

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDA DE LIMA MENEZES

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS AISI 317L E SAF 2304 EM MEIO  
DE GLICERINA ACIDIFICADA CONTENDO CLORETOS OBTIDA NA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

BELO HORIZONTE - MINAS GERAIS

2015

FERNANDA DE LIMA MENEZES

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS AÇOS AISI 317L E SAF 2304 EM MEIO  
DE GLICERINA ACIDIFICADA CONTENDO CLORETOS OBTIDA NA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Mestre.

**Orientadora:** Maria das Mercês Reis de Castro  
**Co-orientadora:** Vanessa de Freiras Cunha Lins

BELO HORIZONTE - MINAS GERAIS

2015

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por ter permitido e auxiliado todas as minhas atividades.

Aos meus pais por terem me dado suporte em todos os momentos e pelo amor incondicional.

A meu irmão Talles por me ensinar a ser uma pessoa melhor.

A Gabriel, meu amor, pela atenção em todos os momentos, conversas e cumplicidade.

Aos meus professores do ensino básico por terem me dado uma educação de base sólida.

As orientadoras Maria das Mercês e Vanessa Lins pela confiança, disponibilidade, apoio, aprendizado e em especial a amizade.

Ao professor Dagoberto pela atenção e ensinamentos.

As colegas do Laboratório de Corrosão e Engenharia de superfície, em especial a Layane e Cristiane.

A Escola de Engenharia por oferecer meios para a realização dos meus trabalhos, em especial ao Departamento de Engenharia Química, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao Departamento de engenharia Metalúrgica.

A Universidade Federal de Minas Gerais por ter me oferecido uma educação de excelência.

A CAPES, CNPq e Petrobras pelo incentivo financeiro para o desenvolvimento do projeto.

A todos que direta ou indiretamente participaram da minha formação acadêmica.

## **EPÍGRAFE**

“Seja com Deus como o passarinho, que sente o galho tremer, mas continua a cantar, porque sabe que tem asas.” São João Bosco

## RESUMO

O biodiesel, obtido a partir de um éster e um álcool na presença de um catalisador, é produzido pela reação de transesterificação e tem como coproduto a glicerina. A produção de biodiesel da Petrobras Biocombustíveis tem, em uma de suas etapas, a lavagem dos produtos para remoção do catalisador básico, metilato de sódio, por meio da reação de neutralização com ácido clorídrico. Devido a essa prática, a glicerina obtida é acidificada e contém resíduos de cloretos, o que leva à corrosão localizada dos aços utilizados em determinados pontos do processo de produção. Diante da escassez de trabalhos que abordem a corrosão de aços inoxidáveis em glicerina acidificada contendo cloretos, o presente trabalho avaliou, nesse meio, a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico 317L, do aço lean duplex 2304 laminado a quente e do aço lean duplex 2304 laminado a frio. Os aços austeníticos são compostos pela fase austenita e apresentam boa resistência à corrosão em ambientes contendo cloretos. Já os aços lean duplex são aços de baixa liga com menor teor de molibdênio e alto teor de cromo. Além disso, possuem duas fases: a austenita e a ferrita. Todas as medidas foram conduzidas a  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ , visando simular as condições de operação da empresa. Para o estudo em questão, foram utilizadas as técnicas de potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica na direção anódica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia de força atômica (AFM). As análises mostraram que o aço AISI 317L foi menos resistente que o SAF 2304 nas condições estudadas. Ainda, a resistência a corrosão do lean duplex laminado a quente foi similar a do laminado a frio, nas condições analisadas.

**Palavras-chave:** testes de corrosão, glicerina acidificada, cloreto, AISI 317L, SAF 2304, laminação a quente, laminação a frio, polarização potenciodinâmica.

## ABSTRACT

Biodiesel and glycerin, obtained from an ester and an alcohol in the presence of an acid or base catalyst, are produced by the transesterification reaction. The glycerin production process in a biodiesel industry undergoes a step neutralization of basic catalyst, sodium methylate, with hydrochloric acid. However, the glycerin obtained is acidified and chloride remains in the system, which is responsible for the pitting corrosion in points of production line. To prevent this kind of attack the austenitic and lean duplex stainless steels are used on the plant. The austenitic stainless steel has more nickel and molybdenum than the lean duplex. However, duplex stainless steel has more chromium and it combine the ferritic phase good mechanical properties with the austenite corrosion resistance. In the literature, reviews that approach the corrosion of acidified glycerin with chloride from a biodiesel industry in this type of stainless steels are very limited. Thus, the scope of this research is to study the pitting corrosion resistance of the AISI 317L, SAF 2304 cold rolling and SAF 2304 hot rolling in acidified glycerin with chloride solution at 337K. Potentiodynamic polarization in anodic direction was carry out in order to record the steels corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and pitting potential ( $E_{pit}$ ). The materials corrosion behavior was then correlated with the surface layers microstructure and composition, using scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and atomic force microscope (AFM) characterization techniques. The analyzes showed that the steel AISI 317L was less resistant than the SAF 2304 in the studied conditions. Still, the corrosion resistance of lean duplex hot rolling was similar than the cold rolling in the analyzed solution and temperature.

**Keywords:** pitting corrosion, glycerin, chloride, AISI 317L steel, cold rolling SAF 2304, hot rolling SAF 2304 steel, potentiodynamic polarization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de glicerina no Brasil entre 2005 e 2013.....	21
Figura 2 - Fluxograma para produção de biodiesel. ....	24
Figura 3 - Representação de corrosão a) uniforme e b) localizada. ....	27
Figura 4 – Aspecto da corrosão por pite vista na transversal no Al 6061 em solução de 0,1M NaCl. ....	28
Figura 5 – Aspecto da corrosão por pite vista na superfície no aço carbono em solução de 0,01 M NaCl. ....	29
Figura 6 - Representação esquemática da propagação de corrosão por pite. ....	30
Figura 7 - Temperatura crítica de pite em função da temperatura de recozimento. ....	31
Figura 8 - Curva de polarização para o aço 1,4404 em 0,05M de cloreto e pH 5,5 nas temperaturas de 275K, 285K, 293K e 348K. ....	32
Figura 9 - Curva de polarização anódica para o aço 316L em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	33
Figura 10 - Relação Ni-Cr para as diferentes família de aços inoxidáveis.....	35
Figura 11 – Visão geral dos aços inoxidáveis austeníticos. ....	38
Figura 12 – Microestrutura do aço SAF 2205 sensitizado a 800°C por 300 minutos em solução de 0,3M HCl + 0.002M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	41
Figura 13 – Etapas do processo de laminação a frio para aço duplex. ....	42
Figura 14 – Microestrutura tridimensional do aço inoxidável EM 1.4462 laminado a quente. ....	42
Figura 15 - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão.....	44
Figura 16 - Exemplo de curva de polarização potenciodinâmica.....	46
Figura 17 – Amostra do aço inoxidável 317L. ....	49
Figura 18 – Embutimento das amostras de aço inoxidável. ....	49
Figura 19 – Amostra com tinta epóxi. ....	49
Figura 20 – Montagem da célula eletroquímica. ....	50
Figura 21 – Curvas do potencial de circuito aberto em meio de glicerina ácida contendo cloreto a 64°C ± 1°C para todos os aços estudados. ....	53
Figura 22 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina ácida contendo cloreto a 64°C ± 1°C para os aços estudados.....	54
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 350 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304	

laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C. .....	56
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 350 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C... 57	57
Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 350 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C. .....	57
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 350 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C... 57	57
Figura 27 – Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço AISI 317L antes do teste de polarização potenciodinâmica anódica. ....	58
Figura 28 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço AISI 317L após o teste de polarização potenciodinâmica anódica. ....	59
Figura 29 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço SAF 2304 laminado a quente antes do teste de polarização potenciodinâmica anódica. ....	59
Figura 30 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço SAF 2304 laminado a quente após o teste de polarização potenciodinâmica anódica. ....	60
Figura 31 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço SAF 2304 laminado a frio antes do teste de polarização potenciodinâmica anódica. ....	60
Figura 32 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço SAF 2304 laminado a frio após o teste de polarização potenciodinâmica anódica. ....	61
Figura 33 - Gráfico de EDS em linha para o aço AISI 317L após polarização potenciodinâmica anódica em solução de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C. .....	62
Figura 34 – Gráfico de EDS linha para o aço SAF2304 laminado a quente após polarização potenciodinâmica anódica em solução de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C.....	62
Figura 35 – Gráfico de EDS linha para o aço SAF2304 laminado a frio após polarização potenciodinâmica anódica em solução de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C. .....	63

Figura 36 – Imagem obtida por microscopia de força atômica para o aço 317L após polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C.....	64
Figura 37 - Imagem obtida por microscopia de força atômica para o aço SAF 2304 laminado a quente após polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C. ....	64
Figura 38 - Imagem obtida por microscopia de força atômica para o aço SAF 2304 laminado a frio após polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C. ....	64
Figura 39 – Curva de OCP para o aço 317 L em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 2.....	75
Figura 40 – Curva de OCP para o aço 317L em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 3.....	75
Figura 41 – Curva de OCP para o aço 2304 laminado a quente em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 2.....	76
Figura 42 – Curva de OCP para o aço 2304 laminado a quente em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 3.....	76
Figura 43 – Curva de OCP para o aço 2304 laminado a frio em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±2°C – Amostra 2.....	77
Figura 44– Curva de OCP para o aço 2304 laminado a frio em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 3.....	77
Figura 45 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 317 L em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 2.....	78
Figura 46 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 317 L em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 3.....	78
Figura 47 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 2304 laminado a quente em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 2. .	79
Figura 48 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 2304 laminado a quente em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 3. .	79
Figura 49– Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 2304 laminado a frio em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 2. ....	80
Figura 50 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 2304 laminado a frio em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C±1°C – Amostra 3. ....	80

Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100 vezes para os aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina acidificada à 64°C.....	81
Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 1000 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina acidificada à 64°C.....	81
Figura 53 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C...	81
Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 1000 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C...	82
Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 100 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C. ....	82
Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 1000 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C. ....	82
Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 100 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C...	83
Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 1000 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C...	83
Figura 59 - Microscopia de força atômica em 3D para o aço AISI 317L antes da polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos a 64°C.....	84
Figura 60- Microscopia de força atômica em 3D para o aço SAF 2304 laminado a quente antes da polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos a 64°C.....	84

Figura 61 - Microscopia de força atômica em 3D para o aço SAF 2304 laminado a frio antes da polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos a 64°C..... 84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja. ....	22
Tabela 2 - Valores de PRE para diferentes tipos de aços inoxidáveis.....	36
Tabela 3 - Composição química em porcentagem para os aços inoxidáveis AISI 317L, SAF 2304 laminado a quente e SAF 2304 laminado a frio. ....	47
Tabela 4 - Valores de PRE para os aços estudados .....	47
Tabela 5 – Composição da glicerina utilizada nesse trabalho. ....	48
Tabela 6 - Potenciais médios de corrosão em meio de glicerina ácida contendo cloretos à 64°C ± °C. ....	52
Tabela 7 - Potencial de pite para os aços estudados em meio de glicerina ácida contendo cloretos à 64°C±1°C.....	55

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Produção de biodiesel e glicerina .....	19
3.1.1 Matéria prima para produção do biodiesel e glicerina .....	21
3.1.2 Reação de Transesterificação .....	23
3.1.3 Etapas da produção industrial do Biodiesel.....	24
3.1.3.1 Reação de transesterificação e Decantação.....	24
3.1.3.2 Lavagem e Decantação .....	25
3.1.3.3 Destilação.....	26
3.1.3.4 Filtração .....	26
3.2 Corrosão.....	26
3.3 Aços utilizados em usinas de Biodiesel .....	33
3.3.1 Aços inoxidáveis austeníticos.....	36
3.3.2 Aços inoxidáveis duplex.....	39
3.4 Testes eletroquímicos .....	43
3.4.1 Potencial de circuito aberto (OCP).....	43
3.4.2 Polarização potenciodinâmica .....	44
4. MATERIAIS E METODOLOGIA .....	47
4.1 Aços inoxidáveis estudados .....	47
4.1.1 Características da glicerina utilizada .....	48
4.2 Metodologia.....	48
4.2.1 Preparo das amostras .....	48
4.2.2 Testes eletroquímicos .....	50
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1 Potencial de circuito aberto (OCP).....	52

5.1.1	Polarização potenciodinâmica anódica.....	53
5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	56
5.1.3	Espectroscopia de energia dispersiva – EDS.....	58
5.1.4	Microscopia de Força Atômica - AFM.....	63
6.	CONCLUSÕES.....	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66
	APÊNDICES .....	75

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização do petróleo como principal fonte energética se consolidou no século XX e continua crescendo até os dias atuais. Segundo o Ministério de Minas e Energia (2013) o consumo de derivados do petróleo em 2012 cresceu 5,6% em relação ao ano de 2011. No entanto, a grande utilização de combustíveis fósseis traz consequências climáticas e econômicas, como a geração de gases que contribuem para o aquecimento da atmosfera e a disputa pelas reservas de petróleo, provocada pelo seu inevitável esgotamento. Dessa forma, para reduzir o consumo do petróleo, tornou-se necessário o desenvolvimento de pesquisas por biocombustíveis, considerados como fontes de energia renováveis menos poluentes. Como exemplo dessas novas fontes de energia, SILVA e FREITA (2008) citam o carvão vegetal, etanol e, em especial, o biodiesel.

A menor agressão dos biocombustíveis ao meio ambiente pode ser exemplificada pela pesquisa realizada por BARNWAL e SHARMA (2005), que concluíram que a queima do biodiesel produz menor quantidade de óxidos de enxofre, fuligem e monóxido de carbono que o óleo diesel. CORONADO et al. (2009) também mostraram que as emissões de CO para a combustão do biodiesel em motores a diesel são 40 a 50% inferiores aos do diesel convencional. Além disso, é importante observar que o uso do biodiesel contribui para o ciclo do carbono na atmosfera já que o dióxido de carbono emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, levando a um processo autossustentável e de menor impacto ambiental.

Na década de 1970, o Brasil foi um dos pioneiros no uso de biocombustível com o álcool etílico e atualmente também possui grande importância na produção de biodiesel, principalmente após a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel em 2005. Segundo a ANP (2012), em 2010, o Brasil produziu 2,4 bilhões de litros de biodiesel contra 19,5 bilhões de litros produzidos no mundo. Dessa forma, com o objetivo de estimular o uso do biodiesel no Brasil, desde 2010 é obrigatória a mistura de 5% de biodiesel em todo óleo diesel consumido, exceto óleo diesel marítimo. A denominação desse diesel é B5, o qual indica que 5% da mistura é composta por biodiesel e 95% por óleo diesel (ANP, 2012).

O biodiesel é derivado do processo de transesterificação e pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel. A transesterificação consiste na reação entre um álcool de pequena cadeia e um éster, que é encontrado em óleos vegetais, gordura

animal ou gorduras residuais. Paralela a produção de biodiesel, a reação de transesterificação tem como coproduto a glicerina (SILVA e FREITA, 2008).

Segundo GOÉS (2006) e TORRES (2013), a reação de produção do biodiesel ocorre na presença de um catalizador, que pode ser ácido ou básico. Os mais utilizados são as bases fortes, como hidróxido de sódio ou potássio. Devido a reação ser reversível e para que o pH fique em torno de 7, é necessária a remoção do catalisador, que é feita em uma etapa de neutralização com ácido clorídrico diluído, no caso do catalisador básico. Porém o uso de HCl leva a processos corrosivos nos pontos de dosagem e à formação de glicerina com certo teor de cloreto, o que também favorece a corrosão por pite dos aços da linha de produção.

De acordo com MCCAFFERTY (2010), a corrosão por pite é uma das mais destrutivas, sendo difícil de ser detectada devido às sua pequena dimensão e porque, frequentemente, os pites são encobertos pelo produto da corrosão. Ela é causada, geralmente, por cloretos e ocorre na maioria dos casos devido à ruptura local da camada protetora de óxidos e hidróxidos presentes na superfície do aço.

Dentre os tipos de aços inoxidáveis, o austenítico é o mais empregado industrialmente, pois possui elevada resistência à corrosão devido à sua microestrutura e aos elementos de liga presentes (FERNANDES, 2010). Porém, os aços duplex, compostos por austenita e ferrita, também se mostram competitivos, pois conseguem conciliar a boa resistência à corrosão da austenita com as boas propriedades mecânicas da ferrita (SILVA, 2010). Também é importante considerar que na produção do aço ocorrem os processos de laminação e recozimento, que influenciam nas propriedades químicas e mecânicas (CHAN e TJONG, 2014).

O gerenciamento do processo corrosivo faz parte das decisões administrativas para evitar altos custos, perdas de produção, paradas da unidade por corrosão de equipamentos e contaminação ambiental. Quanto maior for o desenvolvimento tecnológico de um país, maiores serão seus gastos com a corrosão. Assim, os índices destes gastos representam um indicativo do crescimento de um país (PASSAGLIA apud FERNANDES, 2010). De acordo com estudos feitos pela CC Technologies Laboratories, Inc., com apoio da Nace International e Federal Highway (FHWA), os custos com corrosão nos Estados Unidos representam, anualmente, 3,1% do PIB, o que equivale a 267 bilhões de dólares. Akinyemi et al. (2012) mostraram que o custo da corrosão por barril de petróleo cru pode chegar a 77% por barril.

Dessa forma, percebe-se que a corrosão associada aos combustíveis, minerais e biocombustíveis, é um tema de extrema relevância, pois implica na contaminação do combustível, no desgaste do material em contato e em perdas econômicas, o que gera a necessidade do estudo de alternativas que evitem esses tipos de prejuízos. Nesse sentido, este trabalho visa a análise da resistência a corrosão do aço austenítico 317L, do aço lean duplex 2304 laminado a quente e lean duplex 2304 laminado a frio, em meio de glicerina acidificada contendo cloretos, colhida na produção de biodiesel a partir do óleo de soja em plantas da Petrobras Biocombustível de Montes Claros, Minas Gerais.

Este estudo se insere no Projeto de pesquisa intitulado “Estudo da corrosão em plantas de biodiesel”, desenvolvido pelo laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície da Universidade Federal de Minas Gerais, em parceria com a Petrobras Biocombustíveis. O objetivo geral deste projeto é selecionar os materiais mais adequados para a utilização nos equipamentos da planta de produção de biodiesel da Petrobras em Montes Claros.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral do presente trabalho é estudar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 317L, SAF 2304 laminado a quente e SAF 2304 laminado a frio em meio de glicerina levemente ácida contendo cloreto à temperatura de 64°C, obtida na etapa de neutralização da produção de biodiesel da Petrobras Biocombustível.

### **2.2 Objetivos específicos**

Tendo em vista atender o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- 1) Determinar o potencial de corrosão dos aços inoxidáveis estudados em meio de glicerina levemente ácida contendo cloretos.
- 2) Avaliar o comportamento frente à corrosão dos aços estudados através da técnica de polarização anódica;
- 3) Analisar o aspecto da corrosão na superfície dos aços estudados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- 4) Verificar quais dos aços analisados, AISI 317L, SAF 2304 laminado a quente e SAF 2304 laminado a frio, seria o mais resistente à corrosão nas condições propostas, para fins de sua utilização nas plantas de produção de biodiesel da Petrobras Biocombustíveis.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Produção de biodiesel e glicerina**

O uso de energia renovável tem ganhado cada vez mais espaço no mercado energético, devido à vantagem de seu uso ser sustentável e não causar danos tão agressivos ao meio ambiente, se comparado às fontes de energia não renováveis. Nesse contexto, surge, com grande potencial, o biodiesel como biocombustível, pois ele é o único que pode ser usado diretamente no motor a diesel sem ser necessário algum tipo de modificação (CORONADO et al., 2009).

No fim do século XIX, Rudolf Diesel inventou o motor a combustão interna utilizando em seus ensaios o óleo de amendoim como combustível. Porém, de acordo com GUERRA e FUCHS (2010) e pesquisas feitas com óleo bruto de girassol por MAZIERO et al. (2007), o uso de óleos vegetais *in natura* danificam e diminuem o desempenho dos motores atuais, pois possuem alta viscosidade e densidade, se comparados ao diesel, o que leva a problemas de injeção do combustível e também a queima incompleta, com a consequente incrustação do motor pela formação de coque. Dessa forma, se faz necessária a transformação química dos óleos vegetais para que suas propriedades se aproximem das do diesel e sejam compatíveis com os atuais motores.

De acordo com revisões bibliográficas feitas por SILVA e FREITA (2008) e ABBASZAADEH et al. (2012), o biodiesel e a glicerina são obtidos por pirólise, esterificação, transesterificação ou craqueamento. No Brasil, o processo mais utilizado é a transesterificação, que consiste na reação de triglicerídeos com um álcool, acelerada por um catalisador. Esse triglicerídeo é encontrado em óleos vegetais, gordura animal ou óleo residual.

O biodiesel pode ser usado puro ou em misturas com o óleo diesel. No Brasil, desde 2010, é obrigatória a mistura de 5% de biodiesel em todo óleo diesel consumido, exceto óleo diesel marítimo. A denominação desse diesel é B5, o qual indica que 5% da mistura é composta por biodiesel e 95% por óleo diesel (ANP, 2012). O uso do biodiesel puro não é recomendável. Segundo análises feitas por NIETIEDT et al. (2011), o desempenho do motor utilizando misturas B50 e B100 é pior se comparado ao B5 e B10. AMBROZIN (2009) também diz, em sua revisão, que a utilização do biodiesel puro pode levar a problemas nos sistemas automotivos de entupimento de

filtros, formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível, ruptura de anéis dos pistões, desgaste da bomba de combustível, corrosão de partes metálicas por ação de água, ácidos, entre outros.

No Brasil a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível – ANP é o órgão administrativo responsável por regular e fiscalizar a produção de biodiesel. Os atos legais que formam o marco regulatório estabelecem os percentuais de mistura do biodiesel ao diesel de petróleo, a forma de utilização e o regime tributário. A especificação do biodiesel é baseada em vinte e cinco itens, dentre eles pode-se destacar o índice de acidez, teor de água, estabilidade oxidativa, teor de ésteres, glicerina total, ponto de fulgor, dentre outros. Assim, produções fora das especificações, além de estarem sujeitas à multas, podem levar a graves danos em motores através da formação de resíduos e da corrosão (LUCIANO et al., 2011; NIETIEDT et al., 2011).

Além da função energética, o biodiesel também é visto pelo atual Governo Federal, como um instrumento político de inclusão social. As características do combustível como forma de gerar renda à população rural, diminuir a dependência externa da matriz energética nacional e proteger o meio ambiente com a redução da emissão de gases poluentes da atmosfera, despertaram o interesse governamental (GOÉS, 2006).

Devido às vantagens do biodiesel do ponto de vista ambiental, a crescente necessidade de utilização do biodiesel tem como consequência a produção paralela de glicerina. Para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 m<sup>3</sup> de glicerina. Estima-se que a produção mundial desse coproduto chegará a 1,2 milhões de toneladas em 2012 (SILVA et al., 2010). No Brasil, de acordo com a ANP, houve um aumento na produção de glicerina de 5,67% em relação a 2012. Na Figura 1 é possível acompanhar a produção de glicerina de 2005 a 2013 no Brasil a partir de dados disponíveis pela ANP (2014).



Figura 1 – Produção de glicerina no Brasil entre 2005 e 2013.  
 Fonte: Elaborado pelo autor a partir de ANP, 2014.

### 3.1.1 Matéria prima para produção do biodiesel e glicerina

O óleo vegetal, óleo residual e gordura animal são as matérias-primas mais usadas para produção do biodiesel e glicerina. Porém existem restrições a alguns óleos considerados não ideais. Segundo RAMOS (2011), uma propriedade indesejada é o alto índice de iodo, que aumenta a tendência do biodiesel em oxidar. A quantidade de ácidos graxos também é importante, pois a baixas temperaturas o biodiesel tende a apresentar problemas de solidificação e, por consequência, o entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção.

O óleo residual provém principalmente da fritura de alimentos. A fritura consiste em uma imersão que utiliza óleos e gorduras vegetais para a transferência de calor. O uso desse óleo traz grandes benefícios, pois possibilita a reciclagem e diminui a degradação ambiental. Além disso, estudos feitos por DIB (2010), mostraram que as análises físico-químicas do biodiesel produzido a partir do óleo de fritura possuem poucas diferenças das do biodiesel convencional.

A gordura animal pode ser obtida do óleo de peixe, óleo de mocotó, da banha de porco e, principalmente, do sebo bovino. Segundo a EMBRAPA (2012), o sebo bovino é a segunda matéria-prima na produção de biodiesel no Brasil, sendo responsável por aproximadamente 15% de todo o volume de biocombustível produzido.

Os óleos vegetais são encontrados em uma diversidade de plantas como a mamona, o dendê (palma), o girassol, o babaçu, o amendoim, o pinhão manso, a macaúba, e a soja, dentre outros (GUERRA e FUCHS, 2010). Embora a soja não seja a

opção com maior rendimento em óleo, no Brasil, ela é a mais usada. Segundo EMBRAPA (2013), em média 80% do biocombustível fabricado no país utiliza essa matéria-prima. A preferência pela soja ocorre devido a grande oferta desse grão já disponível no país, que atende a demanda do biodiesel (QUESSADA, 2010). De acordo com a ANP (2013), no Brasil, em maio de 2013, 78,43% da produção de biodiesel foi a partir da soja. Isso ocorre porque o plantio da soja no país possui uma tecnologia de produção mais avançada do que as outras oleaginosas. Outro fato é que a torta resultante da extração do óleo pode ser destinada a fabricação de ração animal, diferente da mamona, que possui uma toxina que inviabiliza o uso de sua torta (QUESSADA, 2010).

A composição do óleo de soja é de, principalmente, 49,7-56,9% de ácido linoléico e 17,7-26,0% de ácido oleico, conforme a Tabela 1. Os demais ácidos graxos constituintes desse óleo são menos representativos. Eles possuem cadeia saturada, longa e têm pontos de fusão altos, sendo esses os causadores de turvação no óleo (NETO et al., 1999).

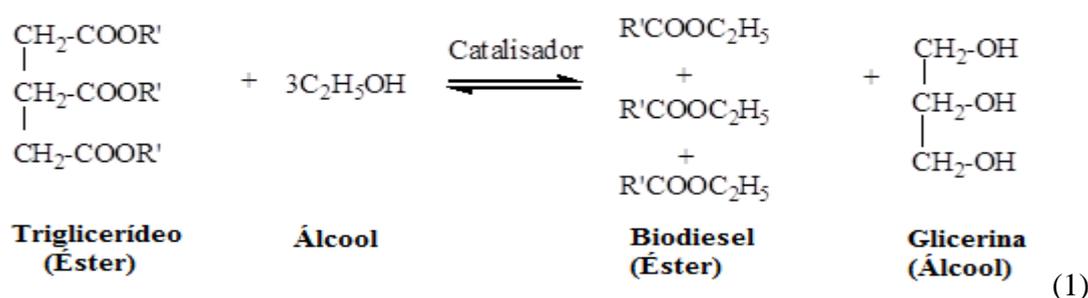
Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

<b>Nº. de carbonos: Função orgânica (Insaturação)</b>	<b>Ácidos graxos</b>	<b>Concentração (%)</b>
C12:0	Láurico	0,1 (máx.)
C14:0	mirístico	0,2 (máx.)
C16:0	palmítico	9,9 – 12,2
C16:1 (9)	palmitoléico	Traços-0,2
C18:0	esteárico	3 - 5,4
C18:1 (9)	Oleico	17,7 – 26
C18:2 (9,12)	linoléico	49,7 – 56,9
C18:3 (9,12,15)	linolênico	5,5 – 9,5
C20:0	araquídico	0,2 – 0,5
C20:1 (5)	gadoléico	0,1 – 0,3
C22:0	bohênico	0,3 – 0,7
C22:1	erúcico	0,3 (máx.)
C24:0	Lignocérico	0,4 (máx.)

Fonte: NETO et al., 1999.

### 3.1.2 Reação de Transesterificação

Devida a sua versatilidade, a transesterificação, também conhecida como alcoólise, é o tipo de processo industrial mais utilizado para produção de biodiesel e glicerina. Esse método se caracteriza pela reação de um mol de triacilglicerol com três mols de álcool (metano ou etanol) na presença de um catalisador que pode ser básico, ácido ou enzimático (GOÉS, 2006; VIEIRA, 2012; MENEGHETTI et al., 2013). A reação 1 exemplifica a reação de transesterificação.



O processo pode sofrer interferência de diversos fatores como a especificação do óleo, concentração do catalisador, razão álcool/óleo, temperatura e pressão, tempo de residência e a intensidade da agitação (ABBASZAADEH et al., 2012).

O tipo de catalisador mais utilizado no processo é o básico, especialmente NaOH e KOH. A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reação, é muito pequena (GOÉS, 2006). Embora a relação recomendada de óleo e álcool seja de 1:3, utiliza-se um excesso de álcool para maximizar a produção de ésteres graxos deslocando o sentido da reação para a direita (RAMOS et al., 2011; MENEGHETTI et al., 2013).

Os tipos de álcool utilizados no processo de transesterificação são o metanol e o etanol. O álcool metílico é usado preferencialmente no Brasil e no mundo, pois possui maior rendimento, é mais barato, reage em menos tempo e a uma temperatura menor. Porém, quando o metanol é obtido do petróleo, o etanol leva vantagem ecológica por ser produzido a partir da cana-de-açúcar (GÓES, 2006).

Nos reatores, a transesterificação compete com a de saponificação e hidrólise. Quando a reação ocorre em meio alcalino, pode ocorrer a neutralização dos ácidos graxos livres com a produção de sabão e água. Já a hidrólise é a reação no sentido inverso da alcoólise (VIEIRA, 2012).

### 3.1.3 Etapas da produção industrial do Biodiesel

A Petrobras biocombustível conta com três usinas próprias de biodiesel, localizadas nos municípios de Candeias (BA), Quixadá (CE) e Montes Claros (MG). Além de mais duas usinas nas cidades de Marialva (PR) e Passo Fundo (RS), em parceria com a BSbios.

O processo produtivo da Petrobras Biocombustível de Montes Claros foi descrito por TORRES (2013) e é mostrado de forma genérica na Figura 2.

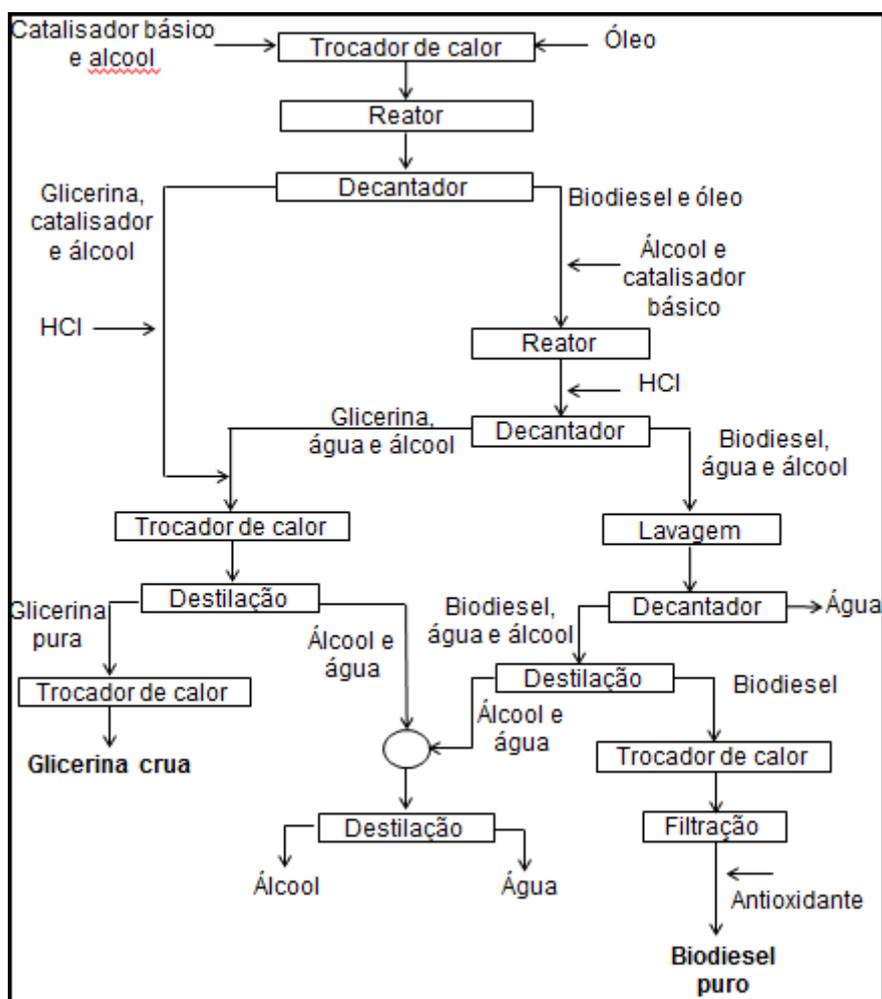


Figura 2 - Fluxograma para produção de biodiesel.  
Fonte: Elaborado pelo autor a partir de TORRES, 2013.

#### 3.1.3.1 Reação de transesterificação e Decantação

Em um processo contínuo, uma carga de óleo recebe metanol e metilato de sódio. Essa mistura é aquecida até 64 °C e enviada para o reator onde ocorrerá a reação

de transesterificação. O tempo de residência para essa reação deve ser o suficiente para que ocorra 90% da reação (TORRES, 2013).

Após a primeira reação de transesterificação, a corrente dos produtos é enviada para um decantador, onde se verifica a separação do biodiesel e da glicerina por diferença de densidade. A fase que contém o biodiesel é enviada para um segundo reator, pois ainda possui triglicerídeos. Já a fase do glicerol, que contém restos de metanol e catalisador, é destinada para a armazenagem intermediária que antecede a destilação (TORRES, 2013).

À corrente de biodiesel enviada ao segundo reator, é adicionado metanol e metilato de sódio para a reação com os triglicerídeos restantes. Sabe-se que a reação de transesterificação é reversível, dessa forma, é adicionado ácido clorídrico à corrente que sai do segundo reator para neutralizar o catalisador e converter quaisquer sabões em ácidos graxos. Apesar do uso de ácido clorídrico ser necessário no processo de produção, ele tem consequências negativas sob a ótica da corrosão, por ser altamente corrosivo, diminuindo o tempo de vida dos materiais utilizados e aumentando as chances de possíveis contaminações (TORRES, 2013).

A corrente de glicerina do primeiro decantador recebe dosagem de ácido clorídrico concentrado, passa por um misturar estático e se junta à corrente de glicerina do segundo decantador. A corrente combinada de glicerina é resfriada e destinada ao armazenamento intermediário antes da destilação (TORRES, 2013).

Após a corrente do segundo reator ser neutralizada, ela segue para o segundo decantador, onde ocorre novamente a separação de fases entre o biodiesel e a glicerina. Nessa fase do processo, a glicerina produzida é ácida e com alto teor de água. A fase inferior do segundo decantador é a mais ácida do processo (pH próximo de 3,0) (TORRES, 2013).

### **3.1.3.2 Lavagem e Decantação**

Após a segunda decantação, o biodiesel obtido é lavado com água morna em um vaso de agitação, para remoção de resquícios de sabão, catalisador, monoglicerídeos e outros sais. A água que provém da etapa de destilação do biodiesel e é isenta de sais e outras impurezas (TORRES, 2013).

A corrente do vaso de lavagem é enviada para um terceiro decantador para a separação entre o biodiesel e a água. O biodiesel segue para o armazenamento

intermediário antes da destilação. A água é utilizada para diluir o ácido clorídrico concentrado que neutraliza o biodiesel (TORRES, 2013).

### **3.1.3.3 Destilação**

Com o objetivo de retirar os resíduos de água e metanol, o biodiesel estocado no armazenamento intermediário é enviado para a destilação a vácuo. O biodiesel destilado é, então, resfriado e enviado para a filtração (TORRES, 2013).

A glicerina armazenada também é destilada a vácuo para remoção do metanol e parte da água. A glicerina destilada, chamada de glicerina crua ou loira, é resfriada e enviada para estocagem, certificação e expedição (TORRES, 2013).

O metanol e água obtidos no processo de destilação do biodiesel e da glicerina são combinados, condensados e enviados para a coluna de recuperação de metanol. O metanol purificado passa por um processo de condensação e é armazenado. A água segue para o absorvedor de água (TORRES, 2013).

### **3.1.3.4 Filtração**

O biodiesel obtido na destilação é, então, resfriado e filtrado a fim de remover qualquer precipitação formada pelo resfriamento. Em seguida passa por filtros *bags* de polimento, recebe antioxidante e é enviado, já enquadrado no Regulamento Técnico da ANP, para estocagem, certificação e posterior expedição (TORRES, 2013).

## **3.2 Corrosão**

A corrosão é um processo de degradação química de determinado material, que pode ser metal, polímero, madeira, compósitos ou cerâmicos, devido à interação destes com o ambiente em que estão inseridos. Na corrosão dos metais há a formação de óxido ou hidróxidos. (MCCAFFERTY, 2010).

Quanto ao mecanismo, pode-se classificar a corrosão em três tipos. A corrosão química, que ocorre em altas temperaturas, ausência de eletrólito e sem transferência de elétrons. A corrosão eletroquímica, mais comum, que envolve necessariamente a presença de um eletrólito e a transferência de elétrons, que ocorre

devido a uma diferença de potencial entre o metal e o meio ou entre dois metais. É a corrosão física, que se desenvolve devido a esforços mecânicos ou interação de elementos sem reação química ou eletroquímica (PANNONI, 2007; MCCAFFERTY, 2010). Esse trabalho envolve o mecanismo eletroquímico, onde ocorre uma diferença de potencial entre os aços analisados e a glicerina. Um sistema eletroquímico, em que há uma diferença de potencial entre o eletrodo de ferro e uma solução eletrolítica constituída por seus íons.

Pode classificar a corrosão em dois tipos: a uniforme e a localizada. Na localizada a corrosão se concentra em locais fixos, já na uniforme se processa em toda extensão da superfície (MCCAFFERTY, 2010). Ao se comparar as duas formas de corrosão, nota-se que a corrosão localizada é mais perigosa que a uniforme. Isso ocorre porque na corrosão uniforme a extensão do ataque é previsível e o equipamento pode ser dimensionado para uma vida útil conveniente. Já na localizada, a perda de massa é pequena, porém a profundidade é grande e não há como prever onde irá acontecer especificamente (ARAÚJO, 1999; MCCAFFERTY, 2010). Um esquema desses dois tipos de corrosão é mostrado na Figura 3, onde também se encontra os principais tipos de corrosão localizada.

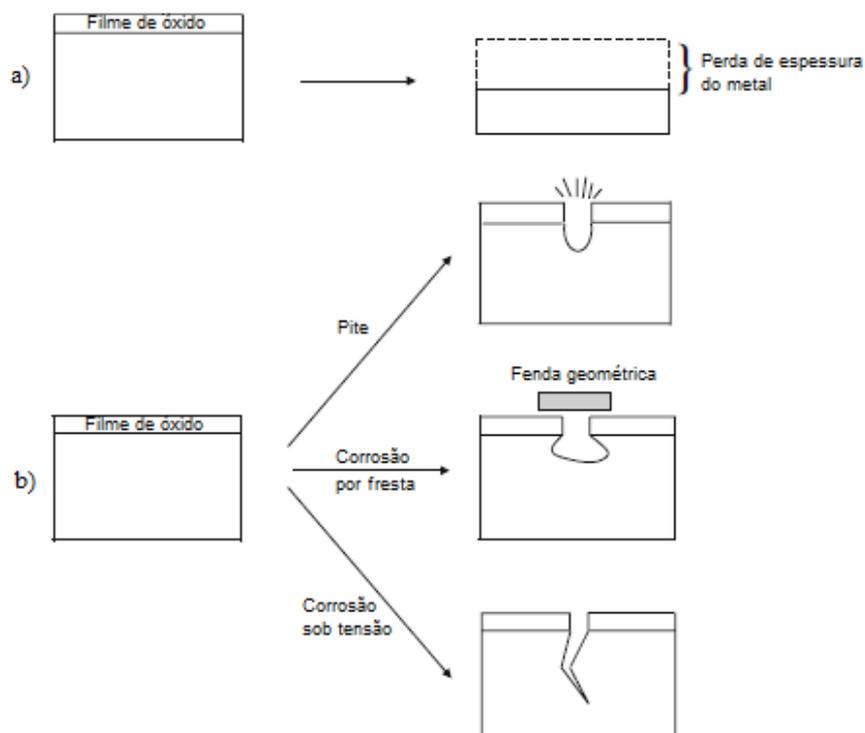


Figura 3 - Representação de corrosão a) uniforme e b) localizada.  
Fonte: MCCAFFERTY, 2010 - Adaptado.

O óxido formado pela reação de oxidação de alguns metais com alguns meios tem a capacidade de servir como proteção para corrosão por meio da formação de uma camada fina e contínua. A essa película dá-se o nome de camada passivadora (FERNANDES, 2010; MCCAFFERTY, 2010). A corrosão localizada, como o pite, ocorre na maioria dos casos devido à ruptura local dessa camada passivadora, causada, geralmente, por cloretos ou devido à passivação incompleta. Além disso, na presença de um esforço mecânico, o pite age como um concentrador de tensão gerando a corrosão sob tensão. Esse tipo de corrosão é uma das mais destrutivas, sendo difícil de ser detectada devido às sua pequena dimensão e porque, frequentemente, os pites são escondidos pelo produto da corrosão. É comum a formação de pites em aços carbono, aços inoxidáveis, ligas de níquel, de titânio, de alumínio ou cobre (PANNONI, 2007; MCCAFFERTY, 2010).

CÁCERES, et al. (2009) estudaram a influência da formação do pite e da camada de óxido de ferro durante a corrosão do aço carbono em solução de NaCl e mostram que o óxido formado diminui a taxa de redução do oxigênio, o que também reduz a velocidade de crescimento do pite. Ao processo de formação de uma nova camada de óxido após a corrosão por pite, dá-se o nome de repassivação (MCCAFFERTY, 2010). Nas Figuras 4 e 5 abaixo tem-se imagens da corrosão por pite vista na transversal e na superfície.

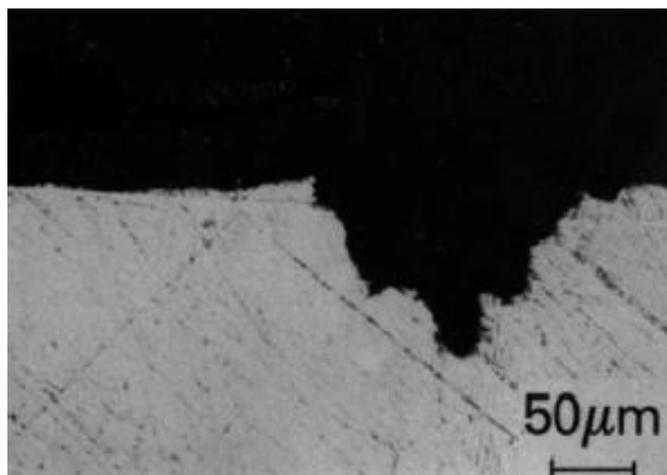


Figura 4 – Aspecto da corrosão por pite vista na transversal no Al 6061 em solução de 0,1M NaCl.

Fonte: MCCAFFERTY, 2010.

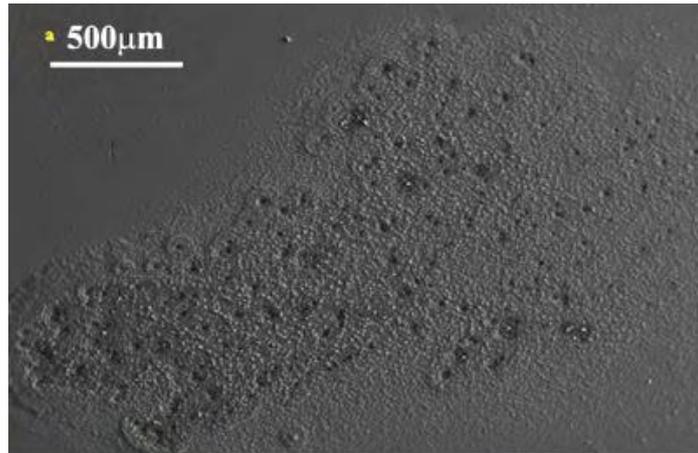


Figura 5 – Aspecto da corrosão por pite vista na superfície no aço carbono em solução de 0,01 M NaCl.

Fonte: LIN, et al., 2010.

### 3.2.1 Mecanismo de formação do pite

Segundo PANNONI (2007), MCCAFFERTY (2010) e MONTEMOR (2003), para explicar a iniciação do pite três mecanismos são aceitos. São eles:

- O mecanismo da ruptura da camada passivadora, que permite o acesso à superfície dos ânions agressivos, como os cloretos, brometos e iodetos, que têm tendência a formar complexos com os íons metálicos.
- O mecanismo da penetração, em que os íons agressivos atravessam a película passiva através das vacâncias de oxigênio até a interface metal-óxido promovendo a corrosão.
- O mecanismo de adsorção, que ocorre com a formação de complexos na superfície. Esses complexos são transferidos ao meio mais rapidamente do que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  não complexados, gerando um afinamento local da camada passiva até que ocorra sua destruição, formando um pite.

Após a iniciação do pite observa-se um grande aumento da densidade de corrente devido à concentração da mesma em uma pequena área. A propagação desse tipo de corrosão ocorre porque há a formação um eletrólito altamente corrosivo dentro da cavidade do pite. Esse eletrólito é ácido, rico em cloretos e cátions dissolvidos do metal (MCCAFFERTY, 2010). O esquema da Figura 6 mostra a propagação de um pite, considerando a presença de cloretos no eletrólito.

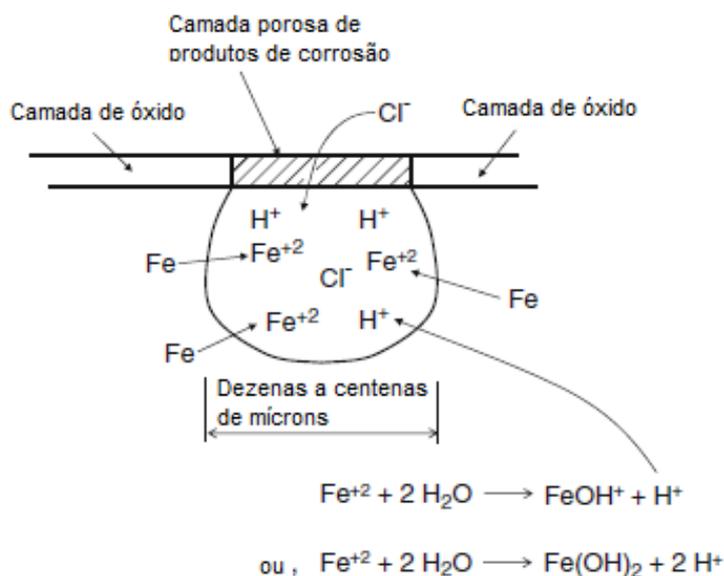


Figura 6 - Representação esquemática da propagação de corrosão por pite.  
 Fonte: MCCAFFERTY, 2010 - Adaptado.

No interior do pite o metal é dissolvido criando cátions  $M^+$ , os quais liberam elétrons ( $M \rightarrow M^{+n} + ne$ ) que são consumidos numa reação de redução pelo oxigênio na superfície ( $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ ). A rápida dissolução de cátions metálicos produz um excesso de carga positiva ( $M^+$ ) no interior do pite atraindo íons cloreto para manter a eletro-neutralidade, isso gera alta concentração de  $MCl$  que, em presença de  $H_2O$ , produz a hidrólise ( $M^+Cl^- + H_2O \rightarrow M^+OH^- + H^+Cl^-$ ), gerando uma alta quantidade de  $H^+$ , levando à diminuição do pH no interior do pite e novamente realimentando o processo (FONTANA, 1987 apud HERNÁNDEZ, 2012).

### 3.2.2 Influência da temperatura e do pH na corrosão de aços inoxidáveis

A influência da temperatura na corrosão do ferro é abordada por MCCAFFERTY (2010) tendo como eletrólito a água exposta à atmosfera e contendo oxigênio dissolvido. Nessas condições, foi mostrado que a taxa de corrosão aumenta até  $80^\circ\text{C}$  e depois reduz com o aumento da temperatura. MCCAFFERTY (2010) explica que o aumento da temperatura provoca o aumento do coeficiente de difusão. Porém, a elevação da temperatura também leva a uma redução na solubilidade do oxigênio, o que justifica a redução da taxa de corrosão para temperaturas acima de  $80^\circ\text{C}$ . Ainda é mostrado que, em um sistema fechado como não há perda de oxigênio, a relação da taxa de corrosão com a temperatura é linear.

TAN et al. (2011) mostraram que, para os aços duplex, além da composição química, a temperatura em que o aço foi tratado também interfere na formação do pite. De acordo com essas pesquisas, para o aço lean duplex 2304 em meio de 1,0 M NaCl, a temperatura crítica de pite aumenta até certo ponto com o aumento da temperatura de recozimento e depois reduz, como mostrado na Figura 7. Tal comportamento é atribuído à diferença de resistência a corrosão das fases austenítica e ferrítica com a variação da temperatura de recozimento.

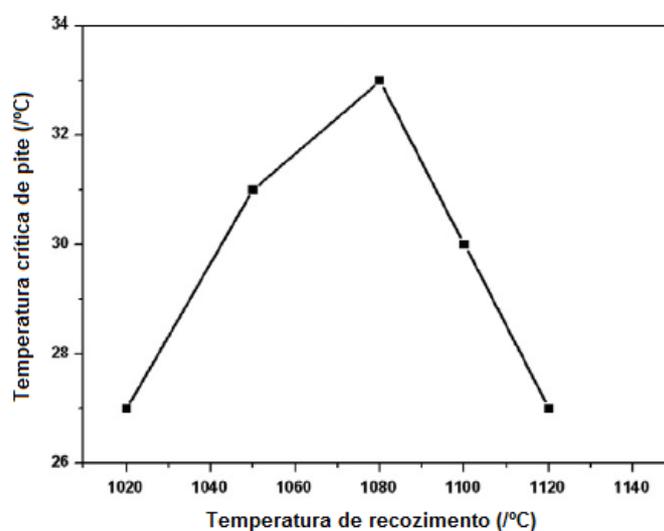


Figura 7 - Temperatura crítica de pite em função da temperatura de recozimento.  
Fonte: TAN, 2011 - Adaptado.

JIMÉNEZ-COME et al (2012) também estudaram a relação da corrosão por pite com a variação da temperatura, mas no aço inoxidável austenítico EN1.4404 (AISI 316L) em meio de 0,05M de cloreto e pH 5,5. As temperaturas analisadas foram 275K, 285K, 293K e 348K, em que se verificou que o potencial de pite diminuiu com o aumento da temperatura, como pode ser visto na Figura 8. Nota-se que na temperatura de 275K o potencial de pite foi maior que 1000 mV, já na temperatura de 348K foi menor que 500 mV.

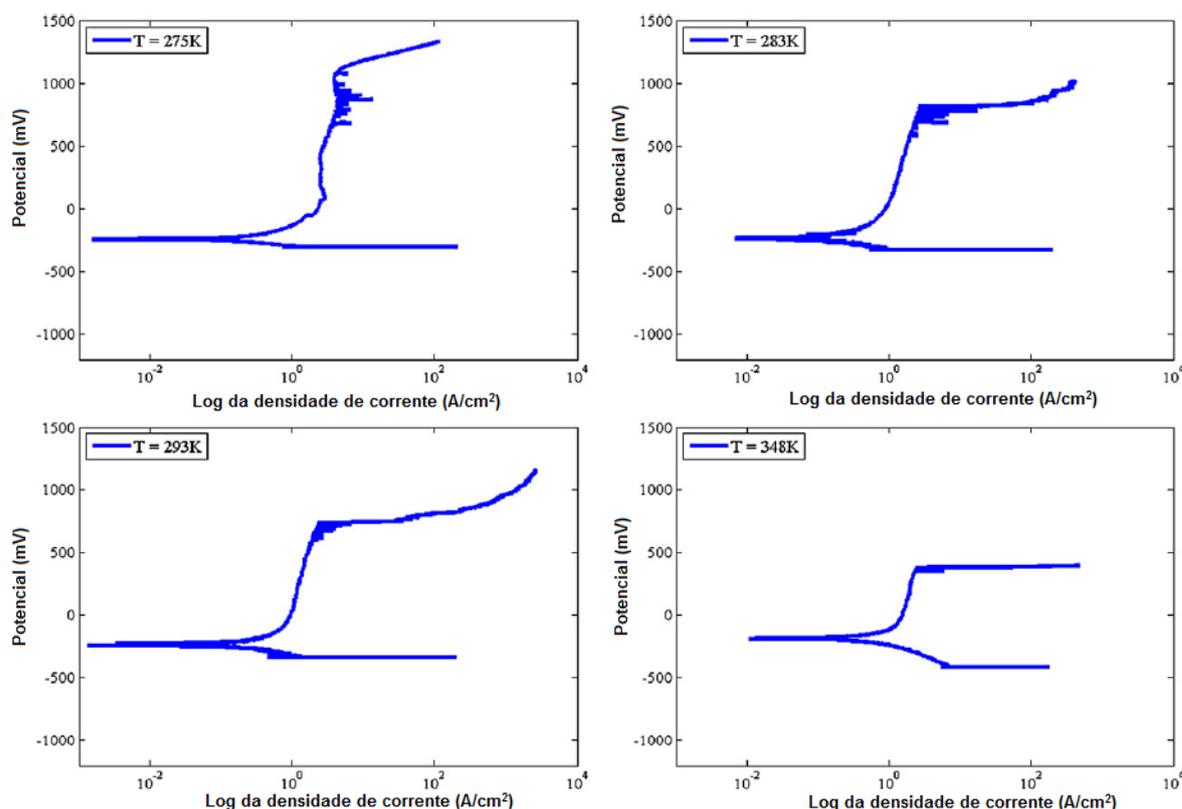


Figura 8 - Curva de polarização para o aço 1,4404 em 0,05M de cloreto e pH 5,5 nas temperaturas de 275K, 285K, 293K e 348K.

Fonte: JIMÉNEZ-COME et al (2012) – Adaptado.

Em relação à influência do pH, LI, D. G. et al. (2014) estudaram a corrosão do aço inoxidável 316L em meio de  $H_2SO_4$  utilizando a técnica de polarização anódica. Foram feitas medidas em pH de 1 a 5, que mostraram que a densidade de corrente de passivação diminui com o aumento do pH, mostrado na Figura 9. LI, L. et al. (2014) também estudaram, por meio da polarização anódica, a influência do pH na corrosão dos aços 304L e 308L soldados, porém em meio alcalino de NaOH e KOH com 3,5% de NaCl, na faixa de pH de 10,5 a 13,5 e verificou que o potencial de corrosão aumenta com o aumento de pH. Segundo OLSON e LANDOLT apud LI, L. et al. o aumento da corrosão com a redução do pH pode ser justificado pela maior espessura da camada passivadora em ambientes alcalinos. MALIK et al. apud LI, L. et al. (2014) também afirmam que em soluções alcalinas o  $OH^-$  é preferencialmente atacado que a superfície do metal, o que conduz a estabilidade da película passiva.

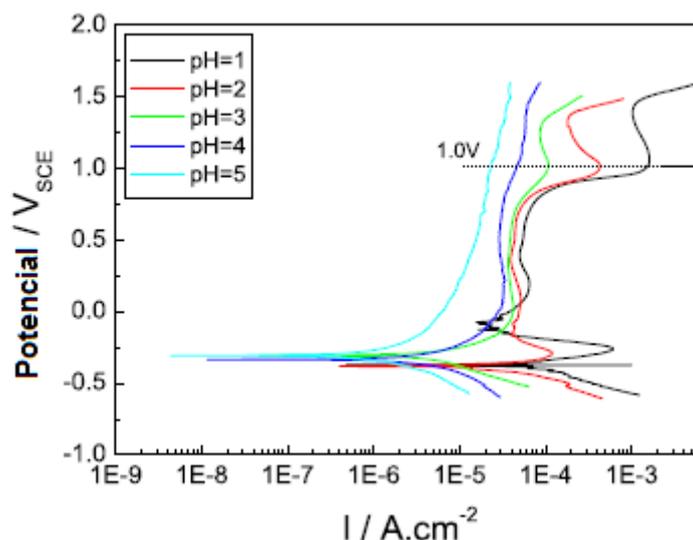


Figura 9 - Curva de polarização anódica para o aço 316L em solução de  $H_2SO_4$ .  
 Fonte: LI, D. G. et al. (2014) – Adaptado.

### 3.3 Aços utilizados em usinas de Biodiesel

Segundo TORRES (2013), os equipamentos para o processo de produção de biodiesel da Petrobras Biocombustível envolvem diferentes tipos de aços, que variam conforme a agressividade corrosiva do meio em que entrarão em contato. Os aços atualmente utilizados são os aços inoxidáveis 304L, 316L, 904L, duplex SAF 2205, SAF 2507 e Hastelloy B3. Geralmente, o aço 304L é utilizado para fluidos menos corrosivos. O aço 316L é o mais utilizado na usina e compõe tubulações, vasos, tanques, torres e internos de equipamentos dinâmicos. O Inox 904L é aplicado em equipamentos que entram em contato com meios mais severos. Os duplex SAF 2205 e SAF 2507 compõem tubos de permutadores de calor. Por fim, o Hastelloy B3 é aplicado em tubulações que conduzem ou estão sujeitas ao contato com ácido clorídrico concentrado.

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro com no mínimo 10,8% de cromo (SILVA, 2010). De acordo com FERNANDES (2010), não é possível mudar as propriedades mecânicas dos aços inox pelo tratamento térmico, porém sua resistência à tração e à dureza podem ser aumentadas pelo encruamento. Além disso, o desenvolvimento desse tipo de liga permitiu o trabalho com aços em temperaturas elevadas e em ambientes mais agressivos, pois possuem maior resistência à corrosão que o aço carbono comumente utilizado. A resistência à corrosão atribuída aos aços

inoxidáveis se dá pela adição de determinados elementos de liga que permitem a formação de uma camada fina de óxido ou hidróxido, que protege a superfície. Dependendo da agressividade do meio, quando essa camada é destruída ela pode se regenerar mantendo a proteção ao aço inoxidável (SILVA, 2010).

Os principais elementos de liga responsáveis pela formação e estabilidade da camada protetora formada na superfície do aço inoxidável são o cromo, níquel e molibdênio (BLASCO-TAMARIT et al., 2008; VIANA, 2014). ILEVARE e BURSTEIN (2003) mostraram, tendo como amostras os aços AISI 304 e AISI 316, que cromato e molibdato afetam a nucleação do pite pela desativação dos sítios em que eles ocorrem e pela redução do tamanho dos mesmos. EGHBALI et al. (2011) observaram que o aumento na concentração de molibdênio eleva a temperatura crítica de pite, que se trata de um parâmetro que define a temperatura a partir da qual o material vai apresentar formação de pites. Segundo MESQUITA et al. (2012) o efeito positivo do Mo se deve à presença de  $\text{Mo}^{6+}$  no filme passivo, tornando-o mais estável contra a quebra local causada pelo ataque dos íons  $\text{Cl}^-$ , assim como pela precipitação de compostos insolúveis a base de Mo dentro do pite, em ambientes agressivos, auxiliando sua repassivação.

LIU e WU (2007) estudaram a influência do pH no comportamento da passivação do aço inoxidável superaustenítico 254SMO e mostraram, pela técnica de XPS, que os constituintes principais da superfície mais externa da camada passivadora eram o óxido de ferro e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , tanto em soluções de ácido forte (pH=0,8) quanto em soluções de ácido fraco (pH=5).

Os aços inoxidáveis geralmente são divididos de acordo com sua microestrutura metalúrgica em: aços austeníticos, os quais apresentam microestrutura cúbica de face centrada (CFC), aços ferríticos, que exibem microestrutura cúbica de corpo centrado (CCC), aços martensíticos, que possuem microestrutura de corpo centrado que pode ser tetragonal, aços austeno-ferríticos ou duplex, que apresentam tanto a microestrutura ferrítica quanto a austenítica, normalmente em proporções aproximadamente iguais. A microestrutura dos aços inoxidáveis é função da sua composição química (VIANA, 2014). Nesse trabalho será avaliado o aço austenítico 317 L e o lean duplex 2304 laminado a frio e a quente.

Os aços austeníticos são mais resistentes à corrosão devido aos altos teores de cromo e às adições de níquel, que formam uma camada protetora na superfície do aço. Além disso, os aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos possuem características magnéticas, diferentemente dos austeníticos (ATLAS STEELS TECHNICAL

DEPARTMENT, 2013; SILVA, 2010; CARBÓ, 2011). A Figura 10 mostra a relação Ni-Cr para diferentes famílias de aço inox.

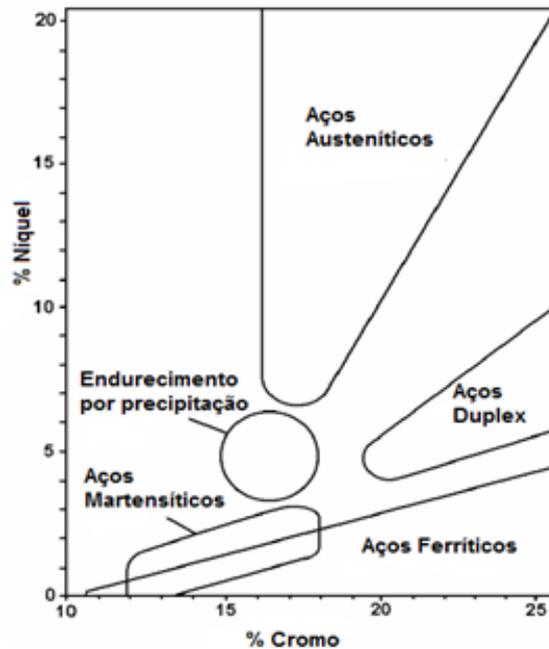


Figura 10 - Relação Ni-Cr para as diferentes família de aços inoxidáveis.  
 Fonte: ATLAS SPECIALTY METALS, 2013 – Adaptado.

A resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis pode ser analisada qualitativamente pelo índice equivalente de resistência ao pite (PRE) dado pela equação 1 a seguir. Tal equação pode ser empregada na comparação entre os aços austeníticos e duplex (SENATORE et al., 2007; PARDAL et al., 2013; CHAN e TJONG, 2014).

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + x.\%N \quad (1)$$

Onde o valor de x varia entre 16 a 30. Não há um valor universal para a escolha de x, geralmente o setor industrial utiliza 16 e pesquisadores o valor 20 (CHAN e TJONG, 2014).

Segundo PARDAL et al. (2013), para os superduplex, em que há a adição de tungstênio (W), o PRE pode ser calculado pela equação 2. Além disso, observa-se que valores maiores que 40 são característicos de superduplex.

$$PRE_W = \%Cr + 3,3.( \%Mo + 0,5.\%W) + x.( \%N) \quad (2)$$

Uma comparação entre os valores de PRE para diferentes microestruturas de aços inoxidáveis pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de PRE para diferentes tipos de aços inoxidáveis.

<b>AISI / UNS</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Mo</b>	<b>%N</b>	<b>PRE</b>	<b>Microestrutura</b>
<b>304L</b>	18	-	-	18	Austenita
<b>316L</b>	17	2,2	-	24	Austenita
<b>S 32304</b>	23	-	0,1	25	Dúplex
<b>S 31803</b>	22	3,1	0,2	35	Dúplex
<b>S 32750</b>	25	4	0,3	43	Dúplex

Fonte: SENATORE et al., 2007.

Ainda, de acordo com SENATORE et al. (2007), como os aços duplex apresentam dois tipos de microestrutura, é preciso levar em consideração a resistência à corrosão por pite de cada fase. Dessa forma, o comportamento do material quanto à corrosão será mais influenciado pela fase de menor resistência.

É importante considerar que o PRE não considera os efeitos da microestrutura, do estado da superfície, da temperatura, da quantidade de inclusões e das possíveis precipitações secundárias, que influenciam no papel benéfico desempenhado pelos elementos de liga na resistência a corrosão por pites. Além disso, nos aços inoxidáveis duplex, os elementos químicos não estão uniformemente distribuídos entre as duas fases. O Cr e Mo estão preferencialmente na fase ferrítica e o N e Ni na fase austenítica (MESQUITA et al., 2012).

### **3.3.1 Aços inoxidáveis austeníticos**

Segundo FERNANDES (2010) e SILVA (2010), aços inoxidáveis austeníticos ( $\gamma$ ), de estrutura cristalina cúbica de face centrada, são compostos por 17-25% de cromo e 7-20% de níquel e possuem melhor ductilidade e soldabilidade se comparados aos aços ferríticos.

De acordo com a AISI (American Iron and Steel Institute), os aços austeníticos são divididos nas séries 200 e 300. Os AISI 200, além do cromo, possuem

quantidades significativas de manganês, que ajuda a estabilizar a fase austenita. Já o AISI 300 é rico em níquel.

De acordo com SEDRICKS (1996) apud LUZ (2012), esse tipo de aço possui maior probabilidade de corrosão intergranular, que se deve à sensitização. Tal fenômeno é caracterizado pela precipitação de carboneto de cromo, o que provoca um empobrecimento de cromo em regiões próximas aos contornos de grãos tornando o material mais susceptível a corrosão, já que o cromo não estará mais disponível para formar a camada passivadora. Porém, de acordo com MCCAFFERTY (2010), o aço austenítico 304L estará sujeito à corrosão intergranular se aquecido na faixa de temperatura de 425 a 750 °C.

EBRAHIMI (2011) estudou a relação entre a temperatura crítica de pite com o grau de sensitização do aço duplex 2205. Em seu artigo foram feitas medidas a 650°C e 800°C por 10, 60 e 300 min e foi verificado que a temperatura crítica de pite diminui com o aumento do tempo de sensitização.

A adição de titânio ou nióbio diminui a sensitização, pois esses elementos fixam o carbono na forma de carboneto de titânio e nióbio (CARBÓ, 2011; SILVA, 2010). A redução de carbono também é uma alternativa para diminuir a precipitação de carbonetos de cromo (SILVA, 2010).

Na Figura 11 tem-se uma visão geral sobre dos tipos de aços inoxidáveis austeníticos desenvolvidos a partir do aço 304 e sua composição.

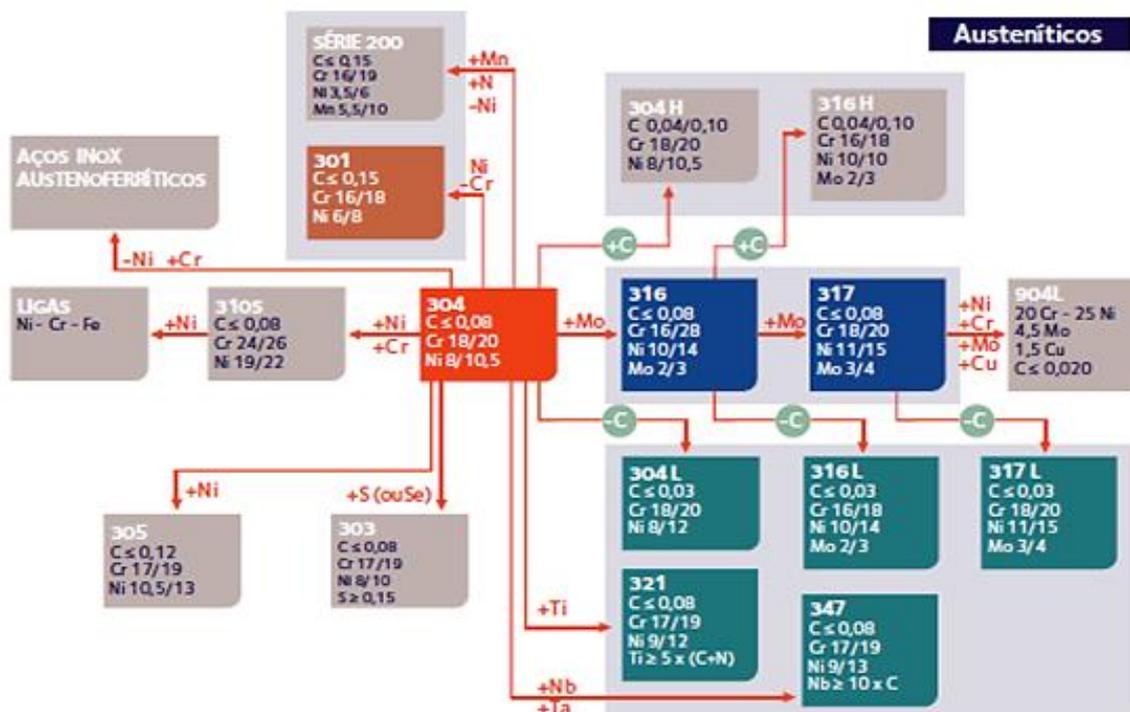


Figura 11 – Visão geral dos aços inoxidáveis austeníticos.  
 Fonte: CARBÓ, 2011.

O aço 304L possui uma resistência à corrosão significativa, apesar de não ser o mais resistente dentre os aços austeníticos, e boas propriedades mecânicas. Possui grande aplicação em utensílios domésticos, construção civil e industrial. Porém, o aço 304 não é resistente à ação dos ânions cloretos. Dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do pH, três formas de corrosão podem ocorrer: por pites, por frestas e sob tensão (SILVA, 2010; CARBÓ, 2011; IZQUIERDO, 2014).

O aço 316L suporta um ambiente mais agressivo que o aço 304L, pois possui maior quantidade de molibdênio. Além disso, ele é um pouco mais resistente a corrosão sob tensão, que se deve ao aumento do teor de níquel. Os aços inoxidáveis ferríticos são geralmente imunes a esse tipo de corrosão (CARBÓ, 2011).

Se o meio possuir uma característica mais agressiva, seja por um aumento de íons cloreto ou pelo aumento da temperatura, utiliza-se o aço 317L, que possui maior quantidade de molibdênio. A adição de molibdênio desestabiliza a forma austenítica do aço, pois se trata de um forte formador de ferrita. Para estabilizá-la é necessário aumentar a quantidade de níquel no aço (SILVA, 2010).

O aço inox 904L pertence à categoria dos suprausteníticos e é utilizado em meios muito agressivos. É composto por 20% de cromo, 25% de níquel, 4,5% de molibdênio, 1,5% de cobre e com carbono máximo de 0,02%. Esse tipo de material não

é sensibilizado, pois tem baixo teor de carbono. Possui alta resistência à corrosão por pite e à corrosão por fresta devido aos altos valores de cromo e molibdênio. Apresenta ainda melhor resistência a corrosão sob tensão que os aços 304L e 316L por ter maior quantidade de níquel e melhor resistência em meios ácidos pela presença em alto nível de níquel, molibdênio e cobre. As altas quantidades de níquel e molibdênio na composição deste aço tem como consequência seu alto custo, levando à sua substituição, em algumas finalidades, por aços inoxidáveis duplex (CARBÓ, 2011).

### 3.3.2 Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex são formados pelas estruturas austenítica ( $\gamma$ -CFC) e ferrítica ( $\alpha$ -CCC) e da aplicação de tratamento térmico seguido de recozimento. Os duplex combinam as boas propriedades mecânicas da fase ferrítica com a resistência à corrosão da austenita. Isso ocorre porque as estruturas duplex apresentam grãos mais finos que os aços inoxidáveis de uma única fase. As melhores propriedades gerais são atingidas quando a proporção entre as fases  $\gamma$  e  $\alpha$  são iguais (SILVA, 2010).

Os diferentes tipos de aço inoxidável duplex são divididos em baixa, média e alta liga. Os aços duplex de baixa liga, também chamados por lean duplex, como o SAF 2304, são materiais mais econômicos, devido ao menor teor de molibdênio em sua composição e podem substituir os aços austeníticos 304L e 316L (SINGHAL e POOJARY, 2013). Os aços duplex de média liga, como o SAF 2205, apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos e os superausteníticos. Por fim, os duplex de alta liga são comparáveis aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio (SENATORE et al., 2007; TAVARES et al., 2014).

Segundo CHAN e TJONG (2014), os duplex possuem menos níquel e mais cromo que os austeníticos. O cromo é responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Para compensar a perda de níquel, que estabiliza a fase austenítica, é adicionado nitrogênio e manganês. Também é adicionado molibdênio, que contribui para a estabilidade da camada passiva juntamente com o cromo.

Dessa forma, as propriedades do aço duplex variam conforme os elementos de liga utilizados, que serão escolhidos de acordo com determinado campo de aplicação. Segundo SILVA (2010), nesses aços, os elementos de liga atuam da seguinte forma:

- O cromo e o níquel aumentam a resistência à corrosão;

- O molibdênio, entre 0,2 e 5,0%, melhora a resistência à corrosão localizada (por pites), a corrosão generalizada e a corrosão em frestas;
- O nitrogênio, entre 0,1 e 0,35%, melhora a resistência à corrosão localizada e a resistência mecânica;
- O cobre, até 4,0%, melhora a resistência à corrosão e favorece o endurecimento por precipitação;
- O tungstênio, até 1,2%, melhora a resistência à corrosão;
- O manganês, entre 0,5 e 5,0%, aumenta a resistência à corrosão e a ao desgaste abrasivo, além de estabilizar a fase austenítica;
- O silício, entre 0,5 e 5,0%, melhora a resistência à corrosão e a resistência ao calor e ao desgaste;
- O carbono, entre 0,01 e 0,5%, aumenta a resistência mecânica e a resistência ao desgaste.
- O cobalto, melhora a soldabilidade e a resistência ao desgaste;
- O nióbio aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste;
- O titânio e o alumínio favorecem o endurecimento por precipitação.

A presença de cromo e molibdênio, que possuem alta taxa de difusão na fase ferrita, aliada à laminação a quente entre 400°C e 1000°C, levam à formação de fases secundárias, como carbonetos, sigma, chi, e  $\pi$  que favorecem a corrosão intergranular e por pite, pois reduzem a disponibilidade de cromo e molibdênio. Dentre as fases secundárias citadas, a sigma é a que mais influencia negativamente nas propriedades mecânicas e de corrosão dos aços duplex (EBRAHIMI, 2011; MAGNABOSCO, 2001; CHAN e TJONG, 2014).

De acordo com revisão feita por CHAN e TJONG (2014) e MAGNABOSCO (2001), a fase sigma possui estrutura tetragonal e contém cromo, níquel e molibdênio. Segundo BRANDI e PADILHA (1990) apud MAGNABOSCO (2001), a formação da fase sigma deriva, principalmente, da decomposição da ferrita, por meio das possíveis reações:

1. Precipitação contínua ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$  empobrecida em cromo e molibdênio);
2. Precipitação descontínua ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$  empobrecida em cromo e molibdênio);

3. Eutetóide lamelar ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$ );

4. Eutetóide divorciado ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$ ).

As reações 2 e 3 descritas anteriormente geram como produto microestruturas típicas de crescimento cooperativo (por exemplo, lamelares), enquanto as reações 1 e 4 provocam o surgimento de sigma com morfologia de partículas isoladas.

A principal reação responsável pela formação da fase sigma no aço duplex é a decomposição eutetóide, em que se obtém a austenita secundária (MAGNABOSCO, 2001). Na Figura 12, EBRAHIMI (2011) mostrou uma análise de microestrutura do aço SAF 2205 sensitizado a 800°C por 300 min, onde é possível ver as fases autêntica, ferrítica e sigma. Além disso, verificou-se que a formação de pite nesse tipo de aço em solução de 0,3M HCl e 0,002M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorreu na fase austenítica.

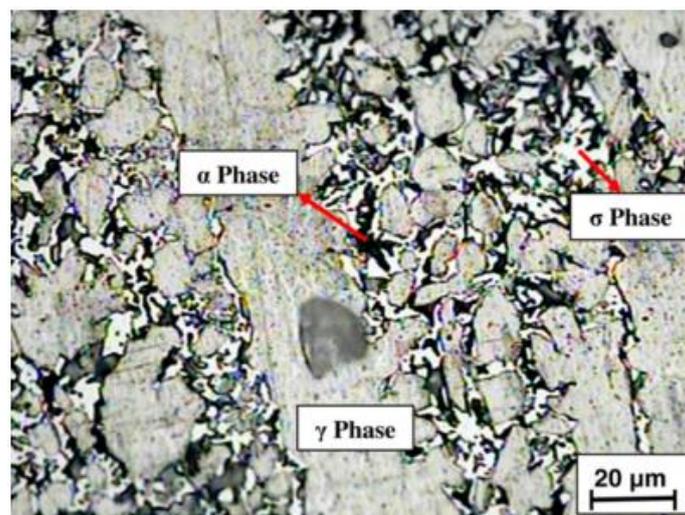


Figura 12 – Microestrutura do aço SAF 2205 sensitizado a 800°C por 300 minutos em solução de 0,3M HCl + 0,002M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: EBRAHIMI, 2011.

### 3.3.2.1 Conformação do aço duplex

Segundo FARGAS et al. (2008), a conformação do aço é feita por meio da laminação, que pode ser a quente ou a frio, seguida de recozimento (recuperação e recristalização). A Figura 13 apresenta as etapas do processo de laminação a frio para aço lean duplex. Nela é possível observar que primeiramente o aço passa por uma laminação a quente, para formação de chapas. Em seguida é pelo recozimento, para

recuperar a ductilidade. Visando reduzir ainda mais a espessura da chapa, o aço segue para a laminação a frio, seguida do recozimento final.

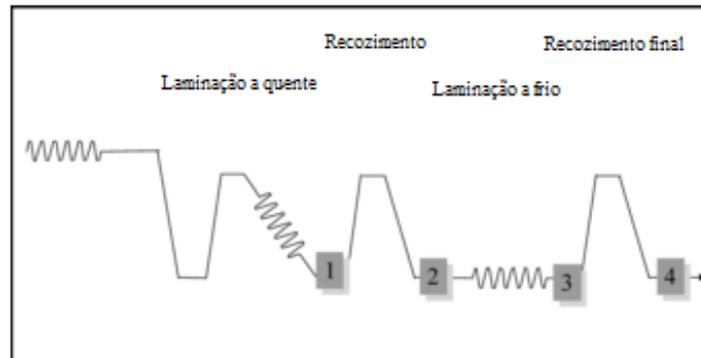


Figura 13 – Etapas do processo de laminação a frio para aço duplex.  
Fonte: FARGAS et al. (2008) – Adaptado.

Durante esses processos o aço tem sua microestrutura modificada, tal modificação afeta as propriedades mecânicas e de corrosão. Em seus estudos, FARGAS et al. (2008) verificaram que na laminação a quente o aço EN 1.4462 (SAF 2205) é morfologicamente anisotrópico com as fases austenítica e ferrítica alongadas na direção da laminação, como pode ser visto na Figura 14. Devido à microestrutura anisotrópica, as propriedades mecânicas são dependentes da direção de laminação, sendo que a resistência é máxima quando a amostra é orientada perpendicularmente a direção de laminação. Além disso, foi verificado que, na deformação a quente, a fase ferrítica possui maiores valores de dureza que a austenita. Já na deformação a frio a fase austenítica é mais endurecida que a fase ferrítica. Segundo MESQUITA et al. (2014), o aumento da dureza proporcionado pela laminação a frio leva a uma redução na resistência à corrosão.

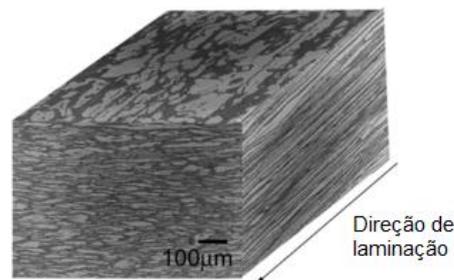


Figura 14 – Microestrutura tridimensional do aço inoxidável EM 1.4462 laminado a quente.  
Fonte: FARGAS et al. (2008) – Adaptado.

CHOI et al. (2011) mostraram que o aumento de nitrogênio favorece a transformação martensítica, induzida por tensão do aço inoxidável duplex Fe–20Cr–5Mn–0.2Ni durante a laminação a frio. TAVARES et al. (2008) verificou que aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis à transformação martensítica na laminação a frio. TAVARES et al. (2014) também mostraram que a deformação a frio induz a transformação martensítica no aço duplex SAF 2304. Apesar dessa transformação no processo de laminação a frio, as fases originais são recuperadas no processo de recozimento.

### 3.4 Testes eletroquímicos

Os testes eletroquímicos que serão utilizados no trabalho estão descritos a seguir na ordem em que serão executados.

#### 3.4.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

Quando um metal é imerso em uma solução com seus íons e o fluxo de corrente é zero, um potencial de equilíbrio, também chamado potencial de corrosão, é desenvolvido e pode ser calculado pela equação de Nernst (Equação 3) (MCCAFFERT, 2010).

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Rd]} \quad (3)$$

Onde: “ $E_{eq}$ ” é o potencial de equilíbrio termodinâmico, em volts (V), “ $E^0$ ” é o potencial do eletrodo de referência, também em volts, “ $R$ ” é a constante dos gases perfeitos, igual a 8,314 J/Kmol, “ $T$ ” é a temperatura do meio, em K, “ $n$ ” é o número de elétrons envolvidos na reação, “ $F$ ” é a constante de Faraday (96500 C), “[Ox]” é a concentração de íons oxidados e “[Rd]” é a concentração de íons reduzidos.

O potencial de equilíbrio é medido diretamente em relação a um eletrodo de referência e essa medida é chamada de potencial de circuito aberto (OCP). Nessa fase a única reação influente sobre a dupla camada elétrica do eletrodo de trabalho é a de oxidação do metal com a consequente redução dos componentes do meio de imersão (WOLYNEC, 2003). Este método se caracteriza pelo monitoramento do potencial em

relação ao tempo, até que o potencial seja estabilizado, o que significa que o sistema atingiu o equilíbrio. A norma ASTM G5-94 recomenda que o OCP seja registrado por 3300s ou até a estabilização. A Figura 15 apresenta o arranjo experimental para a medição do potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003).

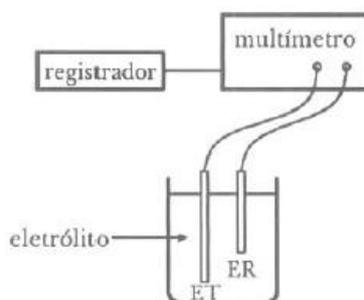


Figura 15 - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão  
Fonte: WOLYNEC, 2003.

Eletrodo de trabalho (ET) representa o metal cujo potencial de corrosão vai ser medido. O eletrodo de trabalho é conectado ao eletrodo de referência (ER) através de um multímetro de alta impedância e assim o potencial de corrosão é registrado (WOLYNEC, 2003). O conhecimento do potencial de corrosão é uma importante ferramenta para a investigação de processos corrosivos, já que o valor medido é um indicativo da existência de processos corrosivos.

### 3.4.2 Polarização potenciodinâmica

A técnica de polarização é empregada em estudos para determinar o comportamento corrosivo dos aços em determinados meios. IZQUIERDO, et al. (2014) utilizaram a técnica de polarização potenciodinâmica anódica para investigar o comportamento da corrosão localizada do aço 304L em solução de cloreto. LI et al. (2014) estudaram a resistência a corrosão por pite dos aços inoxidáveis 304L e 316L por meio da polarização potenciodinâmica anódica. TAN et al. (2012) verificaram a influência dos ciclos térmicos de solda na resistência a corrosão por pite do aço duplex 2304 aplicando a técnica de polarização catódica.

Quando uma corrente flui em um sistema eletroquímico, que se encontra em equilíbrio termodinâmico, tem-se uma alteração do potencial. O ânodo torna-se mais catódico e o cátodo torna-se mais anódico em potencial. A esse fenômeno dá-se o nome

de polarização. A diferença de valores entre o novo potencial e o potencial de equilíbrio é chamada de sobrevoltagem e é representada por  $\eta$ , conforme a equação 4 (MCCAFFERTY, 2010).

$$\eta = E' - E_{eq} \quad (4)$$

Segundo MCCAFFERTY (2010), existem três tipos de polarização:

- 1) Polarização por ativação, causada por uma reação lenta no eletrodo, em que os elétrons chegam à superfície do metal mais rápido do que podem reagir.
- 2) Polarização por concentração, causada por alterações nas concentrações dos reagentes ou produtos na superfície do metal.
- 3) Polarização ôhmica, que ocorre devido a resistividade do meio levando a uma queda de potencial da solução ou pela existência de filmes óxidos na superfície do metal.

As reações químicas que ocorrem na superfície de um metal dependem do potencial em que o material está submetido. Para se estudar essas reações utiliza-se o método potenciodinâmico, onde é feita uma relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas desenvolvidas (WOLYNEC, 2003).

A polarização potenciodinâmica se trata de uma técnica para obtenção de curvas de polarização e consiste em aplicar valores discretos ao potencial de eletrodo com uma velocidade de varredura padronizada iniciando-se ou no potencial de corrosão ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando-se o potencial à taxa de varredura constante. Para cada potencial aplicado, determina-se o valor da corrente. Segundo a norma ASTM G5-94, as medidas de polarização iniciam-se a 50 mV abaixo do potencial de corrosão, formando o ramo catódico. A taxa de varredura do potencial indicada é 10 mV/min. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (WOLYNEC, 2003).

A Figura 16 ilustra um exemplo de curva potenciodinâmica.

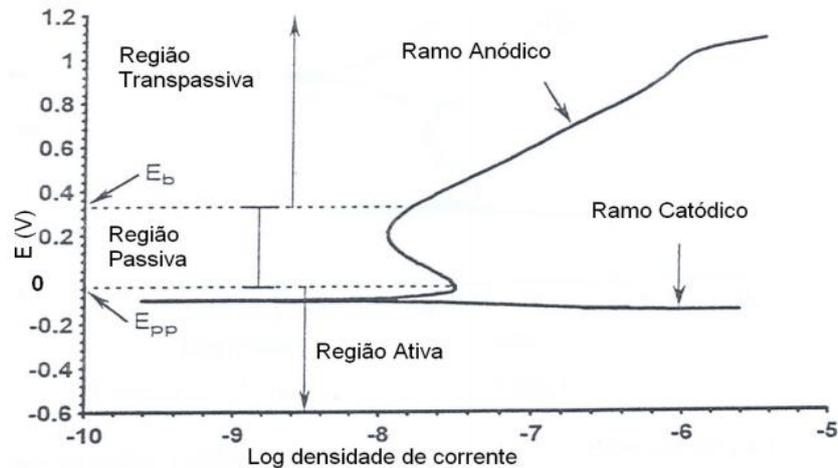


Figura 16 - Exemplo de curva de polarização potenciodinâmica.  
 Fonte: Princeton Applied Research, 1977.

O potencial de passivação primário ( $E_{pp}$ ) é o potencial após o qual ocorre ou decréscimo de corrente ou então esta se torna constante até um determinado potencial. O potencial de ruptura  $E_b$ , é o potencial onde ocorre um aumento exponencial da corrente, também chamado potencial de transpassivação (MÜRI, 2011).

Durante a polarização potenciodinâmica anódica, um material que passiva passa primeiramente por uma região de ativação e, nesta faixa de potencial, o material sofre dissolução, pois a reação de oxidação é favorecida com o aumento do potencial. O produto desta corrosão é solúvel e dessa forma a corrente cresce. Com o aumento do potencial aplicado ao sistema ocorre uma queda substancial da corrente que vai da corrente crítica, ou corrente de ativação (máxima corrente atingida na zona de ativação), à corrente de passivação. Neste momento, o produto da corrosão não é mais solúvel e dessa forma recobre a superfície do metal. Se o potencial continuar aumentando, pode ocorrer a formação de corrosão por pite, oxidação da água ou outro fenômeno específico, que pode ser percebido pelo aumento rápido da corrente, essa região é chamada de região de transpassivação. O potencial de pite é dado pela interseção da reta definida pela curva antes do aumento brusco de densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento. (MÜRI, 2011; HERNÁNDEZ, 2012; WOLYNEC, 2003).

## 4. MATERIAIS E METODOLOGIA

Nesse capítulo serão descritos os materiais e procedimentos experimentais utilizados nesse trabalho.

### 4.1 Aços inoxidáveis estudados

Nesse trabalho foi avaliada a corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 317L e dos aços lean duplex SAF 2304 laminado a quente e SAF 2304 laminado a frio fornecidos pela *Aperam South America*. A Tabela 3 mostra a composição química de cada um desses aços.

Tabela 3 - Composição química em porcentagem para os aços inoxidáveis AISI 317L, SAF 2304 laminado a quente e SAF 2304 laminado a frio.

Nome Comum	UNS	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N(ppm)
317L	S31700	0,03	2,00	0,75	18-20	11-15	3-4	600
2304 L.Q.	S32304	0,011	1,450	0,201	22,87	4,202	0,275	1193
2304 L.F.	S32304	0,015	1,545	0,464	22,40	4,101	0,294	1152

Fonte: APERAM.

Os valores de PRE (Tabela 4) também foram calculados para cada tipo de aço com base nos valores presentes na Tabela 4, a fim de ser obter uma análise qualitativa sobre a resistência à corrosão.

Tabela 4 - Valores de PRE para os aços estudados

Nome Comum	PRE
317L	30
2304 laminado a frio	25,22
2304 laminado a quente	25,69

Fonte: APERAM.

Com base nos valores de PRE da Tabela 4, espera-se que o aço austenítico 317L seja mais resistente à corrosão por pite que o aço lean duplex 2304.

### 4.1.1 Características da glicerina utilizada

A composição da glicerina, carga de 8800 kg/h, utilizada como solução eletrolítica nesse trabalho é apresentada na Tabela 5. As análises foram realizadas pela Unidade de Produção de Biodiesel de Montes Claros (UPBMC), Petrobras Biocombustíveis.

Tabela 5 – Composição da glicerina utilizada nesse trabalho.

<b>Características</b>	<b>Método</b>	<b>Resultado</b>	<b>Unidade</b>
<b>pH</b>	BIO 1012	6,17	
<b>Condutividade</b>	STD 2510	4,90	mS/cm
<b>Umidade</b>	E203	14,94	%m/m
<b>Acidez</b>	CA 5A-40	0,1	%m/m

Fonte: UPBMC, 2014.

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Preparo das amostras

Primeiramente, as amostras dos aços foram cortadas em quadrados com área de aproximadamente  $2 \text{ cm}^2$  (Figura 17). Em seguida os aços foram soldados em fios de cobre para realizar o contato elétrico e embutidos em resina epóxi (Figura 18). Após embutidas em resina epóxi, as amostras foram lixadas em lixadeiras mecânicas utilizando-se lixas de SiC com granulometria 100, 220, 320, 400 e 600 mesh nessa ordem. Antes das medidas de OCP e polarização potenciodinâmica anódica, possíveis frestas formadas no limite de contato entre a superfície do aço exposto para trabalho e a resina epóxi foram preenchidas com tinta epóxi. Essas frestas podem ocorrer em pontos onde há pouca aderência entre o aço e a resina epóxi. Em seguida foi feita a secagem por 24h em ambiente aberto exposto ao ar atmosférico, como mostra a Figura 19. Após esse período, as amostras foram lavadas com álcool, secadas com secador para posteriormente serem analisadas (JIMÉNEZ-COME et al., 2012; FREIRE et al., 2011; MÜRI, 2011).

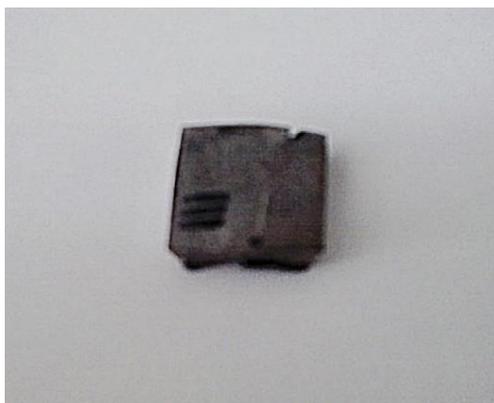


Figura 17 – Amostra do aço inoxidável 317L.

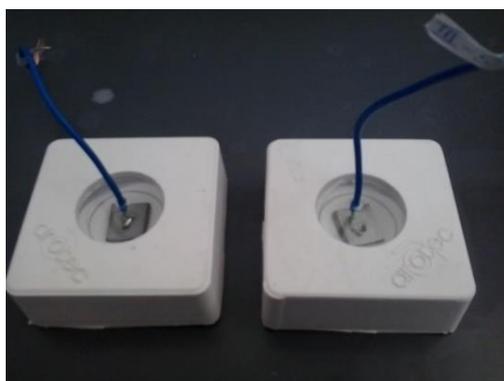


Figura 18 – Embutimento das amostras de aço inoxidável.

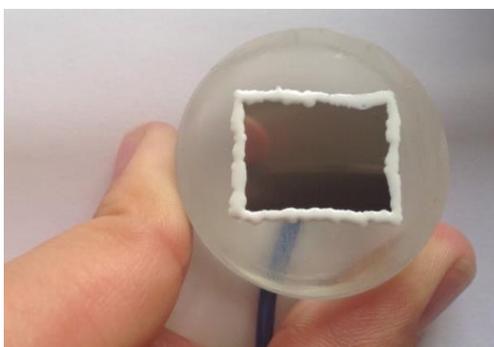


Figura 19 – Amostra com tinta epóxi.

A aplicação da tinta epóxi nas amostras embutidas implica na variação da área de trabalho de cada análise. Por isso, para cada ensaio, foi necessário obter uma imagem das amostras a fim de corrigir os resultados do cálculo da área útil. O programa utilizado para essa correção foi o *Image J*.

#### 4.2.2 Testes eletroquímicos

As medidas de OCP e polarização potenciodinâmica anódica foram feitas no potenciostato IviumStat em triplicata, como mostra a Figura 20. As medidas foram conduzidas na temperatura de  $64^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , que é a utilizada no processo de produção de biodiesel da Petrobrás Biocombustível. Para as medidas eletroquímicas, foi utilizada como meio eletrolítico a glicerina acidificada, cedida pela Petrobras Biocombustíveis de Montes Claros. A célula eletroquímica foi montada com três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (amostras dos aços), um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e um contra eletrodo de platina (LI et al., 2014; FAJARDO et al., 2014; MCCAFFERTY, 2010).

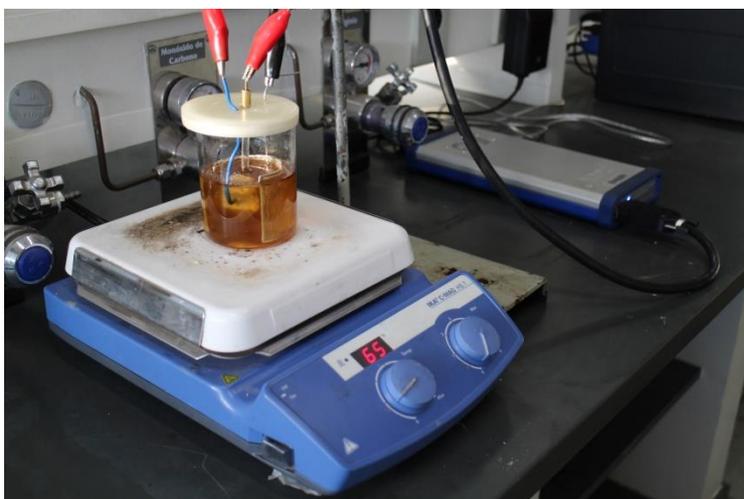


Figura 20 – Montagem da célula eletroquímica.

Inicialmente foi medido o potencial de circuito aberto (OCP) por um período de 3300 segundos, de acordo com a norma ASTM G 5 - 94. O valor do potencial de circuito aberto ao final dos 3300s pode ser o valor do potencial de corrosão do aço no eletrólito em questão.

Uma vez medido o OCP, foi realizado o teste de polarização potenciodinâmica anódica, que iniciou a  $-50\text{ mV}$  abaixo do potencial de corrosão, utilizando-se uma taxa de varredura de  $0,167\text{ mV/s}$  até o potencial final de  $+0,7\text{V}$  (ASTM G 61-86; ARAÚJO, 1999; LI et al., 2014). Esses valores são suficientes para identificar todas as regiões da curva característica de polarização potenciodinâmica anódica dos aços estudados.

As curvas de polarização foram obtidas pelo software IviumSoft e os dados tratados no software Origin 8, obtendo-se, a partir delas, o potencial de pite e de proteção.

### **4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura**

A superfície das amostras dos aços inoxidáveis estudados nesse trabalho foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nessa etapa, as amostras foram preparadas sendo imersas em etanol por 10 minutos em uma lavadora ultrassônica por dispersão, para remoção de gordura. Em seguida, cada amostra foi conectada por fita de carbono a uma peça condutora, para serem encaixadas no equipamento de MEV.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

Para cada aço inoxidável estudado foram feitas medidas em triplicata do potencial de circuito aberto à  $64^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  em meio de glicerina acidificada contendo cloretos. Na Tabela 6 estão dispostas as médias dos valores encontrados.

Tabela 6 - Potenciais médios de corrosão em meio de glicerina ácida contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Material	Ecorr médio (mV)	Desvio Padrão (mV)
317L	- 33,52	7,44
2304 laminado a quente	- 75,06	5,38
2304 laminado a frio	- 51,31	1,39

De acordo com a Tabela 6, observa-se que o aço AISI 317L foi o que obteve maior potencial de corrosão (OCP) e o SAF 2304 laminado a quente o menor. Segundo MCCAFFERTY (2010), quanto maior o valor do OCP, mais nobre o material no meio específico. Logo, o aço AISI 317L tem menor tendência a sofrer corrosão que o aço SAF 2304. Tal diferença pode ser atribuída à variação de composição química e de microestrutura entre os aços. O AISI 317L possui uma única fase austenítica e maior quantidade de molibdênio e níquel, o que contribui para o aumento da resistência à corrosão. Já o SAF 2304 possui duas fases, sendo uma austenítica e outra ferrítica, com diferentes comportamentos frente à corrosão. Além disso, possui grande quantidade de cromo, o que aumenta a resistência à corrosão do aço. O resultado obtido, em que o aço 317L possui menor tendência a corroer que o aço lean duplex 2304 no meio estudado, está em concordância com o maior valor de PREN do AISI 317L em relação aos demais aços estudados.

As curvas de OCP para os materiais avaliados são exemplificadas a seguir na Figura 21, sendo que as demais se encontram no Apêndice A.

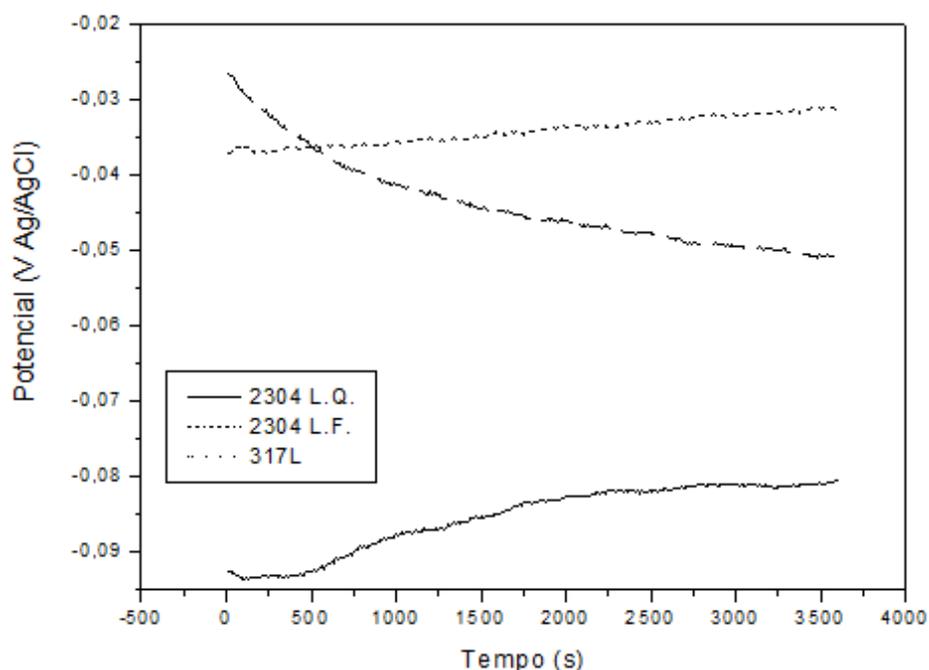


Figura 21 – Curvas do potencial de circuito aberto em meio de glicerina ácida contendo cloreto a  $64^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  para todos os aços estudados.

Nota-se que os gráficos possuem diferentes perfis, podendo ser crescentes ou decrescentes. O aumento do potencial com o tempo é justificado pela deposição de óxidos na superfície do aço. Já a diminuição é creditada à solubilização da camada de óxido previamente formada (SILVA, 2007). Essa variação pode ocorrer devido à forma como a superfície foi preparada para a realização do ensaio, do tempo de início do ensaio após a preparação e do tempo em que a amostra ficou em imersão antes de se iniciar as medidas.

Tais diferenças também são observadas para uma mesma amostra, conforme apresentado no apêndice A. Porém, independente do perfil do gráfico de OCP para um mesmo tipo de aço, os valores de equilíbrio convergem para resultados semelhantes.

### 5.1.1 Polarização potenciodinâmica anódica

Com os resultados da polarização potenciodinâmica anódica foi possível a construção das curvas mostradas na Figura 22, sendo que as demais se encontram no Apêndice B. A densidade de corrente foi normalizada para cada curva conforme a variação da área de trabalho.

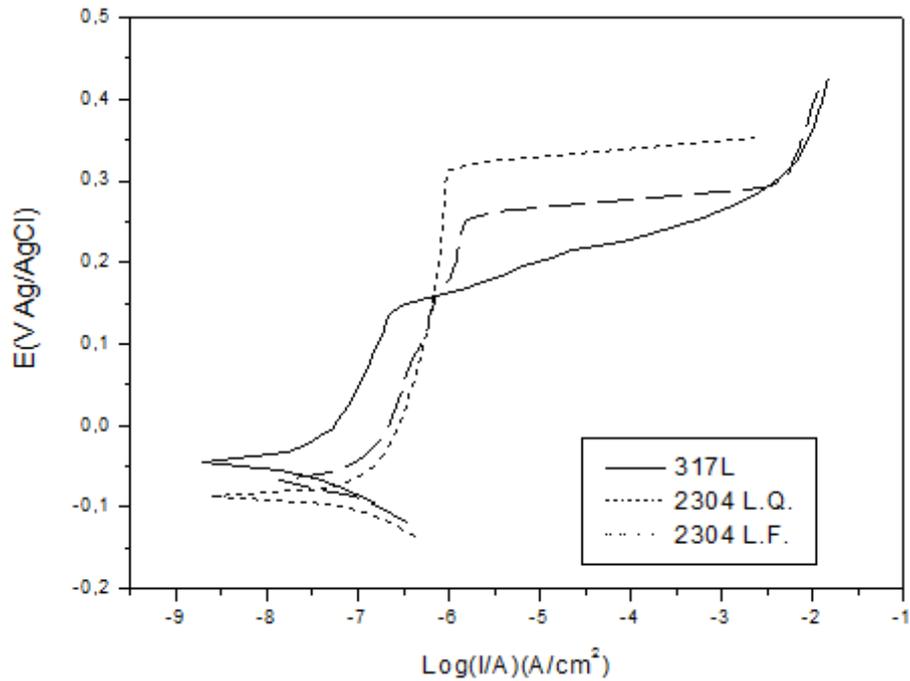


Figura 22 – Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina ácida contendo cloreto a  $64^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  para os aços estudados.

Por meio das curvas de polarização potenciodinâmica anódica, apresentadas na Figura 22, é possível notar que todos os aços apresentam regiões ativa, de passivação e transpassivação. Além disso, é possível identificar pelas curvas o potencial de pite para cada amostra analisada. A densidade de corrente referente a região de passivação se concentrou na faixa de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  para uma taxa de varredura de  $0,167\text{mV/s}$ , que é o esperado pela literatura (YI et al., 2013; CHAN e TJONG, 2014). Observa-se também que o aço AISI 317L, embora apresente menor tendência a corroer de acordo com o valor de OCP, possui menor região de passivação, o que indica a possibilidade da camada de óxido protetora ter menor estabilidade.

Os valores médios do potencial de pite e o desvio padrão estão dispostos na Tabela 7 para cada aço.

Tabela 7 - Potencial de pite para os aços estudados em meio de glicerina ácida contendo cloretos à 64°C±1°C.

<b>Material/Aço</b>	<b>E<sub>pite</sub> médio (mV)</b>	<b>Desvio Padrão (mV)</b>
317L	143,17	33,01
2304 Laminado a quente	310,83	48,66
2304 Laminado a frio	249,60	51,98

De acordo com a Tabela 7, percebe-se que o aço 317L é o menos resistente à corrosão localizada. Nota-se ainda que entre os aços SAF2304, o laminado a frio tende a ser menos resistente à corrosão localizada que o laminado a quente, considerando em todos os casos o meio de glicerina levemente ácida contendo cloreto e a temperatura de 64°C±1°C.

Ao comparar os resultados acima com os valores qualitativos de PREN presentes na Tabela 4, observa-se que houve uma discordância, já que pelo PREN esperava-se que o aço AISI 317L fosse o mais nobre. Segundo MESQUITA et al. (2012), essa diferença pode ocorrer, pois o valor de PRE não considera os efeitos da microestrutura, do estado da superfície, da temperatura, da quantidade de inclusões e das possíveis precipitações secundárias, que influenciam o papel benéfico desempenhado pelos elementos de liga na resistência a corrosão por pites. Além disso, nos aços inoxidáveis duplex, os elementos químicos não estão uniformemente distribuídos entre as duas fases. O Cr e Mo estão preferencialmente na fase ferrítica e o N e Ni na fase austenítica.

Observa-se, também, que o Ecorr do aço 317L é o mais nobre, porém ao avaliar seu E<sub>pite</sub> ele é o mais vulnerável à corrosão por pite. Essa diferença ocorre porque o potencial de corrosão é uma medida termodinâmica, indicando a tendência do material em sofrer corrosão, já a polarização é uma medida cinética. Logo, a cinética da reação de óxido-redução para o AISI 317L tende a ocorrer mais rapidamente que para o SAF 2304, diminuindo seu potencial de pite. Os íons cloreto rompem a camada de passivação do aço 317L mais facilmente que a camada dos aços lean duplex 2304.

A variação da resistência à corrosão encontrada entre os aços SAF 2304 laminado a quente e SAF 2304 laminado a frio, pode ser creditada à diferença de microestrutura causada pelas condições de laminação em que cada aço foi submetido

Segundo MESQUITA et al. (2014), o aumento da dureza proporcionado pela laminação a frio leva a uma redução na resistência à corrosão.

A maior resistência à corrosão no meio estudado do aço SAF 2304 em relação ao aço AISI 317L pode ser creditada a maior quantidade de cromo, que possui maior cinética de oxidação formando uma camada passivadora de óxido de cromo mais estável (CHAN e TJONG, 2014).

### 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As superfícies das amostras corroídas após os testes de polarização potenciodinâmica anódica, foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. As superfícies dos aços foram analisadas antes e depois da corrosão, utilizando fonte de elétrons secundários e elétrons retroespalhados. As imagens foram obtidas em aumentos de 100x, 350x e 1000x. Nas Figura 23 a 26 são apresentadas as imagens com aumento de 350x. As restantes estão presentes no apêndice C.

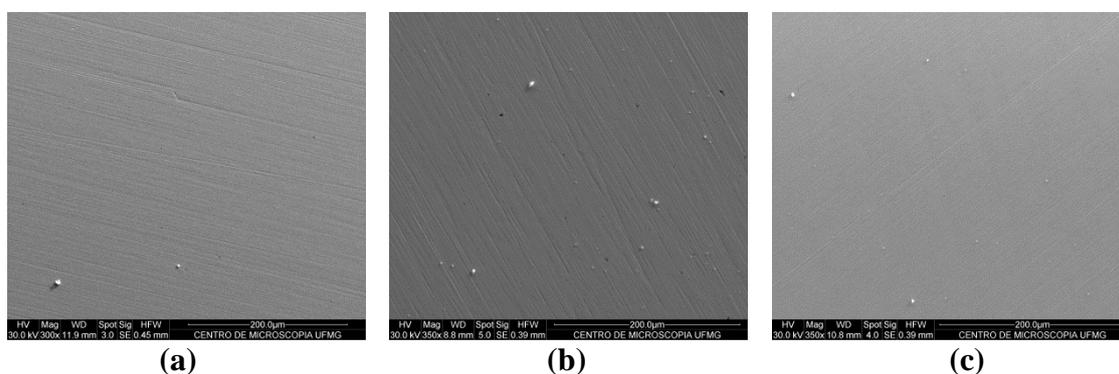


Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 350 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

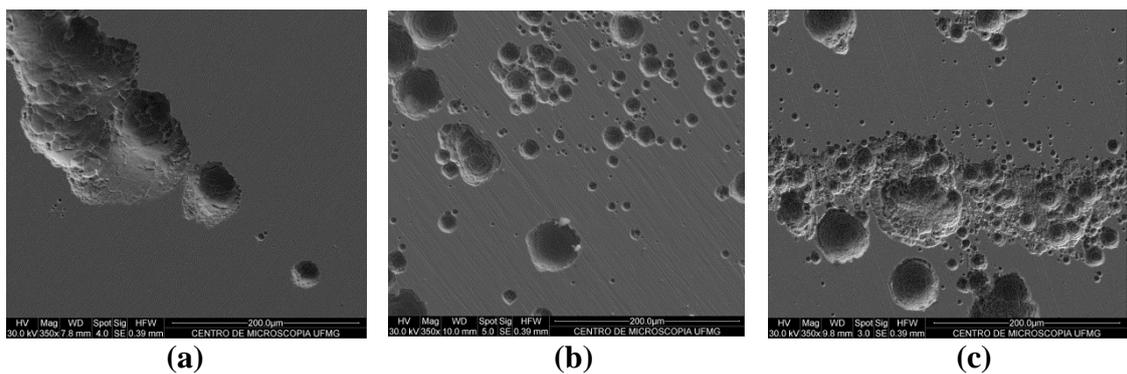


Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 350 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

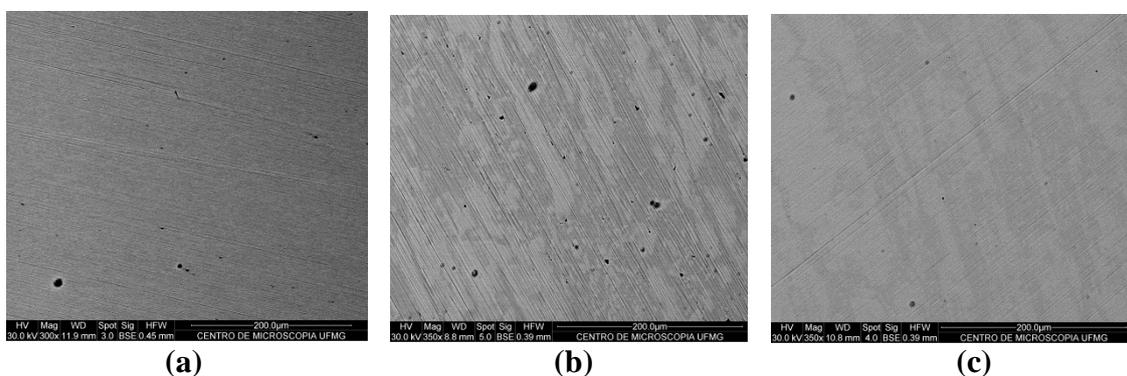


Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 350 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

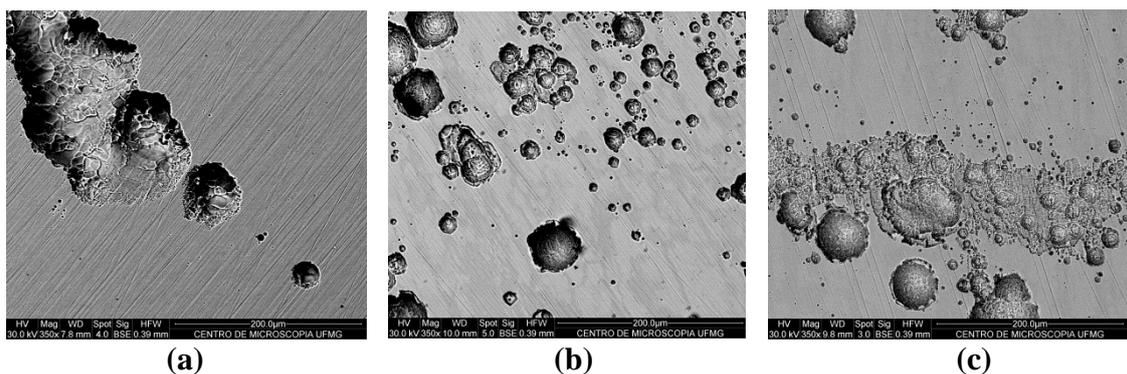


Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 350 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

Ao analisar as superfícies dos Figuras 23 e 25 percebe-se que elas se encontram lisas e sem corrosão. A presença de pequenos pontos pretos é devido às

partículas de sujeira. No aço duplex 2304 é possível distinguir as fases austenita (mais escura) e ferrita (mais clara).

Ao avaliar as Figuras 24 e 26 nota-se a presença de corrosão localizada nas superfícies das amostras. Esse tipo de corrosão está provavelmente associado à existência de cloreto na glicerina utilizada (SPENCER et al., 2014; IZQUIERDO et al., 2014; ADELI et al., 2010). Além disso, é possível que a tensão gerada na fase de laminação do aço não tenha sido totalmente eliminada no processo de recozimento levando à corrosão sob tensão do tipo transgranular, como mostra SPENCER et al. 2014.

### 5.1.3 Espectroscopia de energia dispersiva – EDS

A avaliação qualitativa da composição química das amostras de aço inoxidável antes e após a polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloreto à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  foi realizada usando-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Por meio dessa técnica, também é possível comprovar a corrosão das amostras. Foram construídos gráficos em ponto e em linha dos aços estudados nesse trabalho. A seguir são apresentados os gráficos de EDS em ponto, como mostram as Figuras 27 a 32.

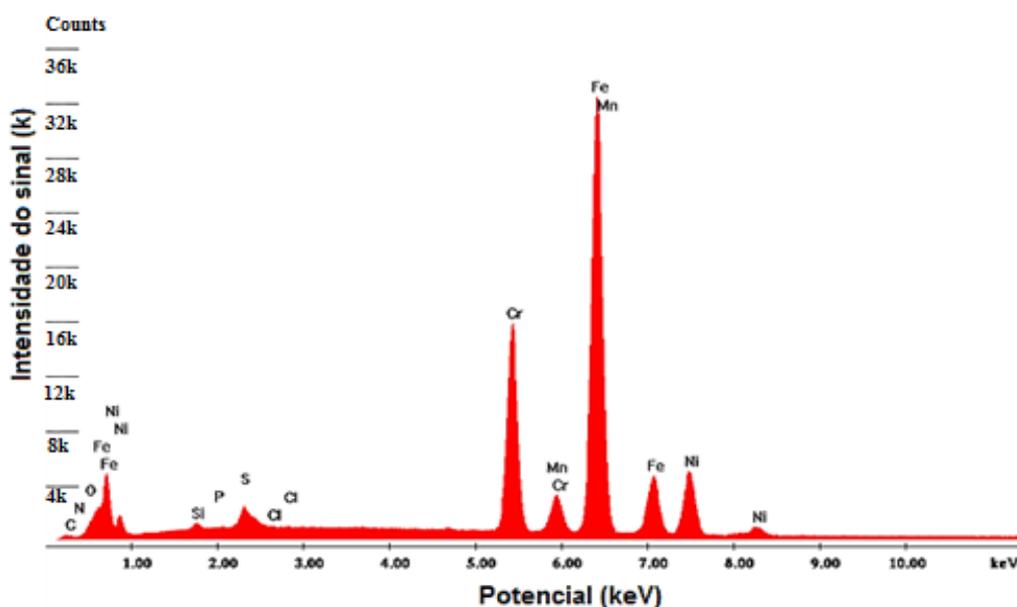


Figura 27 – Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço AISI 317L antes do teste de polarização potenciodinâmica anódica.

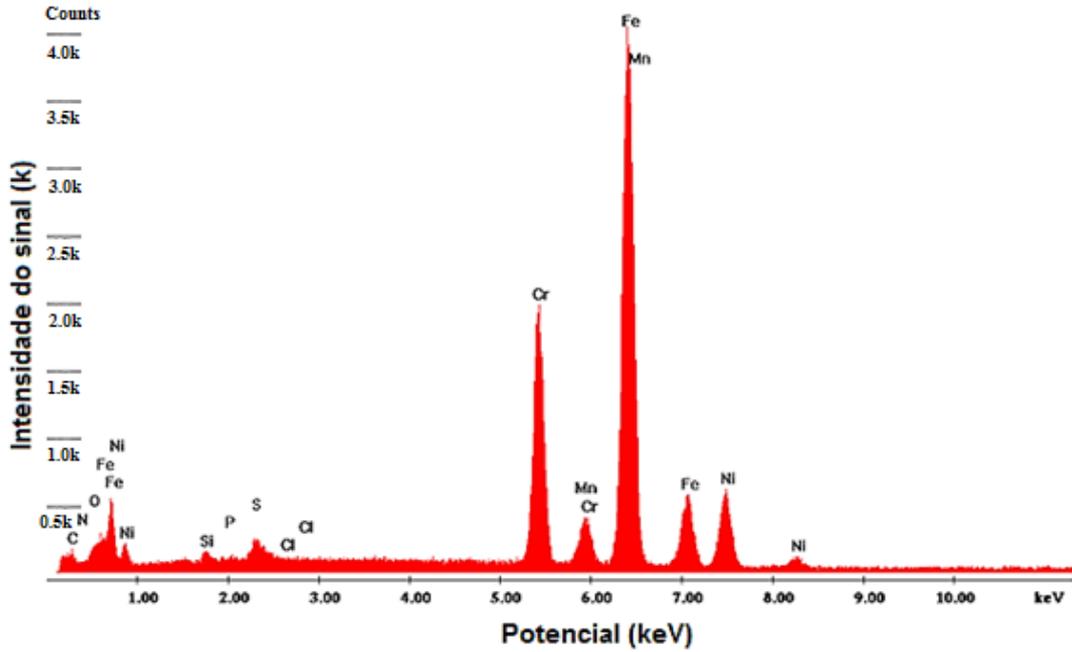


Figura 28 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço AISI 317L após o teste de polarização potenciodinâmica anódica.

Ao comparar os gráficos de EDS para o aço AISI 317L observa-se que houve uma redução na quantidade de ferro, cromo e níquel, evidenciando a ocorrência de corrosão. No caso do ferro, a intensidade do sinal passou de 33k para 4,0k. Quanto maior a intensidade do sinal, maior a quantidade do elemento químico.

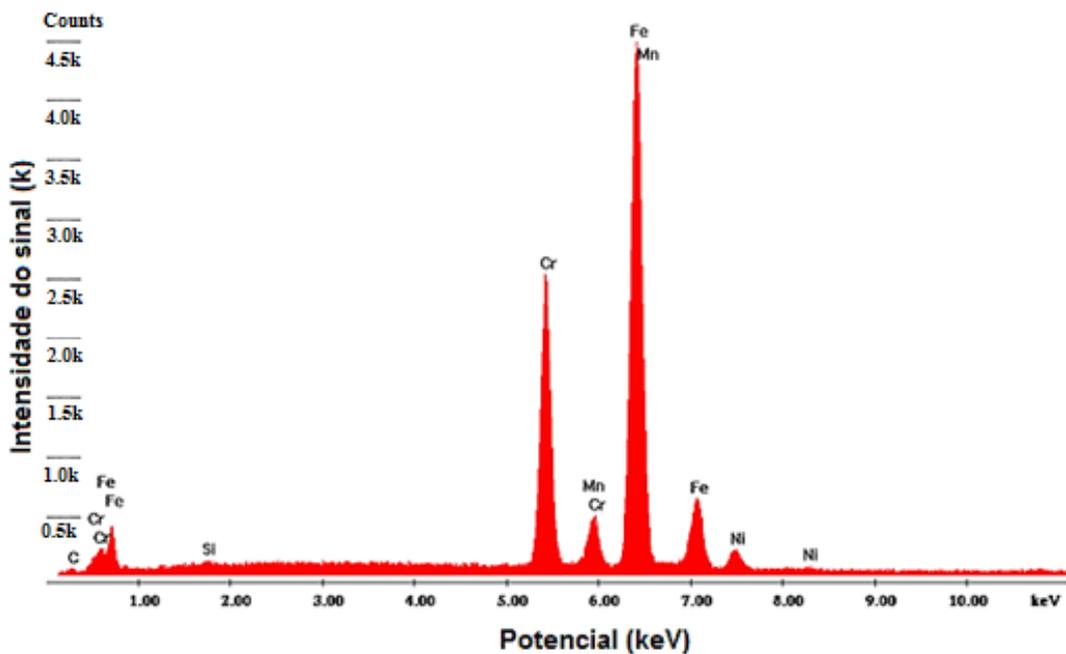


Figura 29 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço SAF 2304 laminado a quente antes do teste de polarização potenciodinâmica anódica.

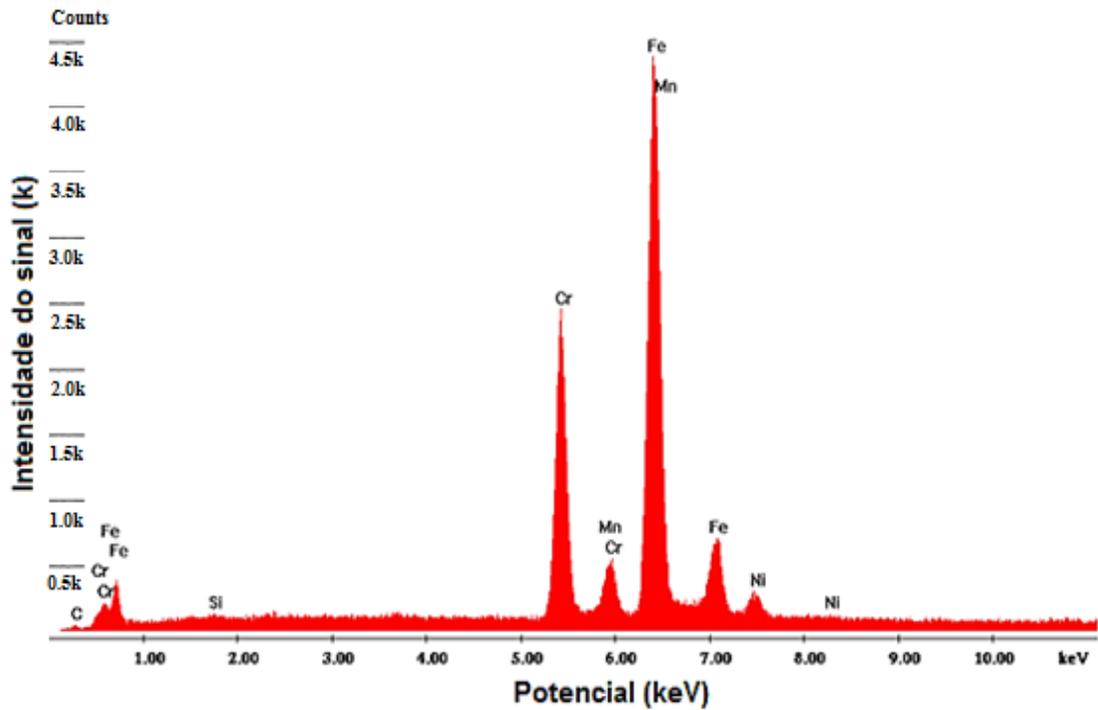


Figura 30 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço SAF 2304 laminado a quente após o teste de polarização potenciodinâmica anódica.

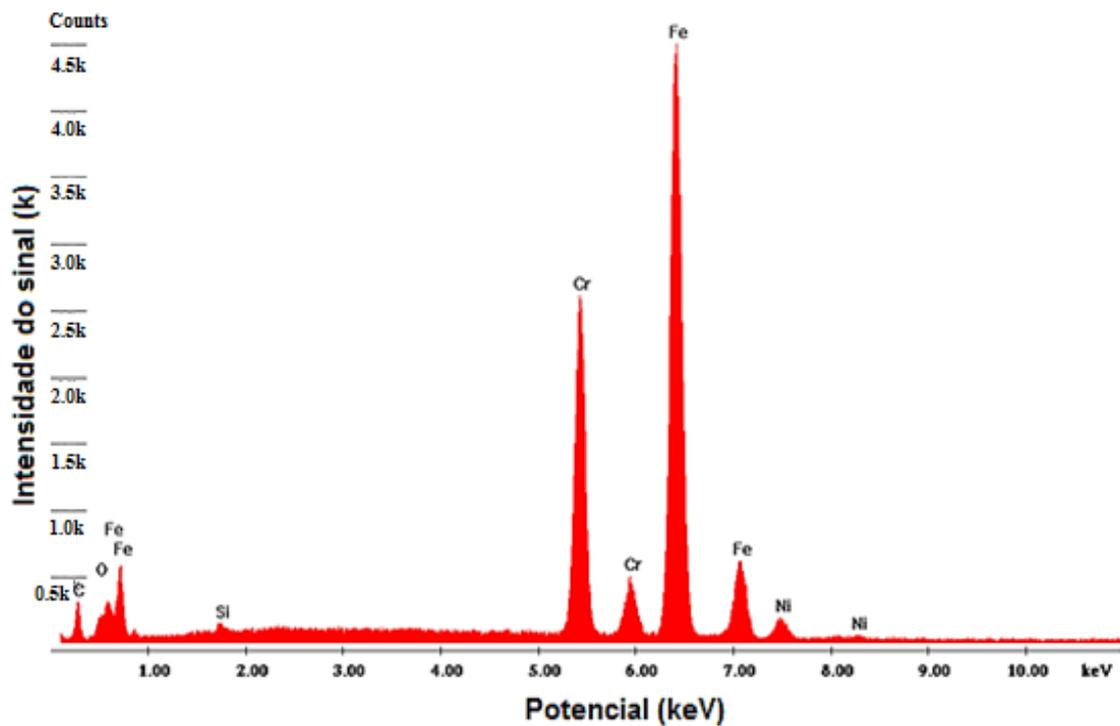


Figura 31 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço SAF 2304 laminado a frio antes do teste de polarização potenciodinâmica anódica.

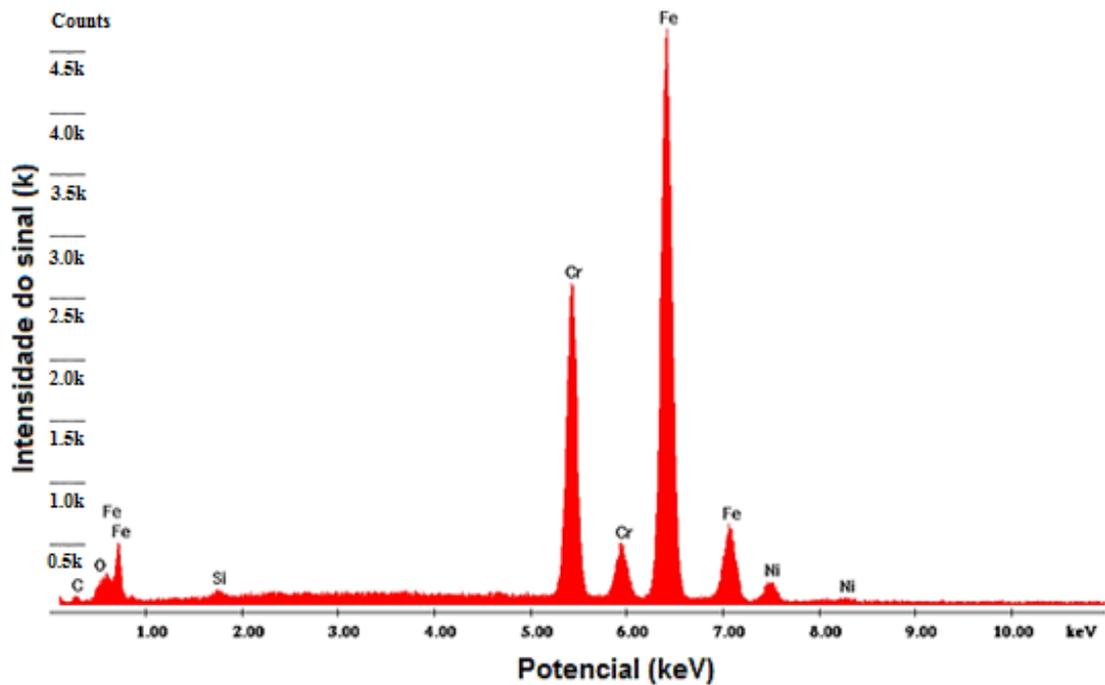


Figura 32 - Análise semiquantitativa da composição química da superfície do aço SAF 2304 laminado a frio após o teste de polarização potenciodinâmica anódica.

Ao avaliar os gráficos de EDS para o aço SAF 2304, tanto o laminado a quente quanto o laminado a frio, não se observou mudanças significativas nas quantidades de ferro, cromo e níquel após a corrosão. Provavelmente, isso se deve à pequena relação entre a área de corrosão analisada e a área total da amostra.

As Figuras 33 a 35 mostram o EDS em linha feito para os aços analisados, que mostra de forma qualitativa a variação dos elementos químicos dentro e fora da região de corrosão.

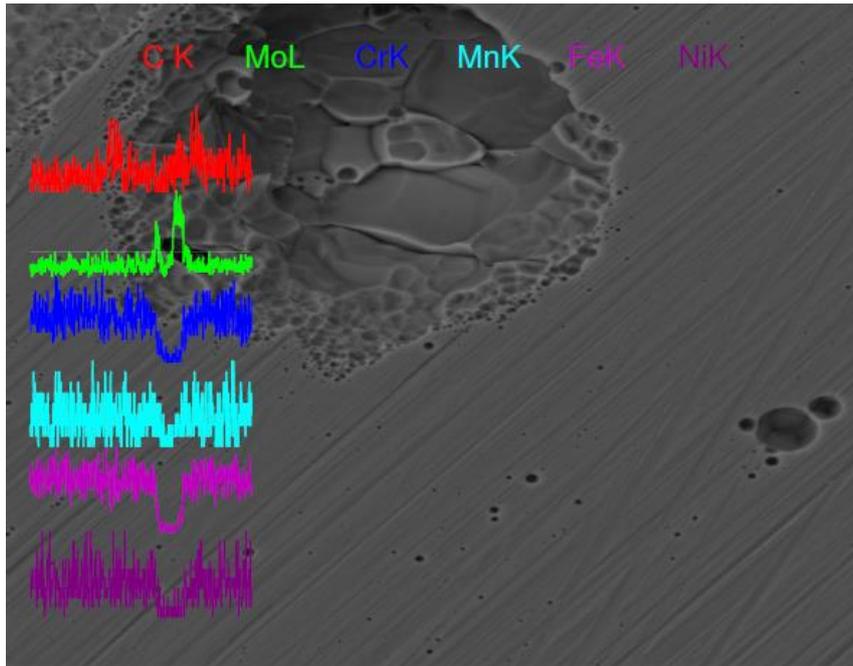


Figura 33 - Gráfico de EDS em linha para o aço AISI 317L após polarização potenciodinâmica anódica em solução de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C.

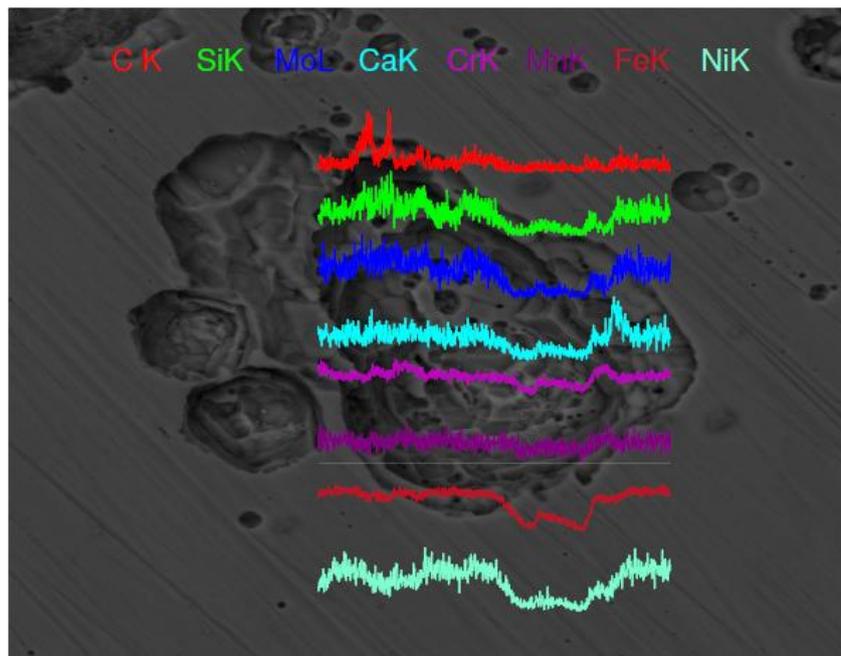


Figura 34 – Gráfico de EDS linha para o aço SAF2304 laminado a quente após polarização potenciodinâmica anódica em solução de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C.

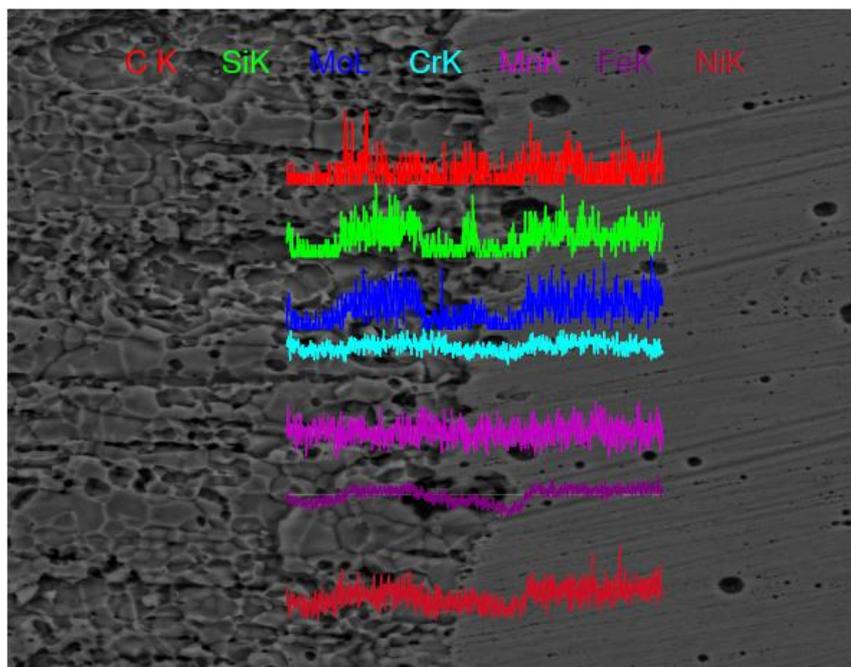


Figura 35 – Gráfico de EDS linha para o aço SAF2304 laminado a frio após polarização potenciodinâmica anódica em solução de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C.

Ao analisar os gráficos de EDS em linha, nota-se uma redução do Fe, Cr, Mn, Ni em todas as imagens após a polarização na região corroída. O menor grau de empobrecimento dessas substâncias nos aços SAF2304 pode ser atribuído à pequena profundidade da área corroída escolhida para análise. A redução de Cr, Mn e Ni se deve a perda da camada passivadora, que são ricas nesses elementos.

O aumento de molibdênio dentro da área de corrosão, observado na Figura 33, poderia ser justificado pela existência de uma área com maior concentração de molibdênio no metal em relação à camada de óxido.

Observa-se a presença de Ca na Figura 34, que é creditada a algum tipo de contaminação.

#### 5.1.4 Microscopia de Força Atômica - AFM

Imagens obtidas pelo microscópio óptico do AFM para os aços AISI 317L, SAF 2304 laminado a frio e SAF 2304 laminado a quente estão dispostas nas Figuras 36 a 38. Tais figuras reforçam a presença de corrosão localizada após a polarização potenciodinâmica anódica. A análise da rugosidade das amostras após a polarização potenciodinâmica anódica não foi possível, pois as áreas corroídas foram grandes e

superiores a capacidade de detecção da sonda. A análise da rugosidade nas amostras estudadas antes da polarização potenciodinâmica anódica está disposta no apêndice D.

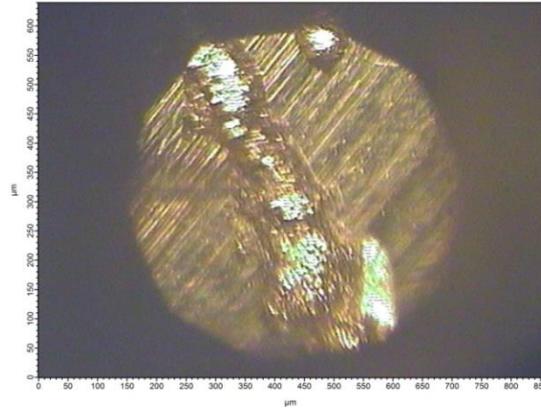


Figura 36 – Imagem obtida por microscopia de força atômica para o aço 317L após polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C.

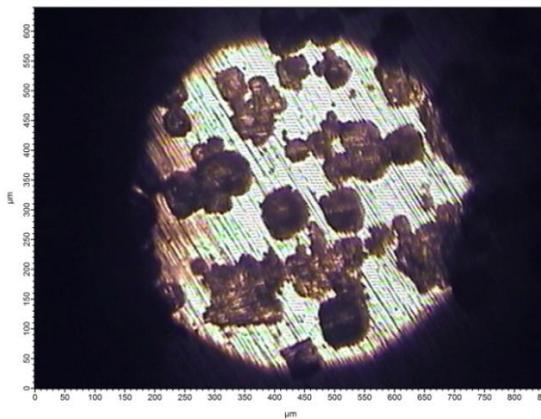


Figura 37 - Imagem obtida por microscopia de força atômica para o aço SAF 2304 laminado a quente após polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C.

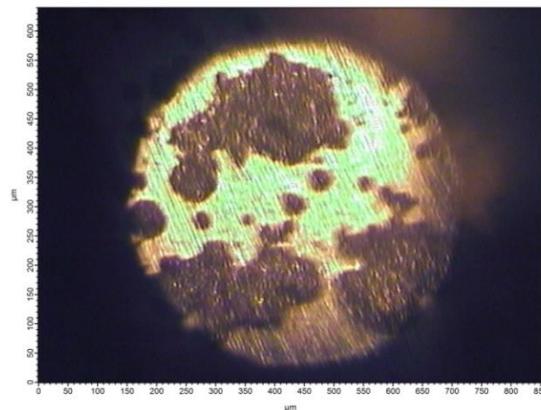


Figura 38 - Imagem obtida por microscopia de força atômica para o aço SAF 2304 laminado a frio após polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à 64°C.

## 6. CONCLUSÕES

Considerando que todas as análises foram feitas em meio de glicerina acidificada contendo cloreto à temperatura de  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ , do ponto de vista termodinâmico, a partir da análise de potencial de circuito aberto, verificou-se que o aço AISI 317L possui menor tendência à corrosão se comparado aos aços SAF 2304 laminado a quente e SAF 2304 laminado a frio.

Do ponto de vista cinético, as análises de polarização potenciodinâmica anódica mostraram que o aço 317L possui menor resistência à corrosão localizada em relação aos aços analisados, já que apresentou menor potencial de transpassivação.

Devido a maior quantidade de cromo do aço SAF 2304 frente ao AISI 317L, há uma tendência na formação de uma camada passivadora mais estável, levando a uma maior região de passivação no gráfico de polarização potenciodinâmica anódica.

Ao se comparar o aço SAF 2304 laminado a frio com o SAF 2304 laminado a quente, percebe-se que a diferença de laminação resultou em uma menor resistência à corrosão do aço laminado a frio, embora os valores tenham sido próximos.

As análises de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e a microscopia de força atômica confirmaram a presença da corrosão localizada nos aços estudados.

Com os resultados obtidos nota-se que, dentre os aços estudados, o SAF 2304 laminado a quente é o mais indicado para aplicações industriais em meios similares ao estudado, não só pela maior resistência à corrosão localizada como também pelo menor custo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. <http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1384804622465>. Disponível em 28/05/2012. Acessado em 07/11/2013.

Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. [http://www.anp.gov.br/?pg=71976&m=glicerina&t1=&t2=glicerina&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1419204668754#Se\\_o4](http://www.anp.gov.br/?pg=71976&m=glicerina&t1=&t2=glicerina&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1419204668754#Se_o4). Disponível em 09/09/2014. Acessado em 21/12/2014.

Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **Boletim Mensal do Biodiesel**. Junho de 2013.

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI G. **Current biodiesel production technologies: A comparative review**. Energy Conversion and Management, v. 63, p. 138-148, 2012.

ADELI, M. GOLOZAR, M. A. RAEISSI, K. **Pitting Corrosion of SAF2205 Duplex Stainless Steel in Acetic Acid Containing Bromide and Chloride**. Chemical Engineering Communications, v. 197, p. 1404-1416, 2010.

AKINYEMI, O.O.; NWAOKOCHA, C.N.; ADESANYA A.O. **Evaluation of corrosion cost of crude oil processing industry**. Journal of Engineering Science and Technology, v. 7, n. 4, p. 517, 2012.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, R. M. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis**. Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.

ARAÚJO, C. R. **Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 6% p/v**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Belo Horizonte, 1999.

ATLAS STEELS TECHNICAL DEPARTMENT. **The Atlas Specialty Metals Technical Handbook of Stainless Steels**. Atlas Steel, 2013.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 9, n. 4, p. 368-378, 2005.

Blasco-Tamarit, E. Igual-Muñoz, A. Antón García, J. García-García, D. **Effect of temperature on the corrosion resistance and pitting behaviour of Alloy 31 in LiBr solutions**. Corrosion Science, v.50, p. 1848-1857, 2008.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira**. N3E, p.17, Brasília, 2013.

CÁCERES, L.; VARGAS, T.; HERRERA, L. **Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions**. Corrosion Science, V. 51, p. 971-978, 2009.

CARBÓ, H. M. **Aço Inoxidável: Aplicações e especificações**. Núcleo Inox, Acesita, Belo Horizonte, 2011.

CC Technologies Laboratories, Inc. et al. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. Publication n. FHWA-RD-01-156, 2001.

CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Programa Energia, Belo Horizonte, 1983.

CHAN, K. W.; TJONG, S. C. **Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels**. Materials, v. 7, p. 5268-5304, 2014.

CHOI, et al. **Strain induced martensitic transformation of Fe-20Cr-5Mn-0.2Ni duplex stainless steel during cold rolling: Effects of nitrogen addition**. Materials Science and Engineering, v. 528, p. 6012-6019, 2011.

CORONADO, C. R.; CARVALHO JR, J. A.; SILVEIRA, J. L. **Biodiesel CO<sub>2</sub> emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian Market.** Fuel Processing Technology, v. 90, n. 2, p. 204-211, 2009.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador.** Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, São Paulo, 2010.

EBRAHIMI, N. et al. **Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitisation on alloy 2205 duplex stainless steel.** Corrosion Science, n.53, p. 637-644, 2011.

EGHBALI, F. MOAYED, M.H. DAVOODI, A. EBRAHIMI, N. **Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1M NaCl at various molybdate concentrations.** Corrosion Science, v.53, p. 513-522, 2011.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Matérias-primas para o biodiesel são destacadas na Expoiner.** Disponível em [www.ebrapa.com.br](http://www.ebrapa.com.br). Publicado em 31/08/2012. Acessado em 07/07/2014.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Embrapa mostra produção do biodiesel na Agrobrasil 2013.** Disponível em [www.ebrapa.com.br](http://www.ebrapa.com.br). Publicado em 13/05/2013. Acessado em 09/07/2014

FAJARDO, et al. **Electrochimica Acta Electrochemical study on the corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in carbonated alkaline solution in the presence of chlorides.** Electrochimica Acta, v. 129 p. 160-170, 2014.

FARGAS, G. et al. **Microstructural Evolution during Industrial Rolling of a Duplex Stainless Steel.** ISIJ International, v. 48, n. 11, p. 1596-1602, 2008.

FERNANDES, J. C. **Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2010.

FREIRE, L. **The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides.** *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 5280-5289, 2011.

GÓES, P. S. A. **O papel da petrobras na produção de biodiesel : Perspectivas de produção e distribuição do biodiesel de mamona.** Curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais no processo produtivo ênfase em produção limpa, Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Ambiental, Salvador, 2006.

GUERRA, E. P.; FUCHS, W. **Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores.** *Revista Acadêmica: Ciências Agrárias e Ambientais*, Curitiba, v. 8, n. 1, p. 103-112, 2010.

HERNÁNDEZ, J. W. C. **Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403.** Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.

ILEVBARE, G. O. BURSTEIN, G. T. **The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels.** *Corrosion science*, v.43, p. 485-513, 2001.

IZQUIERDO, et al. **Scanning microelectrochemical characterization of the effect of polarization on the localized corrosion of 304 stainless steel in chloride Solution.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 728, p. 148-157, 2014.

JIMÉNEZ-COME, M. J. et al. **Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steel using artificial intelligence techniques.** Journal of Applied Logic, v. 10 p. 291-297, 2012.

LI, D. G. et al. **Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell.** Journal of Power Sources, v. 272, p. 448-456, 2014.

LI, L. et al. **Effect of pH on pitting corrosion of stainless steel welds in alkaline salt water.** Construction and Building Materials, v. 68, p. 709-715, 2014.

LIN, B. et al. **A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes.** Electrochimica Acta, v. 55, p. 6542-6545, 2010.

LIU, C. T.; WU, J. K. **Influence of pH on the passivation behavior of 254SMO stainless steel in 3.5% NaCl solution.** Corrosion Science, v. 49, p. 2198-2209, 2007.

LUCIANO, M. A.; GODOY, G. C.; PASA, V. M. D. **Avaliação da corrosão do aço carbono ASTM A-36 quando em contato com biodiesel de variadas matrizes e diesel aditivado com 5% de biodiesel.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil, fevereiro, 2011.

LUZ, T. S. **Influência das variáveis e do processo de soldagem na sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205).** Tese de doutorado. Escola politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2001.

MAZIERO J. V. G. *et al.* **Desempenho de um motor diesel com óleo bruto de girassol.** Revista Brasileira de Agrociência, Pelotas, v. 13, n. 2, p. 249-255, 2007.

MESQUITA, T. J. *et al.* **Lean duplex stainless steels - The role of molybdenum in pitting corrosion of concrete reinforcement studied with industrial and laboratory castings.** Materials Chemistry and Physics, n. 132, p. 967-972, 2012.

MESQUITA, W. DIACENCO, A. A. CORREA, E. O. **Influência do grau de deformação a frio na microestrutura e na dureza de aços duplex do tipo 2205.** Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2014, v. 01, p. 01-05, 2014.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion Science.** Springer, 2010.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. **A Reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel.** Revista Virtual de Química, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MONTEMOR, M. F. SIMOES, A.M.P. FERREIRA, M.G.S. **Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques.** Cement & Concrete Composites, v. 25, p. 491-502, 2003.

MÜRI, P. **Avaliação crítica do ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica aplicado a aços inoxidáveis austeníticos.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

NETO, P. R. C.; ZAGONEL, G. F. Z.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras.** Química Nova, v.23, n.4, 2000.

NIETIEDT, G. H. *et al.* **Performance evaluation of a direct injection engine using different blends of soybean (glycine max) methyl biodiesel.** Engenharia Agrícola, Jaboticabal, v.31, n.5, p.916-922, set.-out., 2011.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio.** Coletânea do uso do aço. Gerdau. 4ª edição, 2007.

PARDAL, J. M. et al. **Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex.** Revista Virtual Química, v. 5, n. 4, p. 658-677, 2013.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Analytical Instrument Division.** 1977.

QUESSADA, T. P. *et al.* **Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido.** Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, v. 6, n. 11, 2010.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S.; **Tecnologias de Produção de Biodiesel.** Revista Virtual de Química, v. 3, n. 20, 2011.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** Revista Escola de Minas, v. 60, n. 1, p. 175-181, jan. mar. 2007.

SINGHAL, L. K. POOJARY, P. T. KUMAR, A. **Comparative Evaluation of Low Nickel and Nickel Free Lean Duplex Stainless Steels with 316L in a Variety of Corrosive Media.** Transactions of the Indian Institute of Metals, v.66, n.1, p. 25-31, 2013.

SILVA, A. G. S. G. **Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SILVA, P. R. F.; FREITA, T. F. S. **Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível.** Ciência Rural, Santa Maria, v.38, n.3, p.843-851, 2008.

SILVA P. H. R.; GONÇALVES V. L. C.; MOTA C. J. A. **Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel.** Bioresource Technology, v.101, p.6225-6229, 2010.

SILVA, P. N. **Aços inoxidáveis**. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. CCT- Centro de Ciência e Tecnologia. Campos dos Goytacazes, 2010.

SPENCER, D. T. et al. **The initiation and propagation of chloride-induced transgranular stress-corrosion cracking (TGSCC) of 304L austenitic stainless steel under atmospheric conditions**. Corrosion Science, v. 88, p. 76-88, 2014.

TAN, H. et al. **Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl**. Corrosion Science, v. 53, p. 2191-2200, 2011.

TAN, H. et al. **Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels**. Corrosion Science, v. 55, p. 368-377, 2012.

TAVARES, et al. **Magnetic properties and  $\alpha'$  martensite quantification in an AISI 301LN stainless steel deformed by cold rolling**. Materials characterization, v. 59, p. 901-904, 2008.

TAVARES, et al. **Martensitic Transformation Induced by Cold Deformation of Lean Duplex Stainless Steel UNS S32304**. Materials Research, v. 17, n. 2, p. 381-385, 2014.

TORRES, C. E. A. S. **Avaliação da corrosão de aços inoxidáveis austeníticos em processo industrial de produção do biodiesel**. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2013.

VIANA, A. K. N. **Influência do molibdênio nas propriedades mecânicas e de corrosão dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e UNS S32304**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE. Rio de Janeiro, 2014.

VIEIRA, M. J. **Projecto de uma unidade laboratorial de produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Tomar, Portugal, 2012.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

YI, Y et al. **Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution**. Corrosion Science, v. 74, p. 92-97, 2013.

## APÊNDICES

### Apêndice A – Gráficos de OCP

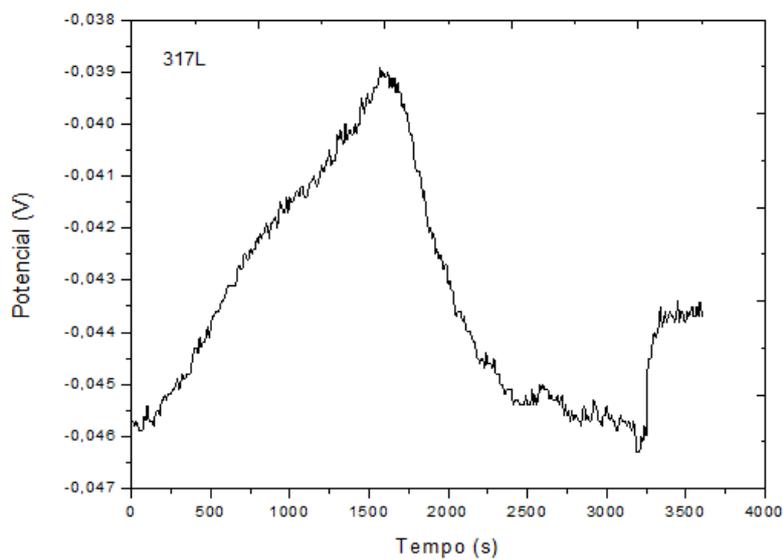


Figura 39 – Curva de OCP para o aço 317 L em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 2.

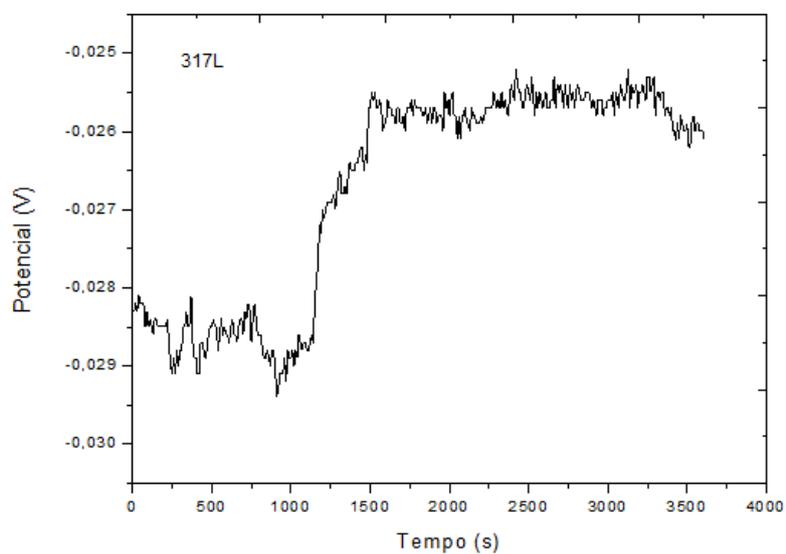


Figura 40 – Curva de OCP para o aço 317L em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 3.

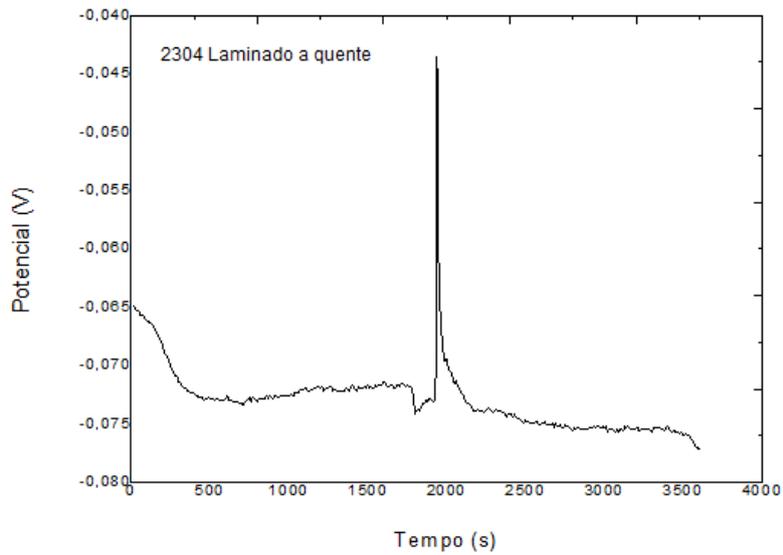


Figura 41 – Curva de OCP para o aço 2304 laminado a quente em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 2.

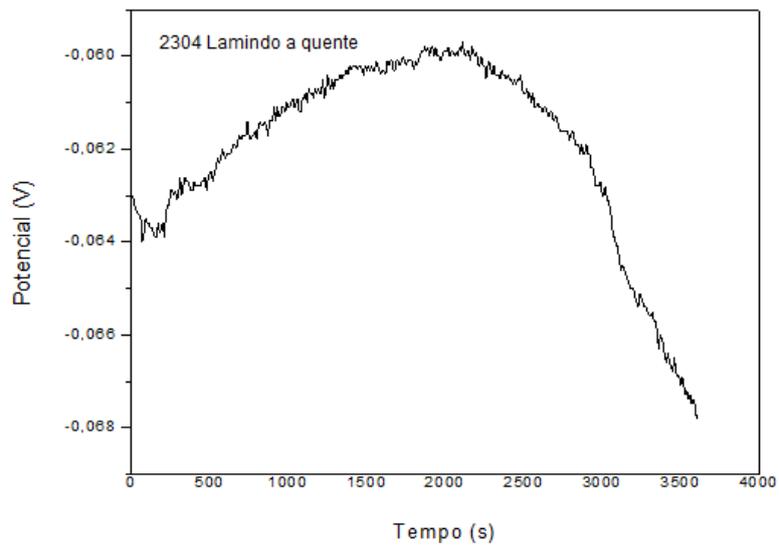


Figura 42 – Curva de OCP para o aço 2304 laminado a quente em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 3.

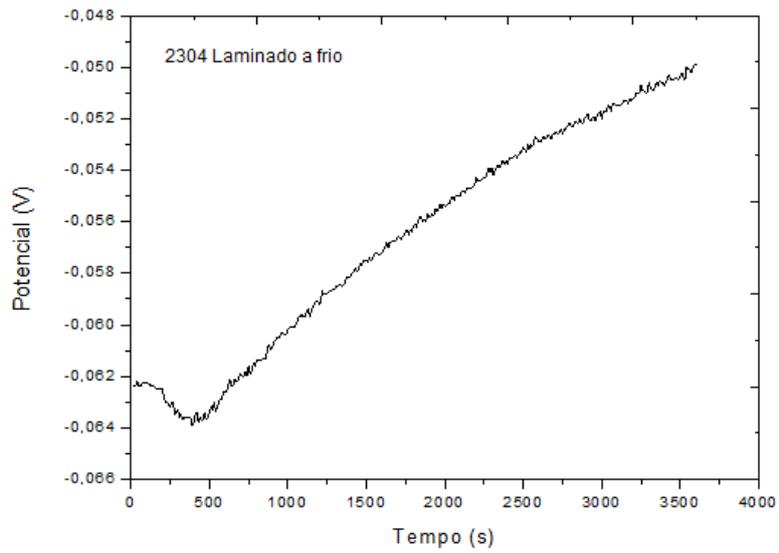


Figura 43 – Curva de OCP para o aço 2304 laminado a frio em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$  – Amostra 2.

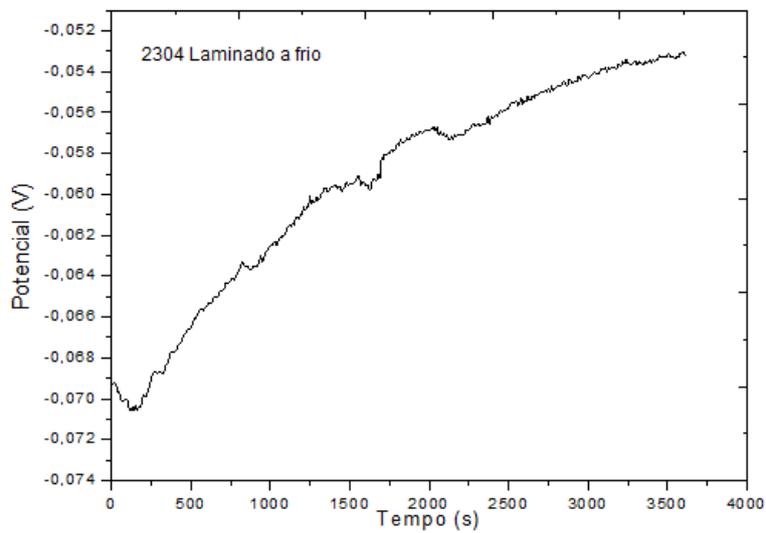


Figura 44– Curva de OCP para o aço 2304 laminado a frio em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 3.

## Apêndice B – Gráficos de polarização potenciodinâmica anódica

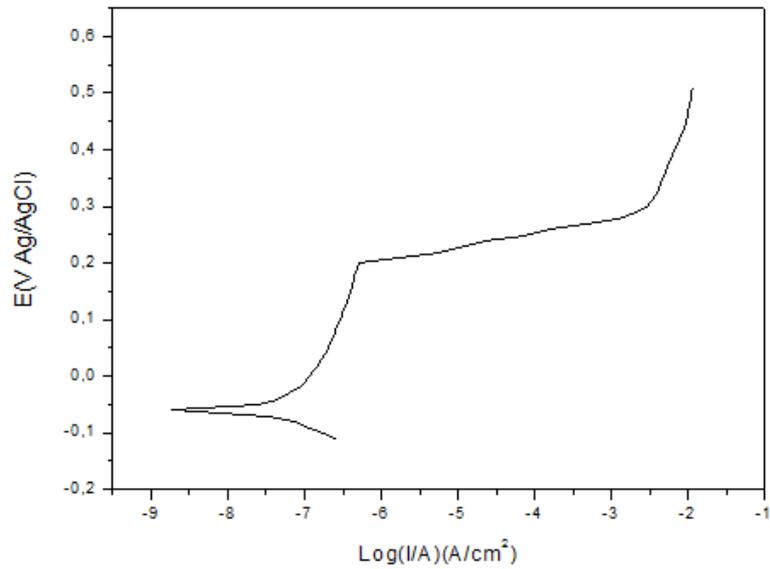


Figura 45 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 317 L em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 2.

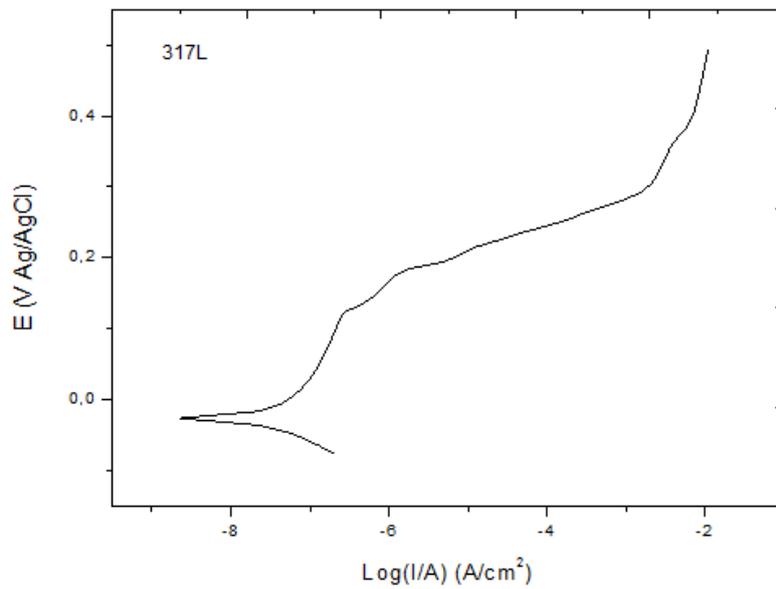


Figura 46 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 317 L em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 3.

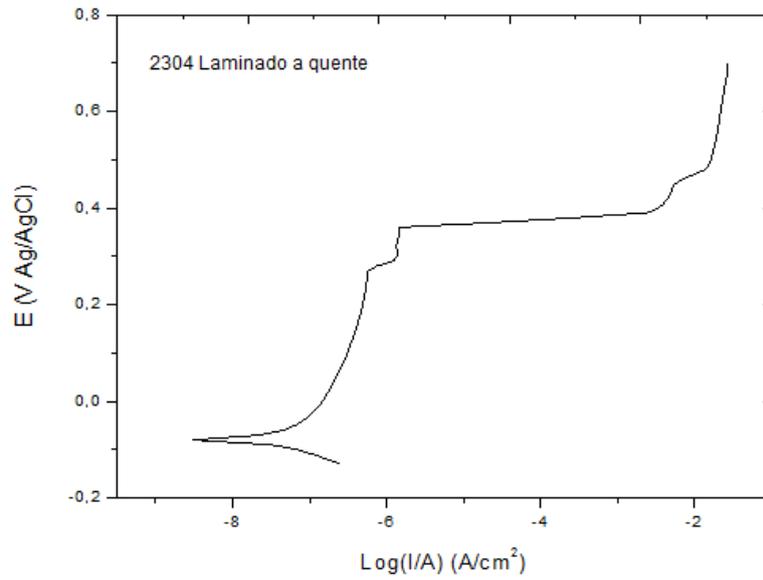


Figura 47 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 2304 laminado a quente em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 2.

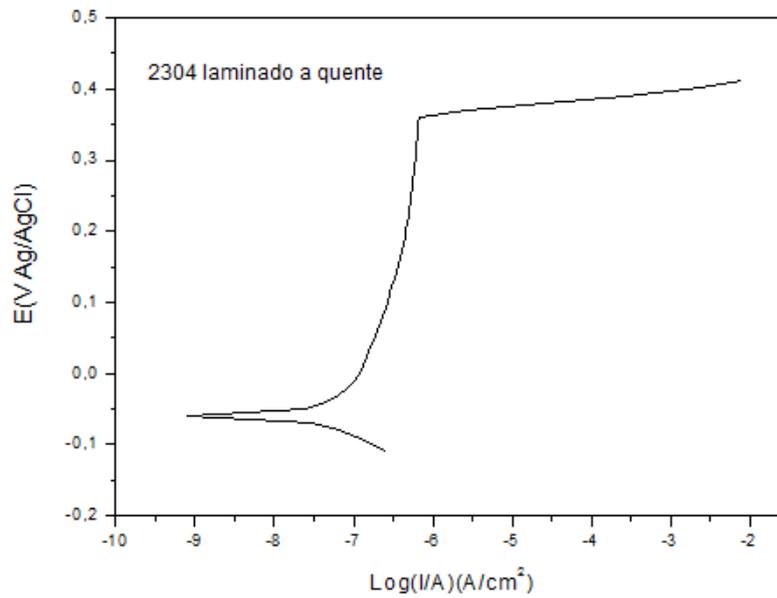


Figura 48 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 2304 laminado a quente em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 3.

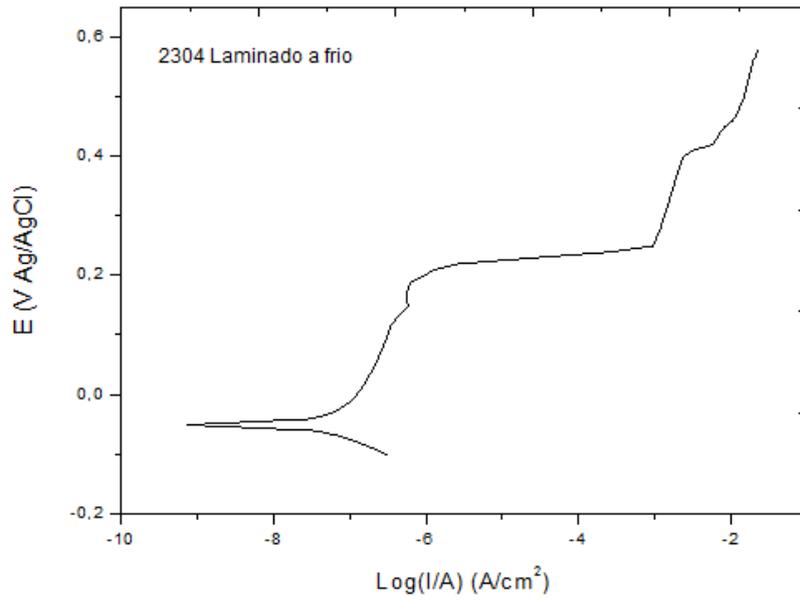


Figura 49– Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 2304 laminado a frio em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 2.

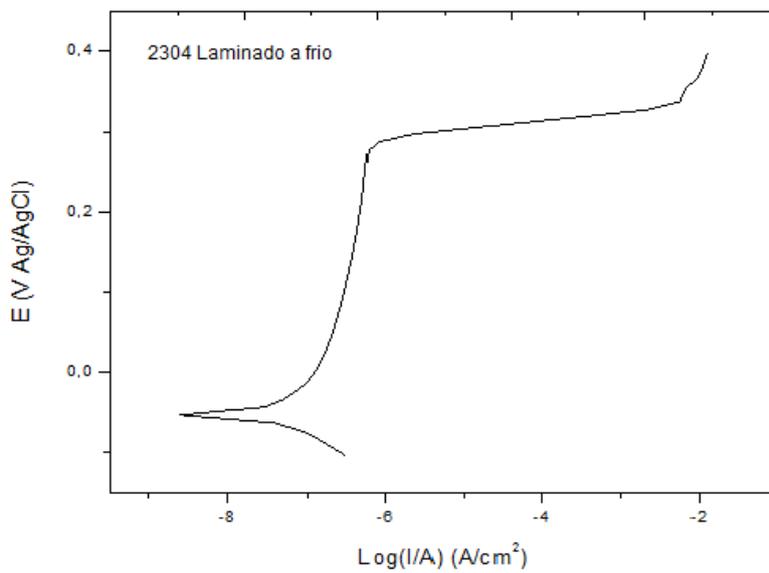


Figura 50 – Curva de polarização potenciodinâmica anódica para o aço 2304 laminado a frio em meio de glicerina acidificada contendo cloretos à  $64^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  – Amostra 3.

## Apêndice C – Imagens por microscopia eletrônica de varredura – MEV

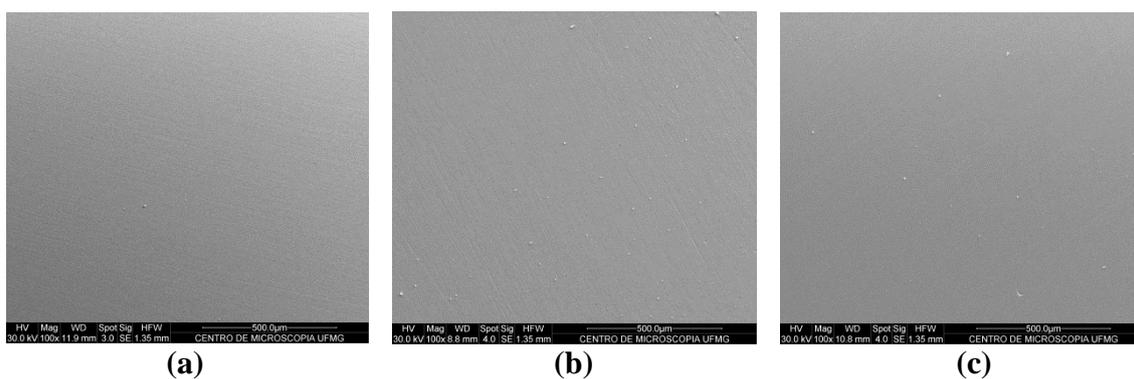


Figura 51 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100 vezes para os aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina acidificada à 64°C.

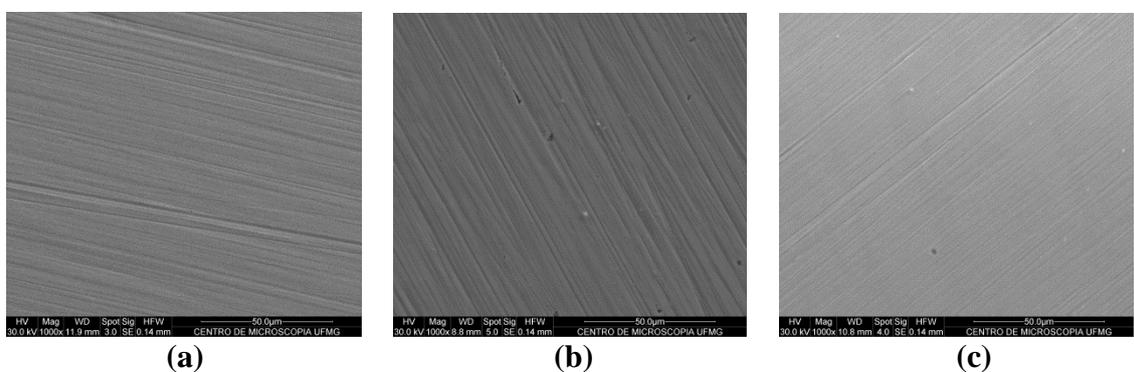


Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 1000 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina acidificada à 64°C.

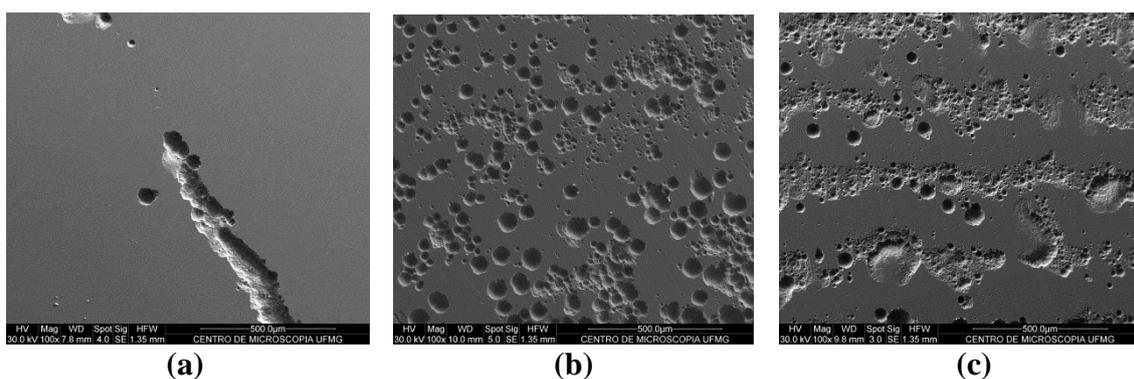


Figura 53 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

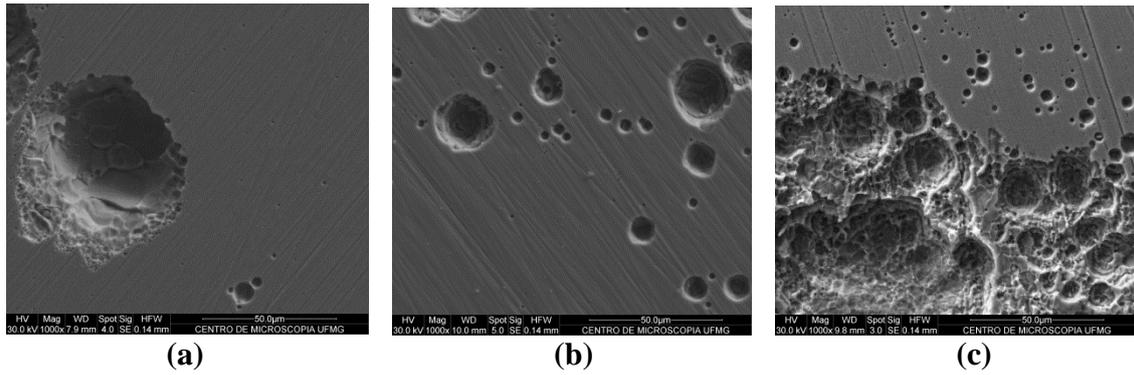


Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 1000 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

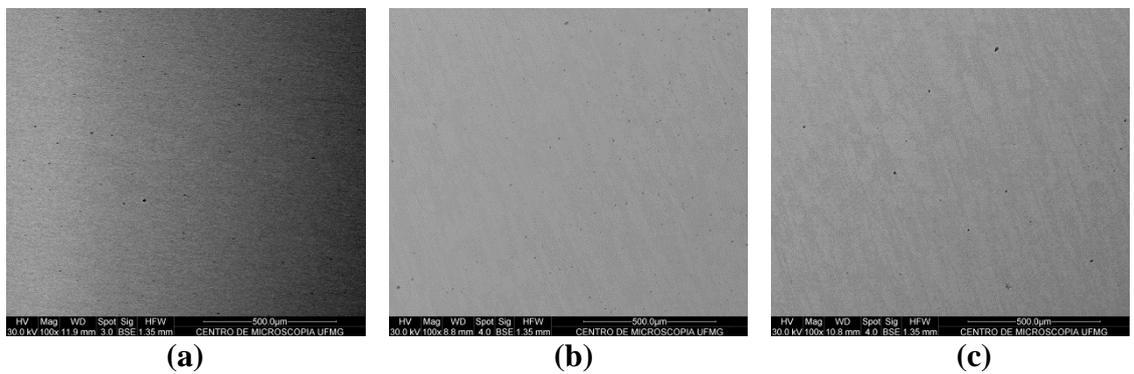


Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 100 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

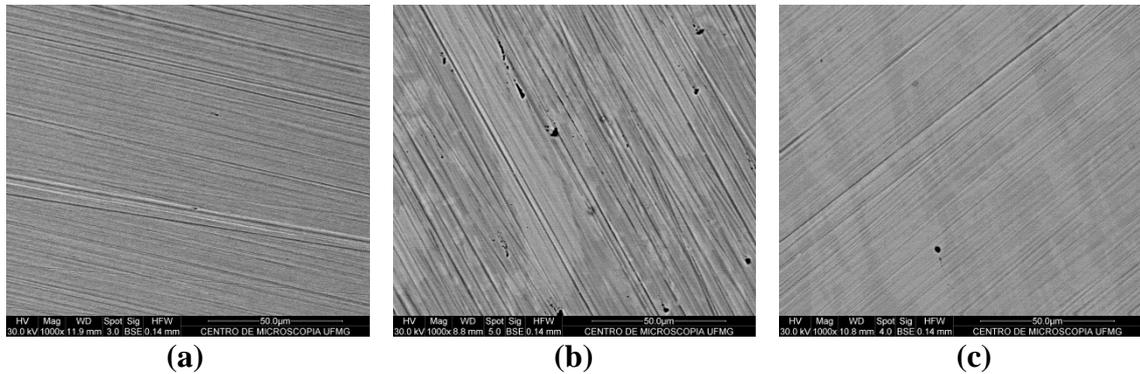


Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 1000 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) antes da polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

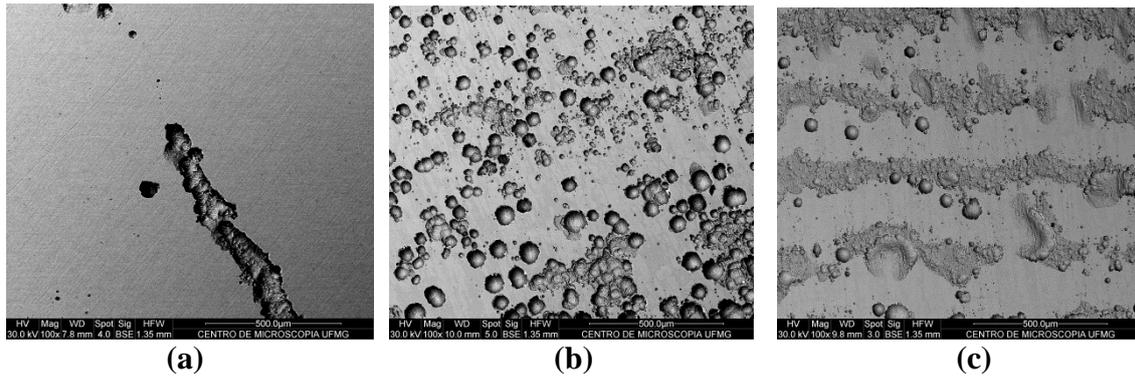


Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 100 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

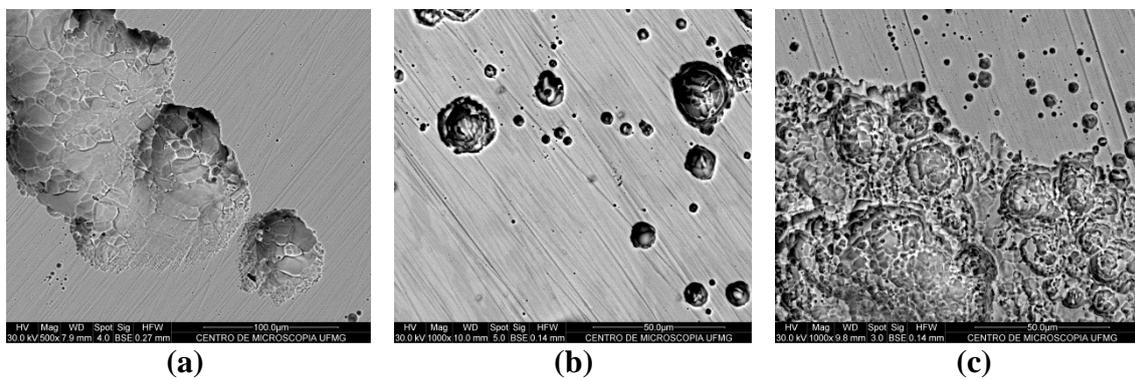


Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 1000 vezes das superfícies dos aços 317L (a), 2304 laminado a quente (b), 2304 laminado a frio (c) após polarização potenciodinâmica anódica em glicerina à 64°C.

## Apêndice D – Imagens 3D por microscopia de força atômica – AFM

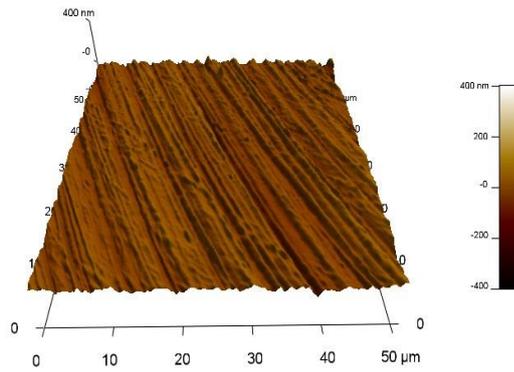


Figura 59 - Microscopia de força atômica em 3D para o aço AISI 317L antes da polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos a 64°C.

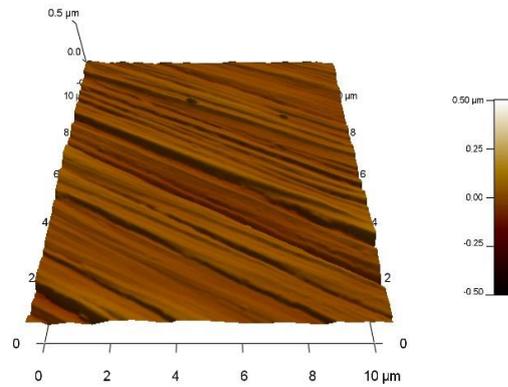


Figura 60- Microscopia de força atômica em 3D para o aço SAF 2304 laminado a quente antes da polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos a 64°C.

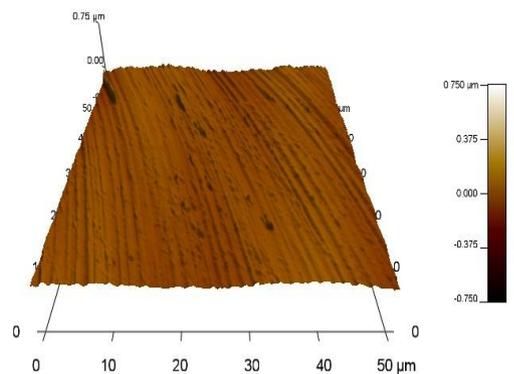


Figura 61 - Microscopia de força atômica em 3D para o aço SAF 2304 laminado a frio antes da polarização potenciodinâmica anódica em meio de glicerina acidificada contendo cloretos a 64°C.