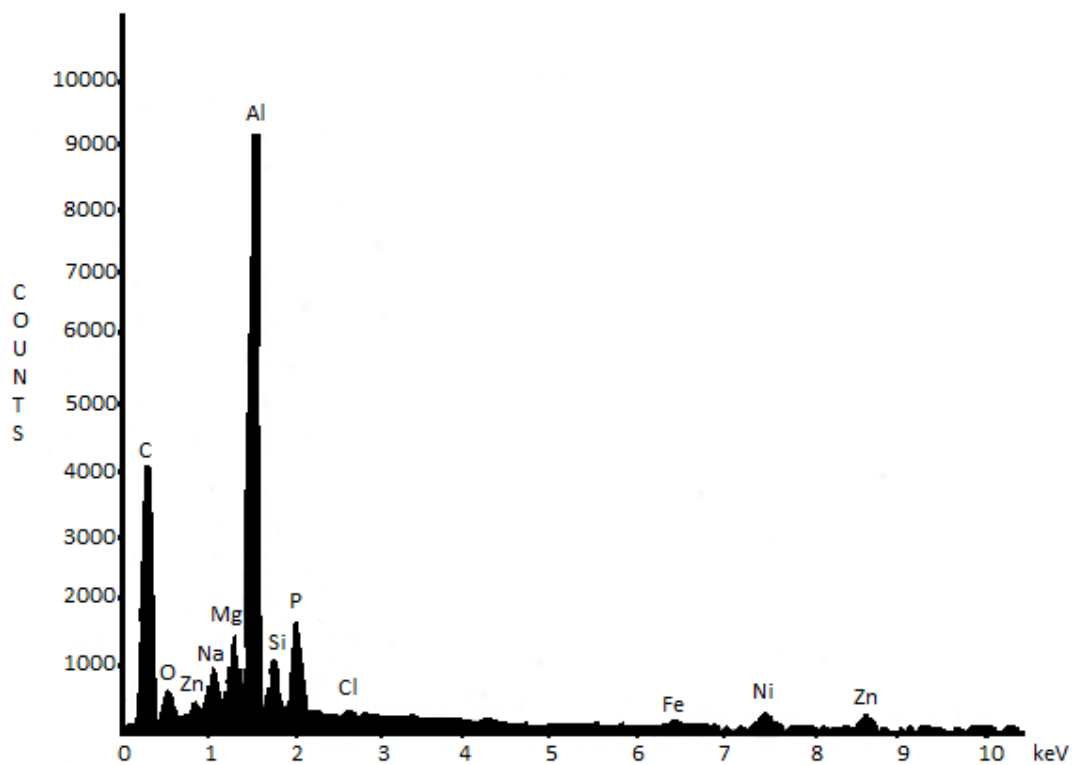
c) Amostra A1S3



a) micrografia ótica (50:1)



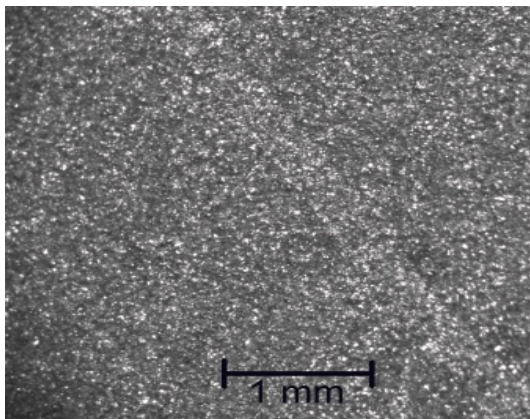
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



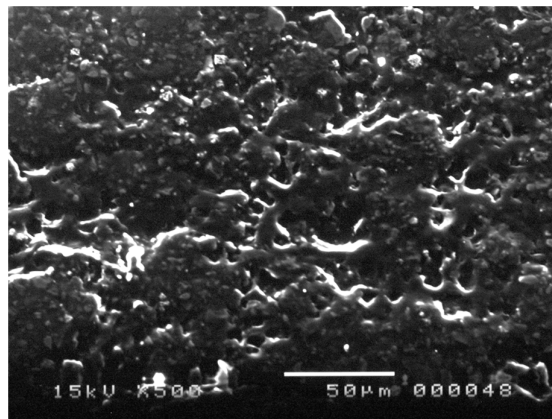
c) EDS

continuação FIGURA 25

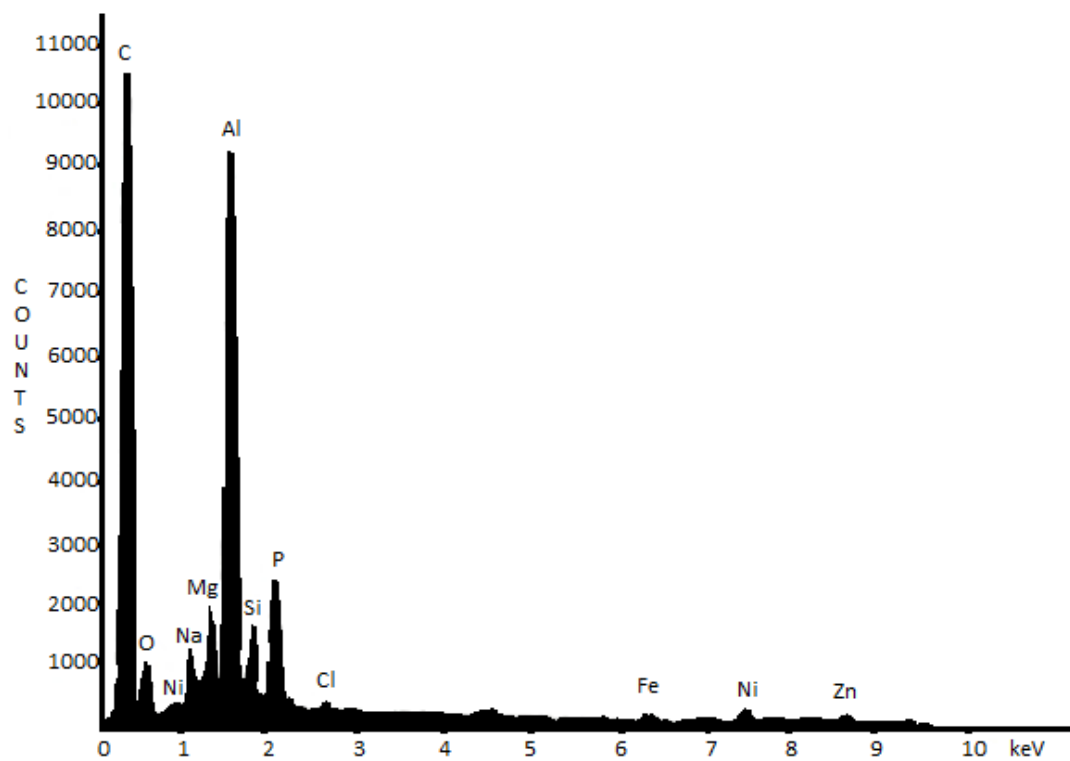
d) Amostra A1S5



a) micrografia ótica (50:1)



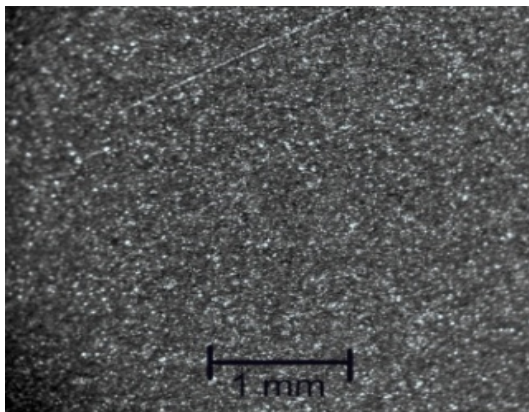
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



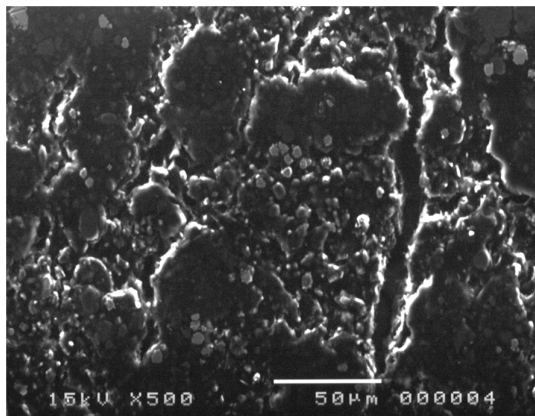
c) EDS

continuação FIGURA 25

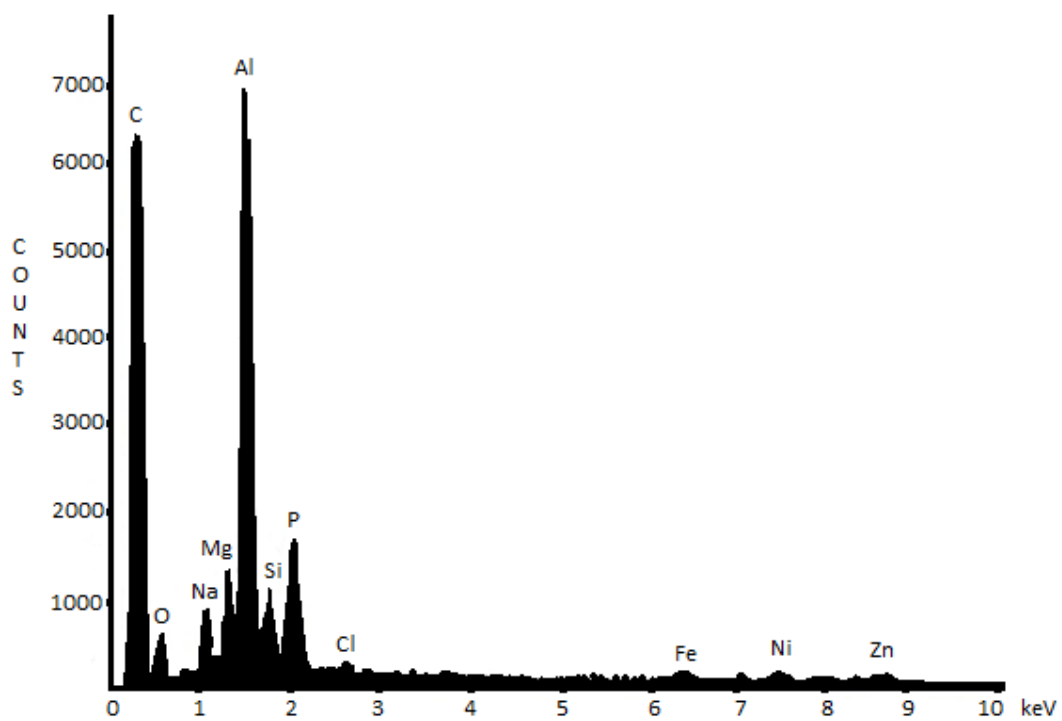
e) Amostra A111



a) micrografia ótica (50:1)



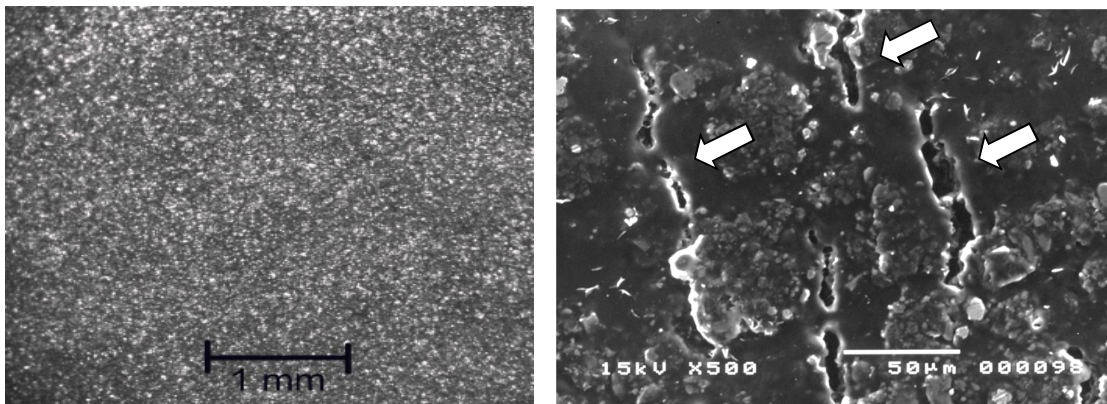
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



c) EDS

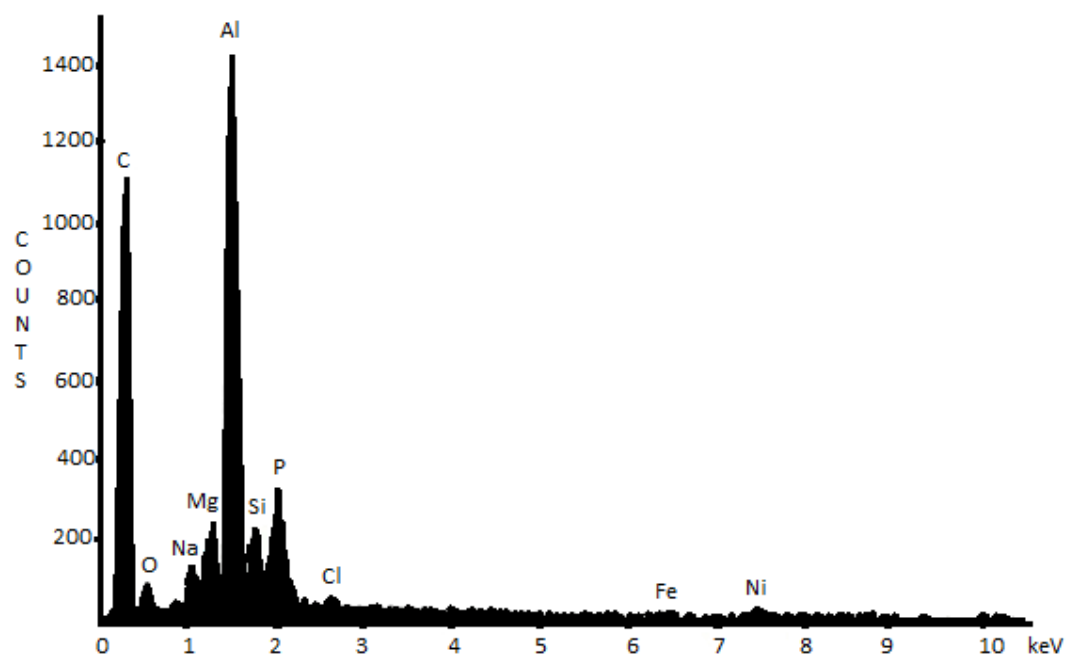
continuação FIGURA 25

f) Amostra A1I2



a) micrografia ótica (50:1)

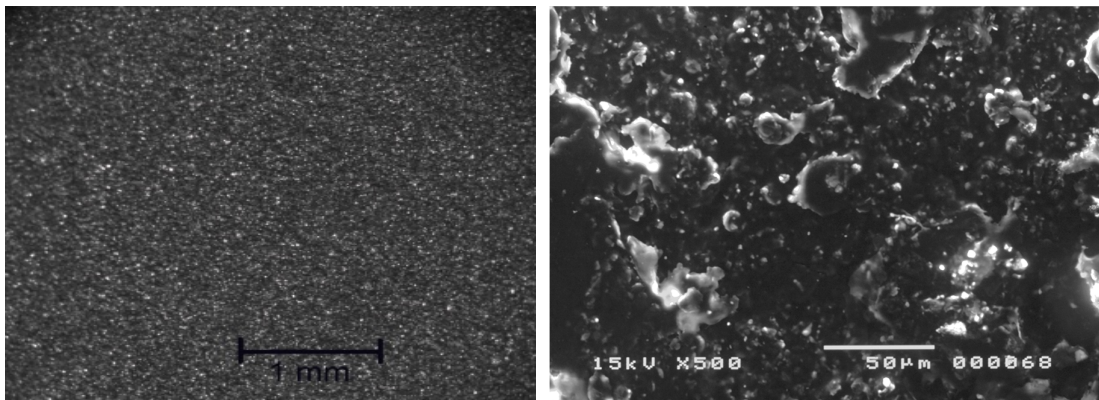
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



c) EDS

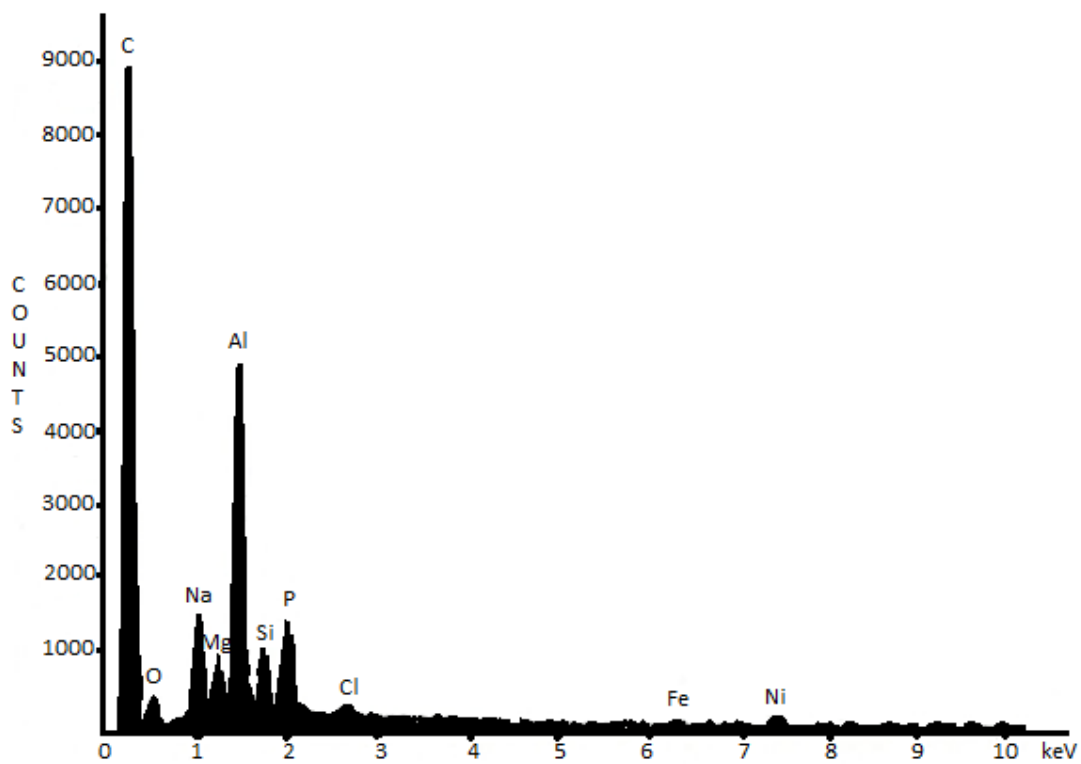
continuação FIGURA 25

g) Amostra B1S4



a) micrografia ótica (50:1)

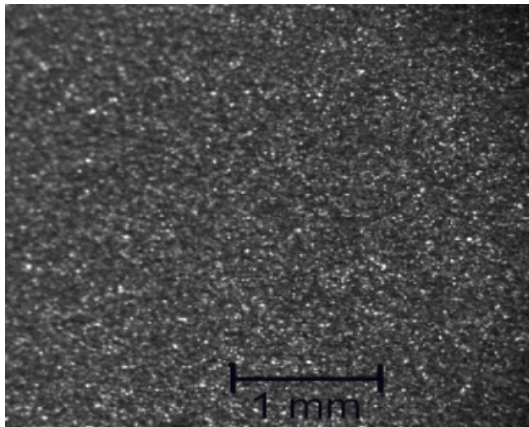
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



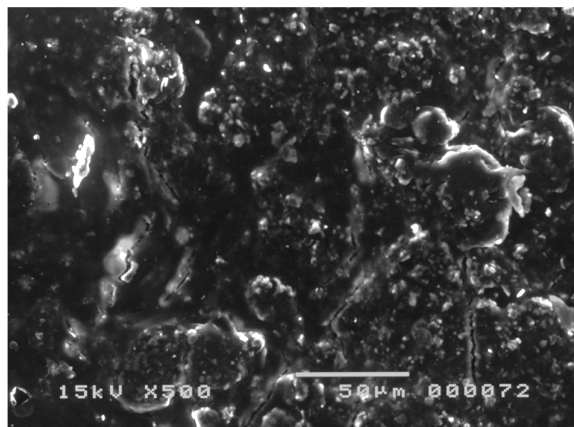
c) EDS

continuação FIGURA 25

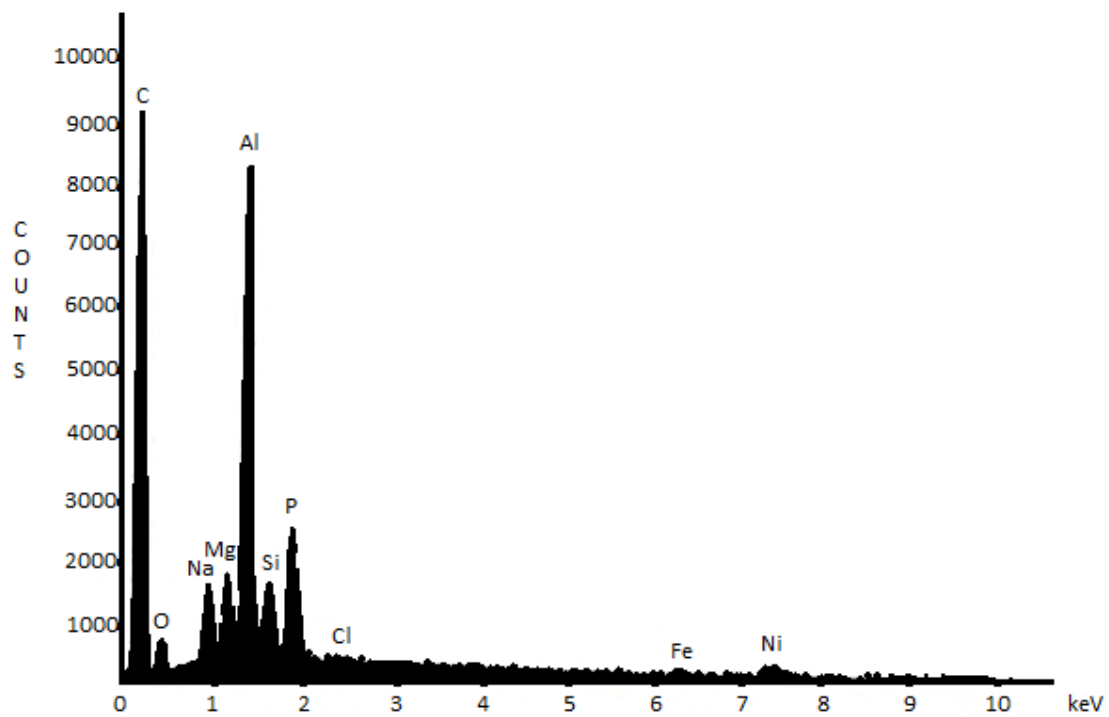
h) Amostra B1S5



a) micrografia ótica (50:1)



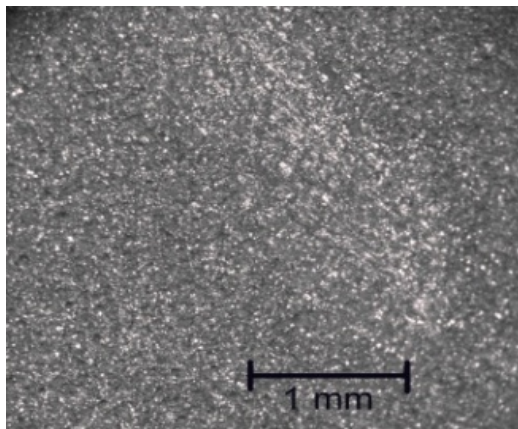
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



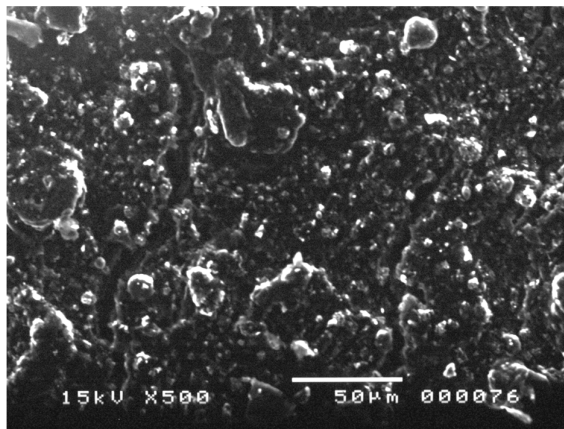
c) EDS

continuação FIGURA 25

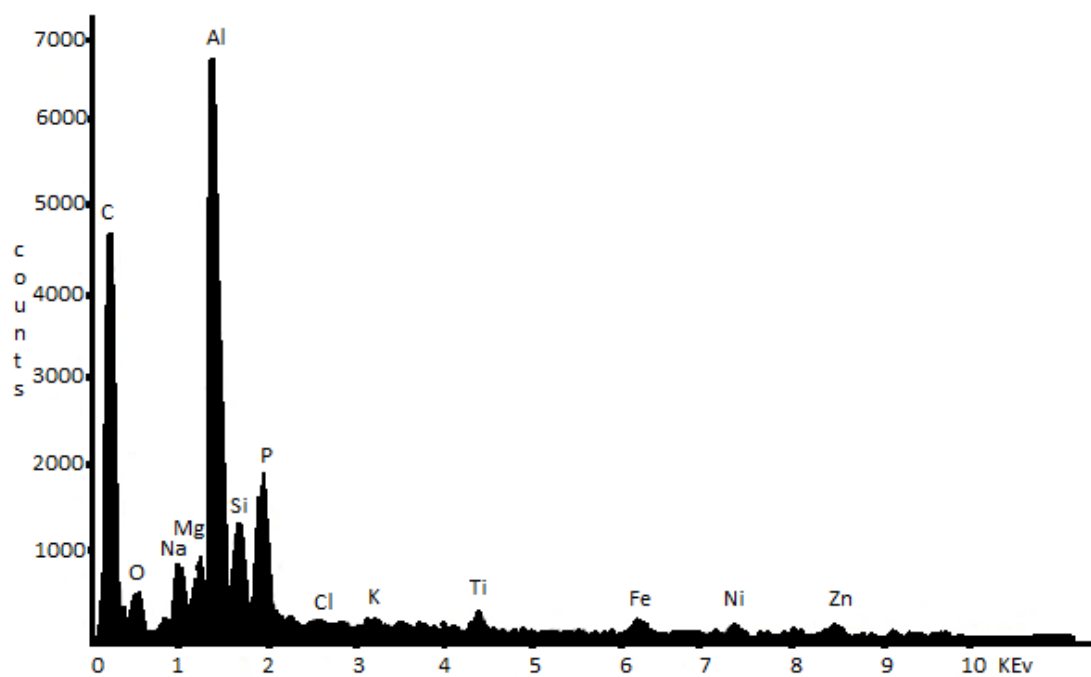
i) Amostra B111



a) micrografia ótica (50:1)



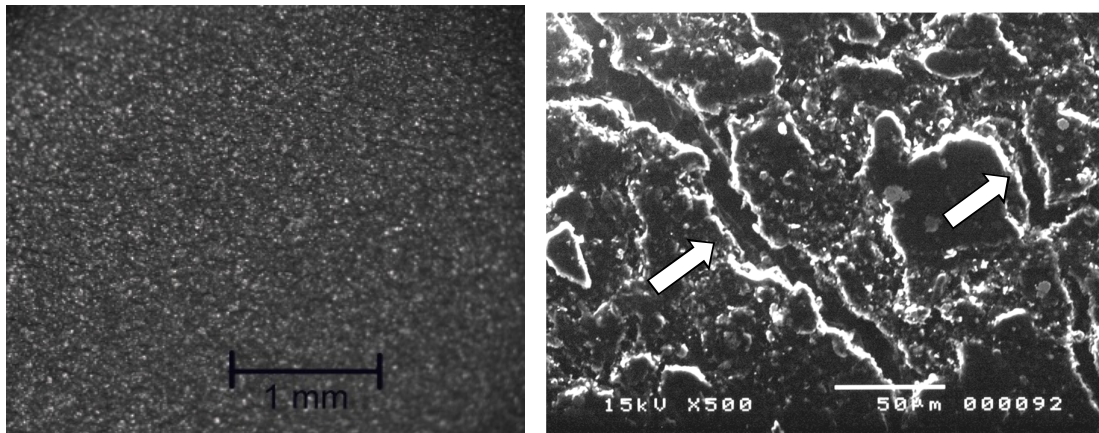
b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



c) EDS

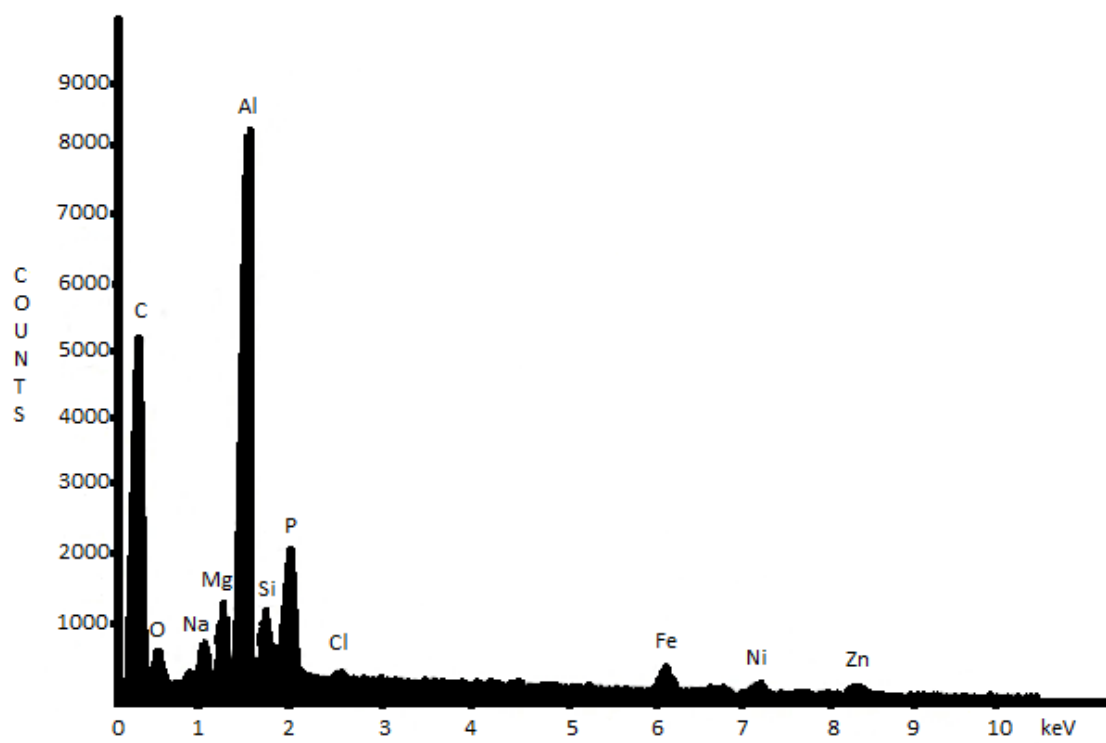
continuação FIGURA 25

j) Amostra B114



a) micrografia ótica (50:1)

b) micrografia eletrônica - MEV(500:1)



c) EDS

Após a análise prévia das superfícies das regiões mais críticas de um único tanque A e de um único tanque B todos os cupons tiveram as suas laterais protegidas com a tinta Colacoat P1195I. Em seguida foram manuseadas conforme metodologia descrita no item 5.5 e distribuídas aleatoriamente e submersas nos sistemas AEHC:gasolina bem como nos sistemas biodiesel:diesel, durante 6652 horas à temperatura ambiente e à (45 ± 2) °C .

A diferença de massa percentual de cada cupom foi calculada por diferença relativa à sua massa inicial conforme fórmula:

$$\% \text{ de diferença de massa} = ((\text{massa final} - \text{massa inicial}) / \text{massa inicial}) * 100$$

Resultados negativos indicam perda de massa dos cupons, enquanto que resultados positivos indicam ganho de massa dos cupons.

Os resultados de todas as replicatas realizadas encontram-se no Apêndice I. Pode-se observar que os desvios-padrão dos resultados obtidos em todos os sistemas combustíveis são bem altos em relação às médias, indicando que essa técnica gerou muita incerteza nos resultados. Os erros ocorreram devido ao deslocamento de algumas partes da tinta aplicada nas bordas de alguns cupons, bem como, a ocorrência do depósito de gomas nas superfícies dos recobrimentos.

No apêndice I também estão os resultados de diferença de massa % das amostras BXS2. Verifica-se, pela própria geometria da amostra (FIGURA 24), que não foi possível retirar toda a goma polimerizada na sua superfície e encaixes, o que levou a um resultado de ganho de massa. De qualquer forma, não foi observada corrosão ferrosa em nenhuma região dos cupons estudados.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados médios para cada região de amostragem nos tanques A e B em cada sistema combustível AEHC:gasolina.

TABELA 10

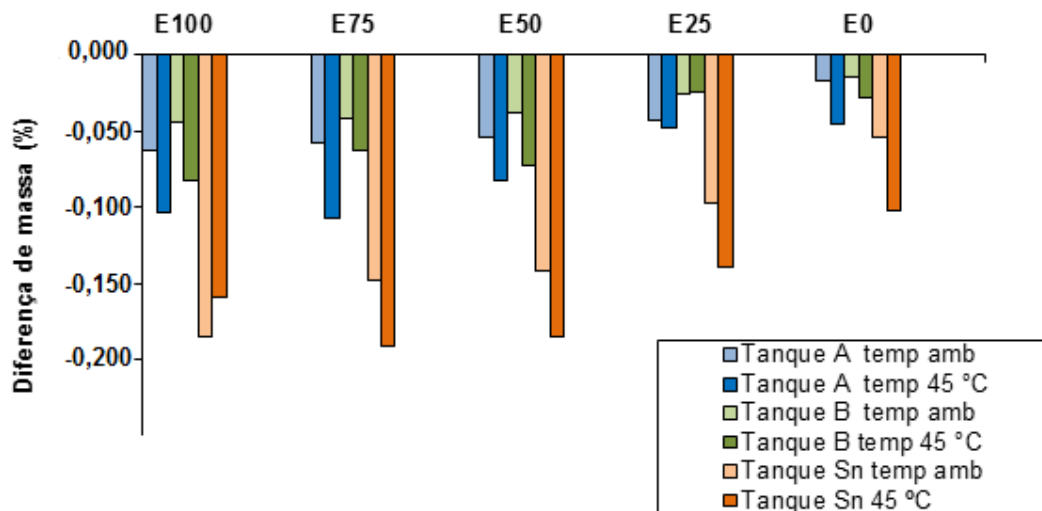
Diferença percentual das massas das amostras dos tanques A e B e dos tanques estanhados em cada blenda combustível AEHC:gasolina e em cada temperatura dos ensaios de imersão.

TANQUE A - SISTEMA AEHC:GASOLINA - Temperatura Ambiente										
Região de amostragem	E100		E75		E50		E25		E0	
	s	i	s	i	s	i	s	i	s	i
1	-0,047	-0,102	-0,044	-0,110	-0,044	-0,083	-0,031	-0,086	-0,008	-0,041
2	-0,046	-0,063	-0,038	-0,057	-0,038	-0,054	-0,022	-0,048	-0,018	-0,006
3	-0,057	-0,062	-0,046	-0,055	-0,050	-0,056	-0,026	-0,049	-0,001	-0,027
média (%)	-0,050	-0,076	-0,042	-0,074	-0,044	-0,065	-0,026	-0,061	-0,009	-0,024
média total (%)	-0,063 ± 0,013		-0,058 ± 0,017		-0,054 ± 0,010		-0,044 ± 0,017		-0,017 ± 0,012	
TANQUE A - SISTEMA AEHC:GASOLINA - Temperatura (45 ± 2) °C										
Região de amostragem	E100		E75		E50		E25		E0	
	s	i	s	i	s	i	s	i	s	i
1	-0,087	-0,151	-0,074	-0,207	-0,045	-0,133	-0,025	-0,155	-0,018	-0,160
2	-0,081	-0,110	-0,066	-0,068	-0,050	-0,094	-0,014	-0,067	-0,010	-0,056
3	-0,105	-0,091	-0,105	-0,123	-0,084	-0,088	-0,014	-0,012	-0,014	-0,013
média (%)	-0,091	-0,117	-0,082	-0,132	-0,060	-0,105	-0,018	-0,078	-0,014	-0,076
média total (%)	-0,104 ± 0,018		-0,107 ± 0,038		-0,082 ± 0,023		-0,048 ± 0,042		-0,045 ± 0,042	
TANQUE B - SISTEMA AEHC:GASOLINA - Temperatura Ambiente										
Região de amostragem	E100		E75		E50		E25		E0	
	s	i	s	i	s	i	s	i	s	i
1	-0,032	-0,050	-0,036	-0,050	-0,028	-0,046	-0,020	-0,034	-0,009	-0,017
2	-0,035	-0,060	-0,030	-0,049	-0,037	-0,043	-0,016	-0,034	-0,017	-0,014
média (%)	-0,033	-0,055	-0,033	-0,050	-0,033	-0,044	-0,018	-0,034	-0,013	-0,015
média total (%)	-0,044 ± 0,011		-0,041 ± 0,008		-0,039 ± 0,006		-0,026 ± 0,008		-0,014 ± 0,003	
TANQUE B - SISTEMA AEHC:GASOLINA - Temperatura (45 ± 2) °C										
Região de amostragem	E100		E75		E50		E25		E0	
	s	i	s	i	s	i	s	i	s	i
1	-0,079	-0,100	-0,058	-0,118	-0,051	-0,136	-0,020	-0,039	-0,013	-0,039
2	-0,039	-0,112	-0,031	-0,045	-0,056	-0,049	-0,013	-0,025	-0,006	-0,057
média (%)	-0,059	-0,106	-0,044	-0,082	-0,053	-0,093	-0,016	-0,032	-0,010	-0,048
média total (%)	-0,082 ± 0,024		-0,063 ± 0,028		-0,073 ± 0,031		-0,024 ± 0,008		-0,029 ± 0,019	
TANQUE ESTANHADO - SISTEMA AEHC:GASOLINA										
Temperatura	E100		E75		E50		E25		E0	
Ambiente	-0,185 ± 0,015		-0,148 ± 0,002		-0,142 ± 0,012		-0,097 ± 0,021		-0,054 ± 0,007	
(45 ± 2) °C	-0,159 ± 0,022		-0,191 ± 0,031		-0,185 ± 0,015		-0,139 ± 0,000		-0,103 ± 0,006	

Não foi observado ganho de massa em nenhum sistema. As regiões dos semi-corpos inferiores dos tanques A e B tiveram perda de massa percentual ligeiramente maior que os seus semi-corpos superiores, mas todos na mesma ordem de grandeza. Para uma melhor análise dos resultados, foram calculadas as médias dos

resultados relativos à perda de massa % dos semi-corpos superiores e dos semi-corpos inferiores para cada tipo de blenda combustível, assim como uma média total para cada tanque em cada blenda. Os resultados, da média total de cada tanque, estão apresentados na figura 26.

FIGURA 26 Comparação entre a diferença percentual das massas dos tanques estudados nos sistemas AEHC:gasolina.



Em ambas as temperaturas, os três tipos de tanques tiveram tendência à perda de massa %, gradativa e crescente, quanto maior foi o percentual de AEHC nos sistemas. Esses resultados são coerentes com o aumento da condutividade elétrica e teor de água dessas amostras (Tabela 7) que propiciaram os processos corrosivos e, conseqüentemente, fizeram os cupons perderem mais massa ao longo do período dos ensaios.

A incerteza dos resultados foi maior quando o ensaio foi realizado em altas temperaturas, uma vez que valores mais elevados de temperatura aceleram o envelhecimento das amostras favorecendo a formação de gomas (MORETTO E FETT, 1998). Mesmo trocando os fluidos combustíveis (item 5.5) os cupons só foram lavados ao final do ensaio, o que ocasionou a deposição das gomas nas suas superfícies, dificultando o processo de limpeza. Em alguns casos houve perda de recobrimento devido à fricção para retirada das gomas. Em outros não foi possível retirar toda a goma depositada, principalmente em cupons que continham frestas, acarretando o aumento da massa final total do cupom.

Mesmo sendo um ensaio com elevada incerteza, é possível observar um padrão de comportamento onde o tanque A apresentou uma tendência superior para perda de massa % em relação ao tanque B em todos os meios e temperaturas. Vale ressaltar aqui que os maiores valores percentuais de perda de massa dos recobrimentos organometálicos são da ordem de 0,100% enquanto que dos recobrimentos estanhados são da ordem de 0,180%, ambos os valores relativamente pequenos para a simulação de quinze anos de uso de um tanque. Outro fator que chama a atenção é que a perda de massa médias dos cupons é mais intensa nas primeiras 39 semanas de simulação de uso (ensaio à temperatura ambiente), se estabilizando ao longo dos quinze anos simulados.

Os resultados obtidos no ensaio de imersão estática em meio AEHC:gasolina são coerentes com os ensaios de névoa salina, uma vez que estes demonstraram uma ligeira superioridade de resistência à corrosão das amostras tipo B.

Na tabela 11 encontram-se os resultados médios da diferença de massa % dos cupons dos tanques A e B e do tanque estanhado nos sistemas biodiesel:diesel. Os resultados mostram que as incertezas das medidas nos sistemas biodiesel:diesel foram maiores em relação aos ensaios realizados nos sistemas AEHC:gasolina.

Essa diferença pode ser explicada devido ao fato das amostras biodiesel:diesel apresentarem maiores teores de água (Tabela 8), quando comparado com as amostras AEHC:gasolina, devido à maior polaridade das moléculas de biodiesel, o que favorece as reações de polimerização características do processo de envelhecimento e, conseqüentemente, maiores teores de gomas (MORETTO E FETT, 1998). Assim como nos sistemas AEHC:gasolina, a elevação da temperatura do meio favorece a aceleração do envelhecimento dos combustíveis.

Para os ensaios realizados a 45 °C foram obtidos vários valores médios positivos de diferença de massa, indicando ganho de massa dos cupons. Esses resultados são justificados pela presença do depósito das gomas sobre as superfícies dos recobrimentos organometálicos. Esses resultados foram então desprezados por não representarem os processos corrosivos.

Na região de amostragem 1 da parte superior do tanque A, em B20, a 45 °C, o valor de perda de massa percentual foi muito alto quando comparado com os outros valores médios. Provavelmente ocorreu perda de massa da tinta que revestia as arestas dos cupons, mascarando o resultado final.

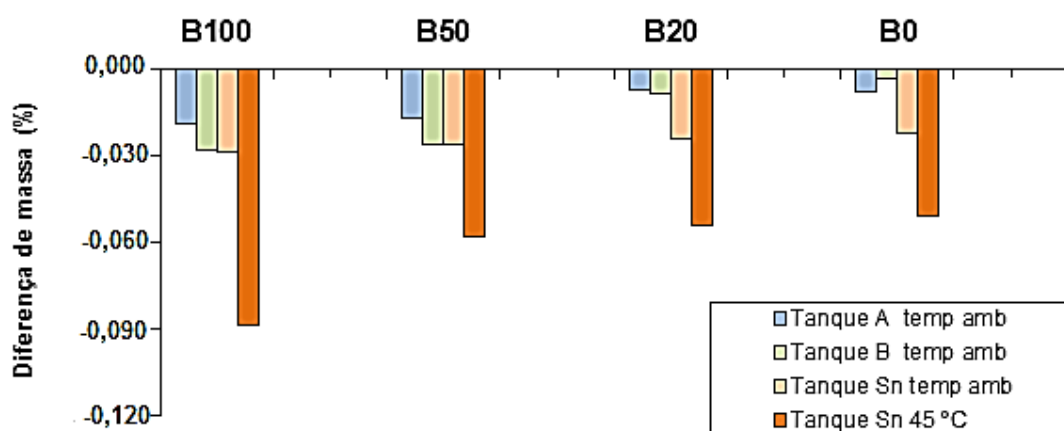
TABELA 11

Diferença percentual das massas das amostras dos tanques A e B e dos tanques estanhados em cada blenda combustível biodiesel:diesel e em cada temperatura dos ensaios de imersão.

TANQUE A - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL - Temperatura Ambiente								
Região de amostragem	B100		B50		B20		B0	
	s	i	s	i	s	i	s	i
1	-0,008	-0,024	-0,006	-0,022	-0,005	-0,008	-0,007	-0,010
2	-0,012	-0,030	-0,019	-0,020	-0,006	-0,010	-0,010	-0,003
média (%)	-0,010	-0,027	-0,012	-0,021	-0,005	-0,009	-0,009	-0,006
média total (%)	-0,019±0,009		-0,017±0,005		-0,007±0,002		-0,007±0,003	
TANQUE A - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL - Temperatura (45 + 2) °C								
Região de amostragem	B100		B50		B20		B0	
	s	i	s	i	s	i	s	i
1	0,011	-0,027	0,041	0,011	-0,258	0,021	0,002	-0,009
2	-0,017	0,010	-0,003	0,033	0,038	0,048	-0,007	-0,008
amostras com perda de massa	-0,017	-0,027	-0,003	xx	-0,258	xx	-0,007	-0,009
média total (%)	-0,022 ± 0,007		-0,003 ± 0,000		-0,258 ± 0,000		-0,008 ± 0,001	
TANQUE B - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL - Temperatura Ambiente								
Região de amostragem	B100		B50		B20		B0	
	s	i	s	i	s	i	s	i
1	-0,008	-0,047	-0,007	-0,046	-0,004	-0,014	-0,003	-0,003
média total (%)	-0,028 ± 0,020		-0,026 ± 0,020		-0,009 ± 0,005		-0,003 ± 0,000	
TANQUE B - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL - Temperatura (45 + 2) °C								
Região de amostragem	B100		B50		B20		B0	
	s	i	s	i	s	i	s	i
1	0,005	-0,026	0,041	0,020	-0,092	-0,014	-0,011	-0,026
amostras com perda de massa	xx	-0,026	xx	xx	-0,092	-0,014	-0,011	-0,026
média total (%)	-0,026 ± 0,000		XX		-0,053 ± 0,039		-0,019 ± 0,008	
TANQUE ESTANHADO - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL								
Temperatura	B100		B50		B25		B0	
Ambiente	-0,029 ± 0,003		-0,026 ± 0,002		-0,024 ± 0,000		-0,022 ± 0,002	
(45 ± 2) °C	-0,089 ± 0,019		-0,058 ± 0,011		-0,054 ± 0,009		-0,051 ± 0,001	

A figura 27 mostra que, dentre os resultados de perda de massa % dos cupons nos sistemas biodiesel:diesel obtidos à temperatura ambiente, em 75 % dos casos, o tanque A foi mais resistente à corrosão que o tanque B. Em concentrações acima de 50 % de biodiesel, a perda de massa do revestimento organometálico do tanque B foi equivalente à perda de massa do revestimento de estanho à temperatura ambiente.

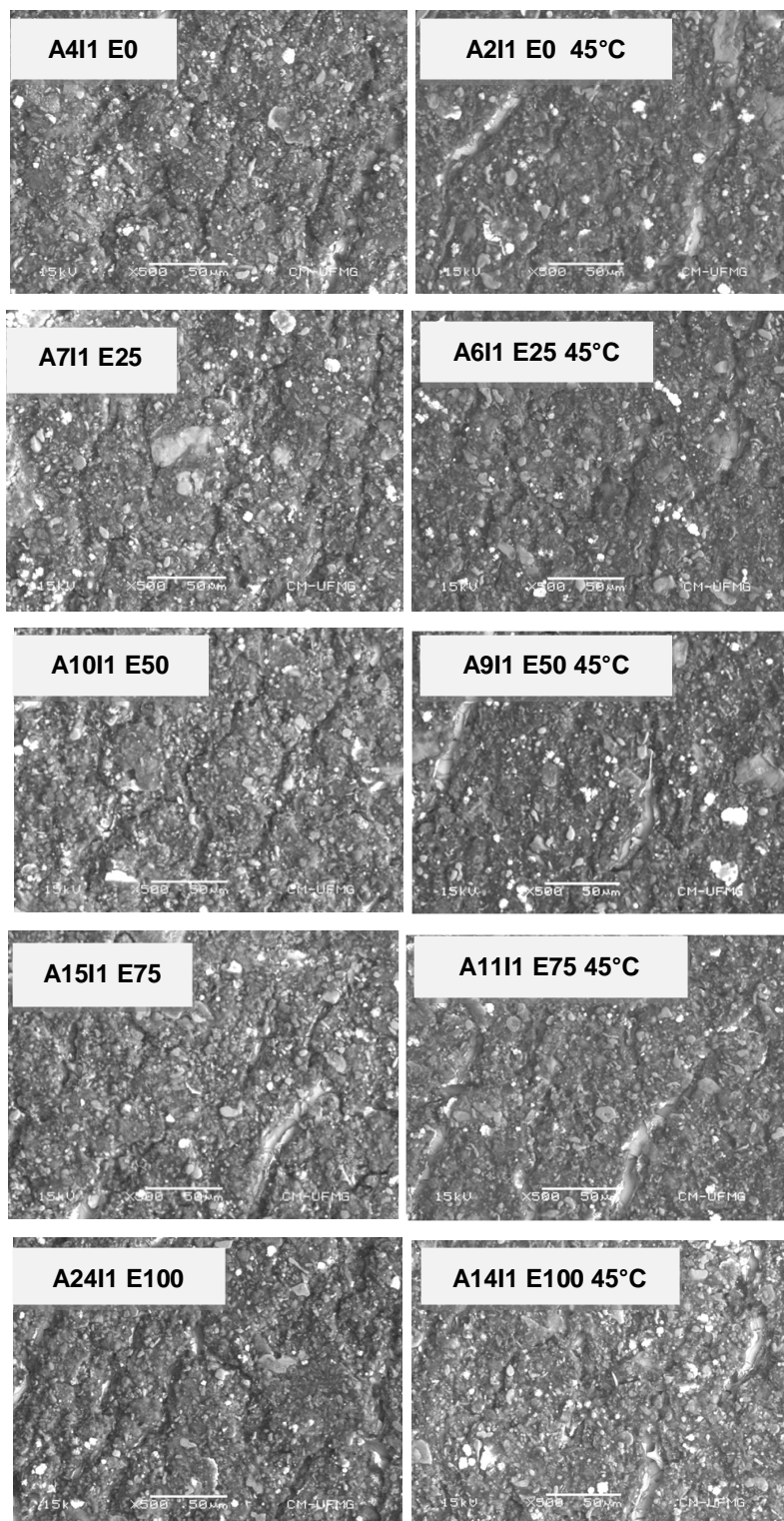
FIGURA 27 Comparação entre a diferença percentual das massas entre os tanques estudados nos sistemas biodiesel:diesel.



Após a simulação de uso de quinze anos do tanque recoberto com estanho, ocorreu um aumento de mais de 50 % de perda de massa em relação aos primeiros nove meses de uso. De qualquer forma, observa-se que a perda de massa % nos sistemas biodiesel:diesel em contato com o revestimento organometálico foi menor que em sistemas AEHC:gasolina, indicando que a interação entre esse revestimento e os sistemas biodiesel:diesel ocorre de maneira diferenciada em relação aos sistemas AEHC:gasolina. As imagens dos cupons, após os ensaios de imersão, estão apresentadas no apêndice II.

Como as amostras AXI1 foram as que sofreram maiores tensões durante o processo de estampagem dos tanques, foi realizado um estudo micrográfico das superfícies do revestimento organometálico em cada sistema AEHC:gasolina, após os ensaios de imersão, para averiguação das alterações. As imagens estão na figura 28.

FIGURA 28 Comparação das micrografias das amostras AX11 nos sistemas AEHC:gasolina.



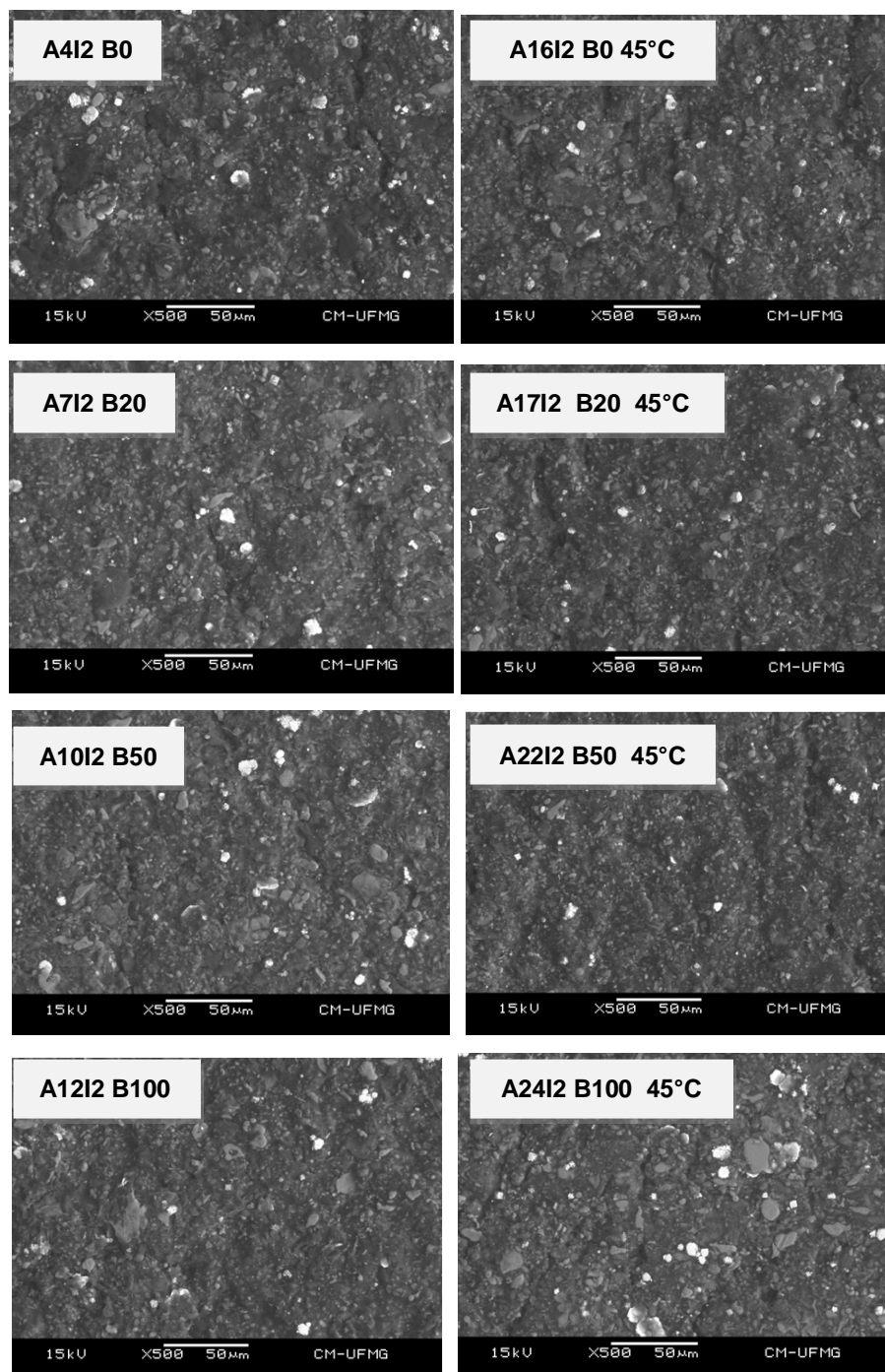
A figura 25(e) mostra a imagem do recobrimento organometálico da amostra A111 antes dos ensaios de imersão.

Através da observação das figuras 25(e) e 28 foi possível notar que, após os ensaios de imersão, o recobrimento organometálico fica mais homogêneo (em termos de topografia) e com a presença de maior número de sulcos na superfície independentemente do sistema combustível AEHC:gasolina utilizado. Não foi possível identificar diferença visual significativa entre as amostras que participaram dos ensaios à temperatura ambiente e à 45 °C.

As análises de EDS realizadas na superfície das amostras AXI1, antes e após os ensaios de imersão, sugerem a ausência do rompimento do recobrimento organometálico e ausência de corrosão ferrosa, uma vez que as intensidades de transição do ferro e do zinco são similares em todas as leituras (Apêndice III). Esses resultados indicam que o recobrimento organometálico não sofre grandes alterações físicas durante a simulação de quinze anos de envelhecimento.

A análise micrográfica nos meios combustíveis biodiesel:diesel foram realizadas nas amostras AXI2, conforme apresentado na figura 29. Também não foi possível observar alteração significativa das superfícies dos recobrimentos organometálicos nesse meio e nas duas temperaturas estudadas. Comparativamente ao sistema AEHC:gasolina, não houve a formação explícita de sulcos na superfície do recobrimento organometálico. Os resultados da composição química da superfície realizados por EDS também indicam a ausência da corrosão ferrosa e a integridade do recobrimento organometálico uma vez que praticamente não existem as transições eletrônicas dos átomos de ferro e zinco. (Apêndice III)

FIGURA 29 Comparação das micrografias das amostras AXI2 nos sistemas biodiesel:diesel.



Como os resultados para os ensaios de imersão apresentaram elevado grau de incerteza e, uma vez que cada tanque com recobrimento organometálico foi mais

resistente em um determinado meio corrosivo, foi utilizada a técnica de EIS para verificar qual recobrimento é mais resistente em cada sistema combustível.

6.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Após vários testes para determinação do potencial em circuito aberto (OCP), verificou-se que o uso de 3600 segundos era suficiente para estabilização dos sistemas e determinação dos potenciais de corrosão. Esse tempo foi estipulado como padrão em todos os ensaios. O uso da amplitude em 500 mV proporcionou a aquisição dos diagramas de Nyquist, em meios resistivos, com a menor dispersão possível em altas e baixas frequências, sendo este o valor escolhido para a determinação da resistência à polarização em todos os sistemas combustíveis.

Nas figuras 30 e 32 estão representados apenas um diagrama (de sete replicatas) de cada sistema estudado em AEHC: Gasolina e biodiesel:diesel. Em meios eletrolíticos, a técnica de espectroscopia eletroquímica seria capaz de identificar ao menos:

a) três interfaces para as amostras com recobrimento organometálico:

1. solução/recobrimento organometálico,
2. recobrimento organometálico/recobrimento de zinco
3. e recobrimento de zinco/substrato.

b) duas interfaces para as amostras com recobrimento estanhado:

1. solução/recobrimento estanhado,
2. recobrimento estanhado/substrato.

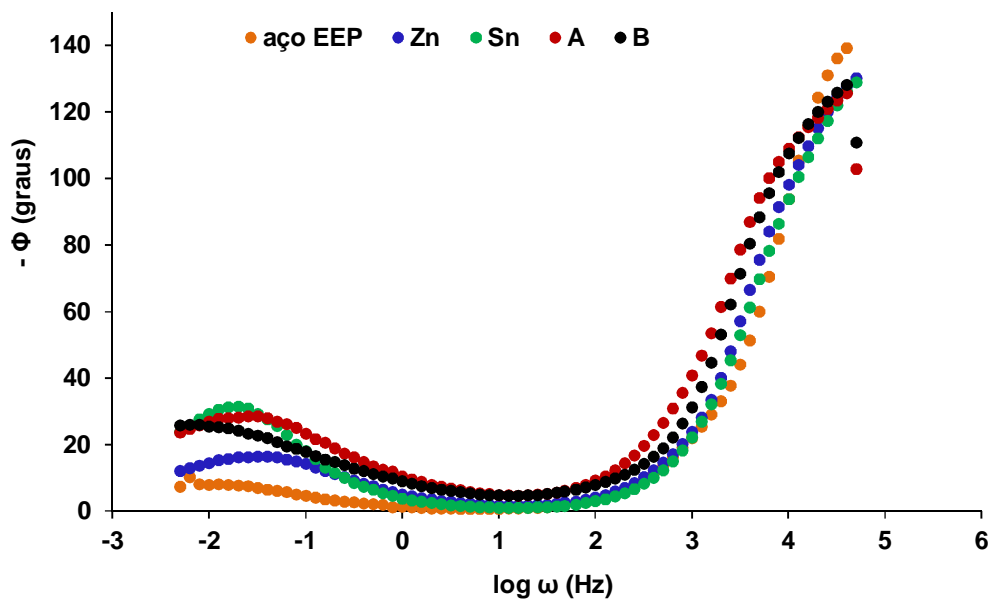
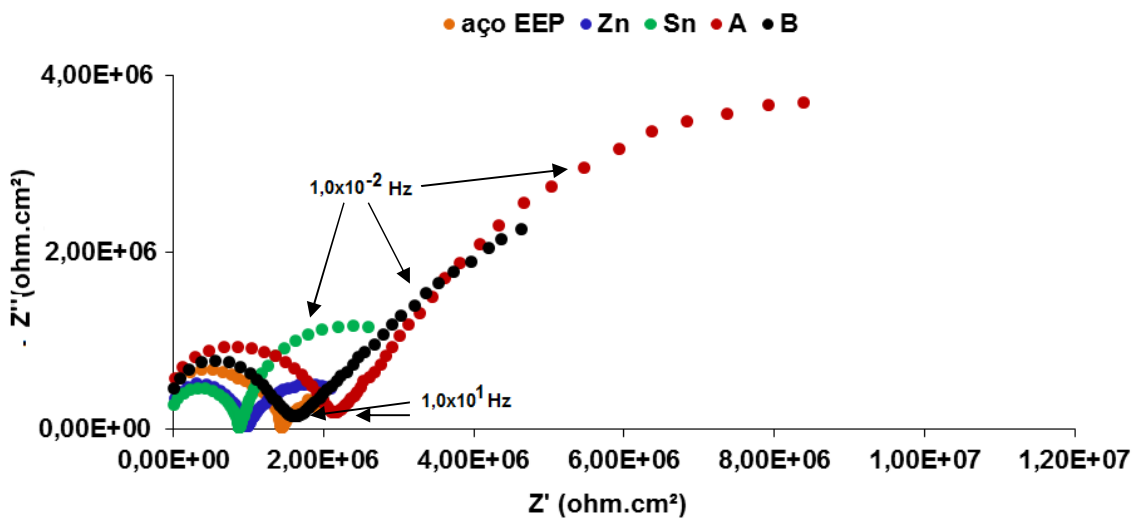
c) uma interface para o substrato sem recobrimento.

1. solução/substrato.

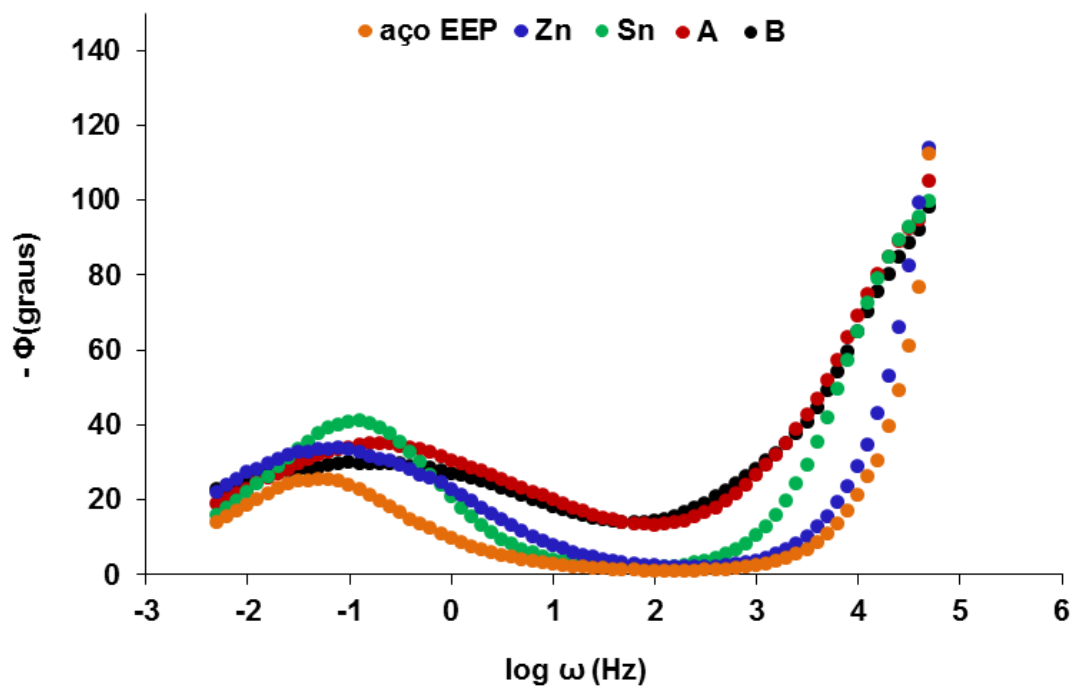
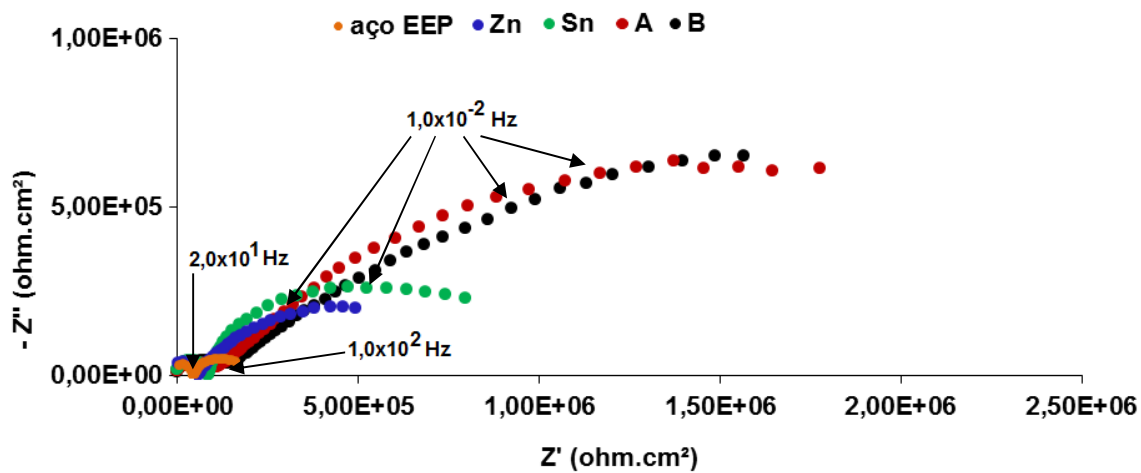
Entretanto, como os meios estudados são muito resistivos, não foi possível observar todas essas interfaces. Logo, as interpretações dos sistemas também foram diferentes das realizadas em meio eletrolítico.

FIGURA 30 Diagramas de Nyquist e Bode para os eletrodos de trabalho em contato com blendas AEHC:gasolina.

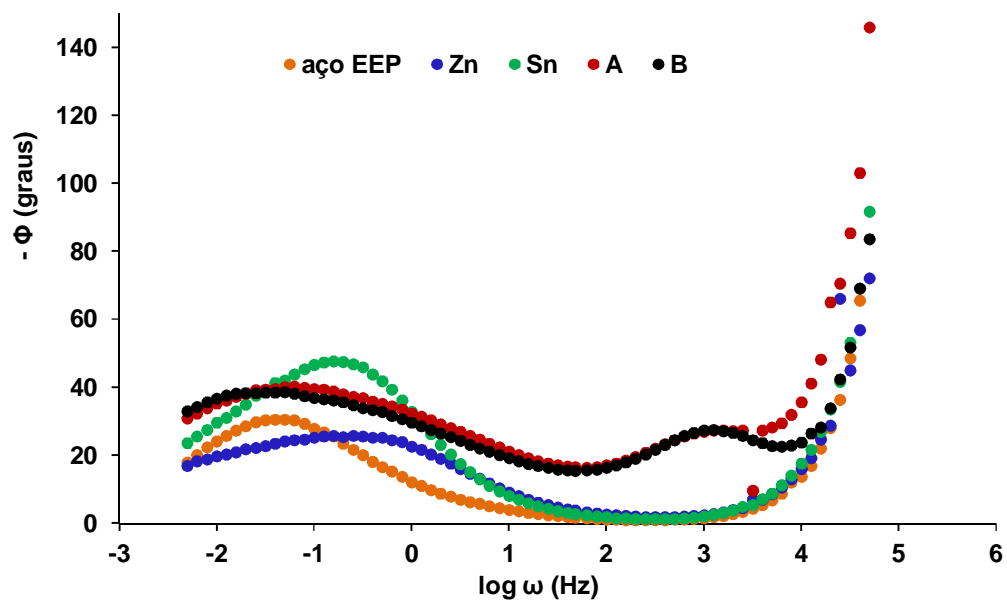
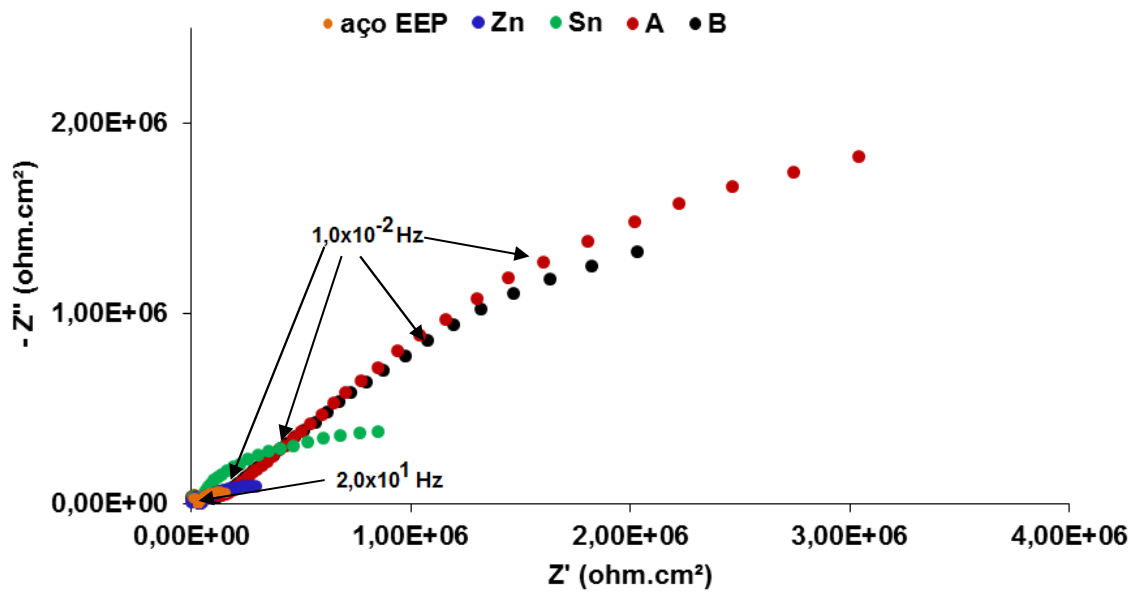
a) E0



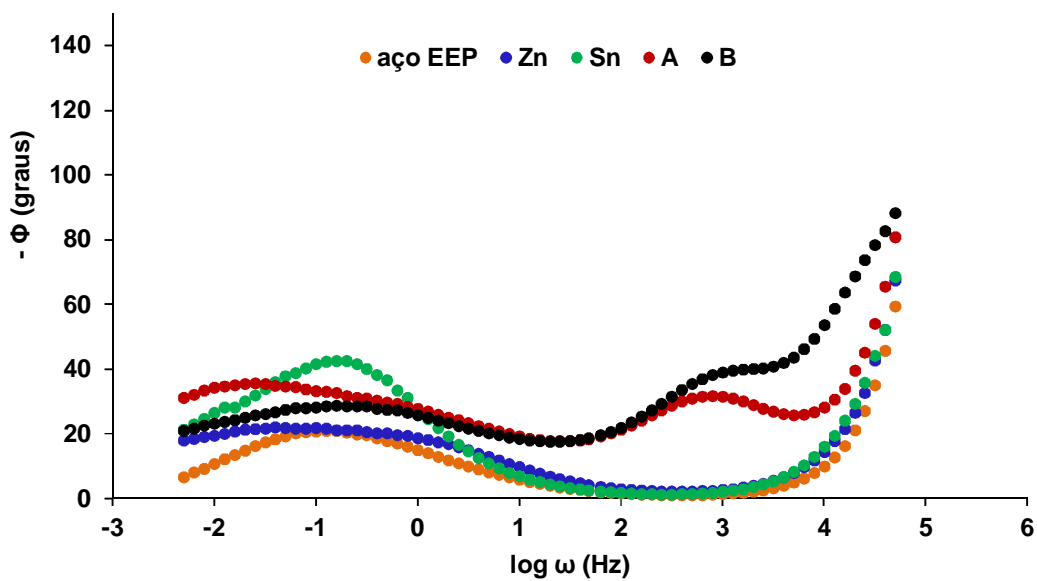
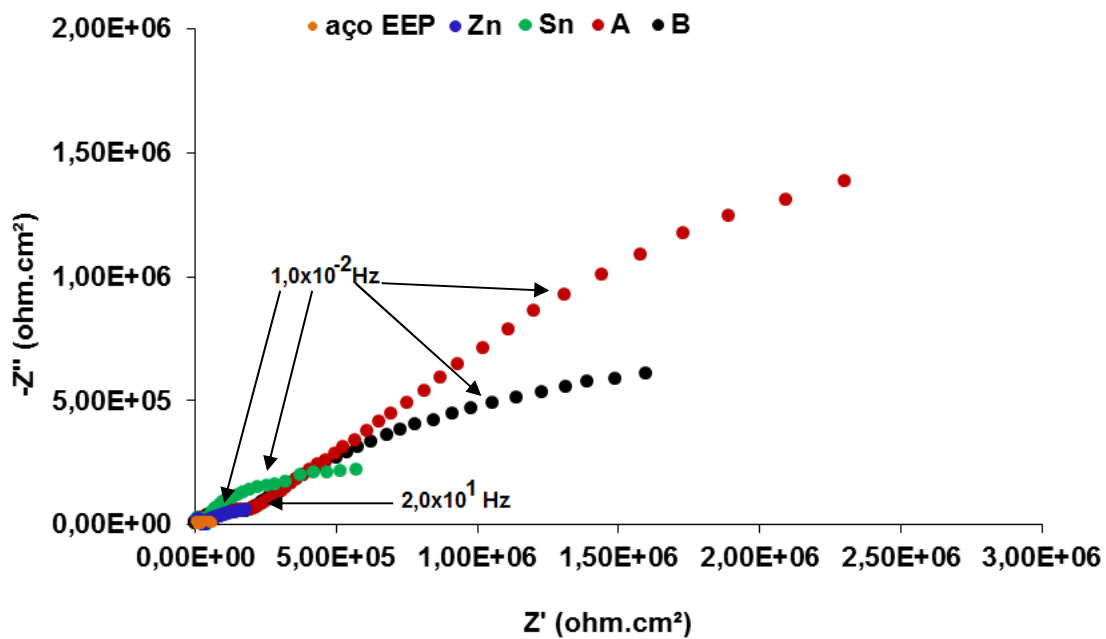
b) E25



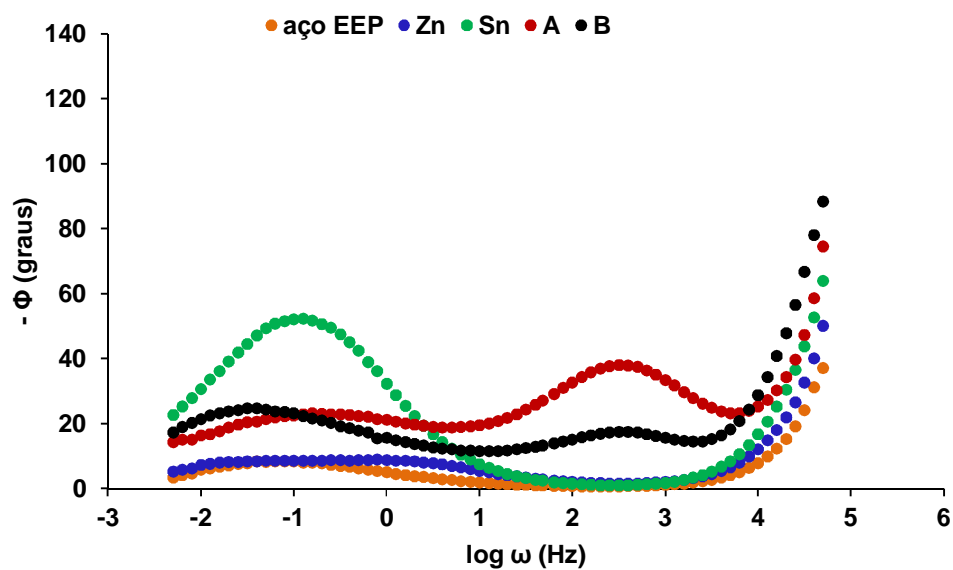
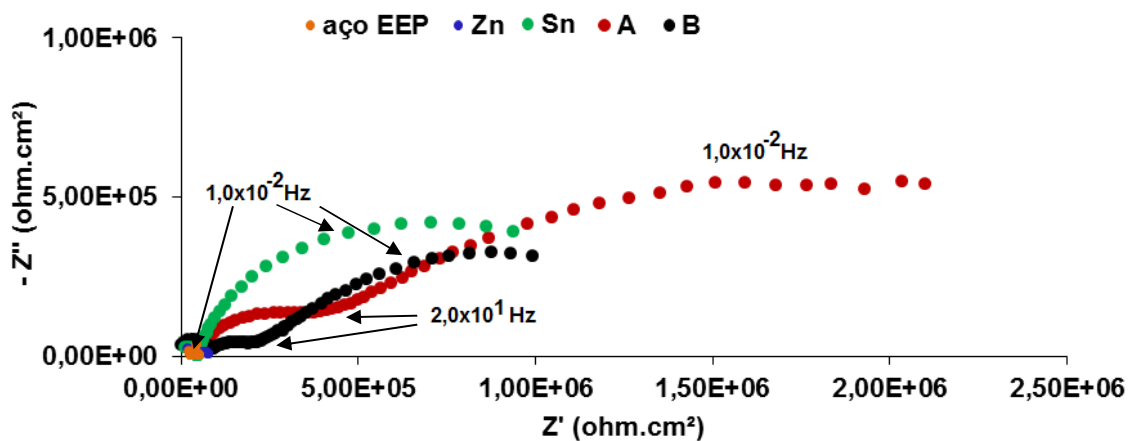
c) E50



d) E75



e) E100



Nos sistemas AEHC:gasolina foi observada a má formação dos arcos capacitivos em todas as blindas, devido a elevada queda ôhmica dos meios, proveniente da baixa condutividade elétrica medida previamente indicada na tabela 7 (BROSSIA E KELLY (1995)).

Nos diagramas de Bode ' $-\phi$ versus $\log \omega$ ' foi possível visualizar somente a presença de duas constantes de tempo. A primeira em frequências maiores que 1×10^4 Hz e a outra em frequências menores que 1×10^0 Hz, o que confirma a presença de dois

arcos capacitivos nos diagramas de Nyquist nos meios E0 e E25 para todos os eletrodos de trabalho (Figura 31 letras a, b). Nos outros meios, onde a condutividade do meio foi ligeiramente mais elevada devido à maior proporção de AEHC nas misturas (E50, E75 e E100 - Figura 31 letras c, d, e) para os eletrodos com recobrimento organometálico tipo A e tipo B, foi possível visualizar uma terceira constante de tempo (entre 1×10^2 Hz e 1×10^4 Hz) em frequências intermediárias às duas primeiras encontradas.

A primeira constante de tempo em alta frequência dos diagramas de Bode (primeiro arco capacitivo dos diagramas de Nyquist) foi interpretada como sendo relativa à alta resistividade das soluções (SOUZA (1087) E Santos (2010)). Nessa região é possível visualizar a mudança do comportamento capacitivo para o resistivo através da transição brusca do comportamento capacitivo (90°) para o comportamento resistivo (0°).

A segunda constante de tempo foi interpretada como sendo relativa à interface solução/recobrimento (Figura 31 letras a, b). Para os sistemas com recobrimento organometálico contendo três constantes de tempo (Figura 31 letras c, d, e), a interpretação dos diagramas fica clara quando atribuímos a esses sistemas a visualização da segunda interface organometálico/zinco.

O aumento significativo do ângulo de fase (Φ) nas regiões de baixa frequência, em todos os sistemas, indica a ocorrência de um processo corrosivo na superfície do aço ou dos seus recobrimentos. Observa-se que o recobrimento de estanho é mais suscetível à corrosão que os recobrimentos organometálicos, uma vez que o seu ângulo de fase é maior nessa região.

Ao associarmos os circuitos elétricos equivalentes para cada sistema da figura 31, verificou-se que o valor da primeira resistência era negativo, o que comprovou a associação correta do primeiro arco capacitivo à resistência da solução. Com isso, esse primeiro arco foi desprezado para se realizar adequadamente a associação dos circuitos elétricos equivalentes aos sistemas estudados com menor erro possível (figura 20). O valor da resistência à polarização dos sistemas organometálicos em

E50, E75 e E100 é a soma das resistências R2 e R3 dos circuitos elétricos equivalentes. Os resultados estão dispostos na tabela 12.

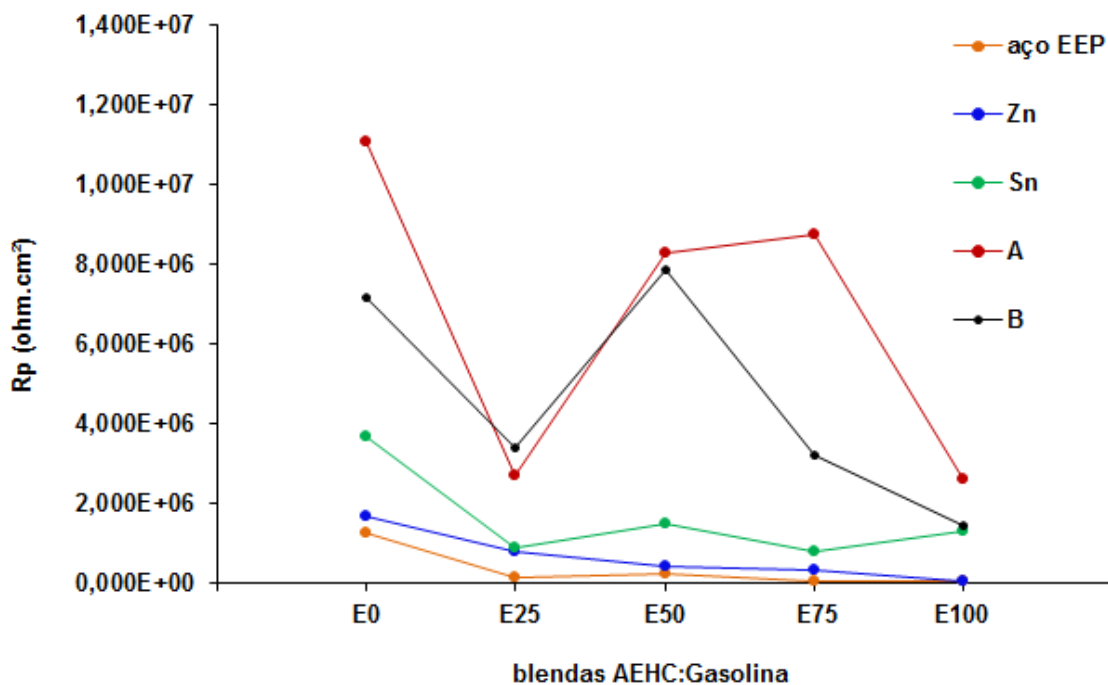
TABELA 12

Valores dos Ecorr, resistências das soluções (Rs) e resistências à polarização (Rp) dos recobrimentos (eletrodos de trabalho) em sistemas AEHC:gasolina.

sistema	eletrodo de trabalho	Ecorr (V)	Rs (ohm.cm ²)	erro %	R2 (ohm.cm ²)	erro %	R3 (ohm.cm ²)	erro %	Rp (ohm.cm ²)
E0	Aço EEP	-0,0239	1,437x10 ⁶ ±1,846x10 ⁵	0,004 ±0,001	1,222x10 ⁶ ±1,041x10 ⁵	0,134 ±0,021	xx	xx	1,222x10 ⁶
	Zn	-0,2599	1,022x10 ⁶ ±1,555x10 ⁵	0,014 ±0,002	1,677x10 ⁶ ±1,063x10 ⁵	0,018 ±0,002	xx	xx	1,677x10 ⁶
	Sn	-0,2247	8,846x10 ⁵ ±5,552x10 ⁴	0,010 ±0,002	3,659x10 ⁶ ±1,412x10 ⁵	0,063 ±0,009	xx	xx	3,659x10 ⁶
	A	-0,2677	2,531x10 ⁶ ±1,212x10 ⁵	0,011 ±0,001	1,108x10 ⁷ ±1,521x10 ⁶	0,038 ±0,005	xx	xx	1,108x10 ⁷
	B	-0,2155	1,506x10 ⁶ ±1,111x10 ⁵	0,015 ±0,002	7,150x10 ⁶ ±3,041x10 ⁵	0,052 ±0,008	xx	xx	7,150x10 ⁶
E25	Aço EEP	-0,3224	3,214x10 ⁴ ±1,456x10 ³	0,022 ±0,004	1,422x10 ⁵ ±1,210x10 ⁴	0,031 ±0,007	xx	xx	1,422x10 ⁵
	Zn	-0,2735	5,110x10 ⁴ ±1,569x10 ³	0,020 ±0,003	7,834x10 ⁵ ±1,469x10 ⁴	0,028 ±0,002	xx	xx	7,834x10 ⁵
	Sn	-0,4370	8,530x10 ⁴ ±6,321x10 ³	0,043 ±0,009	8,780x10 ⁵ ±1,222x10 ⁴	0,015 ±0,001	xx	xx	8,780x10 ⁵
	A	-0,5249	1,035x10 ⁵ ±1,978x10 ⁴	0,052 ±0,009	2,662x10 ⁶ ±1,071x10 ⁵	0,025 ±0,005	xx	xx	2,662x10 ⁶
	B	-0,5578	1,233x10 ⁵ ±1,238x10 ⁴	0,035 ±0,005	3,403x10 ⁶ ±1,693x10 ⁵	0,047 ±0,003	xx	xx	3,403x10 ⁶
E50	Aço EEP	-0,0969	3,241x10 ⁴ ±1,226x10 ³	0,010 ±0,001	2,057x10 ⁵ ±1,968x10 ⁴	0,026 ±0,003	xx	xx	2,057x10 ⁵
	Zn	-0,3533	3,871x10 ⁴ ±1,433x10 ³	0,016 ±0,003	3,789x10 ⁵ ±1,567x10 ⁴	0,026 ±0,001	xx	xx	3,789x10 ⁵
	Sn	-0,2874	3,436x10 ⁴ ±1,125x10 ³	0,050 ±0,009	1,487x10 ⁶ ±1,051x10 ⁵	0,022 ±0,002	xx	xx	1,487x10 ⁶
	A	-0,2516	4,433x10 ⁴ ±1,346x10 ³	0,224 ±0,020	1,311x10 ⁵ ±1,487x10 ⁴	0,106 ±0,015	8,126x10 ⁶ ±3,041x10 ⁵	0,058	8,257x10 ⁶
	B	-0,2637	3,514x10 ⁴ ±1,951x10 ³	0,207 ±0,010	9,164x10 ⁴ ±1,362x10 ³	0,112 ±0,025	7,767x10 ⁶ ±1,333x10 ⁵	0,087	7,859x10 ⁶
E75	Aço EEP	-0,1640	1,531x10 ⁴ ±1,159x10 ³	0,007 ±0,001	4,878x10 ⁴ ±1,487x10 ³	0,013 ±0,001	xx	xx	4,878x10 ⁴
	Zn	-0,4726	2,978x10 ⁴ ±1,756x10 ³	0,013 ±0,002	2,836x10 ⁵ ±1,333x10 ⁴	0,035 ±0,007	xx	xx	2,836x10 ⁵
	Sn	-0,2982	3,464x10 ⁴ ±1,369x10 ³	0,027 ±0,005	7,754x10 ⁵ ±1,596x10 ⁴	0,020 ±0,009	xx	xx	7,754x10 ⁵
	A	-0,2563	4,491x10 ⁴ ±2,258x10 ³	0,181 ±0,015	1,504x10 ⁵ ±1,526x10 ⁴	0,086 ±0,007	8,574x10 ⁶ ±2,785x10 ⁵	0,097	8,724x10 ⁶
	B	-0,4007	2,052x10 ⁴ ±1,158x10 ³	0,244 ±0,023	1,311x10 ⁵ ±1,287x10 ⁴	0,062 ±0,005	3,075x10 ⁶ ±1,587x10 ⁵	0,033	3,206x10 ⁶
E100	Aço EEP	-0,4100	2,948x10 ⁴ ±1,888x10 ³	0,003 ±0,001	2,753x10 ⁴ ±1,562x10 ³	0,027 ±0,009	xx	xx	2,753x10 ⁴
	Zn	-0,5197	3,674x10 ⁴ ±1,213x10 ³	0,004 ±0,001	4,588x10 ⁴ ±1,999x10 ³	0,015 ±0,003	xx	xx	4,588x10 ⁴
	Sn	-0,1830	4,078x10 ⁴ ±1,741x10 ³	0,042 ±0,008	1,298x10 ⁶ ±1,222x10 ⁵	0,017 ±0,001	xx	xx	1,298x10 ⁶
	A	-0,7961	6,110x10 ⁴ ±2,844x10 ³	0,092 ±0,009	3,228x10 ⁵ ±1,298x10 ⁴	0,037 ±0,009	2,288x10 ⁶ ±1,478x10 ⁵	0,024	2,611x10 ⁶
	B	-0,5483	7,298x10 ⁴ ±3,854x10 ³	0,039 ±0,004	1,325x10 ⁵ ±1,001x10 ⁴	0,033 ±0,005	1,275x10 ⁶ ±1,375x10 ⁵	0,034	1,408x10 ⁶

Os valores da resistência à polarização (R_p) de cada sistema estão apresentados na figura 31. Observa-se que os recobrimentos organometálicos são mais resistentes que o recobrimento de estanho nas blendas AEHC:gasolina e que a galvanização aumenta ligeiramente a resistência à corrosão do aço EEP nesses meios, sendo necessária então, a proteção adicional do recobrimento organometálico para garantir uma maior proteção ao aço EEP. Assim como nos ensaios de imersão, o recobrimento organometálico tipo A apresenta ligeira superioridade em relação ao recobrimento organometálico tipo B. Observa-se também que os sistemas AEHC:gasolina possuem a tendência de serem mais agressivos quanto maior for o teor de AEHC na blenda, provavelmente, devido ao fato do AEHC possuir condutividade elétrica e teor de água maior que os demais combustíveis (tabela 7).

FIGURA 31 Resistência à polarização do aço EEP e seus recobrimentos nas blendas AEHC:gasolina.



Após o estudo dos recobrimentos e do aço EEP em blendas AEHC:gasolina, foi realizado o estudo da resistência à polarização em blendas biodiesel:diesel.

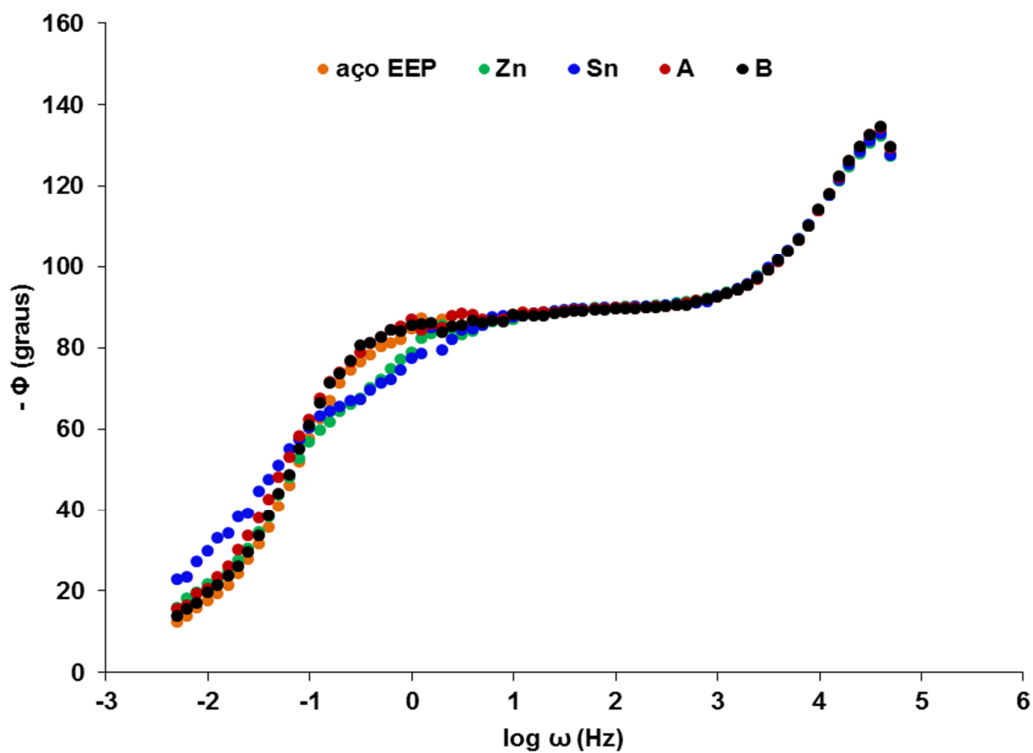
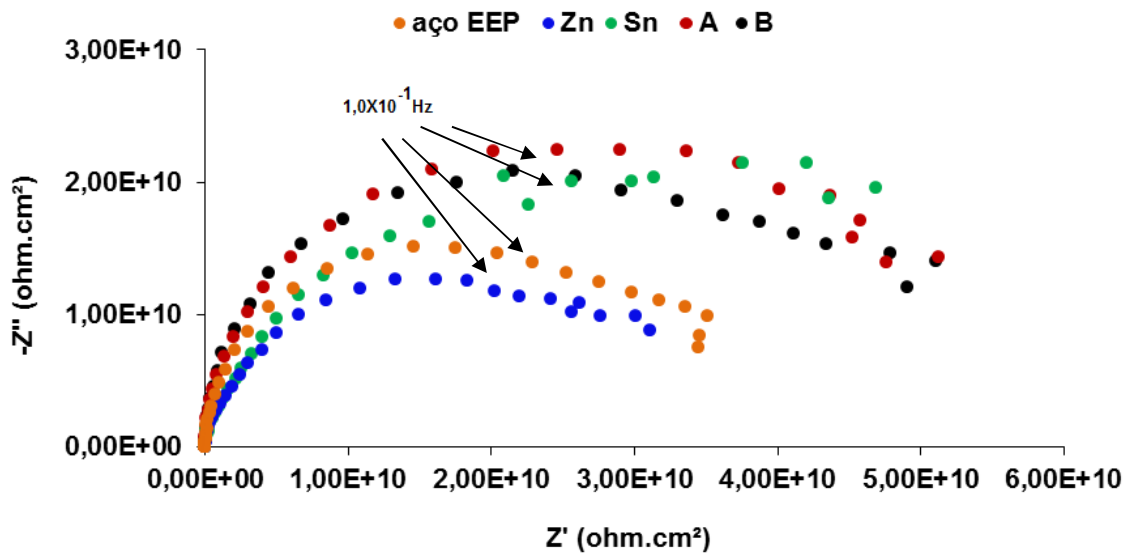
O fato dos meios biodiesel:diesel serem mais resistivos que os meios AEHC:gasolina (item 6.3), proporcionou a formação de somente um arco capacitivo, nos diagramas de Nyquist, relativo à resistência da solução (R_s) (Figura 32 letras a – d) confirmada pela presença de somente uma constante de tempo nos diagramas de Bode (SOUZA (1987) e SANTOS (2010)). Com isso, não foi possível determinar a resistência à polarização dos recobrimentos estudados, bem como do aço sem recobrimento, com esse arranjo de célula eletroquímica (JAKAB (2008)).

Os diagramas de Bode mostram a similaridade de todos os sistemas, independente da porcentagem de biodiesel na blenda. Todos apresentam uma única constante de tempo com ângulo de fase elevado (90°), característico de comportamento capacitivo, em frequências maiores que 1×10^{-1} Hz. Somente em frequências menores que 1×10^{-1} Hz é que o comportamento do sistema passa a ser resistivo (facilmente visualizado através da queda brusca do ângulo de fase para 0°).

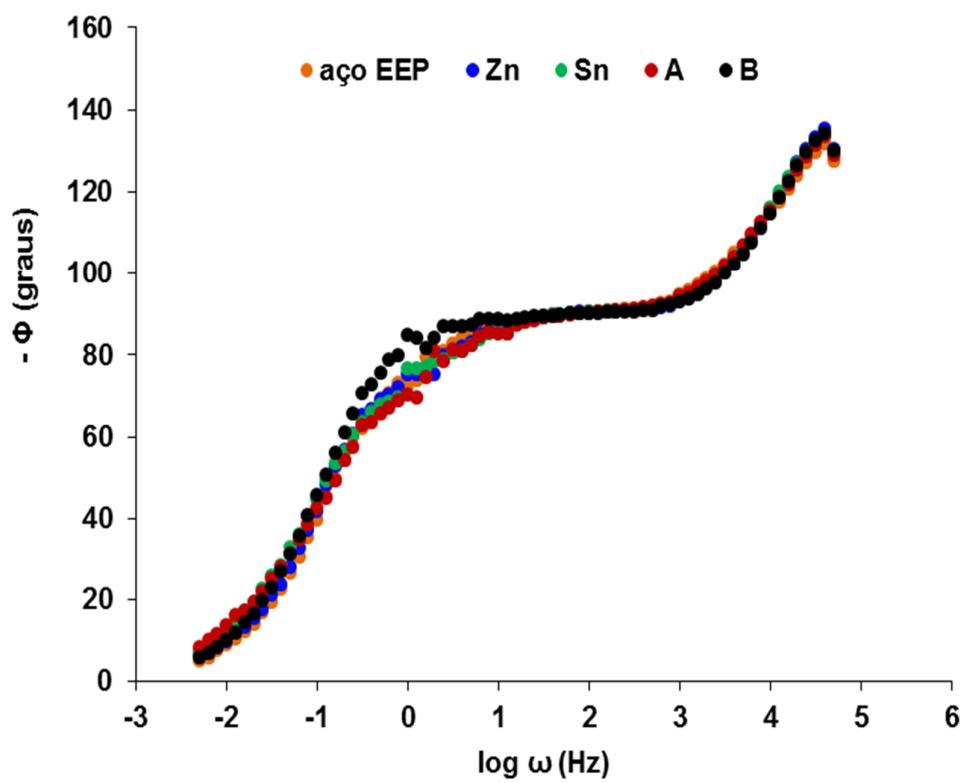
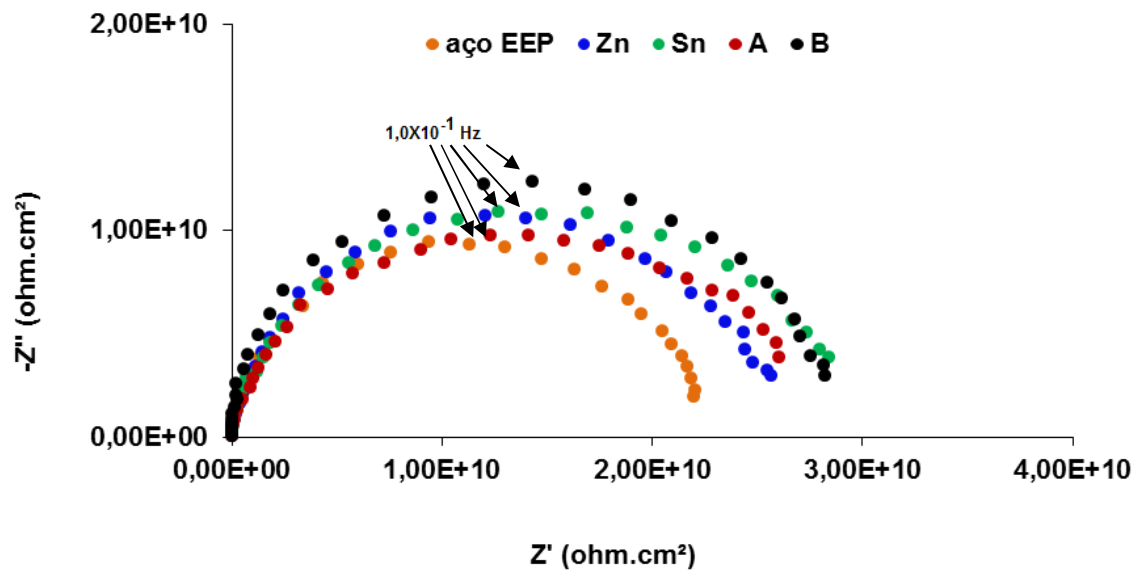
Vale ressaltar aqui que os arcos obtidos nos sistemas biodiesel:diesel parecem estar mais perfeitos do que os obtidos nos sistemas AEHC:gasolina, mas o fato é que representam somente as resistências dos meios.

FIGURA 32 Diagramas de Nyquist e Bode para os eletrodos de trabalho em contato com blendas biodiesel:diesel.

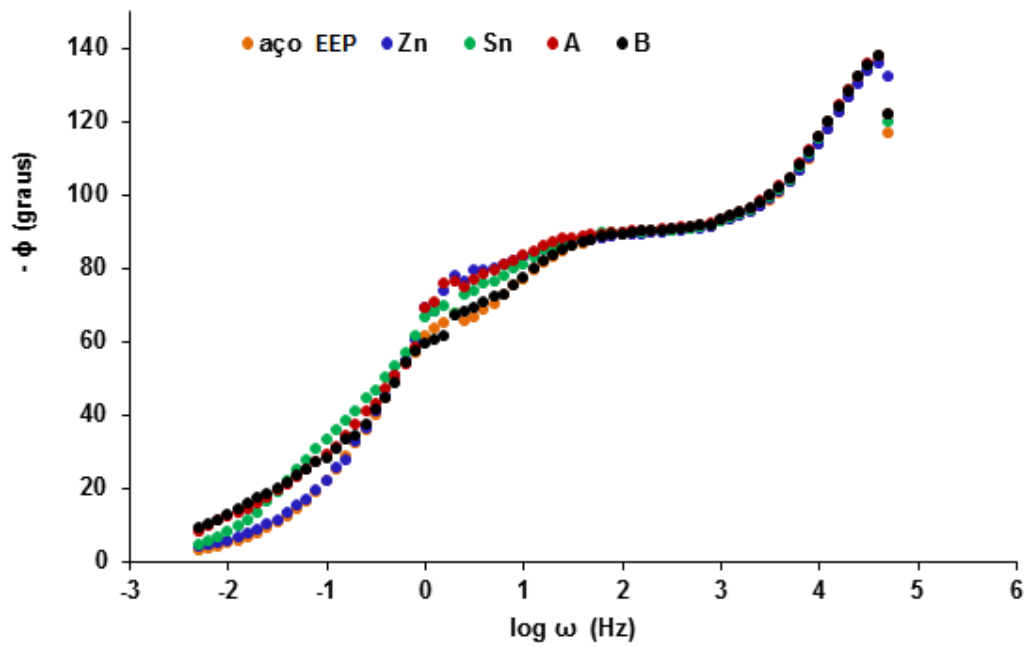
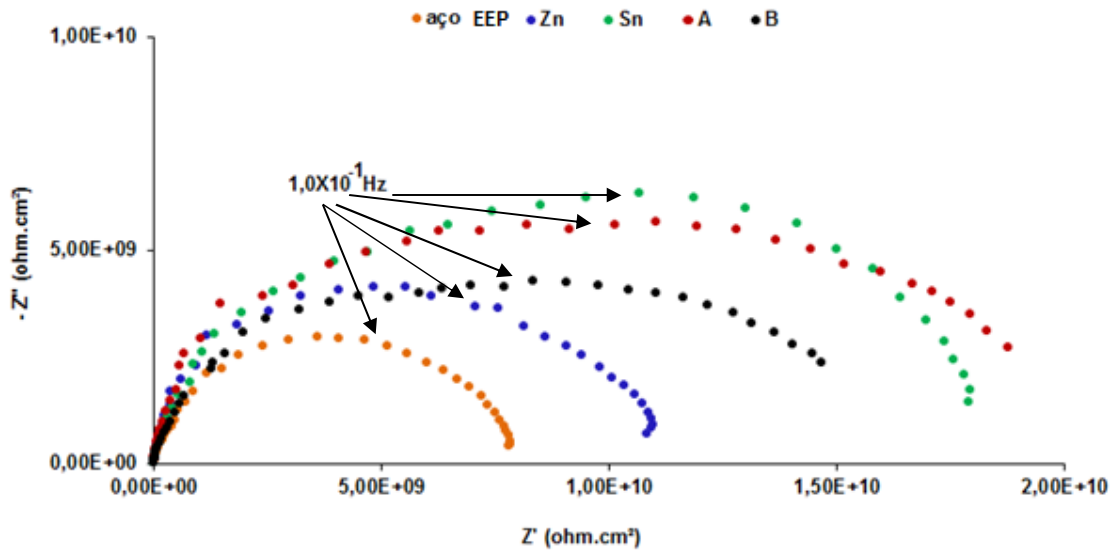
a) B0



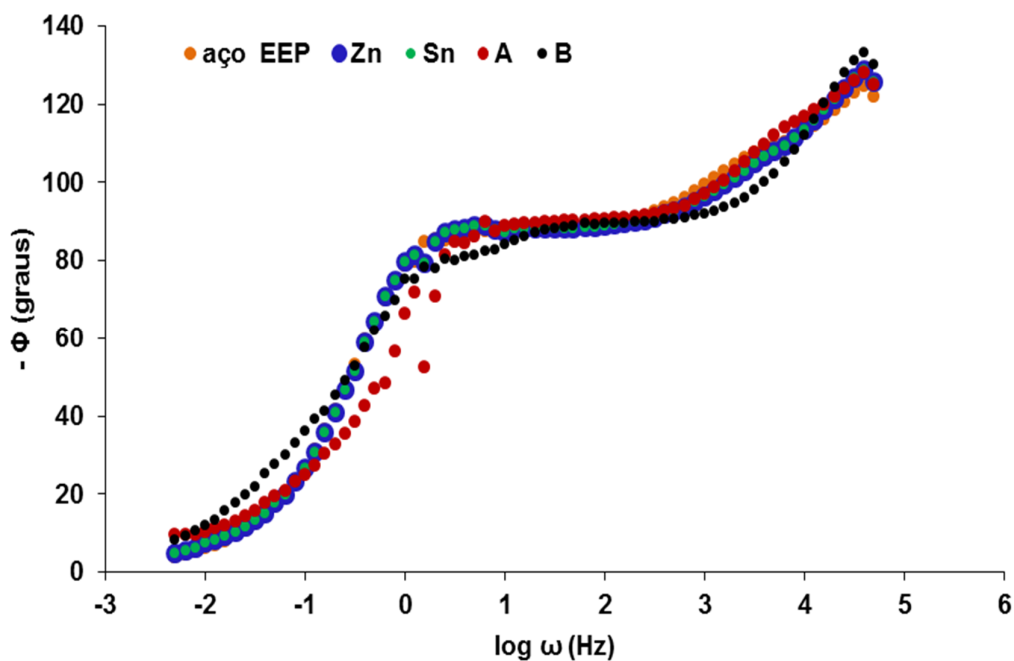
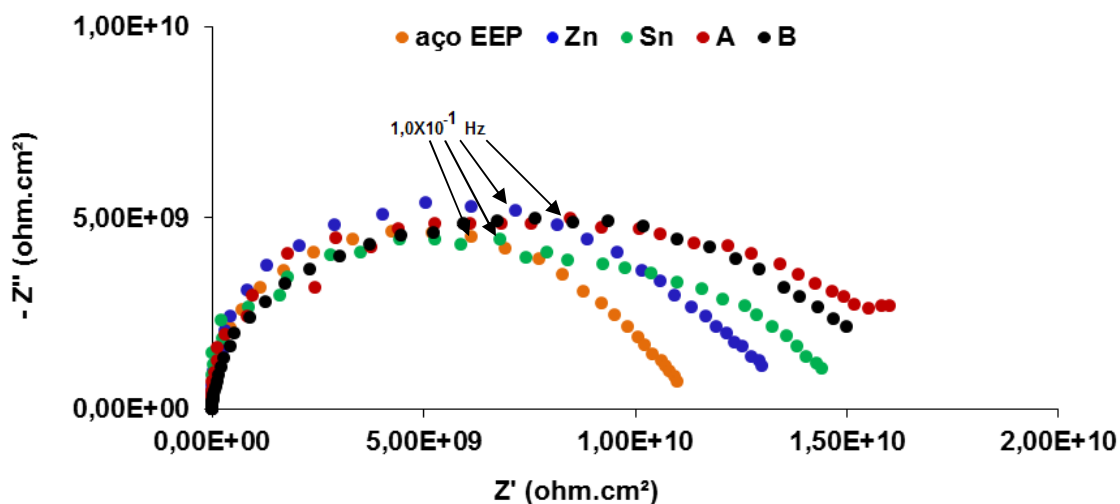
B) B25



c) B50



d) B100



Na tabela 13 estão apresentados os resultados obtidos pela associação dos circuitos elétricos equivalentes conforme figura 20. Deve-se ressaltar aqui que o valor do E_{corr} é um dado termodinâmico da tendência à corrosão. Quanto menor for esse valor, maior a tendência à corrosão dos eletrodos de trabalho em um determinado

sistema. Porém essa medida não pode ser tomada isoladamente para avaliação da tendência à corrosão.

TABELA 13

Valores dos Ecorr e das resistências das soluções (Rs) nos sistemas biodiesel:diesel.

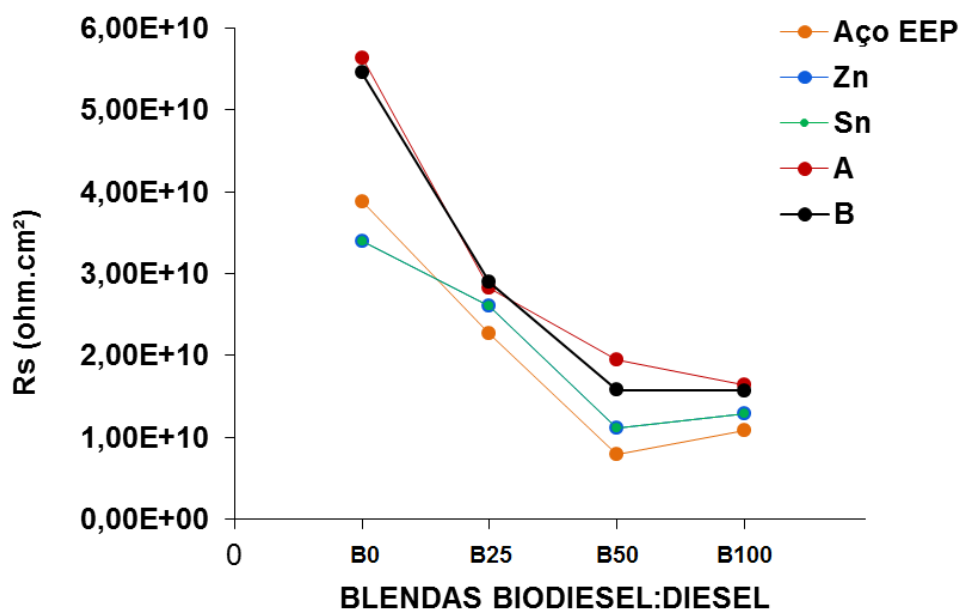
sistemas	eletrodo de trabalho	Ecorr (V)	R1 (ohm.cm ²)	erro %	RS (ohm.cm ²)	erro %
B0	Aço EEP	-0,3080	-2,089x10 ⁸ ±1,003X10 ⁷	0,325 ±0,025	3,882x10 ¹⁰ ±1,573X10 ⁹	0,008 ±0,002
	Zn	-1,1657	-5,937x10 ⁷ ±1,233X10 ⁶	0,991 ±0,017	3,396x10 ¹⁰ ±1,875X10 ⁹	0,014 ±0,005
	Sn	-0,1300	-8,898x10 ⁷ ±2,971X10 ⁶	1,679 ±0,038	6,220x10 ¹⁰ ±1,698X10 ⁹	0,009 ±0,003
	A	-1,3111	-2,367x10 ⁸ ±1,231X10 ⁷	0,406 ±0,016	5,635x10 ¹⁰ ±1,087X10 ⁹	0,009 ±0,001
	B	-0,1264	-2,777x10 ⁸ ±1,538X10 ⁷	0,329 ±0,009	5,453x10 ¹⁰ ±1,901X10 ⁹	0,008 ±0,002
B25	Aço EEP	-0,7699	-4,025x10 ⁷ ±5,630X10 ⁶	1,083 ±0,089	2,269x10 ¹⁰ ±1,869X10 ⁹	0,006 ±0,001
	Zn	-0,8297	-4,086x10 ⁷ ±3,521X10 ⁶	1,224 ±0,013	2,607x10 ¹⁰ ±1,384X10 ⁹	0,006 ±0,001
	Sn	-0,7978	-2,514x10 ⁷ ±1,555X10 ⁶	2,136 ±0,024	2,925x10 ¹⁰ ±1,993X10 ⁹	0,007 ±0,002
	A	-0,7817	-1,274x10 ⁸ ±1,456X10 ⁷	0,411 ±0,026	2,832x10 ¹⁰ ±1,356X10 ⁹	0,008 ±0,001
	B	-0,8029	-8,892x10 ⁷ ±4,876X10 ⁶	0,607 ±0,010	2,897x10 ¹⁰ ±1,249X10 ⁹	0,006 ±0,002
B50	Aço EEP	-0,4300	-2,076X10 ⁷ ±1,646X10 ⁶	0,809 ±0,013	7,988X10 ¹⁰ ±1,491X10 ⁹	0,009 ±0,002
	Zn	-0,7454	-7,432X10 ⁷ ±2,855X10 ⁶	0,313 ±0,022	1,115X10 ¹⁰ ±1,503X10 ⁹	0,008 ±0,001
	Sn	-0,5210	-3,202X10 ⁷ ±1,352X10 ⁶	1,143 ±0,016	1,886X10 ¹⁰ ±1,599X10 ⁹	0,007 ±0,001
	A	-0,4600	-9,943X10 ⁷ ±1,698X10 ⁶	0,402 ±0,031	1,943X10 ¹⁰ ±1,413X10 ⁹	0,006 ±0,002
	B	-0,4470	-7,432X10 ⁷ ±1,765X10 ⁶	0,431 ±0,013	1,578X10 ¹⁰ ±1,553X10 ⁹	0,006 ±0,001
B100	Aço EEP	-0,6020	-5,937x10 ⁷ ±3,624X10 ⁶	0,369 ±0,036	1,087x10 ¹⁰ ±1,333X10 ⁹	0,005 ±0,001
	Zn	-0,7128	-8,882x10 ⁷ ±1,369X10 ⁶	0,296 ±0,020	1,286x10 ¹⁰ ±1,214X10 ⁹	0,006 ±0,002
	Sn	-0,3600	-1,488x10 ⁸ ±1,684X10 ⁷	0,195 ±0,022	1,446x10 ¹⁰ ±1,754X10 ⁹	0,006 ±0,002
	A	-0,5905	-1,039x10 ⁸ ±1,258X10 ⁷	0,343 ±0,017	1,634x10 ¹⁰ ±1,801X10 ⁹	0,007 ±0,001
	B	-0,6066	-8,046x10 ⁷ ±2,746X10 ⁶	0,369 ±0,010	1,575x10 ¹⁰ ±1,401X10 ⁹	0,008 ±0,001

Os resultados mostram que, apesar de muito próximos, os valores da resistência das soluções variam conforme variam os eletrodos de trabalho. Como era de se esperar, o recobrimento organometálico torna o meio ainda mais resistivo, devido às suas características químicas pouco condutoras, quando comparado com o recobrimento estanhado na maioria dos sistemas. Nota-se que os sistemas com recobrimento

organometálico utilizado no tanque A possuem a tendência de serem ligeiramente mais resistivos do que o utilizado no tanque B, conforme mostra a figura 33, assim como nos ensaios de névoa salina.

Outro dado importante é que, quanto maior o teor de biodiesel nas blendas, menor a resistência da solução. Esse fato pode ser explicado através dos resultados obtidos na tabela 8, quanto maior o teor de biodiesel na blenda, maior é o seu índice de acidez e o seu teor de água. O aumento da polaridade das moléculas do biodiesel favorece a absorção de água e aumenta a sua velocidade de degradação produzindo mais ácidos graxos, conforme explica MORETTO e FETT (1998), tornando o meio mais agressivo.

FIGURA 33 Resistência da solução das blendas biodiesel:diesel em contato com o aço EEP e seus recobrimentos.



Como o biodiesel de soja se mostrou mais agressivo que o diesel, uma vez que a resistência do sistema é menor, e como também existe produção de biodiesel proveniente de outras oleaginosas, foram avaliados o grau de resistividade (agressividade) de amostras de biodiesel de canola e de biodiesel de macaúba utilizando a EIS. Os diagramas de Nyquist e Bode são apresentados na figura 34.

Os valores da resistência da solução (R_s) obtidos pela simulação com circuito elétrico equivalente estão dispostos na tabela 14.

A análise química das amostras de biodiesel de canola e biodiesel de macaúba mostrou que o pH das amostras encontrava-se neutro, com condutividade elétrica nula (em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e corrosividade ao cobre 1A. Todos esses resultados são próximos aos valores encontrados para o biodiesel de soja amplamente estudado neste trabalho.

FIGURA 34 Diagramas de Nyquist e Bode para o recobrimento organometálico tipo A em contato com biodiesel de variadas oleaginosas.

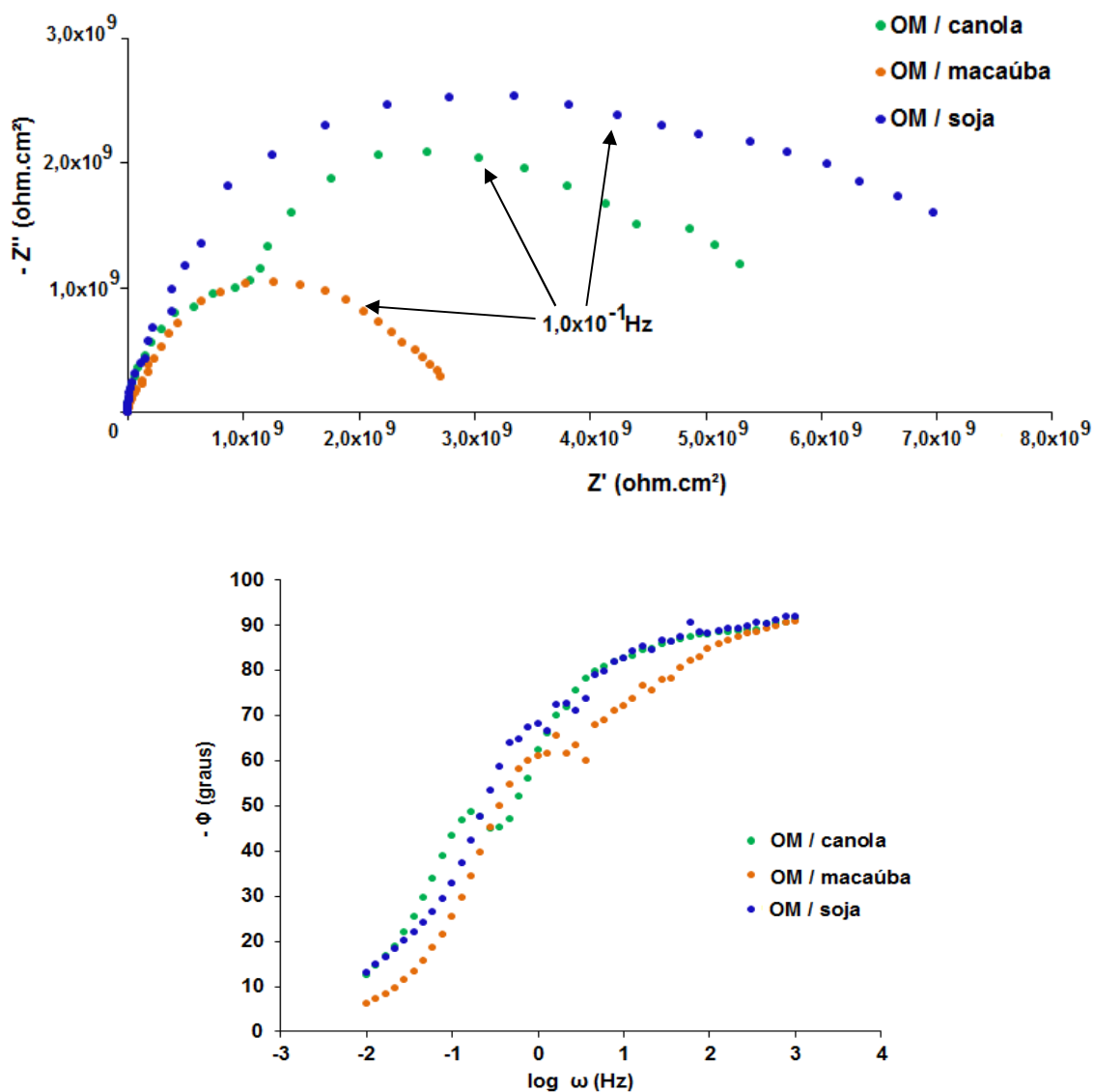


TABELA 14

Valores das resistências das soluções (Rs) nos sistemas de variados tipos de biodiesel em contato com o recobrimento organometálico tipo A.

SISTEMAS	Rs (ohm.cm²)	erro %
biodiesel de soja	2,06x10 ¹⁰ ±1,03x10 ⁹	0,006 ±0,002
biodiesel de canola	5,97x10 ⁹ ±1,46x10 ⁸	0,004 ±0,001
biodiesel de macaúba	2,86x10 ⁹ ±1,32x10 ⁸	0,003 ±0,001

Os resultados indicam que, apesar das amostras de biodiesel serem mais agressivas que o diesel, o biodiesel de soja é o menos agressivo ao recobrimento organometálico, quando comparado com outras amostras de biodiesel provenientes de outras oleaginosas. Dentre as amostras analisadas, o biodiesel de macaúba é o mais agressivo. Provavelmente, a composição química de cada óleo utilizado na produção dos biodieseis possuem características químicas que influenciam a sua agressividade.

7 CONCLUSÕES

O recobrimento organometálico associado ao aço galvanizado é mais eficiente na proteção do aço que o recobrimento estanhado. As presenças do alumínio, magnésio na estrutura organometálica são fundamentais na proteção do ferro, uma vez que possuem potenciais de redução menores que o ferro.

A grande resistência à corrosão das amostras A e B em testes de névoa salina comprovou que, quando todos os parâmetros de avaliação de desempenho do recobrimento organometálico estão dentro dos limites estabelecidos, a resistência à corrosão dos tanques automotivos é, pelo menos, três vezes maior que o limite estabelecido pelas montadoras, 750 horas. A avaliação desse resultado é importante na análise da corrosão externa dos tanques automotivos utilizados na Europa e América do Norte onde é utilizado o cloreto de sódio (NaCl) para derreter o gelo acumulado nas ruas nos períodos de inverno. Em nenhum momento foi evidenciada a presença de corrosão ferrosa nos aços EEP com recobrimento organometálico.

O fato da amostra do tanque A possuir rugosidade ligeiramente superior e massa da camada de zinco ligeiramente inferior ao tanque B, não pareceu ser determinante na sua resistência à corrosão, uma vez que, de uma maneira geral, essa amostra foi ligeiramente mais resistente à corrosão que a amostra B em quase todos os sistemas estudados.

A utilização de um eletrodo de quase-referência para a avaliação da resistência à polarização em meios resistivos foram eficientes nos sistemas AEHC:gasolina, mas em meios biodiesel:diesel foi possível determinar somente a resistência da solução.

8 TRABALHOS PUBLICADOS

Em congressos nacionais:

Luciano, M. A., Castro, M. M. R., Lins, V. F. C. *Corrosion Resistance Ranking of Automotive Tanks in Contact With Biofuels*. 12ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos - COTEQ - paper 118. Porto de Galinhas, Pernambuco, 2013.

Saliba, P. A., Luciano, M. A., Castro, M. M. R., Lins, V. F. C. *Caracterização e Resistência à Corrosão Atmosférica de Chapas Planas de Aço Galvanizado com Revestimento Organometálico Usadas na Fabricação de Tanques de Combustível Automotivos*. 12ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos - COTEQ - paper 121. Porto de Galinhas, Pernambuco, 2013.

Em congressos internacionais:

Luciano, M. A., Castro, M. M. R., Lins, V. F. C., *Resistência à Corrosão de Tanques Automotivos com Revestimento Organometálico*. 68º Congresso ABM Internacional, paper 23500, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2013.

Saliba, P. A., Luciano, M. A., Castro, M. M. R., Lins, V. F. C. *Caracterização e Resistência à Corrosão Atmosférica de Chapas Planas de Aço Galvanizado com Revestimento Organometálico Usadas na Fabricação de Tanques de Combustível Automotivos*. 68º Congresso ABM Internacional, paper 22982, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2013.

Luciano, M. A., Castro, M. M. R., Lins, V. F. C. *Corrosion Resistance of Automotive Fuel Tanks, Made of Organometallic Coated Steel, in Contact With Biodiesel* European Corrosion Congress – Eurocorr – Estoril, Portugal, 2013.

Saliba, P. A., Luciano, M. A., Castro, M. M. R., Lins, V. F. C. *Corrosion Resistance of Automotive Fuel Tanks Made of Galvanized Steel With Organometallic Coatings* European Corrosion Congress – Eurocorr – Estoril, Portugal, 2013.

Em periódicos:

Luciano, M. A., Garcia, E. M., Castro, M. M. R., Lins, V. F. C. *Corrosion Resistance of Automotive Ecological Fuel Tanks in Contact With Hydrated Ethanol Fuel*. SAE Technical Paper Series, v. 36.0387, p. 1-4, 2012.

Luciano, M. A., Castro, M. M. R., Lins, V. F. C. *Study on Corrosion Resistance of Organometallic Coatings Used in Automotive Fuel Tanks*. SAE Technical Paper Series, 2013-36-0276, 2013, doi:10.4271/2013-36-0276.

9 TRABALHOS FUTUROS

Pensando na continuidade desse projeto de pesquisa, seria de grande relevância para a indústria dos tanques automotivos com recobrimento organometálico o estudo da resistência à corrosão:

1. em regiões de solda ponto e solda costura;
2. após ensaios de fadiga dos tanques;
3. em temperaturas negativas;
4. após o envelhecimento acelerado que simula quinze anos de uso.
5. ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em sistemas biodiesel:diesel com microeletrodos de cobre.

10 REFERÊNCIAS

ABNT NBR 05915-2003 Chapas finas a frio de aço-carbono para estampagem.

ABNT NBR 10547- 2012 Versão Corrigida:2013 Etanol combustível - Determinação da condutividade elétrica.

ABNT NBR 10891-2013 Etanol hidratado combustível - Determinação do pH - Método potenciométrico.

ABNT NBR 11003- 2019 Tintas - Determinação da aderência.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
Resolução nº 7, de 19.3.2008.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
Resolução nº 14, DE 11.5.2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
Resolução nº 65, de 9.12.2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, LEI
Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, sítio
www.anp.gov.br, acesso em fevereiro de 2013.

ALVARENGA, E.A. Influência do substrato metálico e da camada de zinco na resistência à corrosão de aços eletro galvanizados fosfatizados e pintados. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

AMBROZIM, A.R.P.; KURI, S.E.; MONTEIRO, M.R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. Química Nova, Vol XY, Nº 00, 1-7. São Paulo, 2009.

ASTM A90-2009 Standard Test Method for Weight [Mass] of Coating on Iron and Steel Articles with Zinc or Zinc-Alloy Coatings.

ASTM B117-2011 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

ASTM B244-2009 Standard Test Method for Measurement of Thickness of Anodic Coatings on Aluminum and of Other Nonconductive Coatings on Nonmagnetic Basis Metals with Eddy-Current Instruments.

ASTM D130-2012 Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test.

ASTM D664-11a Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

ASTM E203-2008 Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration.

BANDYOPADHYAY,N.; JHA,G.; SINGH,A. K.; ROUT,T. K.; RANI,N. Corrosion behaviour of galvanized steel sheet. *Surface & Coatings Technology*, 2006.

BIERWAGEN,G.; TALLMAN,D.; Li,J , HE,L.; JEFFCOATE,C. EIS studies of coated metals in accelerated exposure. *Progress in Organic Coatings*, 2003.

BRETT,A.M.O.; BRETT,C.M.A. *Eletroquímica princípios, métodos e aplicações*. Almedina, Coimbra, 1996.

BROGNOLI, R. *Dossiê Técnico – Desenvolvimento da Qualidade na Reciclagem de Plásticos*, Escola de Educação Profissional Senai, RS, 2006.

BROSSIA,C. S.; KELLY,R. G. Organic liquids. In: ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Corrosion tests and standards*. Philadelphia: ASTM,1995. p. 372-379.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA RESOLUÇÃO CNPE Nº 6, DE 16.9.2009 - DOU 26.10.2009.

CURI,D. *Gestão Ambiental*, Academia Pearson, Editora Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2011.

DAVIS,G.W. *et al.* Ethanol vehicle cold start improvement when using a hydrogen supplemented E85 fuel. *Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC)*. 35th Intersociety, vol.1, 2000.

DIAZ-BALLOTE,L., LÓPEZ-SANSORES,J.F., MALDONADO-LÓPEZ,L., GARFIAS-MESIAS,L.F. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel, *Electrochemistry Communications*, vol 11, 41-44, 2009.

FAZAL,M.A.; HASEEB,A.S.M.A; MASJUKI, H.H.; Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials, *Fuel Processing Technology*, 2010.

HASEEB, A.S.M.A.; MASJUKI, H.H.; ANN,L.J.; FAZAL,M.A. *et al*; Corrosion characteristics of cooper and leaded bronze in palm biodiesel, *Fuel Processing Technology*, 2010.

GENTIL, V. *Corrosão*. LTC Livros técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2007.

GONZÁLEZ, S.; GIL, M.A.; HERNÁNDEZ, J.O.; FOX, V.; SOUTO R.M. Resistance to corrosion of galvanized steel covered with an epoxy-polyamide primer coating. *Progress in Organic Coatings* , 2001.

GUTTMANN,M.; LEPRETÉ,Y.; ROCH,M.J.; MOREAU,T.; DRILLET,P.; MATAIGNE,J.M.; BAUDIN,H. Mechanisms of the galvanizing reaction. Influence of Ti and P contents in steel and its surface microstructure after annealing. Galvatech'95, 1995.

JAFARI,H.; IDRIS,M.H.; OURDJINI,A.; RAHIMI,H.; GHOBADIAN, B. EIS study of corrosion behavior of metallic materials in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. Fuel 90, 2011.

JAKAB, M.A; Westbrook,S.R.; Hutzler,S.A. Testing for Compatibility of Steel with Biodiesel. SwRI Project No. 08.13070, Southwest research institute, 6220 Culebra Rd , San Antonio, TX 78238 , April 7, 2008.

KAMISNKI, J.; KURZYDLOWSKI, K. J. Use of impedance spectroscopy on testing corrosion resistance of carbon steel and stainless steel in water-biodiesel configuration, J.Corros. Meas, v. 6, p. 1-5, 2008.

KAUL,S.; SAXENA,R.C., KUMAR,A.; NEGI,M.S.; BHATNAGAR,A.K. GOYAL,H.B.;ET AL. Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, Fuel Processing Technology, 2007

MACCFFERTY, E. Introduction to Corrosion Science, Ed. Springer, New York, 2010.

MACDONALD, J. R. BARSOUK, E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Second Edition, Ed John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.

MAGNI INDUSTRIES, InC, Magni 336 Applications Manual, 2012.

MARDER,A.R. Revisão da Galvanização - The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science, 2000.

MARU,M.M.; LUCCHESI,M.M.; LEGNANI,C.; GIANINI QUIRINO,W.; BALBO,A.; BULHÕES ARANHA,I. *et al.* Biodiesel compatibility with carbon steel and HDPE parts, Fuel Processing Technology, 2009.

MESQUITA,E.L.A.; RUGANI,L.L. Estampagem dos aços inoxidáveis. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. FATEC/SP, 1997.

MILLER,G.T., Ciência Ambiental, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2011.

MORETTO,E.; FETT,R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais, Editora Varela, São Paulo, 1998.

NUNES, V.M.B., ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO, 2003.

OLIVEIRA,L.B. e COSTA,A.O., Biodiesel, uma experiência de desenvolvimento sustentável. IVIG/COPPE/UFRJ, 2001.

PACHECO, E.B. e HEMAIS, C.A. Mercado para Produtos Reciclados à Base de PET/HDPE/Ionômero Polímeros. São Carlos, 1999.

PANNONI, F.D. Princípios de Galvanização a Fogo. Gerdau aços Longos S/A, 2008.

PERES, J.R.R.; Oleaginosas para biodiesel: situação e potencial. O Futuro da Indústria: Biodiesel, série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior, Brasília, 2006.

PETROBRÁS – sítio WWW.petrobras.com.br – acesso em fevereiro de 2013. Plásticos, Escola de Educação Profissional Senai, RS, 2006.

RAHSEPAR, M.; BAHROLOLOOM, M.E. Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion Science 51, 2009.

ROCHA, J. C., ROSA, A. H., CARDOSO, A. A. Introdução à Química Ambiental, 2ª edição, Editora Bookman, Porto Alegre, 2009.

ROUT T.K., BANDYOPADHYAY N., VENUGOPALAN, B T., BHATTACHARJEE, D. Mechanistic interpretation of electrochemical behaviour of galvannealing coating in saline environment. Corrosion Science 47, 2005.

SAE J1681-2000 - Gasoline, alcohol, and diesel fuel surrogates for material testing.

SAE J1747-2013 - Recommended Methods for Conducting Corrosion Tests in Hydrocarbon Fuels or Their Surrogates and Their Mixtures with Oxygenated Additives.

SANTOS, C.A.L.; PANOSSIAN, Z.; PIMENTA, G.S Estudo de corrosão em meio de etanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, INTERCORR, INTERCORR2010_398, Anais. ABRACO, Fortaleza: 2010.

SASFT, Evaluation of the Corrosion Durability of Steel Systems for Automobile Fuel Tanks, 2004.

SOUZA, J.P; MATTOS, O.R.; SATHLER, L.; TAKENOUTI, H. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. Corrosion Science, v. 27, 1987.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2000.

SUZUKI, C.E. Estudo comparativo de alternativas para o desenvolvimento, projeto e fabricação de tanques combustíveis para automóveis de passageiros dentro da General Motors do Brasil, Dissertação – Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.

TALBOT, D.; TALBOT, J. Corrosion Science and Technology. CRC Press, USA, 1998.

VALLE,P.W.A.; COSTA,M. A.; SILVA,P.S.C.; Bioenergia – Cadeia Produtiva e Coprodutos em Minas Gerais. Instituto de Estudos Pró-cidadania/SECTES, 2009.

WOLYNEC,S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. 1ª Edição, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

APÊNDICE I

TANQUE A - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	A16I1	3,42964	3,42596	-0,00368	-0,10730	-0,102	0,005
	A24I1	3,58927	3,58579	-0,00348	-0,09696		
E75	A13I1	3,43421	3,43043	-0,00378	-0,11007	-0,110	0,000
E50	A10I1	3,39901	3,39618	-0,00283	-0,08326	-0,083	0,000
E25	A7I1	3,45718	3,45482	-0,00236	-0,06826	-0,086	0,018
	A23I1	3,69630	3,69244	-0,00386	-0,10443		
GC	A4I1	3,44468	3,44328	-0,00140	-0,04064	-0,041	0,000
E100	A16I3	7,38560	7,38099	-0,00461	-0,06242	-0,063	0,001
	A24I3	7,37370	7,36897	-0,00473	-0,06415		
E75	A13I3	7,38104	7,37629	-0,00475	-0,06435	-0,057	0,007
	A23I3	7,33239	7,32872	-0,00367	-0,05005		
E50	A10I3	7,37846	7,37407	-0,00439	-0,05950	-0,054	0,005
	A22I3	7,34864	7,34501	-0,00363	-0,04940		
E25	A7I3	7,39035	7,38735	-0,00300	-0,04059	-0,048	0,007
	A21I3	7,32059	7,31660	-0,00399	-0,05450		
GC	A4I3	7,38374	7,38330	-0,00044	-0,00596	-0,006	0,000
	A20I3	7,39136	7,39098	-0,00038	-0,00514		
E100	A16I5	7,18160	7,17699	-0,00461	-0,06419	-0,062	0,002
	A24I5	7,14894	7,14460	-0,00434	-0,06071		
E75	A13I5	7,17486	7,17056	-0,00430	-0,05993	-0,055	0,005
	A23I5	7,13383	7,13026	-0,00357	-0,05004		
E50	A10I5	7,18146	7,17717	-0,00429	-0,05974	-0,056	0,004
	A22I5	7,15269	7,14896	-0,00373	-0,05215		
E25	A7I5	7,19556	7,19220	-0,00336	-0,04670	-0,049	0,003
	A21I5	7,12343	7,11972	-0,00371	-0,05208		
GC	A4I5	7,19188	7,19020	-0,00168	-0,02336	-0,027	0,004
	A20I5	7,18096	7,17874	-0,00222	-0,03092		
E100	A16S1	8,06831	8,06451	-0,00380	-0,04710	-0,047	0,001
	A24S1	8,11536	8,11162	-0,00374	-0,04609		
E75	A13S1	8,12830	8,12476	-0,00354	-0,04355	-0,044	0,000
E50	A10S1	8,06823	8,06467	-0,00356	-0,04412	-0,044	0,000
E25	A7S1	8,14942	8,14745	-0,00197	-0,02417	-0,031	0,007
	A23S1	8,03530	8,03231	-0,00299	-0,03721		
GC	A4S1	8,09150	8,09083	-0,00067	-0,00828	-0,008	0,000
E100	A16S3	8,01151	8,00794	-0,00357	-0,04456	-0,046	0,002
	A24S3	8,08800	8,08415	-0,00385	-0,04760		
E75	A13S3	8,08784	8,08479	-0,00305	-0,03771	-0,038	0,000
	A23S3	7,99086	7,98781	-0,00305	-0,03817		
E50	A10S3	8,05228	8,04924	-0,00304	-0,03775	-0,038	0,000
	A22S3	8,00223	7,99916	-0,00307	-0,03836		
E25	A7S3	7,99470	7,99305	-0,00165	-0,02064	-0,022	0,001
	A21S3	8,09081	8,08900	-0,00181	-0,02237		
GC	A4S3	8,08196	8,08078	-0,00118	-0,01460	-0,018	0,003
	A20S3	8,07718	8,07551	-0,00167	-0,02068		

continuação TANQUE A - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	A16S4	6,29349	6,29003	-0,00346	-0,05498	-0,057	0,002
	A24S4	6,40236	6,39860	-0,00376	-0,05873		
E75	A13S4	6,25821	6,25536	-0,00285	-0,04554	-0,046	0,000
E50	A10S4	6,24240	6,23925	-0,00315	-0,05046	-0,050	0,000
E25	A7S4	6,31027	6,30902	-0,00125	-0,01981	-0,026	0,006
	A23S4	6,37208	6,37000	-0,00208	-0,03264		
GC	A4S4	6,38918	6,38909	-0,00009	-0,00141	-0,001	0,000

TANQUE A - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	A14I1	3,49320	3,48792	-0,00528	-0,15115	-0,151	0,000
	A15I1	3,41541	3,41024	-0,00517	-0,15137		
E75	A11I1	3,55321	3,54670	-0,00651	-0,18321	-0,207	0,023
	A12I1	3,55850	3,55032	-0,00818	-0,22987		
E50	A8I1	3,47489	3,46967	-0,00522	-0,15022	-0,133	0,017
	A9I1	3,53703	3,53295	-0,00408	-0,11535		
E25	A5I1	3,44179	3,43643	-0,00536	-0,15573	-0,155	0,001
	A6I1	3,53990	3,53447	-0,00543	-0,15339		
GC	A2I1	3,49381	3,48782	-0,00599	-0,17145	-0,160	0,012
	A3I1	3,38892	3,38390	-0,00502	-0,14813		
E100	A14I3	7,35444	7,34639	-0,00805	-0,10946	-0,110	0,000
	A15I3	7,38766	7,37956	-0,00810	-0,10964		
E75	A11I3	7,36094	7,35537	-0,00557	-0,07567	-0,068	0,008
	A12I3	7,40387	7,39946	-0,00441	-0,05956		
E50	A8I3	7,38261	7,37670	-0,00591	-0,08005	-0,094	0,014
	A9I3	7,37935	7,37142	-0,00793	-0,10746		
E25	A5I3	7,36768	7,36289	-0,00479	-0,06501	-0,067	0,002
	A6I3	7,37612	7,37100	-0,00512	-0,06941		
GC	A2I3	7,36730	7,36398	-0,00332	-0,04506	-0,056	0,011
	A3I3	7,32983	7,32493	-0,00490	-0,06685		
E100	A14I5	7,15445	7,14771	-0,00674	-0,09421	-0,091	0,003
	A15I5	7,17516	7,16880	-0,00636	-0,08864		
E75	A11I5	7,16248	7,15447	-0,00801	-0,11183	-0,123	0,011
	A12I5	7,19531	7,18569	-0,00962	-0,13370		
E50	A8I5	7,17718	7,17281	-0,00437	-0,06089	-0,088	0,027
	A9I5	7,15901	7,15083	-0,00818	-0,11426		
E25	A5I5	7,17695	7,17602	-0,00093	-0,01296	-0,012	0,001
	A6I5	7,18236	7,18159	-0,00077	-0,01072		
GC	A2I5	7,15802	7,15682	-0,00120	-0,01676	-0,013	0,003
	A3I5	7,11996	7,11926	-0,00070	-0,00983		

continuação TANQUE A - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	A14S1	8,12218	8,11479	-0,00739	-0,09099	-0,087	0,004
	A15S1	8,12550	8,11877	-0,00673	-0,08283		
E75	A11S1	8,15523	8,14749	-0,00774	-0,09491	-0,074	0,020
	A12S1	8,00800	8,00368	-0,00432	-0,05395		
E50	A8S1	8,12922	8,12527	-0,00395	-0,04859	-0,045	0,004
	A9S1	8,03012	8,02680	-0,00332	-0,04134		
E25	A5S1	8,02631	8,02434	-0,00197	-0,02454	-0,025	0,001
	A6S1	8,04676	8,04466	-0,00210	-0,02610		
GC	A2S1	8,08241	8,08088	-0,00153	-0,01893	-0,018	0,001
	A3S1	8,10991	8,10852	-0,00139	-0,01714		
E100	A14S3	8,08353	8,07685	-0,00668	-0,08264	-0,081	0,002
	A15S3	8,09127	8,08489	-0,00638	-0,07885		
E75	A11S3	8,09472	8,08883	-0,00589	-0,07276	-0,066	0,006
	A12S3	7,90835	7,90361	-0,00474	-0,05994		
E50	A8S3	8,05276	8,04790	-0,00486	-0,06035	-0,050	0,010
	A9S3	8,02796	8,02476	-0,00320	-0,03986		
E25	A5S3	7,96994	7,96850	-0,00144	-0,01807	-0,014	0,004
	A6S3	8,05911	8,05830	-0,00081	-0,01005		
GC	A2S3	8,07009	8,06931	-0,00078	-0,00967	-0,010	0,000
	A3S3	8,06872	8,06789	-0,00083	-0,01029		
E100	A14S4	6,37181	6,36506	-0,00675	-0,10594	-0,105	0,001
	A15S4	6,36693	6,36032	-0,00661	-0,10382		
E75	A11S4	6,34659	6,33711	-0,00948	-0,14937	-0,105	0,044
	A12S4	6,13155	6,12782	-0,00373	-0,06083		
E50	A8S4	6,28887	6,28481	-0,00406	-0,06456	-0,084	0,019
	A9S4	6,23524	6,22884	-0,00640	-0,10264		
E25	A5S4	6,27582	6,27496	-0,00086	-0,01370	-0,014	0,001
	A6S4	6,50059	6,49962	-0,00097	-0,01492		
GC	A2S4	6,30804	6,30721	-0,00083	-0,01316	-0,014	0,001
	A3S4	6,40399	6,40300	-0,00099	-0,01546		

TANQUE B - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	B16I3	7,43466	7,43140	-0,00326	-0,04385	-0,050	0,006
	B24I3	7,48288	7,47871	-0,00417	-0,05573		
E75	B13I3	7,45614	7,45230	-0,00384	-0,05150	-0,050	0,001
	B23I3	7,45618	7,45250	-0,00368	-0,04936		
E50	B10I3	7,46646	7,46270	-0,00376	-0,05036	-0,046	0,004
	B22I3	7,47037	7,46726	-0,00311	-0,04163		
E25	B7I3	7,47864	7,47651	-0,00213	-0,02848	-0,034	0,005
	B21I3	7,47417	7,47127	-0,00290	-0,03880		
GC	B4I3	7,46548	7,46439	-0,00109	-0,01460	-0,017	0,002
	B20I3	7,51951	7,51812	-0,00139	-0,01849		

continuação TANQUE B - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	B16I4	6,50433	6,50094	-0,00339	-0,05212	-0,060	0,008
	B24I4	6,54266	6,53823	-0,00443	-0,06771		
E75	B13I4	6,52163	6,51838	-0,00325	-0,04983	-0,049	0,001
	B23I4	6,50039	6,49729	-0,00310	-0,04769		
E50	B10I4	6,53934	6,53640	-0,00294	-0,04496	-0,043	0,002
	B22I4	6,53576	6,53310	-0,00266	-0,04070		
E25	B7I4	6,55266	6,55047	-0,00219	-0,03342	-0,034	0,000
	B21I4	6,49789	6,49568	-0,00221	-0,03401		
GC	B4I4	6,55679	6,55589	-0,00090	-0,01373	-0,014	0,000
	B20I4	6,54280	6,54187	-0,00093	-0,01421		
E100	B16S5	8,51152	8,50852	-0,00300	-0,03525	-0,032	0,003
	B24S5	8,45489	8,45243	-0,00246	-0,02910		
E75	B13S5	8,46949	8,46595	-0,00354	-0,04180	-0,036	0,005
	B23S5	8,50026	8,49761	-0,00265	-0,03118		
E50	B10S5	8,49397	8,49120	-0,00277	-0,03261	-0,028	0,004
	B22S5	8,47905	8,47703	-0,00202	-0,02382		
E25	B7S5	8,53713	8,53540	-0,00173	-0,02026	-0,020	0,001
	B21S5	8,50834	8,50673	-0,00161	-0,01892		
GC	B4S5	8,54338	8,54255	-0,00083	-0,00972	-0,009	0,000
	B20S5	8,50526	8,50448	-0,00078	-0,00917		
E100	B16S3	9,02260	9,01926	-0,00334	-0,03702	-0,035	0,002
	B24S3	9,00669	9,00378	-0,00291	-0,03231		
E75	B13S3	9,01114	9,00833	-0,00281	-0,03118	-0,030	0,001
	B23S3	9,01347	9,01087	-0,00260	-0,02885		
E50	B10S3	9,01154	9,00758	-0,00396	-0,04394	-0,037	0,007
	B22S3	9,00224	8,99949	-0,00275	-0,03055		
E25	B7S3	9,07071	9,06943	-0,00128	-0,01411	-0,016	0,002
	B21S3	9,01183	9,01013	-0,00170	-0,01886		
GC	B4S3	9,03155	9,03031	-0,00124	-0,01373	-0,017	0,003
	B20S3	9,01277	9,01096	-0,00181	-0,02008		

TANQUE B - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	B14I3	7,51707	7,50956	-0,00751	-0,09991	-0,100	0,000
	B15I3	7,46464	7,45720	-0,00744	-0,09967		
E75	B11I3	7,52413	7,51433	-0,00980	-0,13025	-0,118	0,012
	B12I3	7,5021	7,49413	-0,00797	-0,10624		
E50	B8I3	7,46786	7,46001	-0,00785	-0,10512	-0,136	0,031
	B9I3	7,49112	7,47862	-0,01250	-0,16686		
E25	B5I3	7,46049	7,45750	-0,00299	-0,04008	-0,039	0,001
	B6I3	7,48044	7,47762	-0,00282	-0,03770		
GC	B2I3	7,43625	7,43272	-0,00353	-0,04747	-0,039	0,009
	B3I3	7,50376	7,50151	-0,00225	-0,02998		
E100	B14I4	6,55449	6,54765	-0,00684	-0,10436	-0,112	0,008
	B15I4	6,53586	6,52802	-0,00784	-0,11995		
E75	B11I4	6,57807	6,57538	-0,00269	-0,04089	-0,045	0,004
	B12I4	6,57791	6,57465	-0,00326	-0,04956		
E50	B8I4	6,54698	6,54393	-0,00305	-0,04659	-0,049	0,003
	B9I4	6,55934	6,55591	-0,00343	-0,05229		
E25	B5I4	6,54892	6,54697	-0,00195	-0,02978	-0,025	0,005
	B6I4	6,57701	6,57567	-0,00134	-0,02037		
GC	B2I4	6,48496	6,47989	-0,00507	-0,07818	-0,057	0,021
	B3I4	6,55879	6,55643	-0,00236	-0,03598		
E100	B14S5	8,52669	8,51979	-0,00690	-0,08092	-0,079	0,002
	B15S5	8,54452	8,53799	-0,00653	-0,07642		
E75	B11S5	8,49299	8,48709	-0,00590	-0,06947	-0,058	0,012
	B12S5	8,49089	8,48702	-0,00387	-0,04558		
E50	B8S5	8,46922	8,46404	-0,00518	-0,06116	-0,051	0,010
	B9S5	8,46406	8,46061	-0,00345	-0,04076		
E25	B5S5	8,53006	8,52814	-0,00192	-0,02251	-0,020	0,003
	B6S5	8,46197	8,46050	-0,00147	-0,01737		
GC	B2S5	8,48985	8,48856	-0,00129	-0,01519	-0,013	0,002
	B3S5	8,47005	8,46915	-0,00090	-0,01063		
E100	B14S3	9,02449	9,01980	-0,00469	-0,05197	-0,039	0,013
	B15S3	9,05352	9,05121	-0,00231	-0,02551		
E75	B11S3	9,04760	9,04444	-0,00316	-0,03493	-0,031	0,004
	B12S3	8,99718	8,99468	-0,00250	-0,02779		
E50	B8S3	8,99286	8,98732	-0,00554	-0,06160	-0,056	0,006
	B9S3	9,02408	9,01954	-0,00454	-0,05031		
E25	B5S3	9,03431	9,03326	-0,00105	-0,01162	-0,013	0,001
	B6S3	8,98337	8,98216	-0,00121	-0,01347		
GC	B2S3	8,96694	8,96647	-0,00047	-0,00524	-0,006	0,001
	B3S3	8,97454	8,97385	-0,00069	-0,00769		

TANQUE ESTANHADO - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	Sn30	8,11289	8,09713	-0,01576	-0,19426	-0,185	0,010
	Sn29	6,79066	6,77877	-0,01189	-0,17509		
E75	Sn28	7,40838	7,39647	-0,01191	-0,16076	-0,148	0,013
	Sn27	7,11729	7,10769	-0,00960	-0,13488		
E50	Sn26	6,63338	6,62448	-0,00890	-0,13417	-0,142	0,008
	Sn25	7,25975	7,24885	-0,01090	-0,15014		
E25	Sn24	6,69011	XX	XX	XX	-0,097	0,000
	Sn23	7,65293	7,64548	-0,00745	-0,09735		
GC	Sn22	6,96624	6,96208	-0,00416	-0,05972	-0,054	0,006
	Sn21	6,99766	6,99433	-0,00333	-0,04759		
TANQUE ESTANHADO - SISTEMA AEHC:gasolina							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	Sn10	6,46930	6,45938	-0,00992	-0,15334	-0,159	0,005
	Sn9	7,78056	7,76779	-0,01277	-0,16413		
E75	Sn8	7,15083	7,13732	-0,01351	-0,18893	-0,191	0,002
	Sn7	7,16712	7,15323	-0,01389	-0,19380		
E50	Sn6	7,39068	7,37659	-0,01409	-0,19065	-0,185	0,006
	Sn5	7,82592	7,81189	-0,01403	-0,17928		
E25	Sn4	7,07316	7,06281	-0,01035	-0,14633	-0,139	0,007
	Sn3	7,40776	7,39801	-0,00975	-0,13162		
GC	Sn2	7,79172	7,78422	-0,00750	-0,09626	-0,103	0,007
	Sn1	7,96097	7,95222	-0,00875	-0,10991		

TANQUE A - SISTEMA BODIESEL:DIESEL							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
B0	A2S2	8,23612	8,23570	-0,00042	-0,00510	-0,007	0,001
	A3S2	8,27370	8,27295	-0,00075	-0,00907		
	A4S2	8,24080	8,24021	-0,00059	-0,00716		
B20	A5S2	8,17324	8,17292	-0,00032	-0,00392	-0,005	0,002
	A6S2	8,22783	8,22762	-0,00021	-0,00255		
	A7S2	8,27141	8,27072	-0,00069	-0,00834		
B50	A8S2	8,26648	8,26602	-0,00046	-0,00556	-0,006	0,001
	A9S2	8,16513	8,16455	-0,00058	-0,00710		
	A10S2	8,18441	8,18401	-0,00040	-0,00489		
B100	A11S2	8,32504	8,32440	-0,00064	-0,00769	-0,008	0,000
	A12S2	8,11277	8,11214	-0,00063	-0,00777		

continuação TANQUE A - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
B0	A2S5	5,71699	5,71627	-0,00072	-0,01259	-0,010	0,002
	A3S5	5,77821	5,77782	-0,00039	-0,00675		
	A4S5	5,83742	5,83680	-0,00062	-0,01062		
B20	A5S5	5,73239	5,73208	-0,00031	-0,00541	-0,006	0,002
	A6S5	5,93895	5,93845	-0,00050	-0,00842		
	A7S5	5,76810	5,76786	-0,00024	-0,00416		
B50	A8S5	5,73755	5,73644	-0,00111	-0,01935	-0,019	0,002
	A9S5	5,68058	5,67938	-0,00120	-0,02112		
	A10S5	5,71609	5,71517	-0,00092	-0,01609		
B100	A11S5	5,79056	5,78983	-0,00073	-0,01261	-0,012	0,001
	A12S5	5,54607	5,54543	-0,00064	-0,01154		
B0	A2I2	7,35959	7,35940	-0,00019	-0,00258	-0,010	0,005
	A3I2	7,36007	7,35904	-0,00103	-0,01399		
	A4I2	7,38238	7,38138	-0,00100	-0,01355		
B20	A5I2	7,39660	7,39647	-0,00013	-0,00176	-0,008	0,004
	A6I2	7,39852	7,39749	-0,00103	-0,01392		
	A7I2	7,43589	7,43536	-0,00053	-0,00713		
B50	A8I2	7,38624	7,38461	-0,00163	-0,02207	-0,022	0,005
	A9I2	7,41235	7,41126	-0,00109	-0,01471		
	A10I2	7,39405	7,39185	-0,00220	-0,02975		
B100	A11I2	7,39373	7,39247	-0,00126	-0,01704	-0,024	0,007
	A12I2	7,41943	7,41713	-0,00230	-0,03100		
B0	A2I4	6,94889	6,94871	-0,00018	-0,00259	-0,003	0,000
	A3I4	6,92234	6,92219	-0,00015	-0,00217		
	A4I4	6,95982	6,95960	-0,00022	-0,00316		
B20	A5I4	6,94907	6,94870	-0,00037	-0,00532	-0,010	0,004
	A6I4	6,95861	6,95800	-0,00061	-0,00877		
	A7I4	6,98065	6,97950	-0,00115	-0,01647		
B50	A8I4	6,95176	6,95073	-0,00103	-0,01482	-0,020	0,003
	A9I4	6,95294	6,95149	-0,00145	-0,02085		
	A10I4	6,93699	6,93537	-0,00162	-0,02335		
B100	A11I4	6,95453	6,95246	-0,00207	-0,02976	-0,030	0,001
	A12I4	6,96987	6,96770	-0,00217	-0,03113		

TANQUE A - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
B0	A14S2	8,26031	8,2604	0,00009	0,00109	0,002	0,001
	A15S2	8,27948	8,27967	0,00019	0,00229		
	A16S2	8,23467	8,23495	0,00028	0,00340		
B20	A17S2	8,22039	8,22343	0,00304	0,03698	-0,258	0,197
	A18S2	8,23198	8,20137	-0,03061	-0,37184		
	A19S2	8,23049	8,19435	-0,03614	-0,43910		
B50	A20S2	8,24741	8,24883	0,00142	0,01722	0,041	0,030
	A21S2	8,28228	8,28933	0,00705	0,08512		
	A22S2	8,24057	8,24219	0,00162	0,01966		
B100	A13S2	8,27494	8,27627	0,00133	0,01607	0,011	0,006
	A23S2	8,18953	8,19072	0,00119	0,01453		
	A24S2	8,26412	8,26427	0,00015	0,00182		
B0	A14S5	5,82374	5,82319	-0,00055	-0,00944	-0,007	0,002
	A15S5	5,80274	5,80252	-0,00022	-0,00379		
	A16S5	5,74840	5,74788	-0,00052	-0,00905		
B20	A17S5	5,77255	5,77277	0,00022	0,00381	0,038	0,033
	A18S5	5,77521	5,78028	0,00507	0,08779		
	A19S5	5,67447	5,67575	0,00128	0,02256		
B50	A20S5	5,79342	5,79309	-0,00033	-0,00570	-0,003	0,002
	A21S5	5,79349	5,79336	-0,00013	-0,00224		
	A22S5	5,69481	5,69475	-0,00006	-0,00105		
B100	A13S5	5,72018	5,71839	-0,00179	-0,03129	-0,017	0,009
	A23S5	5,80203	5,80135	-0,00068	-0,01172		
	A24S5	5,79967	5,79913	-0,00054	-0,00931		
B0	A14I2	7,39871	7,39826	-0,00045	-0,00608	-0,009	0,003
	A15I2	7,40846	7,40741	-0,00105	-0,01417		
	A16I2	7,39290	7,39237	-0,00053	-0,00717		
B20	A17I2	7,38293	7,38466	0,00173	0,02343	0,021	0,008
	A18I2	7,41195	7,4126	0,00065	0,00877		
	A19I2	7,41563	7,41795	0,00232	0,03129		
B50	A20I2	7,41919	7,42011	0,00092	0,01240	0,011	0,003
	A21I2	7,36395	7,36493	0,00098	0,01331		
	A22I2	7,39033	7,39078	0,00045	0,00609		
B100	A13I2	7,41263	7,40983	-0,00280	-0,03777	-0,027	0,007
	A23I2	7,37179	7,37011	-0,00168	-0,02279		
	A24I2	7,40246	7,40084	-0,00162	-0,02188		
B0	A14I4	6,92576	6,92532	-0,00044	-0,00635	-0,008	0,003
	A15I4	6,96159	6,96071	-0,00088	-0,01264		
	A16I4	6,93629	6,93593	-0,00036	-0,00519		
B20	A17I4	6,93895	6,94246	0,00351	0,05058	0,048	0,001
	A18I4	6,98206	6,98537	0,00331	0,04741		
	A19I4	6,98720	6,9905	0,00330	0,04723		
B50	A20I4	6,95412	6,95779	0,00367	0,05277	0,033	0,013
	A21I4	6,89815	6,89986	0,00171	0,02479		
	A22I4	6,94643	6,94797	0,00154	0,02217		
B100	A13I4	6,95125	6,95042	-0,00083	-0,01194	-0,010	0,004
	A23I4	6,93847	6,93825	-0,00022	-0,00317		
	A24I4	6,97037	6,96936	-0,00101	-0,01449		

TANQUE B - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
B0	B2S4	8,76155	8,76129	-0,00026	-0,00297	-0,003	0,000
	B3S4	8,72379	8,72351	-0,00028	-0,00321		
	B4S4	8,77541	8,77508	-0,00033	-0,00376		
B20	B5S4	8,81281	8,81219	-0,00062	-0,00704	-0,004	0,002
	B6S4	8,78122	8,78105	-0,00017	-0,00194		
	B7S4	8,77791	8,77776	-0,00015	-0,00171		
B50	B8S4	8,78449	8,78395	-0,00054	-0,00615	-0,007	0,002
	B9S4	8,75269	8,75228	-0,00041	-0,00468		
	B10S4	8,76449	8,76367	-0,00082	-0,00936		
B100	B11S4	8,76159	8,76086	-0,00073	-0,00833	-0,008	0,000
	B12S4	8,76391	8,76319	-0,00072	-0,00822		
B0	B2I1	6,78293	6,78274	-0,00019	-0,00280	-0,003	0,000
	B3I1	6,84555	6,84532	-0,00023	-0,00336		
	B4I1	6,81308	6,81282	-0,00026	-0,00382		
B20	B5I1	6,83085	6,82954	-0,00131	-0,01918	-0,014	0,004
	B6I1	6,83006	6,82914	-0,00092	-0,01347		
	B7I1	6,84047	6,83991	-0,00056	-0,00819		
B50	B8I1	6,83666	6,83338	-0,00328	-0,04798	-0,046	0,002
	B9I1	6,86094	6,85794	-0,00300	-0,04373		
B100	B11I1	6,86153	6,85828	-0,00325	-0,04737	-0,047	0,000

TANQUE B - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
B0	B14S4	8,78483	8,78390	-0,00093	-0,01059	-0,011	0,001
	B15S4	8,80605	8,80526	-0,00079	-0,00897		
	B16S4	8,77328	8,77216	-0,00112	-0,01277		
B20	B17S4	8,75356	8,75395	0,00039	0,00446	-0,092	0,150
	B18S4	8,76233	8,73458	-0,02775	-0,31670		
	B19S4	8,75168	8,75481	0,00313	0,03576		
B50	B20S4	8,77961	8,78378	0,00417	0,04750	0,041	0,005
	B21S4	8,77109	8,77418	0,00309	0,03523		
	B22S4	8,74938	8,75280	0,00342	0,03909		
B100	B13S4	8,77581	8,77603	0,00022	0,00251	0,005	0,002
	B23S4	8,75625	8,75658	0,00033	0,00377		
	B24S4	8,73123	8,73193	0,00070	0,00802		
B0	B14I1	6,86766	6,86602	-0,00164	-0,02388	-0,026	0,002
	B15I1	6,78550	6,78351	-0,00199	-0,02933		
	B16I1	6,81384	6,81210	-0,00174	-0,02554		
B20	B17I1	6,80431	6,80355	-0,00076	-0,01117	-0,014	0,003
	B18I1	6,78786	6,78676	-0,00110	-0,01621		
	B19I1	6,78676	6,78165	-0,00511	-0,07529		
B50	B20I1	6,88040	6,88273	0,00233	0,03386	0,020	0,011
	B21I1	6,83244	6,83394	0,00150	0,02195		
	B22I1	6,84171	6,84197	0,00026	0,00380		
B100	B13I1	6,79068	6,78881	-0,00187	-0,02754	-0,026	0,002
	B23I1	6,80456	6,80294	-0,00162	-0,02381		
	B24I1	6,87302	6,86837	-0,00465	-0,06766		

TANQUE ESTANHADO - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL							
Temperatura Ambiente							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
B0	Sn11	6,81359	6,81224	-0,00135	-0,01981	-0,022	0,002
	Sn12	7,01988	7,01820	-0,00168	-0,02393		
B20	Sn13	6,88108	xx	xx	xx	-0,024	0,000
	Sn14	7,06866	7,06693	-0,00173	-0,02447		
B50	Sn15	6,71380	6,71218	-0,00162	-0,02413	-0,026	0,002
	Sn16	7,17885	7,17685	-0,00200	-0,02786		
B75	Sn17	6,78638	6,78466	-0,00172	-0,02534	-0,025	0,001
	Sn18	7,00178	7,00012	-0,00166	-0,02371		
B100	Sn19	7,08370	7,08182	-0,00188	-0,02654	-0,029	0,003
	Sn20	7,17718	7,17491	-0,00227	-0,03163		

TANQUE ESTANHADO - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
B0	Sn 31	7,20808	7,20432	-0,00376	-0,05216	-0,051	0,001
	Sn 32	6,91537	6,91186	-0,00351	-0,05076		
B20	Sn 33	6,7322	6,72812	-0,00408	-0,06060	-0,054	0,006
	Sn 34	7,07391	7,07051	-0,00340	-0,04806		
B50	Sn 35	6,94771	6,94339	-0,00432	-0,06218	-0,058	0,004
	Sn 36	7,66213	7,65793	-0,00420	-0,05482		
B75	Sn 37	7,03944	7,03563	-0,00381	-0,05412	-0,057	0,003
	Sn 38	7,44144	7,43702	-0,00442	-0,05940		
B100	Sn 39	7,64988	7,64357	-0,00631	-0,08248	-0,089	0,006
	Sn 40	7,99499	7,98738	-0,00761	-0,09518		

BXS2 - SISTEMA AEHC:GC							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
E100	B20S2	13,0995	13,0902	-0,00929	-0,07092	-0,056	0,010
	B21S2	12,6162	12,6091	-0,00716	-0,05675		
	B23S2	12,7167	12,7116	-0,00512	-0,04026		
E50	B17S2	12,7233	12,7294	0,00609	0,04787	0,103	0,039
	B18S2	12,8087	12,8294	0,02066	0,16130		
	B19S2	12,7789	12,7915	0,01261	0,09868		
GC	B13S2	12,9817	12,971	-0,01072	-0,08258	0,011	0,062
	B14S2	13,1629	13,1731	0,01016	0,07719		
	B16S2	12,8686	12,8735	0,00491	0,03816		

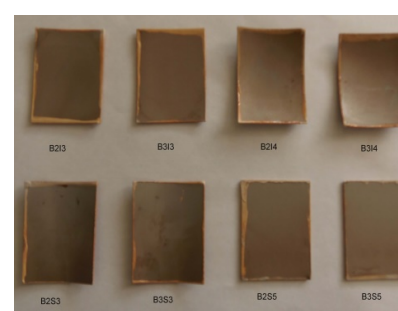
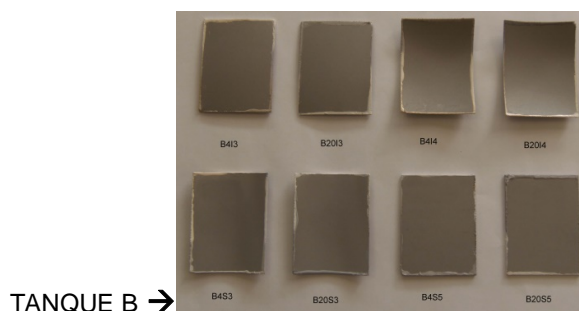
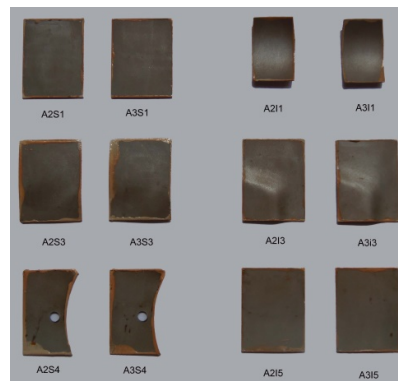
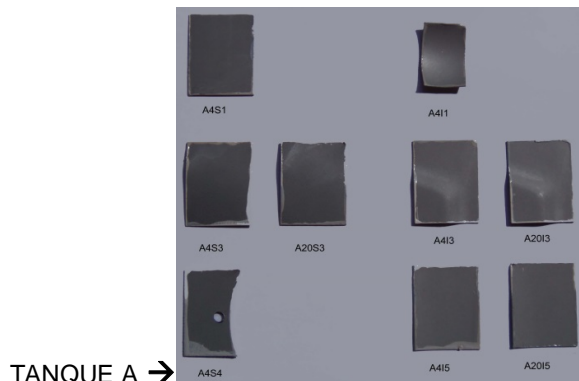
BXS2 - SISTEMA BIODIESEL:DIESEL							
Temperatura (45 ± 2) °C							
sistema combustível	amostra	massa inicial (g)	massa final (g)	diferença de massa (g)	diferença de massa (%)	média (%)	desvio padrão da média
B0	B2S2	12,7974	12,8024	0,00497	0,03884	0,026	0,009
	B4S2	13,0469	13,0489	0,00207	0,01587		
	B5S2	12,8943	12,8971	0,00289	0,02241		
B50	B7S2	13,0047	13,0231	0,01842	0,14164	0,216	0,074
	B8S2	12,8094	12,8465	0,03712	0,28979		
	B9S2	12,7258	12,7174	-0,00837	-0,06577		
B100	B10S2	12,9733	12,9959	0,02263	0,17444	0,122	0,035
	B11S2	13,1364	13,1518	0,01541	0,11731		
	B12S2	12,8924	12,9022	0,00973	0,07547		

Observação: As amostras B19I1, B24I1 e B9S2 tiveram perda quase total do revestimento organometálico devido ao fato dos fluídos terem degradado muito. Nesse caso, os seus resultados foram eliminados das médias.

APÊNDICE II

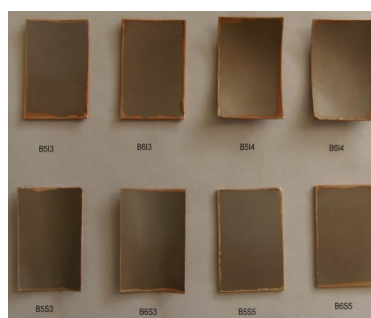
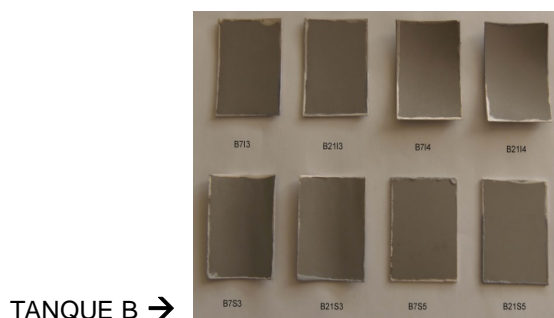
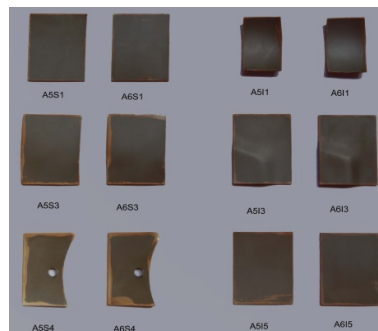
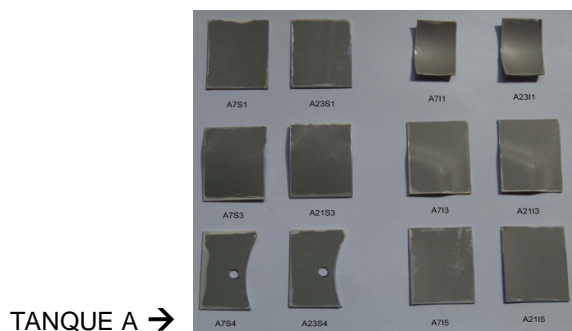
GC

GC 45°C



E25

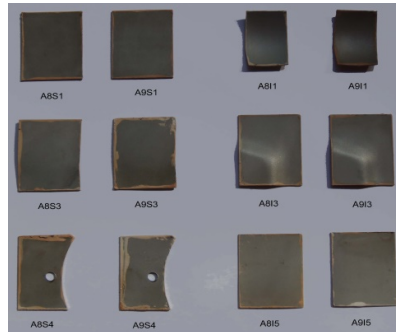
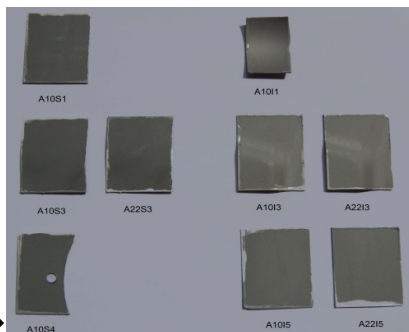
E25 45°C



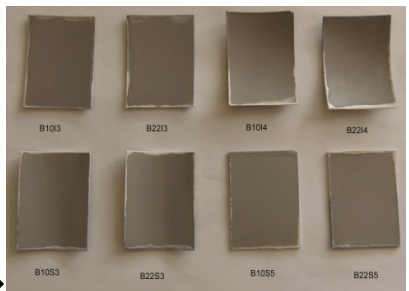
E50

E50 45°C

TANQUE A →



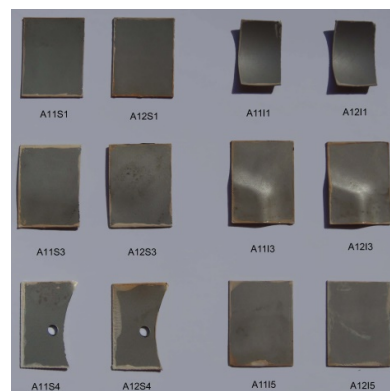
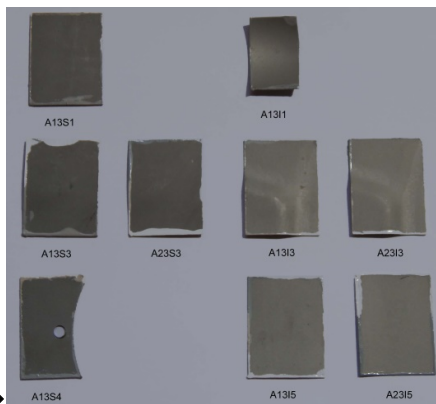
TANQUE B →



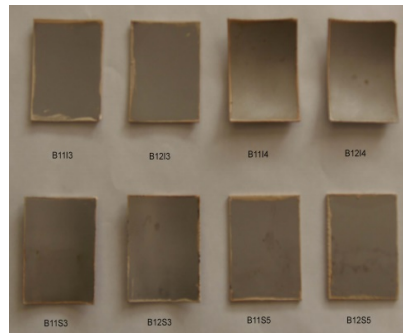
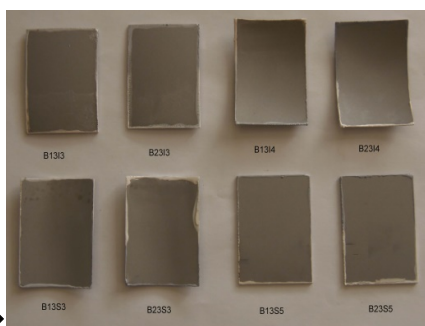
E75

E75 45°C

TANQUE A →

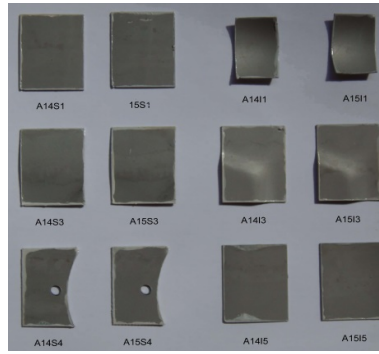
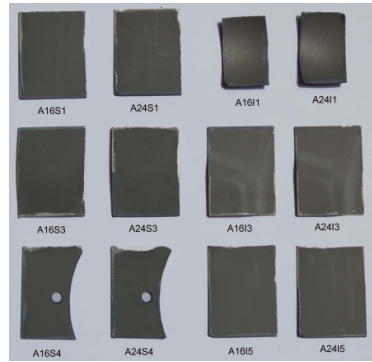


TANQUE B →

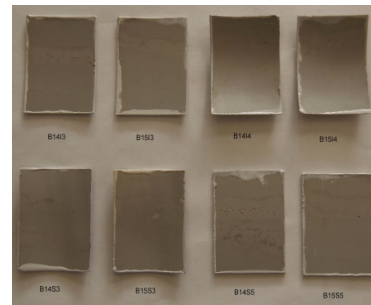
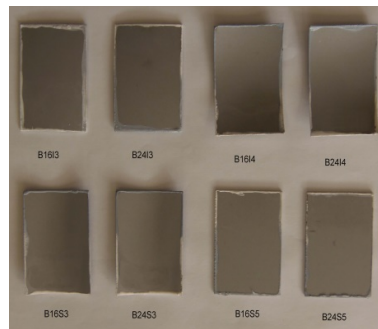


E100

E100 45°C



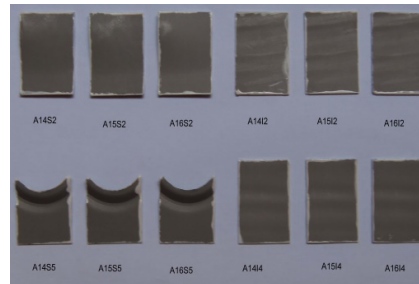
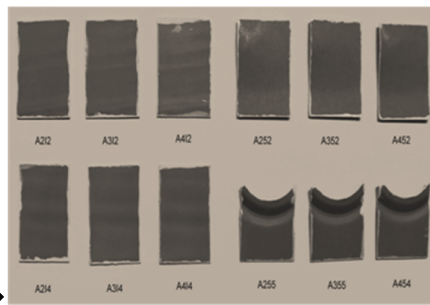
TANQUE A →



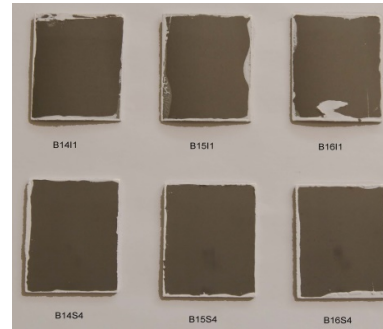
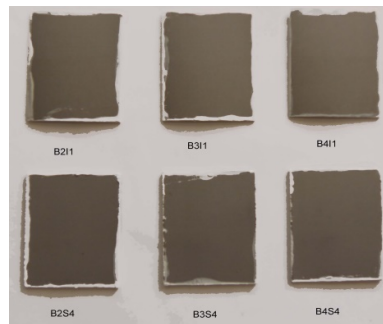
TANQUE B →

B0

B0 45°C

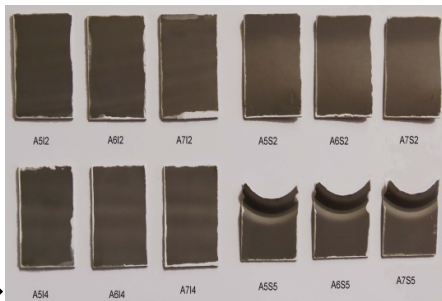


TANQUE A →



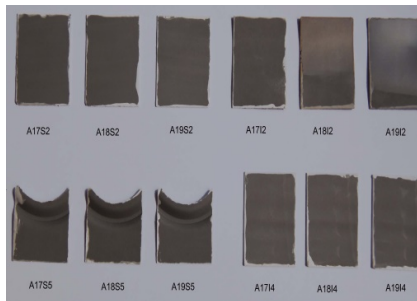
TANQUE B →

B20

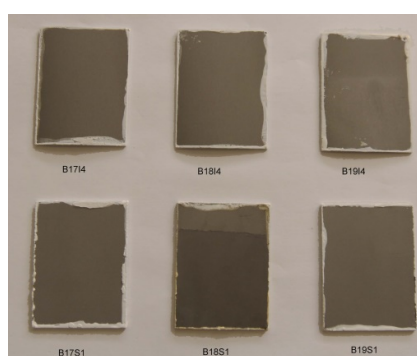
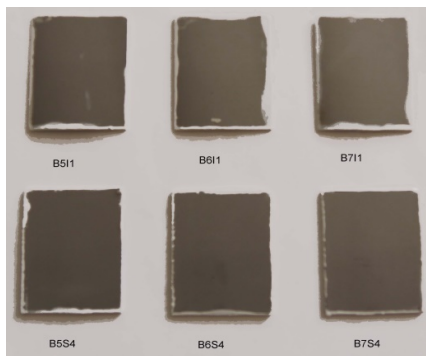


TANQUE A →

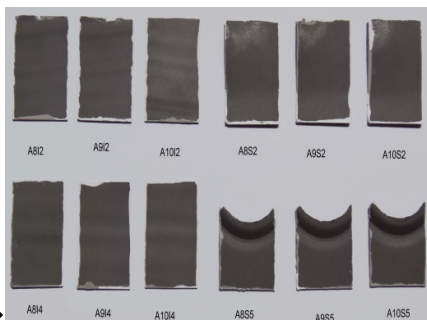
B20 45°C



TANQUE B →

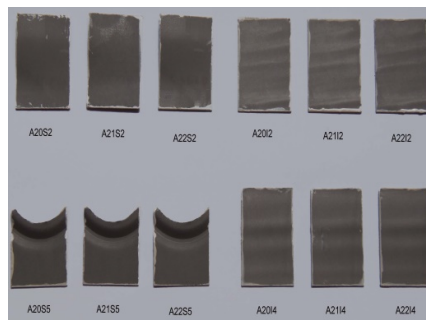


B50

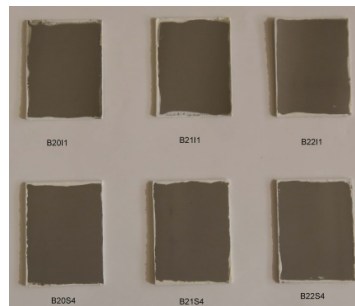
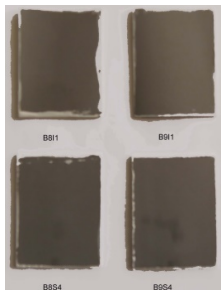


TANQUE A →

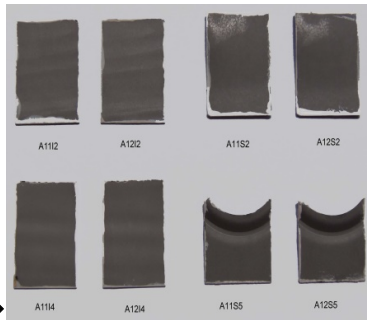
B50 45°C



TANQUE B →

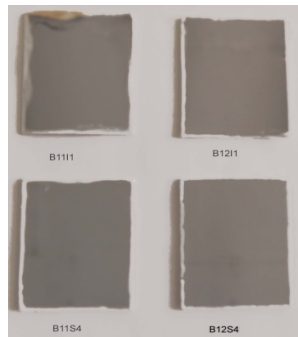
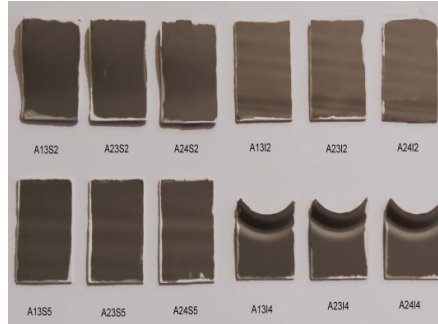


B100

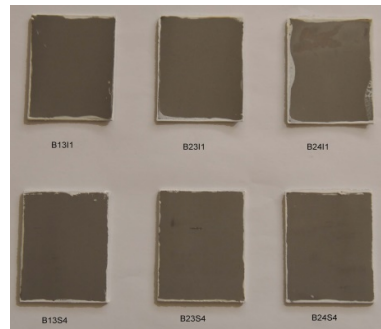


TANQUE A →

B100 45°C



TANQUE B →



APÊNDICE III

