

**LAYANE ISABELLI DA SILVA**

**MONITORAMENTO DA CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS IMERSOS  
EM FLUIDOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Belo Horizonte – MG

2015

**LAYANE ISABELLI DA SILVA**

**MONITORAMENTO DA CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS IMERSOS  
EM FLUIDOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Escola de  
Engenharia da Universidade Federal de Minas  
Gerais, como requisito parcial para obtenção  
do Título de Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientadora:  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria das Mercês Reis de Castro

Co-Orientadora:  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte – MG

2015

*A Alice e Igor, pela torcida  
constante e amor incondicional.*

*Amo muito vocês!*

## **AGRADECIMENTOS**

### **AGRADEÇO...**

A Deus por me proporcionar o dom da vida e do conhecimento e possibilitar meu encontro com pessoas tão especiais que participaram comigo nesta conquista.

Às orientadoras Maria das Mercês e Vanessa Lins, meus modelos profissionais, pelo aprendizado e, principalmente, pela amizade que construímos nesta jornada.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície, em especial, Luiza, Larissa, Fabiano, Laís, Carlos e Cíntia, pelo companheirismo, parceria e colaboração, fazendo com que os resultados deste projeto fossem alcançados.

Ao meu pai, Donizetti, por ser meu exemplo profissional e pessoal, pelos ensinamentos valiosos e por sempre apoiar meus estudos, não medindo esforços para me acompanhar nesta etapa tão importante da minha vida.

À minha mãe, Alice, pelo carinho, paciência, perseverança, dedicação e pela presença que me acalma, além das orações diárias, me desejando sucesso e felicidade em minha carreira.

Ao meu irmão, Matheus, pelos momentos de descontração, fazendo com que esta caminhada se tornasse mais amena, e pela companhia constante, sempre me ajudando no que fosse preciso.

Ao meu noivo, Igor, por acreditar e incentivar minha carreira acadêmica, por estar sempre ao meu lado, me aconselhando e me ensinando, e, especialmente, pelo nosso amor verdadeiro que cresce a cada dia.

Aos meus amigos e à família de Igor que sempre torceram e me acompanharam ao longo desses últimos anos.

A Fapemig e a Petrobras pelos recursos financeiros para o desenvolvimento desta pesquisa.

*“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.”*

*(Galileu Galilei)*

## RESUMO

A dependência mundial ao uso de combustíveis de origem fóssil e os danos ambientais causados pela sua queima impulsionam a busca por novas fontes de energia, menos poluentes e renováveis. Uma sugestão energética para diminuir esses efeitos tem ganhado destaque: combustíveis derivados de biomassa. Em meio a este cenário, surge o biodiesel como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo. Acreditando em seu potencial, a Petrobras investiu na criação de usinas de biodiesel, nas quais a corrosão tem papel fundamental na degradação dos materiais utilizados. Com essa perspectiva, o presente trabalho avalia a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos 304L, 316L, 317L e 904L nos meios de glicerina acidificada e biodiesel reativo, provenientes de uma planta de produção de biodiesel. A metodologia aplicada no estudo abrange a realização de testes de imersão, com aquecimento e agitação constante, a fim de reproduzir as condições do processo na planta, além do uso da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para o monitoramento da corrosão ao longo do tempo. A caracterização dos aços foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia dispersiva em energia (EDS). A interpretação dos resultados sugere que a glicerina acidificada é mais corrosiva do que o biodiesel reativo e que os aços inoxidáveis austeníticos 316L e 904L são os mais resistentes à corrosão em ambos os meios.

**Palavras-chave:** corrosão, biodiesel, glicerina, aço inoxidável, espectroscopia de impedância eletroquímica, testes de imersão.

## ABSTRACT

The world's dependence of fossil fuels as well as the environmental damage caused by their burning drive the search for new, renewable and less polluting energy sources. One idea to decrease those effects has gained prominence. In this scenario, biodiesel comes forward as a feasible alternative to petroleum diesel. Believing in the biodiesel potential, Petrobras invested on implementation of biodiesel plants, in which corrosion plays a fundamental role in the used materials degradation. With this perspective, this research evaluates the corrosion resistance of 304L, 316L, 317L and 904L austenitic stainless steels, in acidified glycerin and reactive biodiesel media, from a biodiesel production plant. The corrosion evaluation was carry out by immersion tests with heating and constant stirring, in order to reproduce the plant process conditions, and also by the use of the electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS) for monitoring steel corrosion during the immersion test time. The characterization of stainless steels was performed using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results interpretation suggests that acid glycerin is more corrosive than reactive biodiesel and that 316L and 904L austenitic stainless steels are the most resistive to corrosion in both media.

**Keywords:** corrosion, biodiesel, glycerin, stainless steel, electrochemical impedance spectroscopy, immersion tests.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Produção anual dos maiores produtores mundiais de biodiesel .....	<b>21</b>
<b>FIGURA 2:</b> Matriz de combustíveis veiculares brasileira .....	<b>21</b>
<b>FIGURA 3:</b> Participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel .....	<b>23</b>
<b>FIGURA 4:</b> Matérias-primas utilizadas por mês na produção de biodiesel.....	<b>23</b>
<b>FIGURA 5:</b> Representação da reação de transesterificação entre triglicerídeo e álcool.....	<b>24</b>
<b>FIGURA 6:</b> Usina de biodiesel em Montes Claros .....	<b>25</b>
<b>FIGURA 7:</b> Taxas de corrosão, em milímetros por ano (mpy), para aço inoxidável, alumínio e cobre em diesel (B0) e em biodiesel (B100) depois de 600 horas (a) e 1200 horas de imersão a 80° C .....	<b>27</b>
<b>FIGURA 8:</b> Taxas de corrosão dos metais imersos em biodiesel e diesel a 43° C .....	<b>28</b>
<b>FIGURA 9:</b> Esquema da corrosão por pite .....	<b>30</b>
<b>FIGURA 10:</b> Representação do mecanismo de penetração do pite .....	<b>30</b>
<b>FIGURA 11:</b> Representação do mecanismo de afinamento do filme, onde em (a) ocorre a adsorção do íon agressivo, em (b) o processo se inicia e em (c) o pite é formado.....	<b>31</b>
<b>FIGURA 12:</b> Representação do mecanismo de ruptura do pite .....	<b>31</b>
<b>FIGURA 13:</b> Representação da propagação do pite no ferro em meio contendo íons agressivos (X <sup>-</sup> ).....	<b>32</b>
<b>FIGURA 14:</b> Curvas de polarização anódica de aço inoxidável em soluções com e sem presença de cloreto .....	<b>33</b>
<b>FIGURA 15:</b> Taxas de corrosão de aço macio depois de imersos em diesel (B0), mistura diesel/biodiesel (B50) e biodiesel (B100) a diferentes temperaturas .....	<b>33</b>
<b>FIGURA 16:</b> Ilustração da camada passiva dos aços inoxidáveis .....	<b>35</b>
<b>FIGURA 17:</b> Fluxograma dos aços inoxidáveis da série 300 .....	<b>36</b>
<b>FIGURA 18:</b> Curvas de polarização da corrosão de um metal (Me) em solução aquosa desaerada, sendo E <sub>H</sub> o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, E <sub>Me</sub> o	

potencial de equilíbrio da reação de dissolução do metal, $E^*$ o potencial de corrosão e $i^*$ a densidade de corrente da corrosão.....	39
<b>FIGURA 19:</b> Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão, onde ET é o eletrodo de trabalho e ER é o eletrodo de referência.....	40
<b>FIGURA 20:</b> Representação do Diagrama de Nyquist.....	42
<b>FIGURA 21:</b> Representação dos Diagramas de Bode em função de $ Z $ (a) e em função do ângulo de fase (b) .....	43
<b>FIGURA 22:</b> Fluxograma representando as falhas ocasionadas por corrosão no circuito do biodiesel (entre parênteses o percentual de falhas no trecho em relação ao total) .....	46
<b>FIGURA 23:</b> Fluxograma representando as falhas ocasionadas por corrosão no circuito do glicerina (entre parênteses o percentual de falhas no trecho em relação ao total).....	47
<b>FIGURA 24:</b> Equipamento utilizado para os testes de imersão .....	48
<b>FIGURA 25:</b> Amostra de aço inoxidável logo após sua preparação para imersão .....	49
<b>FIGURA 26:</b> Curvas de OCP para o aço 316L ao longo da imersão em glicerina .....	53
<b>FIGURA 27:</b> Curvas de OCP para o aço 317L ao longo da imersão em biodiesel.....	53
<b>FIGURA 28:</b> Curvas de OCP para todos os aços após a imersão em glicerina .....	54
<b>FIGURA 29:</b> Curva de OCP para todos os aços após a imersão em biodiesel .....	54
<b>FIGURA 30:</b> Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 304L ao longo da imersão em glicerina.....	55
<b>FIGURA 31:</b> Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 904L ao longo da imersão em glicerina.....	56
<b>FIGURA 32:</b> Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 316L ao longo da imersão em biodiesel .....	57
<b>FIGURA 33:</b> Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 904L ao longo da imersão em biodiesel .....	57
<b>FIGURA 34:</b> Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para todos os aços após a imersão em glicerina .....	58
<b>FIGURA 35:</b> Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para todos os aços após a imersão em biodiesel.....	59

<b>FIGURA 36:</b> Circuito equivalente para o meio de biodiesel .....	<b>59</b>
<b>FIGURA 37:</b> Circuitos equivalentes para o meio de glicerina. Em (a) o circuito apresenta uma constante de fase e em (b), duas .....	<b>59</b>
<b>FIGURA 38:</b> Microscopia eletrônica de varreduta por elétrons secundários e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) antes da imersão .....	<b>62</b>
<b>FIGURA 39:</b> Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) depois da imersão em glicerina ..	<b>62</b>
<b>FIGURA 40:</b> Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) depois da imersão em biodiesel..	<b>62</b>
<b>FIGURA 41:</b> Microscopia de força atômica em 3D para os aços 304L (a) e (b) e 904L (c) e (d) antes e depois da imersão em glicerina, respectivamente.....	<b>63</b>
<b>FIGURA 42:</b> Microscopia de força atômica em 3D para os aços 304L (a) e (b) e 904L (c) e (d) antes e depois da imersão em biodiesel, respectivamente .....	<b>64</b>
<b>FIGURA 43:</b> Gráfico de EDS da superfície do aço 316L antes da imersão .....	<b>65</b>
<b>FIGURA 44:</b> Gráfico de EDS da superfície do aço 316L depois da imersão em glicerina ....	<b>65</b>
<b>FIGURA 45:</b> Gráfico de EDS da superfície do aço 316L depois da imersão em biodiesel....	<b>66</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Principais fontes de energia renováveis e suas formas de utilização.....	<b>19</b>
<b>TABELA 2:</b> Composição química dos aços inoxidáveis estudados.....	<b>35</b>
<b>TABELA 3:</b> Principais elementos de liga e seus efeitos nos aços inoxidáveis austeníticos ...	<b>37</b>
<b>TABELA 4:</b> Composição dos fluidos.....	<b>45</b>
<b>TABELA 5:</b> Análise dos fluidos antes dos testes de imersão .....	<b>51</b>
<b>TABELA 6:</b> Análise dos fluidos após os testes de imersão .....	<b>51</b>
<b>TABELA 7:</b> Potenciais médios de corrosão para cada amostra ao longo da imersão em meio de glicerina .....	<b>52</b>
<b>TABELA 8:</b> Potenciais médios de corrosão para cada amostra ao longo da imersão em meio de biodiesel.....	<b>52</b>
<b>TABELA 9:</b> Valores de Rp para as amostras de aços estudadas em glicerina.....	<b>60</b>
<b>TABELA 10:</b> Valores de Rp para as amostras de aços estudados em biodiesel.....	<b>60</b>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Objetivo Geral .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos.....</b>	<b>18</b>
<b>3. REVISÃO BILIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Energia e os Biocombustíveis .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2. Biodiesel.....</b>	<b>20</b>
3.2.1. Matérias-primas.....	22
3.2.2. Reação de transesterificação .....	24
<b>3.3. Corrosão .....</b>	<b>26</b>
3.3.1. Poder corrosivo do biodiesel.....	26
3.3.2. Características da corrosão.....	28
3.3.3. Corrosão por pite.....	29
3.3.3.1. Efeito do íon cloreto e da temperatura .....	32
<b>3.4. Aços Inoxidáveis Austeníticos .....</b>	<b>34</b>
3.4.1. Propriedades, classificação e composição química.....	34
3.4.2. Efeitos dos elementos de liga nos aços inoxidáveis.....	36
3.4.3. Comparação entre os aços 304L, 316L, 317L e 904L .....	37
<b>3.5. Técnicas Eletroquímicas .....</b>	<b>38</b>
3.5.1. Potencial de circuito aberto (OCP) .....	38
3.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	40
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1. Amostras e Meios.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2. Condições Experimentais.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3. Métodos e Equipamentos .....</b>	<b>48</b>

4.3.1. Testes de imersão .....	48
4.3.2. Ensaio eletroquímico.....	48
4.3.3. Técnicas de caracterização .....	48
<b>4.4. Preparação das Amostras .....</b>	<b>49</b>
<b>4.5. Testes de Imersão .....</b>	<b>49</b>
<b>4.6. Ensaio Eletroquímico .....</b>	<b>49</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>5.1. Análise dos Fluidos .....</b>	<b>51</b>
<b>5.2. Ensaio Eletroquímico .....</b>	<b>52</b>
5.2.1. Potencial de circuito aberto (OCP) .....	52
5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	55
<b>5.3. Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>62</b>
5.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	62
5.3.2. Microscopia de força atômica (AFM).....	63
5.3.3. Espectroscopia dispersiva em energia (EDS) .....	64
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>67</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DA PESQUISA.....</b>	<b>69</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>70</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Energia tem sido a base da evolução das civilizações através da história e, atualmente, são cada vez maiores as necessidades energéticas para a produção de alimentos, bens de consumo, bens de serviço e de produção, lazer e, conseqüentemente, para promover o desenvolvimento econômico, social e cultural (SANTOS E MOTHÉ, 2007).

Desde o início do século XX, a principal fonte de energia é derivada de combustíveis fósseis, cuja exploração, além de esgotar as reservas em longo prazo, acarreta degradação dos solos, poluição atmosférica e mudanças climáticas, geradas pela emissão de gases de efeito estufa na atmosfera terrestre (SHAHIR *et al*, 2014 e SANTOS E MOTHÉ, 2007). Esses fatores e a crescente demanda por energia fizeram com que o mundo repensasse sua matriz energética (D'AGOSTO *et al*, 2015 e PALASH *et al*, 2015), além de pressionar os preços e impelir governos e empresas a proporem fontes alternativas de energia menos poluentes, mais eficientes e ambientalmente corretas (RAMOS *et al*, 2011 e SANTOS E MOTHÉ, 2007).

O uso de combustíveis derivados de biomassa é apontado como uma proposta técnica capaz de minimizar a dependência e os prejuízos causados pela queima de combustíveis fósseis, além de figurar como uma opção potencial em termos de benefícios socioeconômicos (RAMOS *et al*, 2011). Nessa perspectiva, surge o biodiesel como um combustível promissor, por ser renovável, biodegradável, atóxico e possuir propriedades similares ao diesel (D'AGOSTO *et al*, 2015; JANAUN e ELLIS, 2010; KARONIS *et al*, 2009; BARNWAL e SHARMA, 2005; BOZBAS, 2008 e LOZADA *et al*, 2010).

O biodiesel se sobressai em relação aos combustíveis fósseis por ser pouco poluente, já que emite uma menor quantidade de gases nocivos ao meio ambiente e à saúde humana (D'AGOSTO *et al*, 2015). Além disso, sua produção pode ser conduzida a partir de diferentes fontes lipídicas animais ou vegetais, inclusive aquelas já usadas (SINGH e SINGH, 2010; JAIN e SHARMA, 2010 e MATA *et al*, 2010).

Acreditando no potencial dos biocombustíveis, a Petrobras criou, em 2008, a subsidiária Petrobras Biocombustível, que atua na produção de etanol e biodiesel, com o desafio de ampliar a produção de forma segura e rentável, buscando atender a parte da demanda mundial, com sustentabilidade socioambiental, contribuindo para a redução das emissões de gases do efeito estufa (PETROBRAS, 2012).

O processo de produção de biodiesel nas Usinas de Produção de Biodiesel da Petrobras Biocombustível é baseado na reação de transesterificação via rota metílica com

catálise homogênea básica. Durante as operações, a corrosão ganha posição de destaque na deterioração dos metais presentes nas usinas, as quais apontam um histórico de falhas que prejudicam a confiabilidade operacional das unidades, assim como ocasionam perdas de produção e, conseqüentemente, perdas econômicas (TORRES, 2013).

De acordo com Singh *et al* (2012), a propriedade corrosiva do biodiesel é devido a sua composição química, que contém moléculas insaturadas que são facilmente oxidadas, e à sua tendência de absorção de água, que ainda provoca contaminação por micro-organismos. Em adição, na etapa de neutralização, é adicionado ácido clorídrico ao biodiesel e à glicerina para inibir a reversão e/ou reações secundárias, o que gera corrosão nas tubulações, equipamentos e tanques de armazenamento.

Dotados de elevadas resistências à corrosão e mecânica e um relevante custo-benefício (AIT ALBRIMI *et al*, 2015), os aços inoxidáveis são os materiais mais indicados para as usinas de produção de biodiesel. Sua superfície é coberta por uma película altamente protetora, denominada camada de passivação, formada de óxido/hidróxido de cromo e resistente a vários ambientes agressivos (SOLTANI *et al*, 2014). No entanto, tal camada pode ser destruída na presença de íons agressivos, como o cloreto, ocasionando corrosão localizada (BURSTEIN *et al*, 2004).

A passividade e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis são investigadas através de vários métodos (XIN e LI, 2014) e, atualmente, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo largamente utilizada para se estudar o processo corrosivo dos metais (EBRAHIMI *et al*, 2012), bem como para caracterizar biodiesel e suas matérias-primas, fluidos de petróleo e seus derivados, polímeros, dentre outros materiais, compreendendo suas propriedades físicas e elétricas, devido ao fato de ser considerada uma técnica confiável e não destrutiva (M'PEKO *et al*, 2013). Contudo, existe ainda pouca informação a respeito do uso da impedância eletroquímica na análise da corrosão em meio de biodiesel e, principalmente, de glicerina.

Este trabalho, de relevância acadêmica e aplicação tecnológica, tem a finalidade de estudar o processo de corrosão na produção de biodiesel, para um uso eficiente e otimizado das medidas de mitigação da corrosão. Para isso, foram selecionados os seguintes aços inoxidáveis austeníticos, em ordem crescente de nobreza, 304L, 316L, 317L e 904L como materiais de interesse para obter informações a respeito da resistência à corrosão nos meios de glicerina acidificada e de biodiesel reativo, através de imersão com monitoramento da

corrosão pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, uma vez que os dados sobre o assunto com essa metodologia são escassos na literatura atual.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L nos meios presentes no processo industrial da produção de biodiesel pela Petrobras Biocombustível, a fim de desenvolver conhecimento e propor soluções.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Estudar o comportamento e o mecanismo frente à corrosão dos aços AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L imersos em glicerina e biodiesel.
- Monitorar a evolução da corrosão ao longo do tempo através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Caracterizar os fluidos, glicerina e biodiesel, e a superfície dos aços após o ataque corrosivo.
- Possibilitar à Petrobras um estudo da viabilidade técnica e econômica dos aços inoxidáveis sugeridos para a usina de produção do biodiesel.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Energia e os Biocombustíveis

O aumento da população mundial, o processo de industrialização dos países em desenvolvimento e a constante busca pela melhoria na qualidade de vida culminam no aumento da demanda mundial por energia (PANWAR *et al*, 2011). Esta perspectiva, aliada à tendência natural de declínio em longo prazo das reservas de combustíveis fósseis, pressiona os preços dos combustíveis e estimula governos e empresas a buscarem fontes alternativas de energia (RAMOS *et al*, 2011). Paralelamente, as mudanças observadas no clima planetário, geradas pela emissão de gases de efeito estufa, devido, em grande parte, ao uso de combustíveis de origem fóssil, fortalecem a necessidade de desenvolvimento de novas fontes menos poluentes, mais eficientes e ambientalmente corretas (PEREIRA *et al*, 2008).

Essas fontes alternativas de energia, as quais incluem biomassa, hídrica, geotermal, solar, eólica e marinha, dispostas na Tabela 1, juntamente com suas formas de utilização, não prejudicam a natureza, são renováveis e representam 14% da demanda total da energia mundial, aumentando significativamente de 30% a 80% em 2100, é o que espera Fridleifsson (2001).

**Tabela 1** – Principais fontes de energia renováveis e suas formas de utilização  
**Fonte:** DEMIRBAS, 2006.

FORMAS DE ENERGIA	CONVERSÃO DE ENERGIA E SEUS USOS
Biomassa	Calor e geração de energia, pirólise, gaseificação, digestão
Hídrica	Geração de energia
Geotermal	Aquecimento urbano, geração de energia, hidrotermal, rocha quente
Solar	Sistema de aquecimento solar residencial, secadores solares, fogões solares, energia fotovoltaica, geração de energia térmica, aquecedores de água
Eólica	Geração de energia eólica, geradores eólicos, moinhos de vento, bombas de água
Marinha	Numerosos projetos de correntes de maré e barragem

O uso de biocombustíveis leva a uma série de outros benefícios, como aumento do número de empregos e a melhoria significativa da economia, particularmente a rural, aprimoramento da segurança energética, devido à redução da dependência das importações de petróleo, economizando no mercado de câmbio, redução da poluição veicular e quase nenhuma contribuição para o aquecimento global (KAUL *et al*, 2007).

Segundo Santos e Mothé (2007), a biomassa aparenta ser a maior e a mais sustentável fonte de energia renovável, cujo derivado, o biodiesel, tem se destacado como um potencial candidato de combustível com vantagens econômicas, sociais e ambientais (DE SOUZA *et al*, 2013).

### **3.2 Biodiesel**

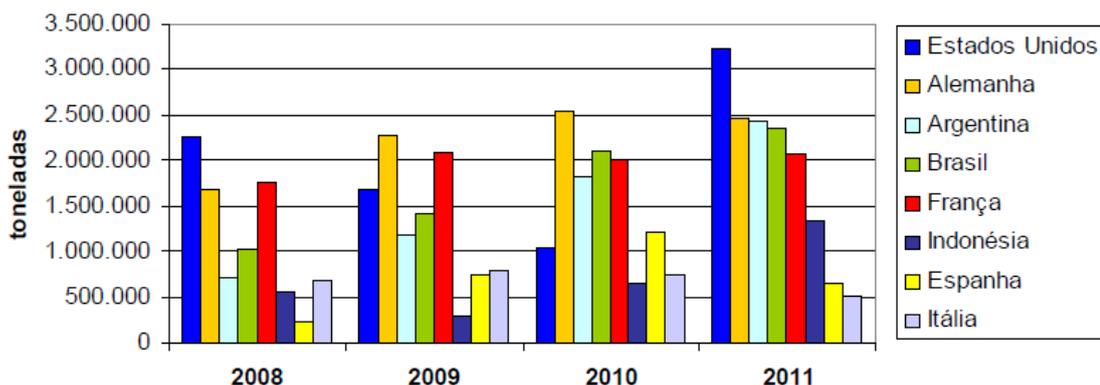
Biocombustível, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, é definido como “derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustível derivado de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia”. E, segundo a Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005), podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diferentes proporções.

O biodiesel é o diesel derivado de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais (DÍAZ-BALLOTE *et al*, 2009), e é considerado um combustível limpo, seguro, renovável e biodegradável (PALASH *et al*, 2015 e HU *et al*, 2012). Por serem totalmente miscíveis e por terem praticamente as mesmas propriedades (AQUINO *et al*, 2012), o biodiesel pode substituir parcial ou completamente o diesel mineral, sob sua forma pura ou misturado ao último, em quaisquer proporções (AKITA *et al*, 2012), nos motores movidos a diesel com pouca ou nenhuma modificação e adaptação onerosas (FAZAL *et al*, 2011) e ainda oferece vantagens quanto ao desgaste e desempenho do motor, custo e disponibilidade (DORADO *et al*, 2003; KUNG *et al*, 2012 e KHAN *et al*, 2009) e proporciona uma melhor capacidade de lubrificação (KNOTHE, 2005). Dentre as desvantagens nesse quesito está a baixa densidade do biocombustível em comparação com o diesel, exigindo uma maior quantidade de combustível para alcançar o mesmo poder energético ao acionar o motor (SINGH *et al*, 2012).

Entretanto, o uso veicular do biodiesel não é a sua única forma de emprego, também pode ser empregado na geração de energia elétrica em comunidades isoladas ou em locais que dependem de geradores movidos a óleo diesel (D’AGOSTO *et al*, 2015). Com isso, o consumo desse combustível obteve um notável aumento desde a última década, em especial na Europa, Alemanha, França e Áustria e, ultimamente, chamou a atenção de Estados Unidos,

Canadá, Malásia, Indonésia, Índia e muitos outros países (KAUL *et al*, 2007). Já o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo (D'AGOSTO *et al*, 2015), apesar de ainda ser consideravelmente dependente dos combustíveis fósseis, como mostram as Figuras 1 e 2.

### Produção Anual dos Maiores Produtores Mundiais de Biodiesel

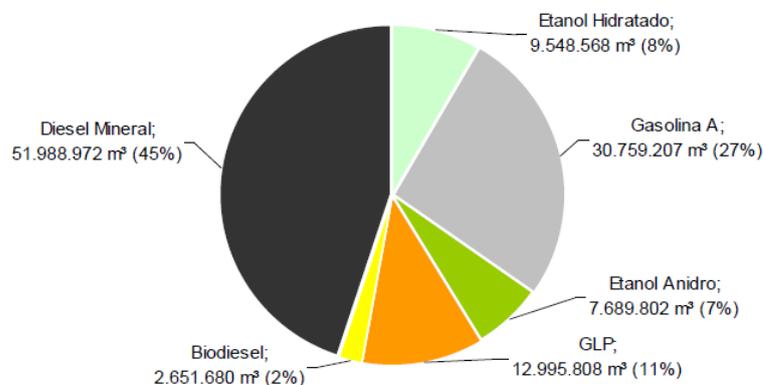


**Figura 1** – Produção anual dos maiores produtores mundiais de biodiesel.

**Fonte:** Adaptação ANP, 2012; CAER, 2012; EBB, 2012; IEA, 2011; USDA, 2012 e USDE, 2011.

### Matriz de Combustíveis Veiculares

Consumo em 12 meses (set/11 - ago/12)



**Figura 2** – Matriz de combustíveis veiculares brasileira.

**Fonte:** ANP, 2012.

Para o meio ambiente, a combustão do biodiesel possibilita uma redução na emissão de gases de efeito estufa, hidrocarbonetos e materiais particulados (NABI *et al*, 2009; QI *et al*, 2009; RAHEMAN e GHADGE, 2007; McCROMICK *et al*, 2005 e BASHA *et al*, 2009) e sua composição possui um elevado número de cetanos e é ausente de compostos aromáticos (D'AGOSTO *et al*, 2015 e SINGH *et al*, 2012). Quando comparado ao diesel, oferece maior biodegradabilidade, manuseio seguro e reduzida toxicidade oral e dérmica de compostos mutagênicos e carcinogênicos, possibilitando benefícios à saúde humana, além de ser menos

poluente para a água e o solo (D'AGOSTO *et al*, 2015). Portanto, é o combustível mais adequado ambientalmente para ser adotado em áreas sensíveis (parques nacionais, lagos e rios) e confinadas (metrô, minas e pedreiras), onde as condições ambientais e de proteção dos trabalhadores devem atender a altos padrões (KALLIGEROS *et al*, 2003). Em adição, sua produção permite a reciclagem de óleos e gorduras que seriam descartados de outra forma (AKITA *et al*, 2012).

Um estudo realizado na Índia afirma que se 10% de toda produção de óleo de mamona for transformada em biodiesel, cerca de 80 mil toneladas de emissão de CO<sub>2</sub> poderão ser evitadas anualmente (PANWAR *et al*, 2011). O CO<sub>2</sub> liberado durante a combustão do biodiesel poderia ser reciclado na próxima safra e, desse modo, nenhuma carga adicional seria lançada ao meio ambiente (PANWAR *et al*, 2010).

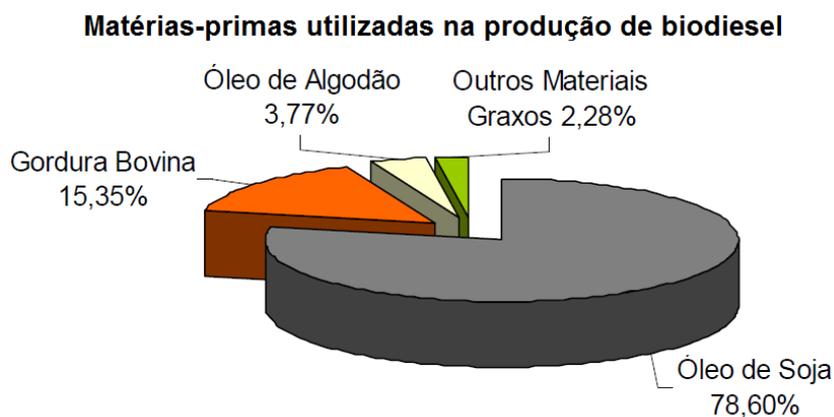
Além do óleo de mamona, o biodiesel pode ser processado a partir de várias fontes de origem animal e vegetal, tais como soja, amendoim, girassol, algodão e sebo. A escolha da matéria-prima para a produção do biodiesel está diretamente ligada às suas propriedades e à sua disponibilidade em cada região.

### **3.2.1 Matérias-primas**

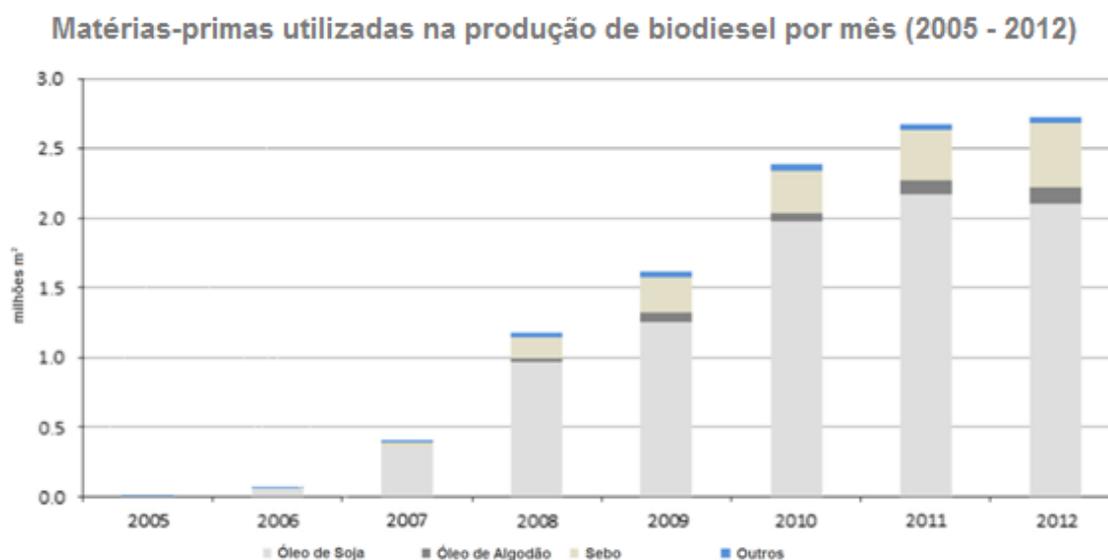
O biodiesel é obtido através da reação química, denominada transesterificação, de triglicerídeos com um álcool na presença de um catalisador. As principais fontes de triglicerídeos utilizados na produção de biodiesel são provenientes de origem animal (gordura animal) ou vegetal (óleo vegetal). Metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico são alguns dos alcoóis que podem ser empregados na reação (MA E HANNA, 1999), porém, os mais comuns são o metanol (rota metílica) e o etanol (rota etílica). Enfim, a transesterificação pode ser de catálise ácida, básica ou enzimática (D'AGOSTO *et al*, 2015).

Existe uma ampla gama de matérias-primas consumidas na produção de biodiesel que varia concordantemente com as condições locais de cada país. No contexto internacional, os óleos de dendê, de canola, de girassol, de soja e de colza estão entre as fontes mais adotadas, inclusive óleos residuais oriundos da fritura de alimentos (D'AGOSTO *et al*, 2015). Enquanto que, no Brasil, tanto a soja, o girassol, o babaçu, o amendoim quanto a mamona, o dendê e o pinhão manso podem atuar no processamento do biodiesel (MATTEI, 2009). Todavia, a principal fonte é o óleo de soja, que representa 77,4% da demanda total de matéria-prima (ANP, 2013). Em segundo lugar está a gordura animal (sebo bovino), com 16,8% do total,

seguida do algodão (4,3% do total), conforme Figura 3. A Figura 4 demonstra a evolução do uso de matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2012.



**Figura 3** – Participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.  
**Fonte:** ANP, 2012.



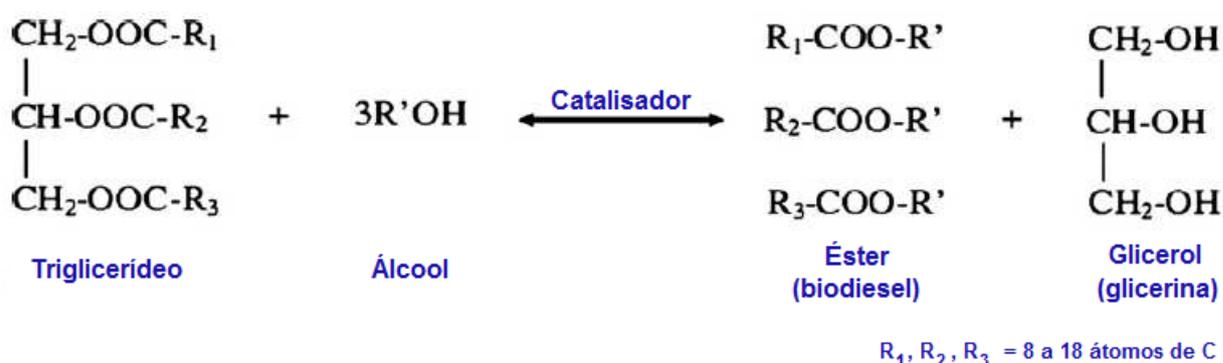
**Figura 4** – Matérias-primas utilizadas por mês na produção de biodiesel.  
**Fonte:** D'AGOSTO *et al*, 2015.

Considerando a rota de transesterificação, a rota metílica é a mais sugerida (D'AGOSTO *et al*, 2015), uma vez que possui menor custo e melhores propriedades físico-químicas, o que possibilita condições de produção mais adequadas, como menor excesso requerido, menores temperatura e tempo de reação. Além disso, por ter uma menor cadeia carbônica, facilita o processo de separação entre os ésteres e a glicerina produzidos. Sob o aspecto ambiental, o etanol é mais vantajoso por ser menos tóxico e derivado de fonte renovável e, no Brasil, pela grande disponibilidade (SILVA *et al*, 2010).

Em relação ao catalisador, a reação pode ser catalisada por ácidos sulfônicos, sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), e clórico ( $\text{HClO}_3$ ). Via catálise básica, hidróxidos de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e de potássio ( $\text{KOH}$ ), carbonatos e compostos de sódio correspondentes ou alcóxidos de potássio são os mais indicados. As lipases também podem ser utilizadas como biocatalisadores (D'AGOSTO *et al*, 2015). A transesterificação em meio alcalino é a mais conhecida na produção de biodiesel, apesar de ser muito sensível à presença de ácidos graxos livres, cuja reação diminuiria o rendimento do processo. Em meio ácido, a quantidade de ácidos graxos livres no meio não é relevante, contudo, a transesterificação ácida requer condições de trabalho mais energéticas, exigindo elevados tempo de reação, proporção de reagentes e temperatura (RAMOS *et al*, 2011).

### 3.2.2 Reação de transesterificação

Os óleos e as gorduras são formados basicamente por triglicerídeos, substâncias constituídas por três longas cadeias de ácidos graxos (SINGH e SINGH, 2010; JAIN e SHARMA, 2010 e MATA *et al*, 2010), que apresentam elevada viscosidade e, conseqüentemente, não podem ser usadas como combustível. Para reduzir essa viscosidade, tais compostos são convertidos em ésteres por uma reação de transesterificação (Figura 5), na qual três moléculas menores de éster, o biodiesel, e uma de glicerina são obtidas a partir de uma molécula de triglicerídeo (FAZAL *et al*, 2011) e três de álcool, além de um catalisador para aumentar o desempenho da reação (D'AGOSTO *et al*, 2015).



**Figura 5** – Representação da reação de transesterificação entre triglicerídeo e álcool.

Fonte: ABBASZADEH *et al*, 2012.

Após o término da reação química, podem ser visualizadas duas fases: a menos densa, biodiesel, que precisa ser separada da mais densa, glicerina, para ser purificada. Típicos contaminantes como glicerina residual, catalisadores, ácidos graxos livres, água, dentre outros

são, então, lavados para aprimorar a qualidade do combustível e atender às normas (ASTM D6751–12, 2012).

Por se tratar de uma reação reversível, excesso de álcool é adicionado a fim de favorecer o lado dos produtos (D'AGOSTO *et al*, 2015), adquirindo maior rendimento.

Ademais, diversas variáveis operacionais influenciam o processo industrial do biodiesel, sendo as principais: especificação do óleo, concentração do catalisador, razão álcool/óleo, temperatura e pressão da reação, intensidade da agitação e tempo de residência (ABBASZAADEH *et al*, 2012).

Por ser o método mais utilizado e economicamente viável, o processo de transesterificação nas usinas de biodiesel da Petrobras Biocombustível (Figura 6) é conduzido via rota metálica e catálise básica. Em síntese, a reação entre o triglicerídeo (óleo vegetal e/ou gordura animal) e o álcool (metanol), na presença do catalisador (metilato de sódio), ocorre próxima a 64° C, em pressão atmosférica, e é seguida das etapas de decantação, neutralização, lavagem, destilação e filtração, resultando em biodiesel (produto) e glicerina (subproduto) especificados (TORRES, 2013).



**Figura 6** – Usina de biodiesel em Montes Claros.  
**Fonte:** TORRES, 2013.

Antes de prosseguirem para o processo de transesterificação nas usinas da Petrobras, o sebo bovino (refino físico) e os óleos vegetais (refino químico) brutos passam por um pré-tratamento para purificar os triglicerídeos com a remoção de componentes indesejados, especialmente ácidos graxos, fosfolipídeos e água (TORRES, 2013).

### 3.3 Corrosão

#### 3.3.1 Poder corrosivo do biodiesel

Embora a sua aceitação em aplicações automotivas ser relativamente uma história de sucesso, dúvidas continuam a surgir no que diz respeito à natureza corrosiva e à degradação das propriedades do biodiesel (FAZAL *et al*, 2011).

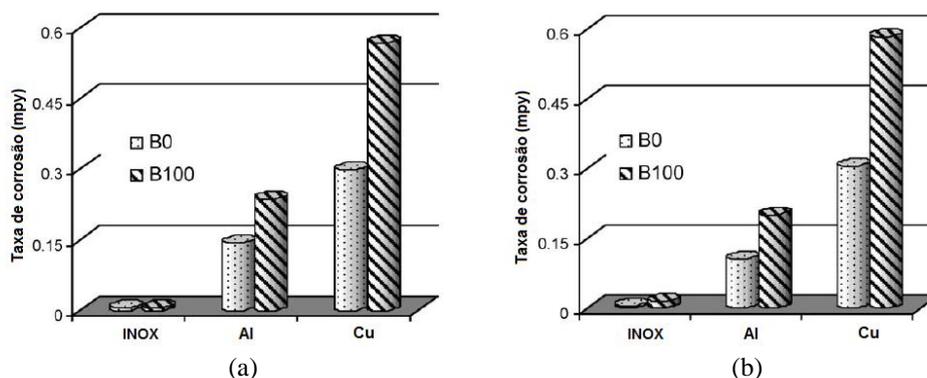
A corrosão é o processo de degradação de um metal através de uma reação com outros materiais em contato (SINGH *et al*, 2012) e, apesar de apresentar inúmeras vantagens em comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel é notavelmente mais corrosivo, menos estável e mais susceptível a reações químicas, a menos que seja modificado ou tratado com aditivos (HASEEB *et al*, 2010 e McCORMICK *et al*, 2007). Logo, até os dias de hoje, motores de ignição por compressão são ajustados somente com mistura de biodiesel com diesel (SINGH *et al*, 2012).

A capacidade corrosiva do biodiesel é proveniente da sua composição química, sendo composto por moléculas insaturadas, que podem ser facilmente degradadas (SINGH *et al*, 2012), e por enxofre, em alguns casos, afirma Jung *et al* (2006). A degradação do biodiesel é causada por reações de oxidação, sobretudo devido à absorção de umidade e ao ataque de micro-organismos durante o armazenamento e o uso (FAZAL *et al*, 2010). Sua oxidação conduz à formação de uma variedade de produtos, como peróxidos e hidroperóxidos que, posteriormente, são convertidos em aldeídos, cetonas e ácidos voláteis e de cadeia curta (KARAVALAKIS *et al*, 2010). Fora isso, espécies de massa molecular mais elevada também podem ser formadas através de uma polimerização oxidativa (KARAVALAKIS *et al*, 2011). Outro fato é a presença de impurezas, como água, álcool, ácidos graxos livres, excesso de glicerina e de catalisador do processo (HASEEB *et al*, 2011), obtidos a partir de purificação ou conversão incompletas, provocando, além da corrosão, depósitos no motor e, em último caso, falha do combustível (NAGY *et al*, 2010). Comparado ao diesel, o biodiesel é mais higroscópico, o que permite a condensação de água na superfície metálica, favorecendo a corrosão (FAZAL *et al*, 2010). Por fim, o biodiesel tem uma boa capacidade de lubrificação e uma polaridade apreciável e, à vista disso, tem uma tendência mais elevada para dissolver tanto peças metálicas quanto materiais poliméricos (SINGH *et al*, 2012). É importante salientar que até mesmo a presença de íons metálicos oriundos da corrosão pode catalisar outras reações indesejáveis, ocasionando a instabilidade do biodiesel, da mesma forma que a

temperatura e o contato com o ar e outros fatores contribuem com o processo corrosivo (KNOTHE, 2007).

Em seus trabalhos, Sarin *et al* (2009) descobriram que, durante a oxidação, o éster metílico dos ácidos graxos geralmente forma um radical próximo à carbonila e, em seguida, liga-se rapidamente ao oxigênio do ar, alterando as propriedades do biodiesel, as quais incluem viscosidade, acidez total, densidade, entre outros (FAZAL *et al*, 2010). Ao passo que Tsuchiya *et al* (2006) comprovaram o ataque corrosivo do biodiesel mesmo em proporções menores na mistura com o diesel. Já as pesquisas de Knothe e Steidley (2005) e Holser e Harry-O’Kuru (2006) concluíram que o biocombustível sempre proporciona melhor ação lubrificante que o combustível fóssil. Kaul *et al* (2007) estudaram vários tipos de biodiesel de diferentes matérias-primas e perceberam que os biodieseis de *Jatropha curcas* e *Salvadora* foram mais agressivos para os metais que os de *Karanja* e *Mahua*.

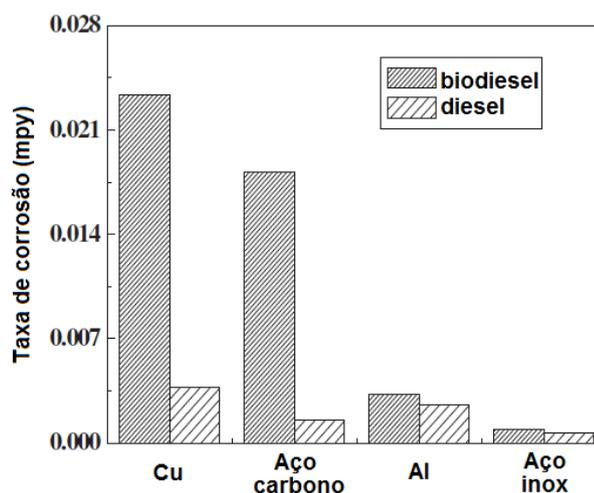
Conforme Singh *et al* (2012), o nível da corrosão depende do tipo de material em contato com o biodiesel, das matérias-primas selecionadas para sua síntese e das condições inerentes ao processo (temperatura, teor de água, entre outros). Em geral, ligas de cobre exibem maior propensão à corrosão do que as ferrosas e de alumínio nesse meio, como confirmaram Akita *et al* (2012), Kaul *et al* (2007) e Geller *et al* (2008). Inclusive, os últimos constataram perda de massa e depósitos sobre a superfície do cobre e do bronze, em razão da corrosão por pite. Em concordância, Sgroi *et al* (2005) colocaram peças de bronze imersas em biodiesel por 10 horas, numa temperatura de 70° C e visualizaram corrosão por pite em sua superfície. Já Fazal *et al* (2010) investigaram o comportamento frente à corrosão de diversos materiais automotivos em biodiesel de dendê e diesel de petróleo e observaram que o cobre e o alumínio apresentaram corrosão, enquanto que o aço inoxidável permaneceu inalterado (Figura 7) em ambos os meios.



**Figura 7** – Taxas de corrosão, em milímetro por ano (mpy), para aço inoxidável, alumínio e cobre em diesel (B0) e em biodiesel (B100) depois de 600 horas (a) e 1200 horas de imersão a 80° C.

**Fonte:** FAZAL, 2010.

Hu *et al* (2012) também analisaram a resistência à corrosão de cobre, aço carbono, alumínio e aço inoxidável, materiais presentes nos motores a diesel, através da imersão em biodiesel por dois meses. Os resultados indicaram que os efeitos da corrosão no cobre e no aço carbono foram mais pronunciados do que no alumínio e no aço inoxidável, como visualiza a Figura 8.



**Figura 8** – Taxas de corrosão dos metais imersos em biodiesel e diesel a 43° C.  
**Fonte:** HU *et al*, 2012.

Finalmente, Kaul *et al* (2007) concluíram que materiais como bronze, latão, cobre, chumbo, estanho e zinco podem oxidar na presença de diesel ou de biodiesel, enquanto que alumínio e aço inoxidável têm se mostrado compatíveis com tais combustíveis.

Com isso posto, o estudo da corrosão torna-se um imprescindível aspecto a se considerar na adoção do biodiesel como combustível, visto que muitas peças dos motores automotivos e dos equipamentos das indústrias de produção são constituídas por materiais metálicos.

### 3.3.2 Características da corrosão

Corrosão é a destruição de um material metálico por meio de reações entre o metal e o ambiente, através de fenômenos físicos, químicos ou eletroquímicos, os quais sempre acarretam num processo eletroquímico (McCAFFERTY, 2010).

A interpretação da corrosão torna-se relevante por quatro razões: vida e saúde humanas, custo da corrosão, conservação dos materiais e compreensão dos fenômenos corrosivos (McCAFFERTY, 2010). Num mundo tão industrializado, a sociedade torna-se dependente dos metais, assim como de seu desempenho e de sua conservação, posto que

inúmeras estruturas comerciais e residenciais são produzidas a partir deles, como pontes, meios de transporte, tubos e tanques, dentre outras. Além disso, estima-se que a corrosão consome de 3 a 5% de todo o Produto Interno Bruto (PIB) de um país e, portanto, seu estudo torna-se desafiador e indispensável (McCAFFERTY, 2010).

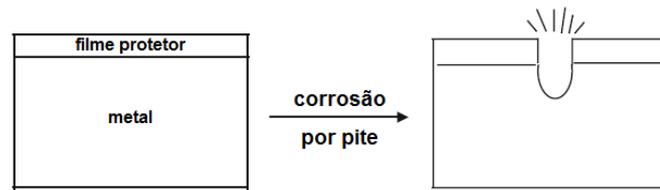
As duas principais formas de corrosão são a corrosão uniforme e a corrosão localizada. Na corrosão uniforme, o metal é atacado em toda extensão da superfície e na corrosão localizada, apenas em determinadas regiões. Apesar de afetar pequenas partes da superfície metálica, a corrosão localizada causa rápida perda pontual de espessura, criando descontinuidades concentradoras de tensão que prejudicam a resistência mecânica do metal e provocam falhas em serviço (CARBÓ, 2001 e RAMANATHAN, 2006). A corrosão localizada ainda pode se apresentar sob diversas formas e uma das mais perigosas é a corrosão por pite, onde o metal é agredido em pontos específicos da sua superfície.

Nos aços inoxidáveis, a forma de corrosão mais observada na superfície metálica é a corrosão por pite e, conforme analisado anteriormente, esse aço são menos suscetíveis à corrosão em biodiesel e, fora isso, são indicados na indústria de biocombustíveis por também possuir uma boa resistência mecânica (AIT ALBRIMI *et al*, 2015). Logo, a corrosão por pite e as propriedades dos aços inoxidáveis serão detalhadas adiante.

### **3.3.3 Corrosão por pite**

A corrosão por pite é comumente encontrada nos materiais metálicos que formam camada de passivação. Passivação é o fenômeno em que o metal reage com o meio ambiente, geralmente com água e/ou oxigênio, a fim de formar um filme protetor (camada de passivação) estável e aderente, formado geralmente por óxidos/hidróxidos, que reduz sua atividade química e eletroquímica (McCAFFERTY, 2010). Segundo Macdonald (1999), tal evento é favorecido nos aços inoxidáveis, níquel, cromo, alumínio, titânio e suas ligas.

Pite é uma forma de corrosão localizada na qual o ataque está confinado numa pequena área fixa da superfície metálica onde houve falhas na camada de passivação (Figura 9). Por ser de difícil detecção, a corrosão por pite é uma forma de corrosão relativamente agressiva e, aliado a isso, os pites podem provocar a corrosão de somente um componente do metal, deixando os demais intactos, e, na presença de uma tensão aplicada, servir de sítios de iniciação da corrosão sob tensão fraturante, outra catastrófica forma de corrosão (McCAFFERTY, 2010).

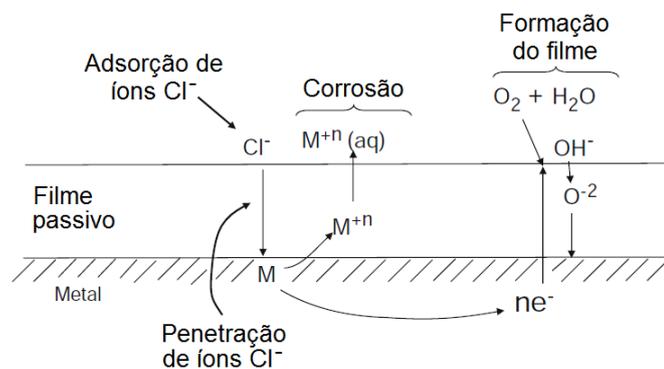


**Figura 9** – Esquema da corrosão por pite.  
**Fonte:** McCAFFERTY, 2010.

Rupturas na camada de passivação são ocasionadas por ânions agressivos, incluindo brometos, iodetos, sulfatos, nitratos e, principalmente cloretos. O íon cloreto,  $\text{Cl}^-$ , tem uma importância especial na corrosão por pite por diferentes motivos. Primeiramente, o cloreto é abundante, sendo constituinte de águas marinhas e salobras, sais de degelo e do ar, além de ser encontrado no corpo humano, podendo causar pites em implantes. Tal ânion também é contaminante de vários sistemas eletrônicos, devido à manipulação e ao processamento. Em adição, o íon  $\text{Cl}^-$  é uma base de Lewis forte (doador de elétrons) e tende a interagir com ácidos de Lewis (receptores de elétrons), como os cátions metálicos. Por último, trata-se de um ânion com alta difusão na camada passiva, já que é relativamente pequeno com tamanho bem parecido ao íon do oxigênio (McCAFFERTY, 2010).

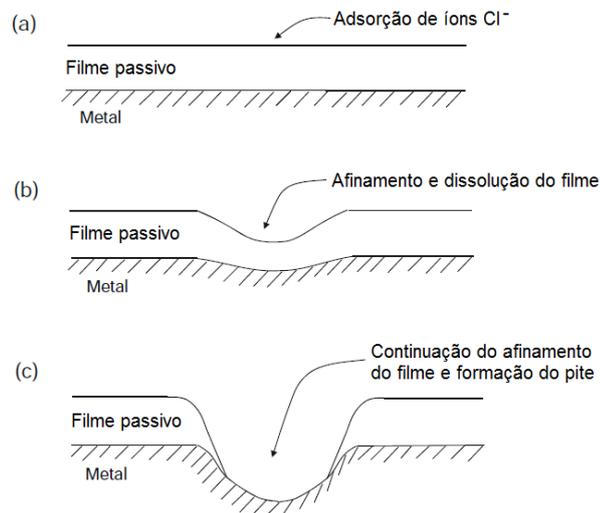
A corrosão por pite se divide em dois estágios: iniciação e propagação. A iniciação do pite se processa por três principais mecanismos: mecanismo de penetração, mecanismo de afinamento do filme e mecanismo de ruptura do filme. Enquanto que a sua propagação ocorre apenas por um desses mecanismos (McCAFFERTY, 2010).

No mecanismo de penetração, os ânions agressivos são transportados através do filme de óxido/hidróxido até a superfície metálica, onde participa de uma dissolução pontual na interface metal/camada passiva (McCAFFERTY, 2010 e MACDONALD, 1999), como visualiza a Figura 10.



**Figura 10** – Representação do mecanismo de penetração do pite.  
**Fonte:** McCAFFERTY, 2010.

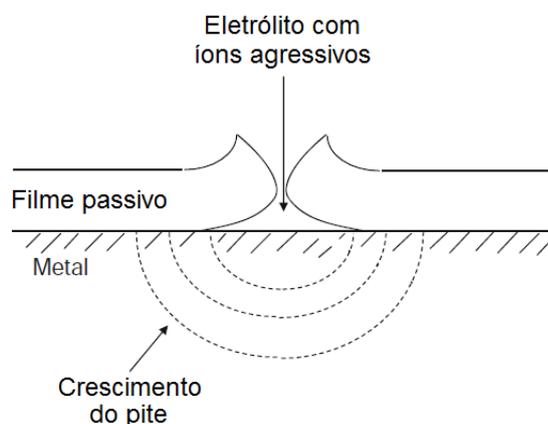
O pite também pode começar pelo mecanismo de afinamento do filme (Figura 11). Os íons agressivos podem adsorver na superfície para depois formar complexos com o filme protetor, acarretando dissolução local e, conseqüentemente, um afinamento do filme passivo (McCAFFERTY, 2010).



**Figura 11** – Representação do mecanismo de afinamento do filme, onde em (a) ocorre a adsorção do íon agressivo, em (b) o processo de afinamento se inicia e em (c) o pite é formado.

**Fonte:** McCAFFERTY, 2010.

O mecanismo de ruptura do filme ocorre quando as espécies agressivas penetram a camada protetora por entre suas fendas e/ou rachaduras, como disposto na Figura 12. Defeitos já existentes no filme são provocados por falhas desenvolvidas por eventos de hidratação/desidratação em sua superfície e pela infiltração de cloreto dentro delas. Variáveis metalúrgicas (contornos de grão, impurezas e inclusões) também podem fraturar a camada de óxido/hidróxido (McCAFFERTY, 2010), bem como, a presença de um forte campo elétrico (SATO, 1971).

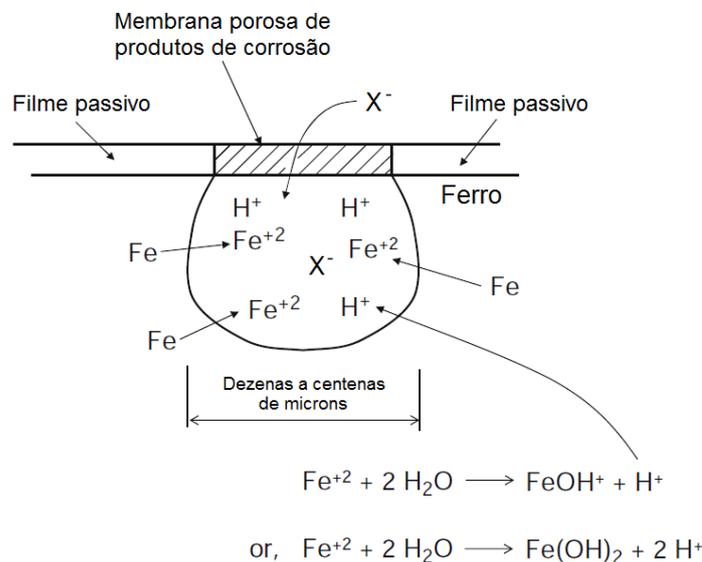


**Figura 12** – Representação do mecanismo de ruptura do filme.

**Fonte:** McCAFFERTY, 2010.

É importante ressaltar que os três mecanismos de iniciação do pite não ocorrem necessariamente de maneira isolada, de acordo com Yu *et al* (2000), que evidenciou os mecanismos de penetração e de afinamento do filme em alumínio no meio de solução de cloreto.

Após ter sido formado, a propagação do pite (Figura 13) se inicia da seguinte forma: devido à sua pequena área, íons metálicos dissolvidos se acumulam dentro do pite e sofrem hidrólise, aumentando a acidez do meio com a formação de cátions  $H^+$ ; para manter a neutralidade local, os ânions agressivos são migrados para dentro do pite, o que torna o processo autocatalítico, propiciando o crescimento do pite (McCAFFERTY, 2010).



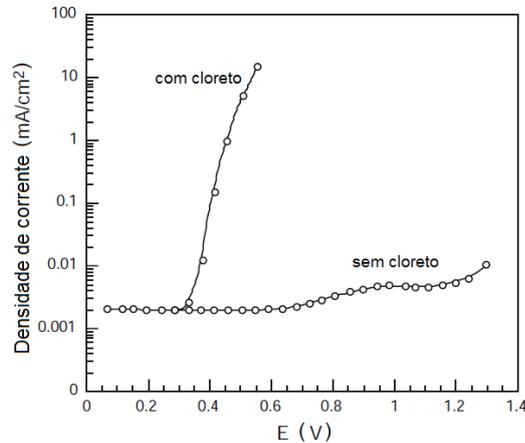
**Figura 13** – Representação da propagação do pite no ferro em meio contendo íons agressivos ( $X^-$ ).  
**Fonte:** McCAFFERTY, 2010.

### 3.3.3.1 Efeito do íon cloreto e da temperatura

Nas usinas da Petrobras Biocombustível, como a reação de transesterificação é reversível, o sistema reacional é dosado com ácido clorídrico para neutralizar o meio e evitar a reação inversa. Com base nas discussões anteriores, esse procedimento agrava o problema da corrosão no processo industrial, ocasionando falhas devido à corrosão causada pelo íon cloreto.

A tendência à corrosão por pite de um metal ou liga é caracterizada pelo seu potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), ou seja, o potencial em volts necessário para iniciar o pite, e quanto maior for o seu valor maior será a resistência do material à iniciação do pite. Na ausência de cloretos, os metais passivos conseguem manter sua passividade em potenciais acima do potencial de

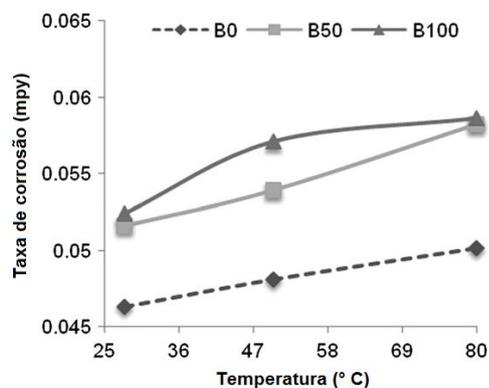
evolução do oxigênio, evitando assim a corrosão. Entretanto, na sua presença, o potencial de pite diminui e a taxa de corrosão e a densidade de corrente na região aumentam, fazendo com que a camada passiva sofra ataques localizados e o pite se inicie (XIN e LI *et al*, 2014 e McCAFFERTY, 2010), como mostra a Figura 14.



**Figura 14** – Curvas de polarização anódica de aço inoxidável em soluções com e sem presença de cloreto.  
**Fonte:** McCAFFERTY, 2010.

O potencial de pite não é o único parâmetro usado na análise da resistência de um metal ao pite, deve-se também levar em consideração sua taxa de propagação, que determina a profundidade e a quantidade dos pites e, como consequência, a vida útil da estrutura (McCAFFERTY, 2010).

Além do cloreto, outro fator que pode contribuir com a corrosão é a temperatura, já que a reação de transesterificação é favorecida em temperaturas mais elevadas. Fazal *et al* (2011) comprovaram que altas temperaturas agravam tanto a corrosão metálica (Figura 15) quanto a degradação do biodiesel, pois aumentam a cinética das reações (AQUINO *et al*, 2012).



**Figura 15** – Taxa de corrosão de aço macio depois de imersos em diesel (B0), mistura diesel/biodiesel (B50) e biodiesel (B100) a diferentes temperaturas.  
**Fonte:** FAZAL *et al*, 2011.

### 3.4 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente utilizados em vários setores industriais por serem dotados de excelentes resistências à corrosão e mecânica, uma vez que possuem uma camada de passivação fina, estável, invisível, durável e extremamente aderente de oxi-hidróxido de cromo em sua superfície (AIT ALBRIMI *et al*, 2015; SOLTANI *et al*, 2014 e IBRAHIM *et al*, 2009). Contudo, apesar de suportarem diversos meios agressivos, são susceptíveis à corrosão em soluções de cloretos (BEHPOUR *et al*, 2009 e BEHPOUR *et al*, 2009).

Aço inoxidável é uma liga ferrosa que contém, pelo menos, 10% de cromo em sua composição (ASM, 1993), a quantidade mínima necessária para conferir a resistência à corrosão característica deste tipo de aço (ISSF, 2012).

Existem aços inoxidáveis com diferentes composições, microestruturas e propriedades químicas e mecânicas (MODENESI, 2001). São mais de 100 tipos variados, subdivididos em quatro grupos principais em função da microestrutura predominante: ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex (austenoferríticos) (ISSF, 2012).

A microestrutura austenita, estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), destaca-se pela apreciável resistência à corrosão e a solicitações mecânicas, está presente predominantemente nos aços inoxidáveis austeníticos, cuja composição principal é composta por ferro, cromo e níquel. Os respectivos aços correspondem a 65-70% da produção mundial de aços inoxidáveis (MODENESI, 2001).

#### 3.4.1 Propriedades, classificação e composição química

De acordo com a Associação Brasileira do Aço Inoxidável (ABINOX, 2014), os principais atributos dos aços inoxidáveis austeníticos são:

- elevada resistência à corrosão;
- alta resistência mecânica;
- tenacidade e ductilidade elevadas;
- facilidade de conformação e boa soldabilidade;
- elevado coeficiente de expansão térmica;
- bom desempenho em altas e baixas temperaturas;
- não magnéticos;
- relação custo/benefício favorável.

Embora possuam inúmeras aplicações baseadas em suas características mecânicas, em geral, os aços inoxidáveis são utilizados em processos cuja exigência básica é a elevada resistência ao ataque químico por diferentes meios (MODENESI, 2001).

O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão do inox, pois, quando em contato com o meio oxidante, tende a formar uma camada de passivação de oxi-hidróxido de cromo rapidamente na superfície metálica (Figura 16), conferindo proteção contra o ataque de diversos meios corrosivos (CARBÓ, 2001).



**Figura 16** – Ilustração da camada passiva dos aços inoxidáveis.  
Fonte: ABINOX, 2014.

Geralmente, os aços inoxidáveis contêm teores superiores a 18% de cromo e 8% de níquel, mas existem algumas ligas em que o níquel é substituído parcial ou totalmente por manganês ou nitrogênio, elementos formadores e estabilizadores de austenita (MODENESI, 2001).

Os aços inoxidáveis austeníticos fazem parte da série 300 da classificação AISI (*American Iron and Steel Institute*), que considera a microestrutura e a composição química das ligas, dispostos na Figura 17. O sufixo L significa *low carbon* e indica que o inox tem menos de 0,03% de carbono.

Os aços 304L, 316L, 317L e 904L foram os materiais sugeridos e selecionados pela Petrobras Biocombustível para serem avaliados neste estudo. A Tabela 2 exhibe a composição química dos metais analisados, com base na norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) A240/A240M-12 (2012), que estabelece requisitos para a composição dos aços inoxidáveis.

**Tabela 2** – Composição química dos aços inoxidáveis estudados.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS (%)										
AISI	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
<b>304L</b>	0,03	2,0	0,045	0,03	0,75	17,5 – 19,5	8,0 – 12,0	–	0,10	–
<b>316L</b>	0,03	2,0	0,045	0,03	0,75	16,0 – 18,0	10,0 – 14,0	2,0 – 3,0	0,10	–
<b>317L</b>	0,03	2,0	0,045	0,03	0,75	18,0 – 20,0	11,0 – 15,0	3,0 – 4,0	0,10	–
<b>904L</b>	0,02	2,0	0,045	0,035	1,0	19,0 – 23,0	23,0 – 28,0	4,0 – 5,0	0,10	1,0 – 2,0

Fonte: ASTM A240/A240M-12, 2012.

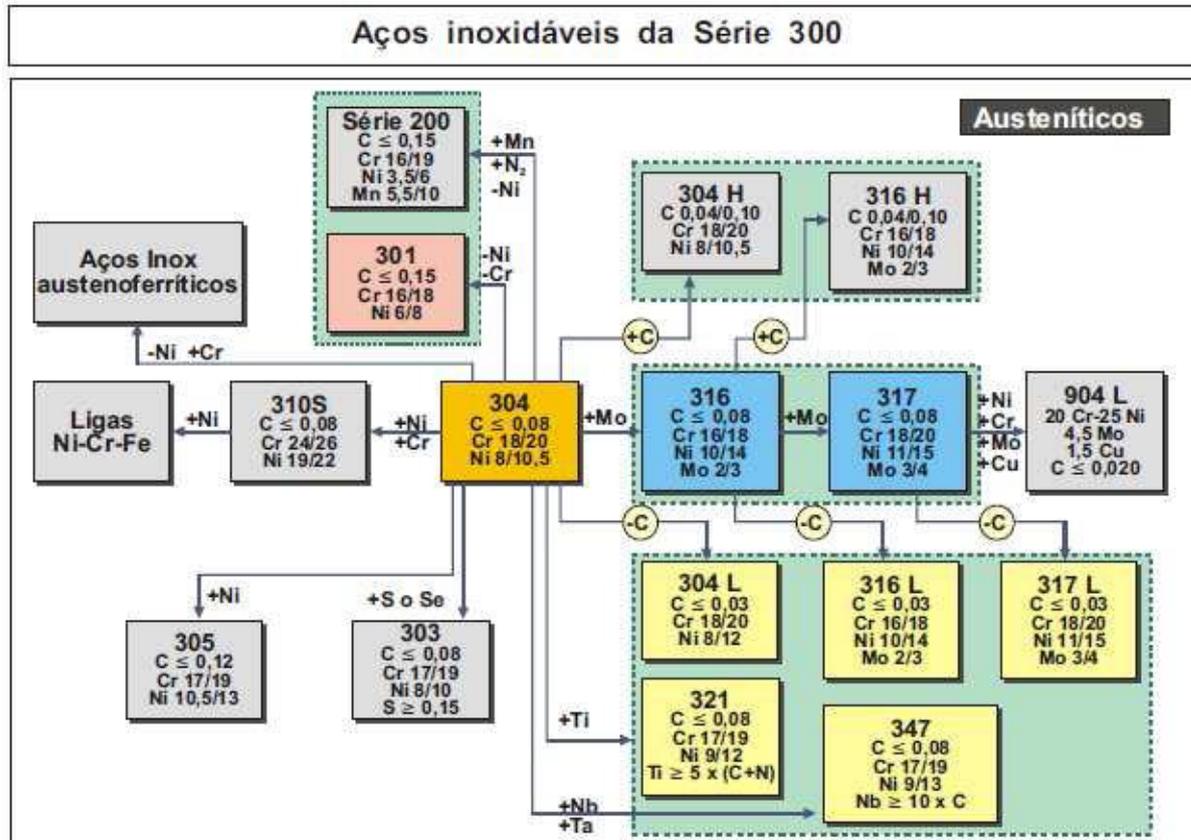


Figura 17 – Fluxograma dos aços inoxidáveis da série 300.

Fonte: CARBÓ, 2001.

### 3.4.2 Efeitos dos elementos de liga nos aços inoxidáveis

A composição química exerce grande influência nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do metal. Nos aços inoxidáveis, os elementos fundamentais são o cromo e o níquel, que contribuem para a resistência à corrosão e melhoria das propriedades mecânicas, respectivamente. A adição de outros elementos permite formar materiais com várias propriedades diferentes (MODENESI, 2001). A Tabela 3 a seguir apresenta os efeitos dos principais elementos de liga nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos.

O aumento do teor de determinados elementos de liga, especialmente cromo, molibdênio e nitrogênio, tende a aumentar a resistência do filme passivo do inox. Com essa perspectiva, o parâmetro PREN (*pitting resistance equivalent number*) permite comparar a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis e pode ser calculado a partir da Equação 1 (ASM, 2003):

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad (1)$$

**Tabela 3** – Principais elementos de liga e seus efeitos nos aços inoxidáveis austeníticos.

<b>ELEMENTO</b>	<b>EFEITO</b>
<b>Alumínio (Al)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• formador de ferrita;</li> <li>• em conjunto com o titânio pode causar endurecimento por precipitação;</li> <li>• formador de nitreto;</li> <li>• reduz a ocorrência de sensitização.</li> </ul>
<b>Carbono (C)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• forte formador de austenita;</li> <li>• aumenta a resistência mecânica e a dureza;</li> <li>• reduz a resistência à corrosão e à tenacidade em baixas temperaturas;</li> <li>• em menor teor, reduz a tendência à sensitização.</li> </ul>
<b>Cobalto (Co)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aumenta a resistência mecânica e a fluência em temperaturas elevadas.</li> </ul>
<b>Cobre (Cu)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aumenta a resistência à corrosão em meios ácidos.</li> </ul>
<b>Cromo (Cr)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• formador de ferrita e de carboneto;</li> <li>• elemento principal para a formação da camada passiva que confere resistência à corrosão aos aços inoxidáveis.</li> </ul>
<b>Manganês (Mn)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• formador de austenita.</li> </ul>
<b>Molibdênio (Mo)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• formador de ferrita e de carboneto;</li> <li>• reduz a ocorrência de sensitização;</li> <li>• aumenta a resistência mecânica e a fluência em temperaturas elevadas;</li> <li>• aumenta a resistência à corrosão localizada.</li> </ul>
<b>Nióbio (Nb)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• forte formador de carboneto;</li> <li>• reduz a ocorrência de sensitização (estabilizante);</li> <li>• pode causar endurecimento por precipitação.</li> </ul>
<b>Níquel (Ni)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• formador de austenita;</li> <li>• aumenta a resistência à corrosão em meios ácidos.</li> </ul>
<b>Nitrogênio (N)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• forte formador de austenita;</li> <li>• aumenta a resistência mecânica;</li> <li>• prejudica a soldabilidade.</li> </ul>
<b>Silício (Si)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• formador de ferrita;</li> <li>• melhora a resistência à formação de carepa.</li> </ul>
<b>Titânio (Ti)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• forte formador de carboneto e nitreto;</li> <li>• reduz a ocorrência de sensitização (estabilizante);</li> <li>• forte formador de ferrita;</li> <li>• melhora a resistência mecânica a altas temperaturas;</li> <li>• em conjunto com o alumínio, pode causar endurecimento por precipitação.</li> </ul>
<b>Tungstênio (W)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• forte formador de ferrita;</li> <li>• aumenta a resistência mecânica e a fluência em temperaturas elevadas.</li> </ul>
<b>Enxofre (S), Fósforo (P) e Selênio (Se)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• aumentam a sensibilidade à fissuração;</li> <li>• melhora a usinabilidade.</li> </ul>

Fonte: ASM, 1993 e MODENESI, 2001.

### 3.4.3 Comparação entre os aços 304L, 316L, 317L e 904L

O aço 304L é o aço inoxidável com maior variedade de aplicações dentre os aços escolhidos, as quais incluem inúmeras indústrias dos segmentos alimentício, farmacêutico, aeronáutico e petroquímico, já que possui uma combinação de propriedades químicas e mecânicas, boa resistência à corrosão, boa soldabilidade e elevadas tenacidade e resistência mecânica, em conjunto com o menor preço (CARBÓ, 2001).

A adição de molibdênio no aço 316L confere uma maior homogeneidade do filme passivo, o que dificulta a passagem de íons agressivos, aumentando o potencial de pite da liga (McCAFFERTY, 2010). Por isso, o 316L é empregado em sistemas que requerem maior resistência à corrosão localizada.

Por possuir maiores teores de cromo, níquel e molibdênio, o aço 317L é mais resistente à corrosão que os aços 304L e 316L, visto que o cromo favorece a formação da camada passiva, o níquel estabiliza a microestrutura da austenita e o molibdênio protege contra o ataque por pites.

O aço 904L é considerado um aço superaustenítico e é encontrado em locais com condições muito agressivas. Sua composição indica que o material resiste ao processo de soldagem (baixos teores de carbono) e às corrosões localizada (altos valores de cromo e molibdênio), sob tensão (maior teor de níquel) e em diversos meios ácidos (presença de cobre) (CARBÓ, 2001). A desvantagem é seu alto custo que chega a ser cinco vezes maior que o aço 316L, por exemplo (TORRES, 2013), podendo ser substituído, em alguns casos, por aços inoxidáveis duplex que possuem um melhor preço (CARBÓ, 2001).

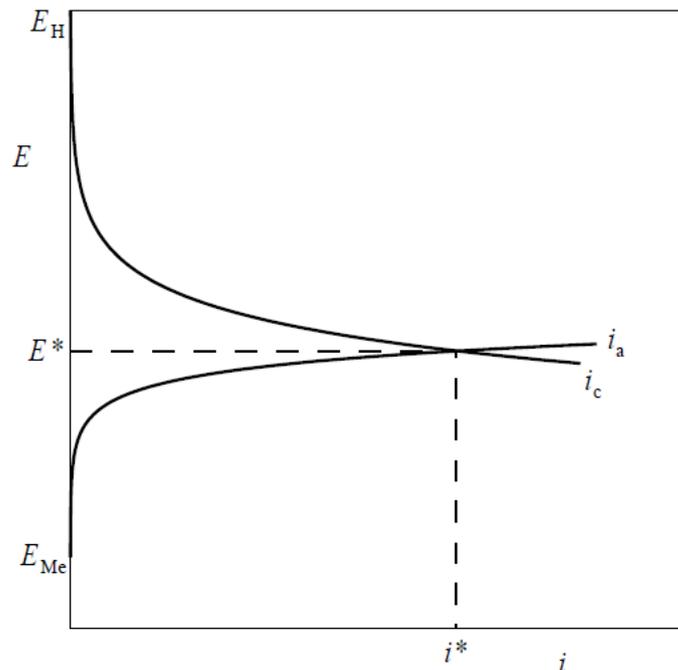
### **3.5 Técnicas Eletroquímicas**

A corrosão representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo, pelo menos, uma de natureza anódica e outra de natureza catódica. Para investigar o comportamento da corrosão dos aços inoxidáveis nos fluidos da produção do biodiesel, foram escolhidas as técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e de espectroscopia de impedância eletroquímica.

#### **3.5.1 Potencial de circuito aberto (OCP)**

Para Wolyneec (2003), ao interpretar o potencial de circuito aberto de um sistema, é necessário admitir que o processo corrosivo de um metal aconteça numa solução desaeurada e de elevada condutividade, a fim de evitar os efeitos de eventual queda ôhmica, e envolva basicamente a reação anódica de dissolução do metal e a reação catódica de redução do hidrogênio. Nessas condições, cada uma das reações será caracterizada pelo seu respectivo potencial de equilíbrio e suas correspondentes curvas de polarização.

Todavia, para que a corrosão continue, a reação de redução do hidrogênio precisa receber os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal, causando tanto corrosão do metal quanto evolução do hidrogênio. Tal fenômeno só ocorre quando a densidade de corrente anódica da dissolução do metal,  $i_a$ , for igual a da corrente catódica,  $i_c$ , referente à redução do hidrogênio e, como resultado, o sistema adota um potencial de eletrodo intermediário,  $E^*$ , entre os dois potenciais de equilíbrio, correspondente à interseção da curva anódica do metal com a curva catódica do hidrogênio, como disposto na Figura 18. Esse potencial é conhecido como potencial de corrosão, obtido pela medida do potencial de circuito aberto (*open circuit potential* – OCP) e a densidade de corrente relacionada a ele é chamada de densidade de corrente de corrosão,  $i^*$ , também designada como taxa de corrosão ou velocidade de corrosão, sendo  $i^* = i_a = i_c$  (WOLYNEC, 2003).



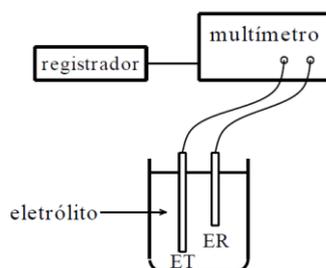
**Figura 18** – Curvas de polarização da corrosão de um metal (Me) em solução aquosa desaerada, sendo  $E_H$  o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio,  $E_{Me}$  o potencial de equilíbrio da reação de dissolução do metal,  $E^*$  o potencial de corrosão e  $i^*$  a densidade de corrente da corrosão.

Fonte: WOLYNEC, 2003.

Nota-se, portanto, que, quando duas reações se processam ao mesmo tempo sobre um eletrodo, uma polariza a outra de modo a assumirem ambas um potencial de eletrodo comum (WOLYNEC, 2003).

O potencial de corrosão pode fornecer informações importantes a respeito das técnicas de proteção contra a corrosão e da avaliação dos processos corrosivos. Além disso, é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação, pois, como se trata de um potencial

inerente ao metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial em relação a um eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003), de acordo com a Figura 19.



**Figura 19** – Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão, onde ET é o eletrodo de trabalho e ER é o eletrodo de referência.

**Fonte:** WOLYNEC, 2003.

Em muitas aplicações, é interessante acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo. Sendo assim, é conveniente conectar ao multímetro um registrador e proceder a um registro contínuo da variação do potencial com o tempo (WOLYNEC, 2003).

### 3.5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica muito útil na caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos (CHINAGLIA *et al*, 2008). Com isso, pode ser usada para investigar os mecanismos e as taxas de corrosão de materiais metálicos (EBRAHIMI *et al*, 2012), bem como as características dos biocombustíveis.

Seu método é baseado na aplicação de um potencial de corrente alternada (AC) com diferentes valores de frequência (WOLYNEC, 2003). Essa técnica apresenta diversas vantagens quando comparada às técnicas de corrente contínua (DC), destacando-se as seguintes:

- utilização de sinais pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- a resistência à polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas numa mesma medida;

Quando um circuito DC passa para um circuito AC, a noção de “resistência” como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser estendida, porque, além dos

resistores, capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de uma corrente alternada. As resistências que esses elementos opõem à corrente alternada são denominadas resistências reativas ou reatâncias. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que na resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor, ao passo que, na reatância a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância (CHINAGLIA *et al*, 2008).

Nicolau *et al* (2014) afirmam que, em síntese, a impedância de um sistema é definida pela relação entre a aplicação de um potencial neste e sua resposta em corrente elétrica, gerando um circuito elétrico que varia de acordo com o número de interfaces presentes. Segundo eles, quando um campo elétrico é aplicado em placas capacitivas separadas por um material dielétrico, como um combustível, as cargas elétricas de átomos, moléculas e íons sofrem um deslocamento em relação às suas posições originais de equilíbrio e, então, o material é polarizado. Por esta razão, os modelos de comportamento dielétrico são baseados em combinações em série e/ou em paralelo de resistências (R) e capacitores (C), as quais conseguem explicar a contribuição de todos os mecanismos ativos para a polarização dielétrica global (NICOLAU *et al*, 2007; NUCCI *et al*, 2006; MANGION *et al*, 1992; MIJOVIC *et al*, 1995; MIJOVIC e YEE, 1994; BELLUCCI *et al*, 1994 e GALLONE *et al*, 1998), indicando os valores de resistência da solução (Rs) e de resistência à polarização Rp. A impedância, Z, é representada em termos dos seus componentes real (Z') e imaginário (Z'') (NICOLAU *et al*, 2014). Assim:

$$Z = Z' - jZ'' \quad (2)$$

$$Z' = R_s + \left( \frac{R_p}{1 + R_p^2 C^2 \omega^2} \right) \quad (3)$$

$$Z'' = \frac{\omega C R_p^2}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \quad (4)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular e  $j = \sqrt{-1}$ .

A fim de assegurar melhores qualidade e precisão nas análises dos dados de impedância, tornou-se bastante popular utilizar um elemento de constante de fase (CPE) em paralelo com uma resistência nos circuitos elétricos ao invés de um capacitor ideal (C)

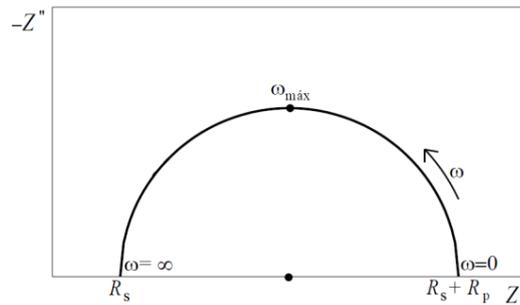
(BARSOUKOV e MACDONALD, 2005 e GARCÍA-SANCHEZ *et al*, 2003. Com o elemento CPE é possível uma análise de maior precisão da atuação da dupla camada elétrica do sistema (HOSEINPOOR *et al*, 2014) e é utilizado para descrever a mudança de fase independente da frequência entre o potencial de senoidal alternada e sua resposta da corrente e para modelar o comportamento da frequência, correspondentes a diversos fenômenos físicos, tais como a heterogeneidade das superfícies (GROWCOCK e JASINSKI, 1989). CPE é expresso na impedância como (EGHLIMI *et al*, 2014):

$$Z(\omega) = Z_0 (i\omega)^{-n} \quad (5)$$

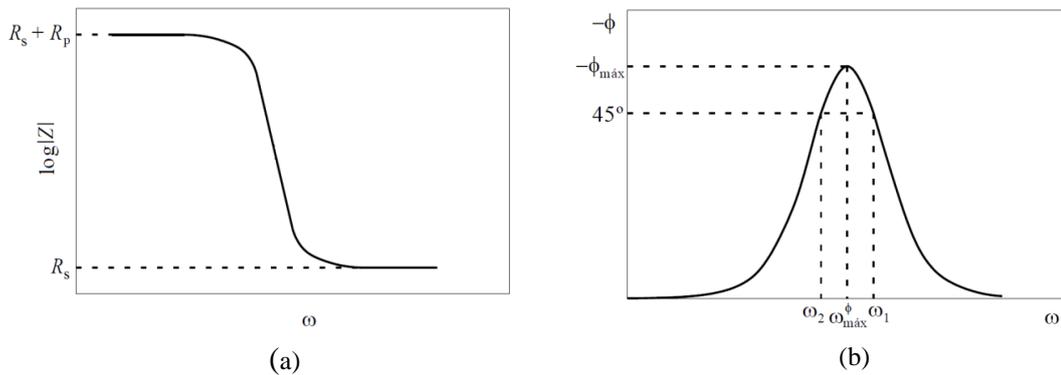
onde  $Z_0$  é uma constante,  $\omega$  é a frequência angular ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$  e é igual a  $2\pi f$ , onde  $f$  é a frequência em Hz) e  $n$  ( $0 \leq n \leq 1$ ) é seu expoente. Dependendo do valor de  $n$ , CPE pode representar resistência, capacitância, indutância ou impedância de Warburg (EGHLIMI *et al*, 2014).

Os circuitos elétricos são desenvolvidos com base nos perfis dos diagramas de Nyquist e de Bode. No primeiro, a variação  $Z$  em função da frequência é traçada em um plano complexo em termos de sua parte real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) (Figura 20), ao mesmo tempo que, o segundo é plotado a partir da frequência ( $\omega$ ) em função do logaritmo do módulo da impedância ( $|Z|$ ) e em função do ângulo de fase (Figura 21) (WOLYNEC, 2003).

O número de estudos que exploram e sugerem a adoção deste método para avaliar as propriedades do biodiesel vem crescendo significativamente (M'PEKO *et al*, 2013). Dessa forma, a espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido proposta como uma maneira relativamente rápida e sensível de caracterizar o biodiesel (KOEHLER *et al*, 2008; PRIETO *et al*, 2008 e DE SOUZA *et al*, 2013), petróleo e seus fluidos (GOUAL, 2009; EVDOKIMOV e LOSEV, 2010; GOUAL e ABUDU, 2010 e ZENG *et al*, 2009), polímeros (NICOLAU *et al*, 2007; NUCCI *et al*, 2006 e MANGION *et al*, 1992) e outros materiais. Os dados obtidos com o emprego dessa técnica permitem uma determinação precisa das grandezas físicas dos combustíveis, como constante dielétrica, resistividade e tempo de relaxamento ou frequência (M'PEKO *et al*, 2013), do monitoramento do processo de produção, da avaliação da qualidade dos produtos finais (KOEHLER *et al*, 2008; PRIETO *et al*, 2008 e DE SOUZA *et al*, 2013) e, até mesmo, das suas características corrosivas.



**Figura 20** – Representação do Diagrama de Nyquist.  
**Fonte:** WOLYNEC, 2003.



**Figura 21** – Representação dos Diagramas de Bode em função de  $|Z|$  (a) e em função do ângulo de fase (b).  
**Fonte:** WOLYNEC, 2003.

Prieto *et al* (2008) determinaram as propriedades elétricas do biodiesel durante várias etapas de produção e Nicolau *et al* (2014) utilizaram a espectroscopia de impedância eletroquímica na avaliação da lubrificância do diesel e de misturas diesel/biodiesel com baixo teor de enxofre, enquanto que, Kung *et al* (2012) descobriram a proporção de mistura diesel/biodiesel ideal em termos da qualidade de combustível e de menor poluição ambiental. A técnica também permite distinguir propriedades de diferentes matérias-primas (M'PEKO *et al*, 2013) e teores de biodiesel nas misturas (DE SOUZA *et al*, 2013), através da interpretação das propriedades dielétricas do biodiesel. No aspecto da corrosão, Díaz-Ballote *et al* (2009) caracterizaram o comportamento da corrosão do alumínio exposto ao biodiesel e Akita *et al* (2012), além de investigarem a corrosão de aço carbono em biodiesel, também analisaram a resistividade do fluido e seu comportamento elétrico frente a variações de amplitude de potencial. Porém, trabalhos com o intuito de estudar a corrosão de aços inoxidáveis em biodiesel e/ou glicerina, por meio dessa técnica, não foram encontrados em pesquisa recente na literatura.

Ainda que seu uso seja geralmente restrito a situações de corrosão homogênea, cujos metais sofrem os mesmos fenômenos em toda superfície, algumas tentativas de estender as técnicas de impedância ao estudo da corrosão localizada são relatadas em trabalhos recentes e asseguram que a medida de impedância é poderosa na caracterização do progresso da corrosão em aços inoxidáveis, avaliando a iniciação e a propagação do pite (XIN e LI, 2014). No entanto, sua viabilidade no entendimento do processo da corrosão localizada depende do quanto as medições em corrente alternada podem melhorar o conhecimento dos fenômenos eletroquímicos, em comparação com medições de corrente contínua. Na corrosão por pite, a questão é saber se essa técnica permite ou não obter uma compreensão mais profunda do que as variações da corrente contínua ou dos potenciais (EBRAHIMI *et al*, 2012). Com base nas variações da corrente contínua, os seguintes parâmetros não são diretamente disponíveis: a modificação das propriedades do filme passivo e o processo de crescimento do pite (OLTRA e KEDDAM, 1990). Uma revisão da literatura indica que o método é capaz de investigar a estabilidade do pite mais precisamente, informando a respeito da detecção e da estimativa de área do pite (FERREIRA e DAWSON, 1985; HITZIG *et al*, 1986; ISAACS e KENDIG, 1980 e MANSFELD *et al*, 1987), tal como das mudanças nos processos químicos ao longo do tempo, considerando que a mudança da impedância durante a etapa pré-pite permanece incerta e obscura (FERREIRA e DAWSON, 1985).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada no desenvolvimento deste trabalho visa obter informações a respeito da corrosão de aços utilizados em planta de produção de biodiesel nos meios de glicerina e biodiesel através de ensaios eletroquímicos e de técnicas de caracterização de superfície, após a realização dos testes de imersão.

### 4.1. Amostras e Meios

As amostras analisadas, provenientes de tubos de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L, foram fornecidas pela Petrobras Biocombustível, localizada em Montes Claros – MG.

Também cedidos pela Petrobras Biocombustível, os meios usados para a imersão das amostras foram glicerina acidificada e biodiesel reativo. A primeira foi retirada da planta (Figuras 22 e 23) após passar pelo processo de acidificação com ácido clorídrico, na entrada do permutador 22 (P-022) e o último foi obtido na entrada do decantador 2 (V-006), ambos com carga de processo de 11.000 kg/h. Os eletrólitos foram caracterizados previamente e posteriormente quanto ao pH e à condutividade, aspectos mais relevantes no estudo da corrosão, no Departamento de Engenharia Química e no Departamento de Química, ambos da UFMG.

As composições da glicerina acidificada e do biodiesel, assim como algumas características, concedidas pela Petrobras Biocombustível, são visualizadas na Tabela 4 a seguir.

**Tabela 4** – Composição dos fluidos.

COMPOSIÇÃO DOS FLUIDOS		
FLUIDO	CARGA DE PROCESSO	PROPORÇÃO DA MISTURA
glicerina de processo (glicerina + água + metanol + ácido clorídrico)	11.000 kg/h	aproximadamente 65% soja e 35% sebo
biodiesel de processo (biodiesel + água + metanol + ácido clorídrico)	11.000 kg/h	aproximadamente 65% soja e 35% sebo

### 4.2 Condições Experimentais

Com o intuito de reproduzir as condições do processo na planta, o ensaio de imersão foi conduzido à temperatura de  $64^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$  e agitação constante de 130 rpm, enquanto que os testes eletroquímicos foram executados à temperatura ambiente e sem agitação.

## CIRCUITO DO BIODIESEL

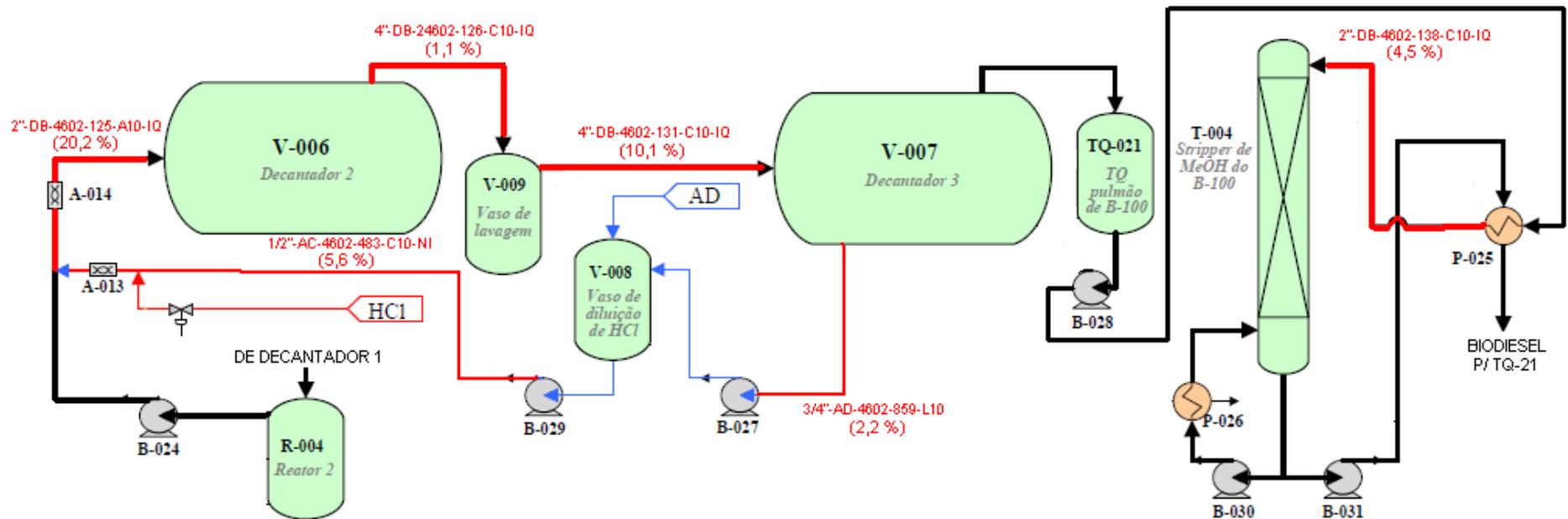
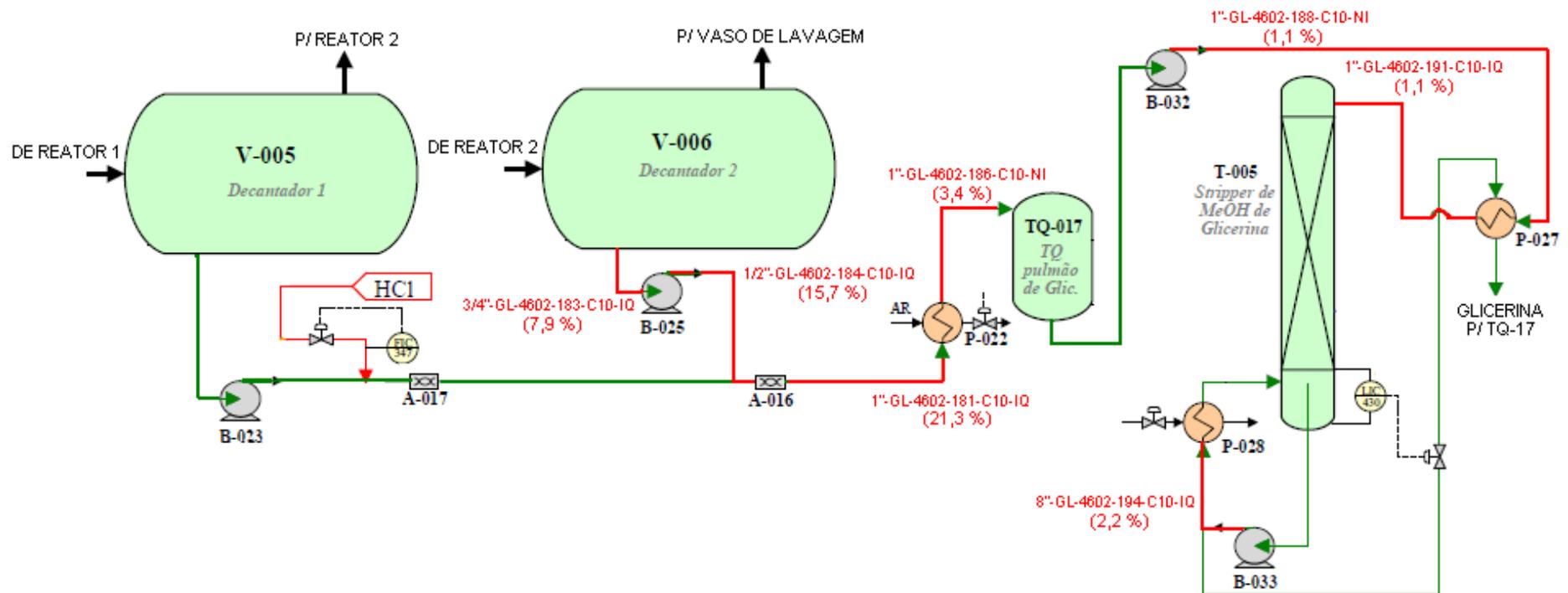


Figura 22 – Fluxograma representando as falhas ocasionadas por corrosão no circuito do biodiesel (entre parênteses o percentual de falhas no trecho em relação ao total).

Fonte: TORRES, 2013.

## CIRCUITO DA GLICERINA



**Figura 23** – Fluxograma representando as falhas ocasionadas por corrosão no circuito da glicerina (entre parênteses o percentual de falhas no trecho em relação ao total).

**Fonte:** TORRES, 2013.

### 4.3 Métodos e Equipamentos

#### 4.3.1 Testes de imersão

Para os testes de imersão, foi utilizado um agitador orbital da marca IKA, modelo KS 4000 i control, com capacidade para dezesseis *erlenmeyers*, como mostra a Figura 24.



Figura 24 – Equipamento utilizado para os testes de imersão.

#### 4.3.2 Ensaios eletroquímicos

As técnicas eletroquímicas selecionadas para avaliar a corrosão foram o potencial de circuito aberto (OCP) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), as quais foram realizadas no potenciostato IviumStat da IVIUM Technologies, acoplado a um computador com o *software* IviumSoft.

As curvas do OCP e da EIE foram construídas com o auxílio do *software* Origin 8, entretanto, as da EIE foram tratadas pelo *software* Zview.

#### 4.3.3 Técnicas de caracterização

Para caracterizar a superfície das amostras de aços estudadas, foram escolhidas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva em energia (EDS) e microscopia de força atômica (AFM).

Os equipamentos utilizados em cada técnica foram, respectivamente, microscópio FEG – Quanta 200 da FEI, em conjunto com Genesis Spectrum da EDAX, e microscópio

MFP-3D-SA da Asylum Research com sonda Olympus AC160TS, todos do Centro de Microscopia da UFMG.

#### **4.4 Preparação das Amostras**

As amostras de aços foram previamente cortadas em forma de quadrados com área de aproximadamente  $1,5 \text{ cm}^2$ . O seu preparo foi baseado na norma ASTM G31-72 (2004) e efetuado no Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG, no qual as amostras foram lixadas com lixas d'água números 50 e 120 para eliminar imperfeições e bordas na superfície.

Antes de se iniciar os testes, as amostras (Figura 25) foram limpas com sabão, álcool e acetona para retirar qualquer resíduo depositado sobre sua superfície.



**Figura 25** – Amostra de aço inoxidável logo após sua preparação para imersão.

#### **4.5 Testes de Imersão**

Foram efetuados dois testes de imersão ao longo da execução da pesquisa, sendo um de três meses e o outro com duração de seis meses. Com o objetivo de quantificar o tempo de imersão, o primeiro teste foi classificado como um pré-teste de noventa dias, onde se observou a necessidade de um teste mais longo para mensurar com mais exatidão os efeitos da corrosão.

#### **4.6 Ensaios Eletroquímicos**

A finalidade dos ensaios eletroquímicos foi monitorar a evolução da corrosão dos aços em questão ao longo do tempo de imersão por 180 dias nos meios selecionados, por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para tal, foram feitas quatro medidas, sendo a primeira, denominada de medida 0, e a última, denominada de medida 3, referentes aos aços antes e depois da imersão, respectivamente, e as demais com 90 (medida 1) e 130 dias (medida 2) de imersão.

Em ensaios feitos no biodiesel, é comum não se utilizar eletrodo de referência (AKITA *et al*, 2012; KUNG *et al*, 2012; M'PEKO *et al*, 2013 e DE SOUZA *et al*, 2013), uma vez que se trata de um eletrólito significativamente resistivo que atrapalha a passagem de corrente elétrica, impedindo sua leitura. Portanto, um eletrodo de platina foi usado como contra eletrodo e eletrodo de referência, simultaneamente, em ambos os meios, para padronizar o método.

Primeiramente, os potenciais de circuito aberto foram medidos em triplicata por um período de 3300 segundos, referente à norma ASTM G5-74, ou até a sua estabilização, para determinar o potencial de corrosão dos aços nos eletrólitos ( $E_{corr}$ ) utilizado, em seguida, na espectroscopia de impedância eletroquímica, também realizada em triplicata, a fim de verificar a variação do sistema durante as medições e de testar a repetibilidade.

De acordo com a norma ASTM G106-89, estipulou-se um intervalo de frequência de  $10^5$  Hz a 5 mHz e uma amplitude de 10 mV para as medidas, porém, para aquelas conduzidas no biodiesel, a amplitude foi modificada para 100 mV. Esse valor para amplitude de 100 mV foi escolhido após vários testes com diferentes faixas de amplitude até se obter resultados mais estáveis e confiáveis e conforme Akita *et al* (2012), Kung *et al* (2012), M'Peko *et al* (2013), Nicolau *et al* (2013) e De Souza *et al* (2013), que também usaram amplitudes maiores que as convencionais para meios diferentes de biodiesel.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise dos Fluidos

As Tabelas 5 e 6 mostram os resultados das análises da glicerina acidificada e do biodiesel reativo, respectivamente, realizadas antes e depois dos testes de imersão com duração de seis meses.

**Tabela 5** – Análise dos fluidos antes dos testes de imersão.

GLICERINA		BIODIESEL	
pH (glicerina)	condutividade (glicerina)	pH (biodiesel)	condutividade (biodiesel)
1,60	9,40 mS/cm	6,0	0 µS/cm

**Tabela 6** – Análise dos fluidos após os testes de imersão.

GLICERINA			BIODIESEL		
AMOSTRA DE AÇO	pH <sub>médio</sub>	Condutividade <sub>média</sub>	AMOSTRA DE AÇO	pH <sub>médio</sub>	Condutividade <sub>média</sub>
Aço 304	1,99	4,49 mS/cm	Aço 304	2,39	0,1 µS/cm
Aço 316	1,73	4,53 mS/cm	Aço 316	2,38	0,1 µS/cm
Aço 317	1,68	4,56 mS/cm	Aço 317	1,95	0,1 µS/cm
Aço 904	1,56	4,57 mS/cm	Aço 904	2,61	0,1 µS/cm

A condutividade da glicerina acidificada apresentou maiores valores quando comparados aos do biodiesel reativo tanto antes quanto depois da imersão e ainda os valores de seu pH foram menores que os do biodiesel também antes e depois da imersão. Esses fatores comprovam o maior poder corrosivo da glicerina acidificada frente ao biodiesel reativo.

A corrosão dos aços em biodiesel não foi significativa, mas, mesmo assim, contribuiu com o aumento da condutividade do eletrólito, pois propiciou a dissolução de íons metálicos no fluido ao longo da imersão. Em contrapartida, a condutividade da glicerina acidificada diminuiu depois da imersão, possivelmente pela solvatação dos íons presentes por moléculas da glicerina, impedindo a transferência de carga através do meio.

Quanto ao pH, os valores referentes à glicerina acidificada não variaram significativamente, enquanto que, os do biodiesel tiveram um grande decréscimo, que deve ter

ocorrido por causa da sua oxidação natural quando exposto ao ar e a altas temperaturas, se transformando em ácidos orgânicos e peróxidos (AMBROZIN *et al*, 2009).

## 5.2 Ensaios Eletroquímicos

### 5.2.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

A partir da média aritmética das triplicatas dos potenciais estabilizados, obteve-se os potenciais médios de corrosão ( $E_{\text{corr}} \text{ médio}$ ), em relação ao eletrodo de platina, para cada aço em cada meio, dispostos nas Tabelas 7 e 8.

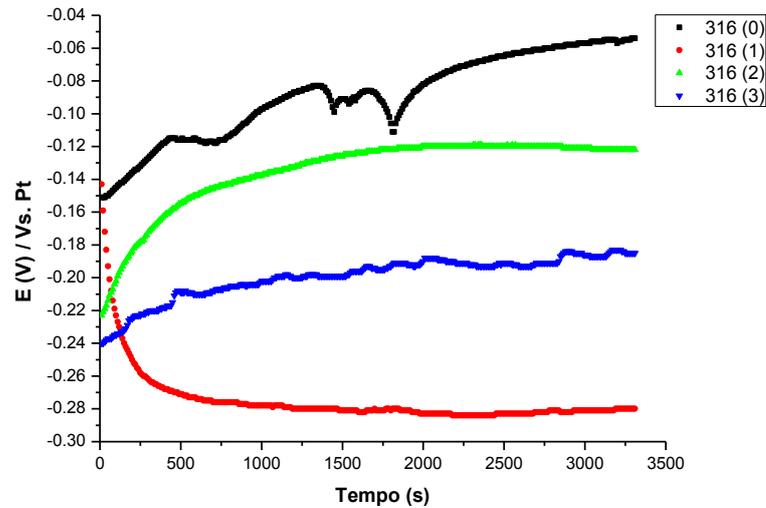
**Tabela 7** – Potenciais médios de corrosão para cada amostra ao longo da imersão em meio de glicerina.

GLICERINA								
Medida	AISI 304L		AISI 316L		AISI 317L		AISI 904L	
	$E_{\text{corr}} \text{ médio}$	Desvio padrão						
0	-0,1285 V	0,0365	-0,0485 V	0,0055	-0,0900 V	0,0050	-0,1640 V	0,0400
1	-0,3560 V	0,0060	-0,1630 V	0,1170	-0,0285 V	0,0095	-0,1390 V	0,0070
2	-0,3475 V	0,0195	-0,2805 V	0,1585	-0,2275 V	0,0735	-0,1190 V	0,0120
3	-0,2765 V	0,0055	-0,0460 V	0,1390	-0,1315 V	0,0405	-0,0925 V	0,0185

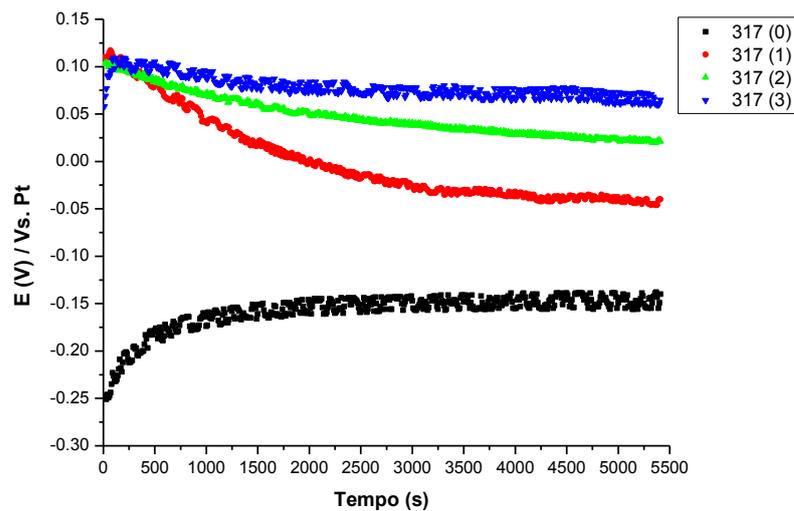
**Tabela 8** – Potenciais médios de corrosão para cada amostra ao longo da imersão em meio de biodiesel.

BODIESEL								
Medida	AISI 304L		AISI 316L		AISI 317L		AISI 904L	
	$E_{\text{corr}} \text{ médio}$	Desvio padrão						
0	-0,4295 V	0,0345	-0,2040 V	0,0170	-0,1520 V	0,0120	-0,1580 V	0,0060
1	0,0275 V	0,0535	-0,2305 V	0,1095	-0,1940 V	0,1540	-0,0155 V	0,1265
2	0,0175 V	0,0885	-0,0305 V	0,0825	-0,0510 V	0,0720	0,1360 V	0,1310
3	0,0235 V	0,0725	-0,0090 V	0,0530	0,0435 V	0,0215	0,1175 V	0,0835

As curvas dos OCP, medidos em ambos os meios, podem ser visualizadas pelas Figuras 26 a 29, que melhor representaram o perfil dos resultados, e as demais se encontram no Apêndice A.



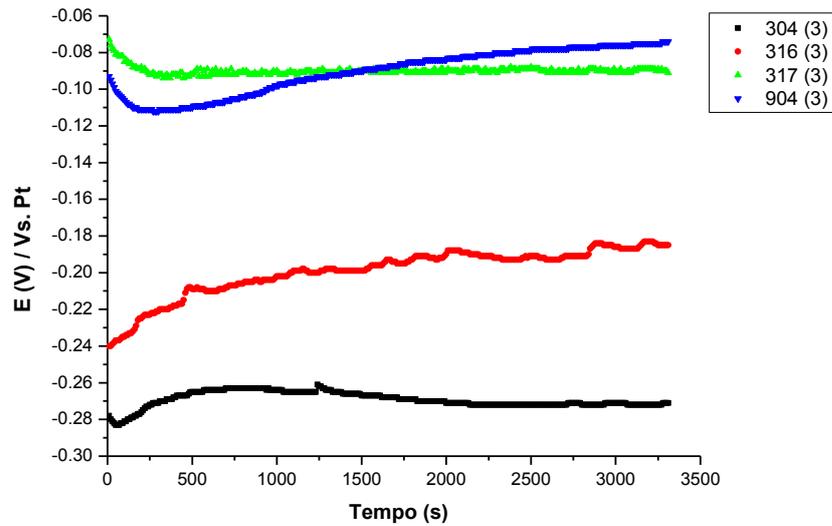
**Figura 26** – Curvas de OCP para o aço 316L ao longo da imersão em glicerina.



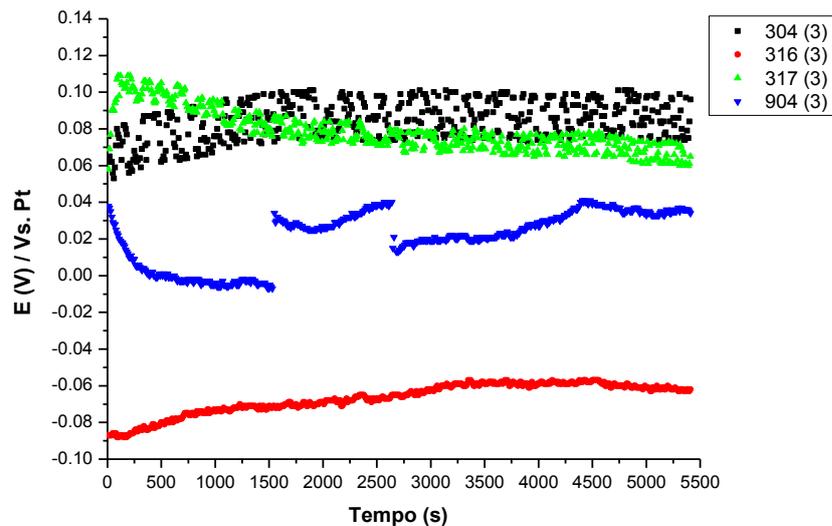
**Figura 27** – Curvas de OCP para o aço 317L ao longo da imersão em biodiesel.

O potencial de circuito aberto é a medida que indica, baseando-se nas leis da termodinâmica, o potencial de corrosão de uma amostra em um determinado meio corrosivo, ou seja, o potencial no qual um material começaria a corroer no meio estudado.

Conforme o esperado, o aço 904L obteve valores elevados de potencial de circuito aberto médio em ambos os meios, depois da imersão. Em glicerina acidificada, o aço 316L também apresentou altos valores de  $OCP_{médio}$ . Já em biodiesel, o aço 904L registrou o maior  $E_{corr\ médio}$  dentre os aços, mostrando ser o material menos suscetível ao início da corrosão. No geral, depois da imersão, esses potenciais foram maiores em biodiesel para todas as amostras metálicas, já que a glicerina acidificada foi considerada mais agressiva.



**Figura 28** – Curvas de OCP para todos os aços após a imersão em glicerina.



**Figura 29** – Curvas de OCP para todos os aços após a imersão em biodiesel.

No meio de biodiesel, os valores de potenciais de corrosão médios aumentaram em todos os aços durante a imersão, fato que pode ser explicado por uma possível alteração no filme passivo ou algum depósito de produto na superfície metálica.

Ao contrário, em glicerina acidificada, nos aços 304L, 316L e 317L, tais potenciais diminuíram e aumentaram depois de algum tempo de imersão, devido a uma possível corrosão inicial e posterior aumento da camada de passivação aderente na superfície da

amostra. Já o potencial de corrosão da amostra de aço 904L aumentou com o tempo de imersão, comprovando, termodinamicamente, sua maior nobreza em relação aos demais aços.

### 5.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Recentemente, o número de trabalhos sugerindo o uso dessa medida para avaliar também as propriedades dos biocombustíveis vem crescendo cada vez mais.

Com os dados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica, foram gerados os diagramas de Nyquist e de Bode, das quatro medidas executadas para todos os aços. Esses diagramas são apresentados nas Figuras 30 a 35, que mostram os aços que tiveram os melhores e/ou os piores comportamentos em relação à corrosão nos meios estudados, e os resultados restantes encontram-se no Apêndice B.

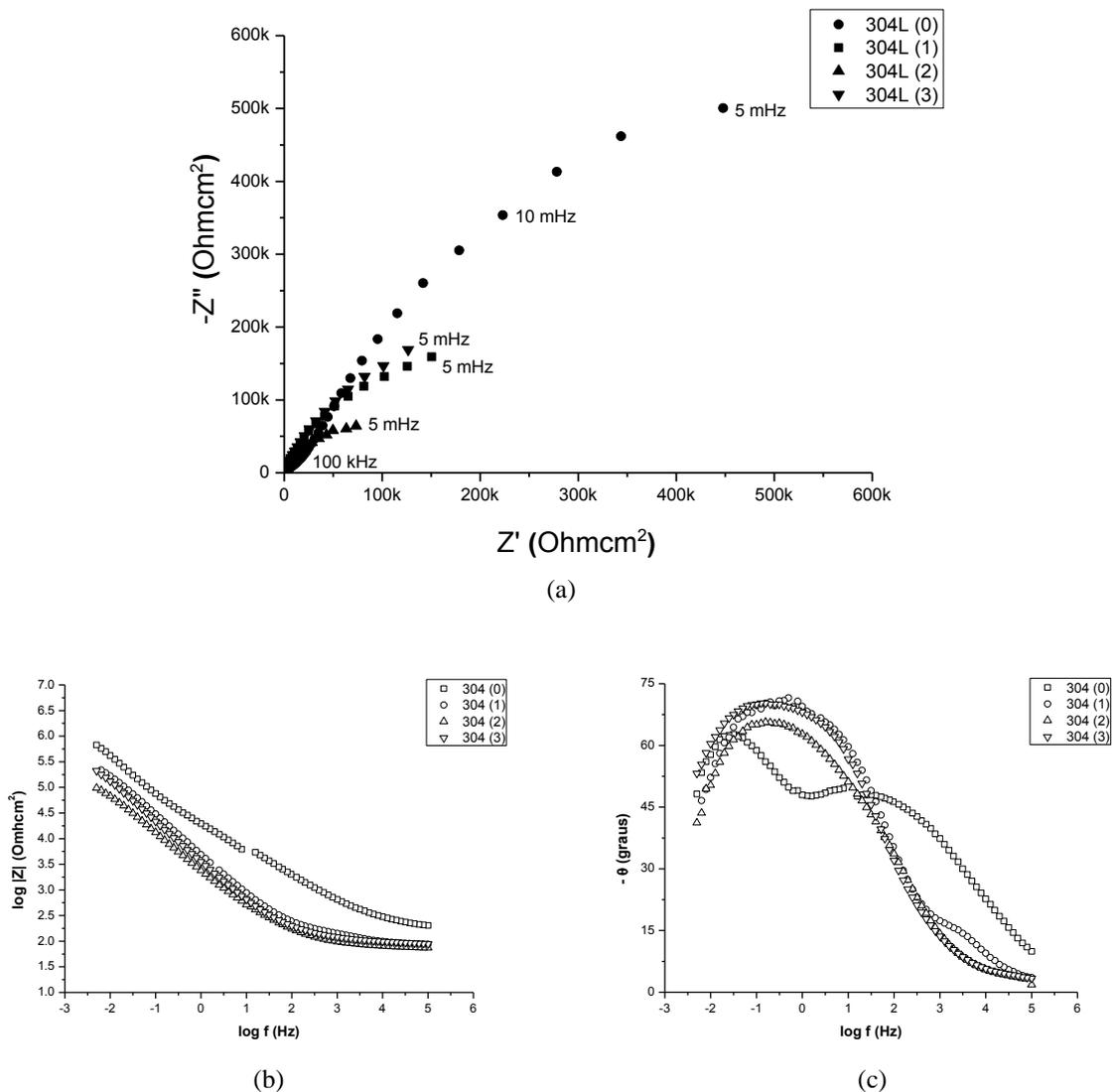
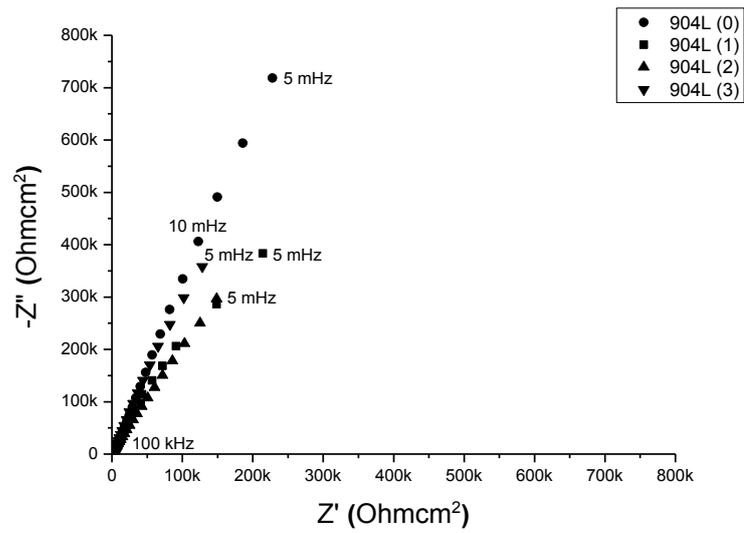
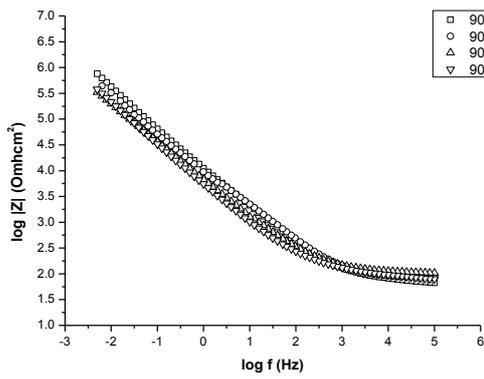


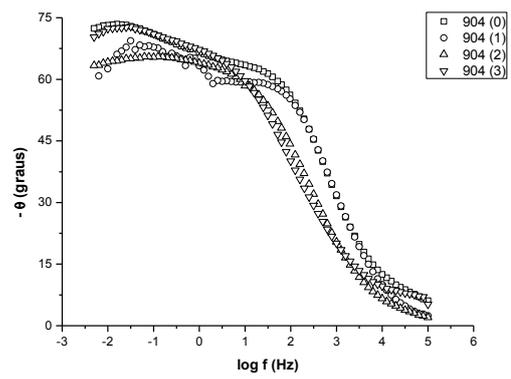
Figura 30 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 304L ao longo da imersão em glicerina.



(a)

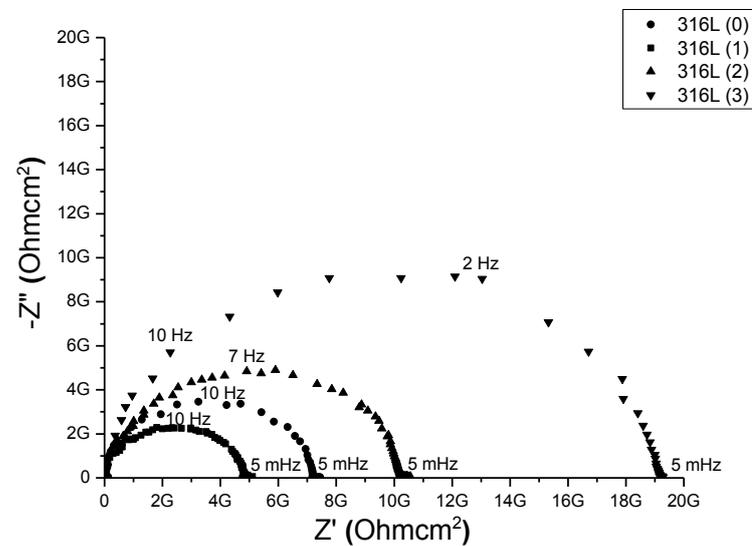


(b)



(c)

Figura 31 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 904L ao longo da imersão em glicerina.



(a)

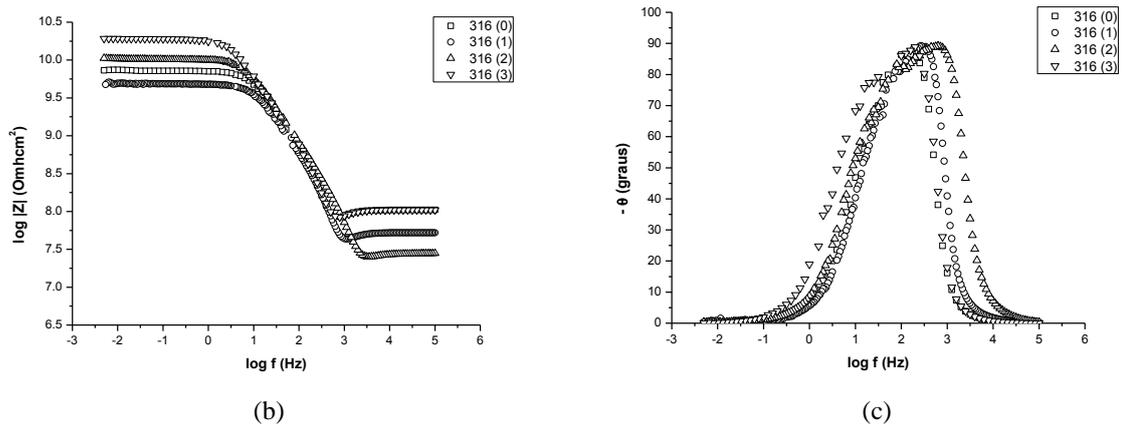


Figura 32 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 316L ao longo da imersão em biodiesel.

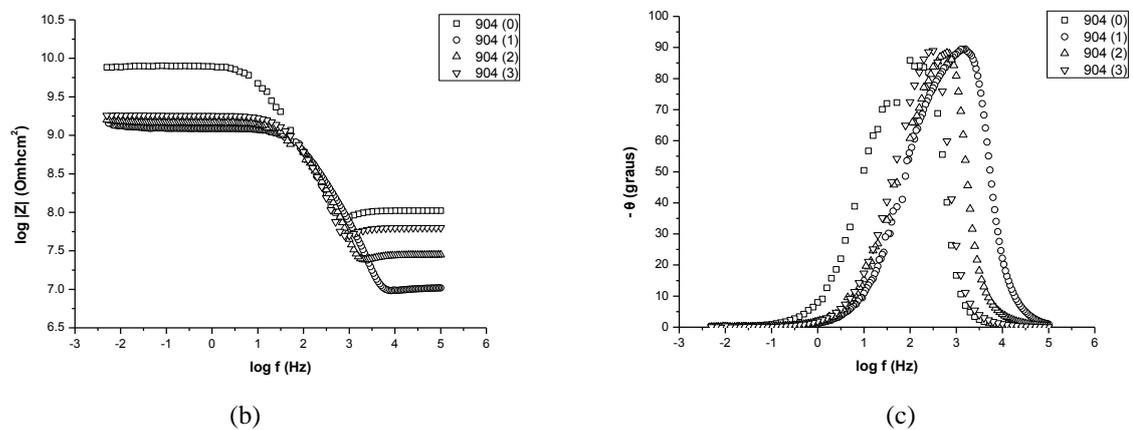
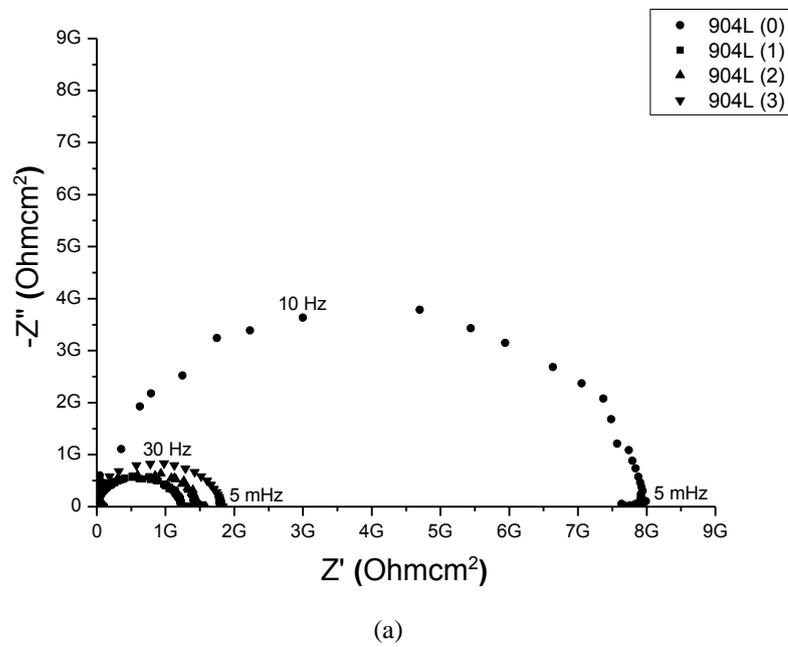


Figura 33 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 904L ao longo da imersão em biodiesel.

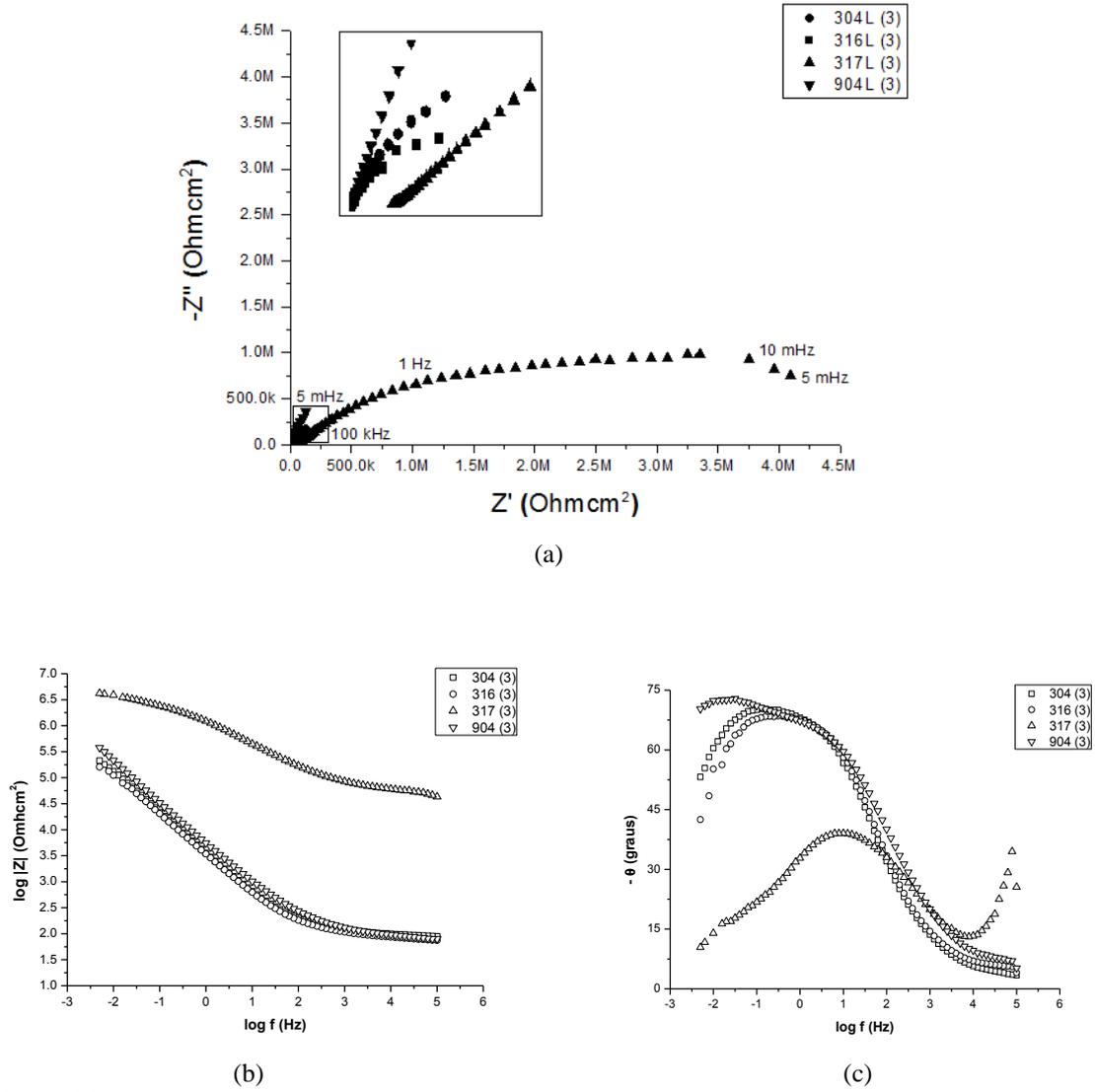
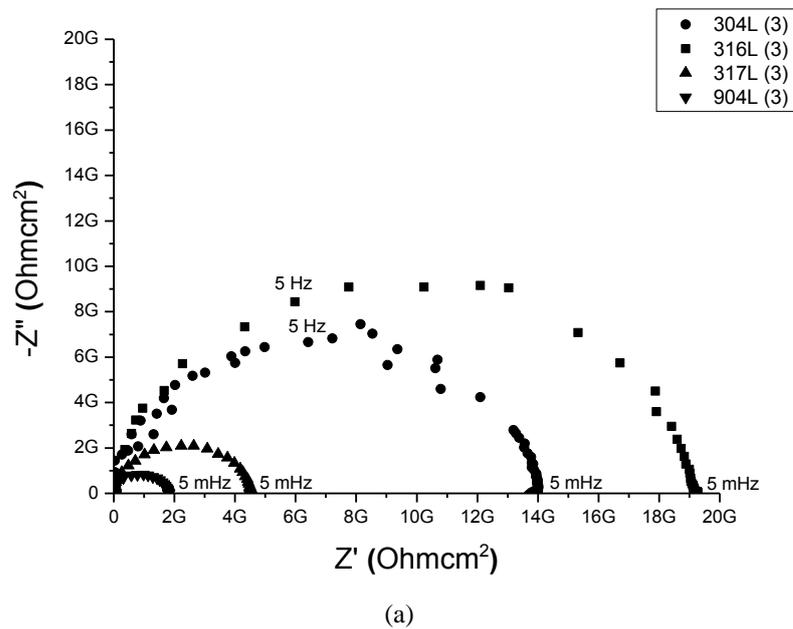
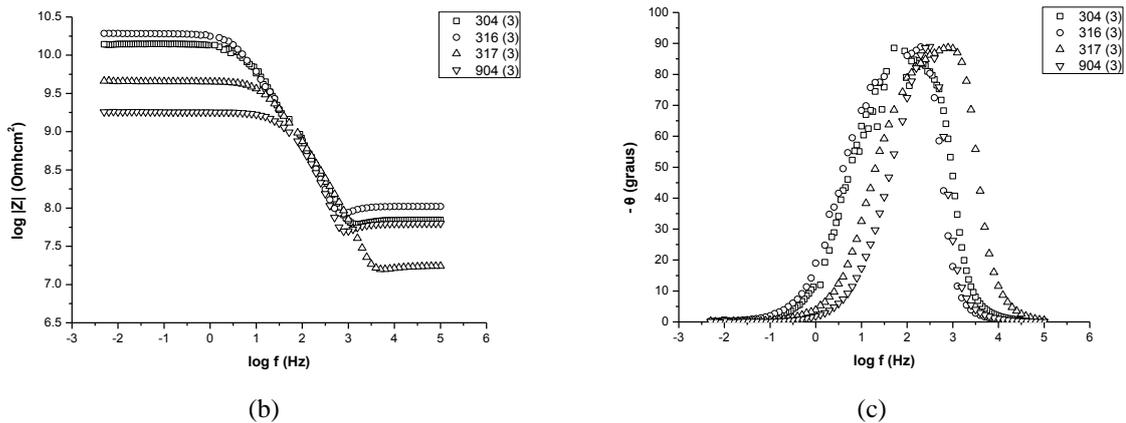


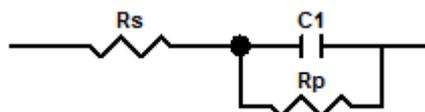
Figura 34 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para todos os aços após a imersão em glicerina.





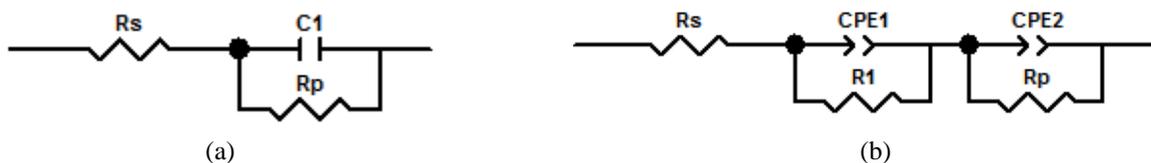
**Figura 35** – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para todos os aços após a imersão em biodiesel.

Pode-se observar, através das Figuras 32, 33 e 35, que os diagramas de Nyquist obtidos por essa técnica em meio de biodiesel apresentaram um único semicírculo bem definido, assim como M'Peko *et al* (2013) e Nicolau *et al* (2014), que foi ajustado adequadamente usando um circuito equivalente composto por um elemento resistivo ( $R_s$ ) em série com um conjunto paralelo de um capacitor ideal ( $C$ ) e uma resistência ( $R_p$ ). Tal circuito elétrico pode ser visualizado na Figura 36 e está concordante com os encontrados por Nicolau *et al* (2014) no mesmo fluido, sugerindo que exista apenas uma interface no sistema.



**Figura 36** – Circuito equivalente para o meio de biodiesel.

Entretanto, em glicerina acidificada, os circuitos equivalentes, ilustrados na Figura 37, que melhor se ajustaram substituíram o capacitor ideal,  $C$ , por um elemento de constante de fase, CPE.



**Figura 37** – Circuitos equivalentes para o meio de glicerina. Em (a) o circuito apresenta uma constante de tempo e em (b), duas.

Adicionalmente, os diagramas de Nyquist e de Bode para a glicerina registraram, em alguns casos, mais de um arco capacitivo, indicando a presença de mais de uma interface entre a superfície do metal e o eletrólito. Nas amostras em que se visualiza apenas uma constante de tempo no circuito, existe supostamente uma interface – eletrólito/camada passiva

ou eletrólito/metal base –, ao passo que, naquelas em que se observam mais de uma, provavelmente formaram-se mais de uma interface, que podem ser entre eletrólito/camada passiva descontínua e eletrólito/metal base, uma vez que a camada protetora não deve ser homogênea e, portanto, não recobre uniformemente o metal ativo.

Circuitos equivalentes com mais de uma constante de tempo também foram sugeridos por Eghlimi *et al* (2014), Ebrahimi *et al* (2012), Hoseinpoor *et al* (2014), Xin e Li (2014) e Hermas e Morad (2008) e ambos os trabalhos foram executados com aços inoxidáveis. Inclusive, Hermas e Morad (2008) encontraram os mesmos circuitos, ao passo que, Eghlimi *et al* (2014) afirmam que o circuito com duas constantes de tempo descreve adequadamente o mecanismo da corrosão que ocorre na interface eletrólito/camada passiva.

Os valores médios calculados para a resistência à polarização,  $R_p$ , neste teste eletroquímico são apresentados nas Tabelas 9 e 10.

**Tabela 9** – Valores de  $R_p$  para as amostras de aços estudadas em glicerina.

GLICERINA								
Medida	AISI 304L		AISI 316L		AISI 317L		AISI 904L	
	$R_{p\text{médio}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\text{Erro}_{\text{médio}}$ (%)						
0	$8,76 \cdot 10^6$	12,95	$2,05 \cdot 10^{14}$	$3,24 \cdot 10^7$	$1,37 \cdot 10^7$	22,30	$9,78 \cdot 10^6$	38,66
1	$3,93 \cdot 10^5$	1,53	$2,10 \cdot 10^8$	6767,85	$1,88 \cdot 10^8$	263,49	$1,27 \cdot 10^{14}$	$4,85 \cdot 10^7$
2	$1,54 \cdot 10^5$	1,62	$7,95 \cdot 10^5$	3,67	$2,86 \cdot 10^6$	12,41	$1,02 \cdot 10^7$	90,92
3	$1,16 \cdot 10^6$	19,17	$1,79 \cdot 10^6$	8,00	$5,05 \cdot 10^6$	3,05	$2,32 \cdot 10^{18}$	1166,36

**Tabela 10** – Valores de  $R_p$  para as amostras de aços estudadas em biodiesel.

BIODIESEL								
Medida	AISI 304L		AISI 316L		AISI 317L		AISI 904L	
	$R_{p\text{médio}}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\text{Erro}_{\text{médio}}$ (%)						
0	$1,19 \cdot 10^9$	2,18	$1,60 \cdot 10^{10}$	1,83	$9,04 \cdot 10^9$	1,78	$7,46 \cdot 10^9$	1,72
1	$9,66 \cdot 10^9$	1,23	$4,49 \cdot 10^9$	0,96	$1,40 \cdot 10^9$	1,06	$6,57 \cdot 10^8$	1,01
2	$2,06 \cdot 10^{10}$	1,23	$1,15 \cdot 10^{10}$	1,13	$2,17 \cdot 10^9$	1,19	$7,86 \cdot 10^8$	1,33
3	$1,16 \cdot 10^{10}$	1,24	$1,31 \cdot 10^{10}$	1,74	$2,65 \cdot 10^9$	2,06	$9,55 \cdot 10^8$	2,11

Em relação aos resultados de  $R_p$  nas medições de impedância eletroquímica ao longo da imersão, no geral, os valores registrados foram altos em ambos os meios. Em glicerina acidificada, tais valores foram menores do que os encontrados para o biodiesel, comprovando a maior agressividade à corrosão da glicerina acidificada para os aços em estudo.

O aço 904L confirmou sua alta resistência à corrosão, apresentando os maiores valores de  $R_{p_{\text{médio}}}$  (resistência à polarização) em quase todas as medidas realizadas em glicerina acidificada, inclusive após a imersão, onde obteve um valor muito acima dos demais. Contrariamente, o aço 304L mostrou ser o material menos resistente à corrosão durante todas as medidas conduzidas nesse mesmo meio, adquirindo os menores valores de  $R_{p_{\text{médio}}}$ .

A relação entre os resultados visualizados de  $R_p$  e a nobreza dos aços pode ser evidenciada pela sua composição química, como mostra a Tabela 2.

O aço 904L é mais resistente contra a corrosão por possuir um maior teor de cromo, níquel e molibdênio dentre os aços testados, enquanto que, o aço 304L possui o menor teor de níquel e a ausência de molibdênio em sua composição, o que confere a ele menor resistência à polarização.

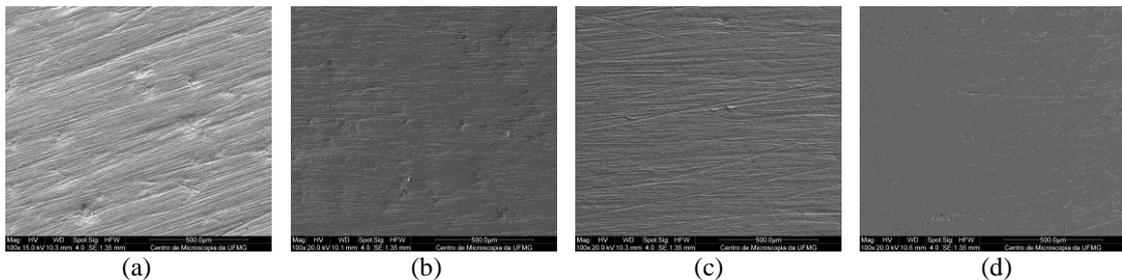
Ainda em glicerina acidificada, observou-se que os valores de  $R_{p_{\text{médio}}}$  diminuíram e depois aumentaram durante a imersão, bem como o diâmetro dos semicírculos nos diagramas de Nyquist (Figuras 30 e 31). Isso pode ser explicado por prováveis corrosão inicial do metal e aumento de espessura da camada de passivação na superfície metálica. Em meio de biodiesel, os aços se comportaram de maneira semelhante, registrando valores altos e constantes de  $R_p$  em todas as medidas, o que sugere que todos são resistentes à corrosão nesse meio e que o biodiesel não possui um poder corrosivo significativo. Tais valores são da ordem de Gohm ( $10^9$ ), concordantemente com a constatação de vários autores, como Akita *et al* (2012), Kung *et al* (2012), Nicolau *et al* (2014) e M'Peko *et al* (2013), sendo que este também conduziu seus experimentos com amostras de aços inoxidáveis. Portanto, tal fenômeno sugere que a ação corrosiva dos dois eletrólitos diminuiu após os 130 dias de imersão, não mais apresentando uma ameaça aos aços estudados.

Ressalta-se também que, em biodiesel, o aço 904L não mostrou ser o material com maior resistência à polarização, em comparação com os demais. O aço 316L destacou-se com um dos maiores valores de  $R_{p_{\text{médio}}}$  em quase todas as medidas, bem como após a imersão, sugerindo ser um aço com resistência suficiente em biodiesel.

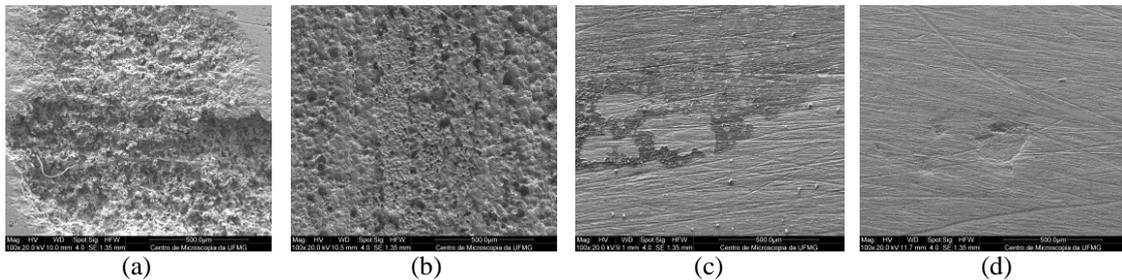
### 5.3 Técnicas de Caracterização

#### 5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

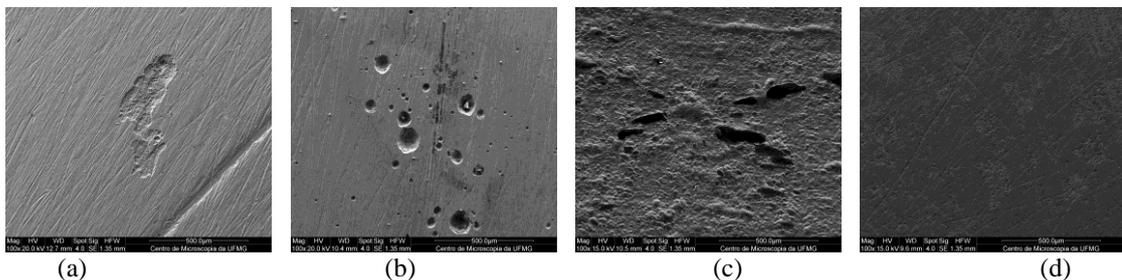
Para visualizar com maior precisão a corrosão presente nas amostras, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura, a qual forneceu várias imagens das superfícies dos aços. Foi escolhido o aumento de 100x para apresentar a superfície dos metais antes e após a imersão, expostas a seguir (Figuras 38 a 40). Os demais resultados estão dispostos no Apêndice C.



**Figura 38** – Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) antes da imersão.



**Figura 39** – Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) depois da imersão em glicerina.



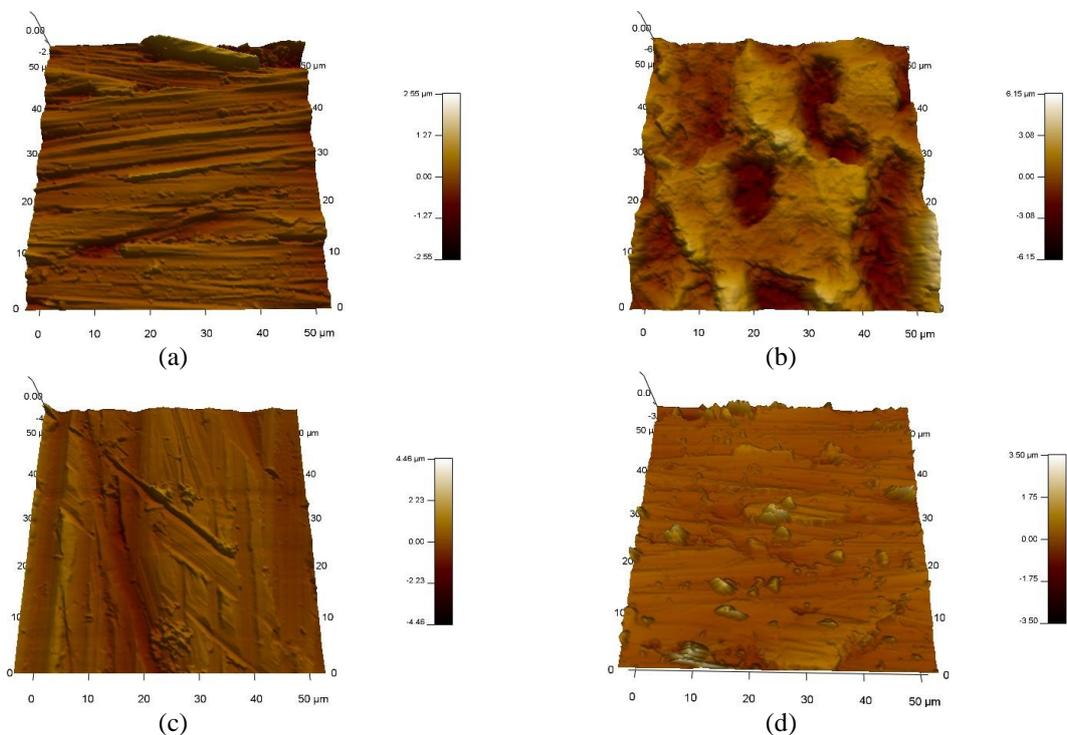
**Figura 40** – Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) depois da imersão em biodiesel.

As Figuras 39 e 40 evidenciam que a corrosão predominante nos aços inoxidáveis analisados foi a localizada por pites e que a glicerina acidificada mostrou ser mais corrosiva que o biodiesel, já que ocasionou maior número de pites na superfície das amostras imersas.

Na Figura 39, a quantidade de pites nas amostras foi diminuindo conforme a nobreza dos aços, confirmando maior e menor propensão à corrosão dos aços 304L e 904L, respectivamente. Enquanto que, a quantidade de pites nos aços imersos em biodiesel não foi relevante, especialmente no aço 904L (Figura 40).

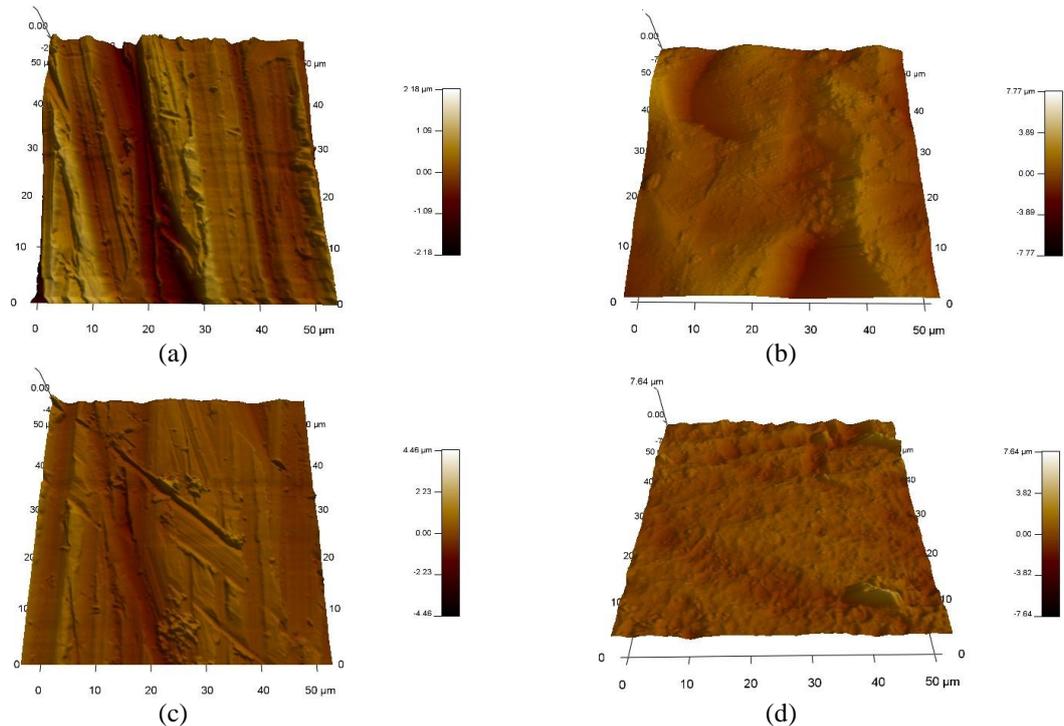
### 5.3.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica foi selecionada com a finalidade de mostrar a superfície dos aços antes e após o ataque corrosivo, ilustrada nas Figuras 41 e 42. As restantes visualizadas no Apêndice D.



**Figura 41** – Microscopia de força atômica em 3D para os aços 304L (a) e (b) e 904L (c) e (d) antes e depois da imersão em glicerina, respectivamente.

Nota-se que as superfícies metálicas de todos os aços inoxidáveis estudados tornaram-se mais rugosas após a imersão em glicerina acidificada, possivelmente devido à formação dos produtos de corrosão, comprovando a maior agressividade desse fluido. Ainda nesse fluido, é perceptível que o aço 304L obteve a superfície mais rugosa, ao passo que, os aços 317L e 904L, por serem mais nobres que os outros, apresentaram as superfícies mais uniformes depois de imersas.



**Figura 42** – Microscopia de força atômica em 3D para os aços 316L (a) e (b) e 904L (c) e (d) antes e depois da imersão em biodiesel, respectivamente.

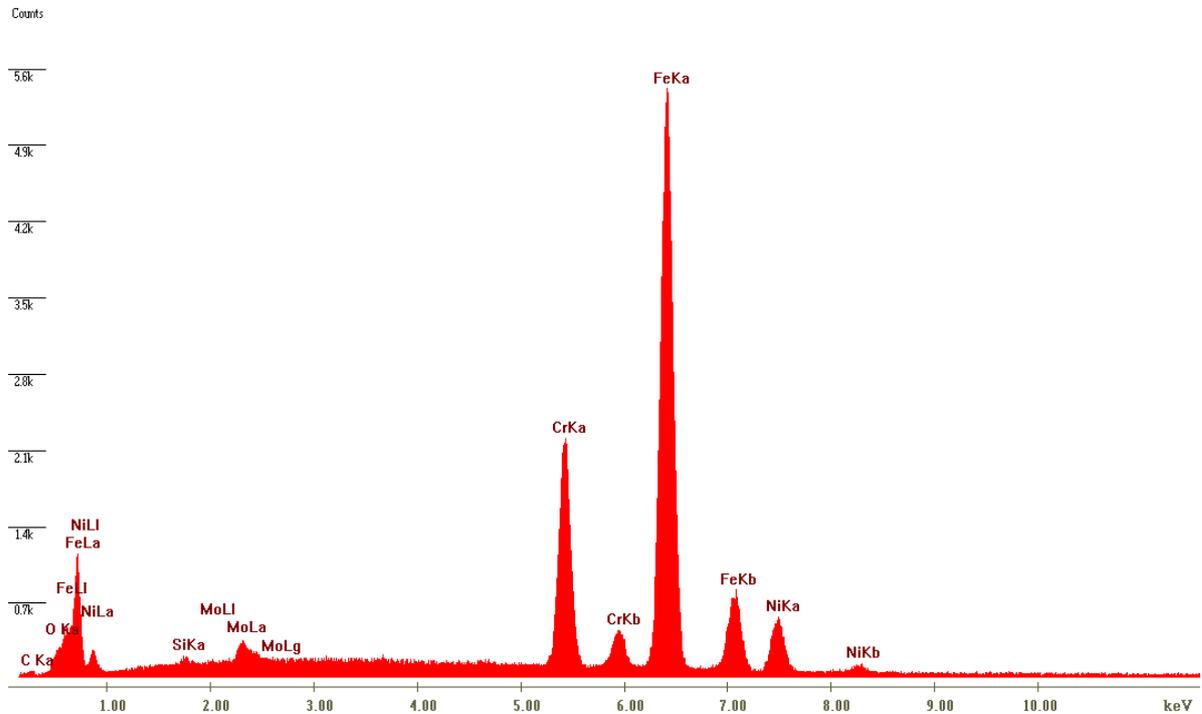
Já em biodiesel, os aços não registraram rugosidade significativa em suas superfícies, com destaque para o aço 316L, cuja superfície apresentou maior uniformidade que as demais. Tal fato também explica os maiores valores de  $R_p$  desse aço em biodiesel.

### 5.3.3 Espectroscopia dispersiva em energia (EDS)

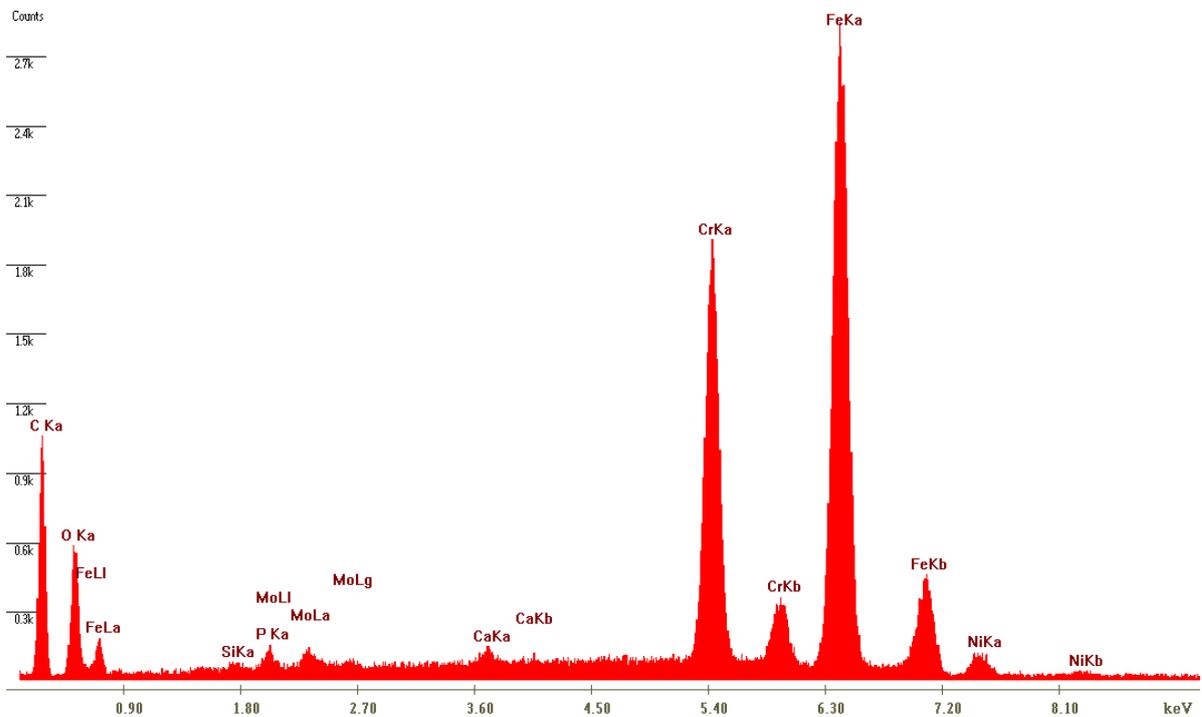
A composição química das áreas com e sem corrosão foi comparada a partir da medida de espectroscopia dispersiva em energia e, a partir dela, foram construídos gráficos, exemplificados pelas Figuras 43 a 45, escolhidos por demonstrarem adequadamente os resultados observados, sendo que os outros se localizam no Apêndice E.

Tal consideração pode ser justificada pelas Figuras 44 e 45, onde os picos de alguns elementos sofreram acréscimo ou decréscimo. Após a imersão, o escaneamento da composição química foi realizado nas regiões dentro do pite, nas quais se observou um empobrecimento de alguns metais, principalmente ferro e níquel, e um enriquecimento de carbono e de oxigênio em todos os aços em comparação com as mesmas regiões antes da corrosão. A redução da concentração dos metais, assim como, o aumento da concentração de oxigênio, pode confirmar a existência de corrosão e conseqüente desenvolvimento de produto de corrosão, na mesma proporção que o acréscimo da concentração de carbono pode ser esclarecido pela produção de sais orgânicos que aderem na superfície ou também pela

formação de depósitos de matéria orgânica entre os pites, que não foram suficientemente retirados com água e acetona, da mesma forma que Hu *et al* (2012) constataram.



**Figura 43** – Gráfico de EDS da superfície do aço 316L antes da imersão.



**Figura 44** – Gráfico de EDS do pite do aço 316L depois da imersão em glicerina.

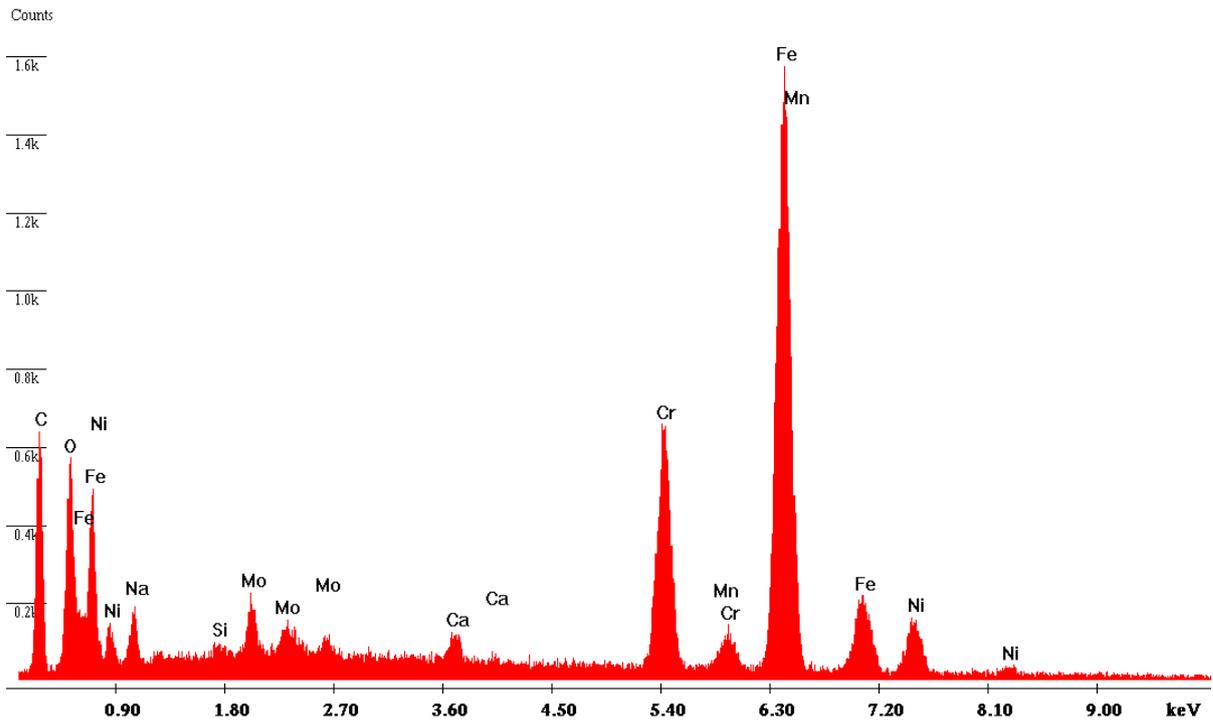


Figura 45 – Gráfico de EDS do pite do aço 316L depois da imersão em biodiesel.

## 6. CONCLUSÃO

Relacionando o poder corrosivo dos meios estudados, a glicerina acidificada se mostrou mais agressiva aos ácidos inoxidáveis austeníticos estudados que o biodiesel reativo, sendo que este não provocou mudanças consideráveis em termos de corrosão nas superfícies metálicas.

Os maiores valores de  $OCP_{\text{médio}}$  nos dois meios foram os do aço 904L, enquanto que, em glicerina acidificada, o aço 304L apresentou o menor valor. Ainda nesse meio, o aço 316L também obteve valores elevados de  $OCP_{\text{médio}}$ , o que confirma a maior resistência à corrosão dos aços 316L e 904L em comparação com o 304L, no aspecto termodinâmico.

Quanto à resistência a polarização, os valores de  $R_p$  foram altos para todos os aços em ambos os meios, evidenciando a nobreza dos materiais sugeridos pela pesquisa. Após seis meses de imersão, os valores de  $R_p$ , em ambos os meios, foram elevados. Em geral, os valores de  $R_p$  em biodiesel foram superiores aos da glicerina, cerca de três ordens de grandeza.

Além disso, após 130 dias de teste, os valores de  $R_{p_{\text{médio}}}$  aumentaram, o que indica que tanto a glicerina acidificada quanto o biodiesel perderam seu poder corrosivo nos aços inoxidáveis austeníticos em questão depois desse tempo de imersão.

Em glicerina acidificada, o aço 304L foi considerado o menos nobre, devido ao menor valor de  $R_p$ , enquanto que, o 904L destacou-se como o melhor aço contra a corrosão, com o maior valor de  $R_p$ . Ao passo que, no meio de biodiesel reativo, o aço que se ressaltou em termos de resistência à corrosão foi o 316L. Contudo, apesar do aço 904L ter registrado um menor valor de  $R_{p_{\text{médio}}}$  que o 316L, essa diferença é pouco relevante, não descartando, então, a resistência à corrosão do primeiro.

A representatividade dos dados eletroquímicos adquiridos é comprovada pelas microscopias eletrônica de varredura e de força atômica, as quais indicaram, respectivamente, maiores corrosão e rugosidade nas amostras imersas em glicerina acidificada e na superfície metálica do aço 304L. Além disso, mostraram menores quantidade de pites e rugosidade na superfície metálica do aço 904L.

Embora as características e as propriedades dos meios analisados serem distintas para o estudo dos processos e mecanismos corrosivos, os resultados obtidos nos testes realizados foram concordantes em relação aos aços escolhidos.

A partir das considerações feitas, o aço inoxidável austenítico 316L surgiu como uma alternativa promissora de material a ser utilizado nos meios propostos, uma vez que tal aço conciliou significativa resistência à corrosão tanto em glicerina acidificada quanto em biodiesel reativo. Portanto, é viável técnica e economicamente mantê-lo nas tubulações presentes na usina de produção de biodiesel da Petrobras.

## **7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DA PESQUISA**

- Monitorar a corrosão dos aços 2304 e 2205 (lean duplex e duplex) e da liga de níquel “Hastelloy”, através da imersão nos meios de glicerina e biodiesel e da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Avaliar o mecanismo da corrosão dos aços AISI 304L, 316L, 317L, 904L, 2304, 2205 e da liga de níquel “Hastelloy”, através das técnicas de polarização potenciodinâmica e polarização cíclica em meio de biodiesel.
- Analisar o comportamento frente à corrosão de materiais poliméricos nos dois meios.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABINOX – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. **ABC do aço inox**. 2014.

AIT ALBRIMI, Y.; AIT ADDI, A.; DOUCH, J.; SOUTO, R. M.; HAMDANI, M. **Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5 M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions**. Corrosion Science 2015; 90:522–528.

AKITA, A. H.; FUGIVARA, C. S.; AOKI, I. V.; BENEDETTI, A. V. **Using the electrochemical impedance spectroscopy to characterize carbon steel in biodiesel medium**. ECS Transactions 2012; 43:71–77.

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

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Brazilian Statistical Yearbook**. 2013.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012**. Define a especificação e o controle da qualidade do biodiesel e estabelece outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 11 de maio de 2012.

AQUINO, I. P.; HERNANDEZ, R. P. B.; CHICOMA, D. I.; PINTO, H. P. F.; AOKI, I. V. **Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass**. Fuel 2012; 102:795–807.

ASM – AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL. **Corrosion: fundamentals, testing and protection**. ASM Handbook 2003; 13.

ASM – AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL. **Properties and selection: irons steels and high performance alloys**. ASM Handbook 1993; 1.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A240/A240M-12: Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6751-12. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels**. 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G5–94. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.** 2004.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G31–72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.** 2004.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G106–89. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.** 2010.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2005; 9:363–378.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications.** 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons; 2005.

BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. **A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009; 13:1628–1634.

BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. M.; SOLTANI, N.; SALAVATI-NIASARI, M. **The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behavior of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution.** Corrosion Science 2009; 51:1073–1082.

BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. M.; KHAYAT-KASHANI, M.; SOLTANI, N. **Inhibition of 304 stainless steel corrosion in acidic solution by *Ferula gumosa* (galbanum) extract.** Materials and Corrosion 2009; 60:895–898.

BELLUCCI, F.; VALENTINO, M.; MONETTA, T.; NICODEMO, L.; KENNY, J.; NICOLAIS, L. et al. **Impedance spectroscopy of reactive polymers.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1994; 32:2519–2527.

BOZBAS, K. **Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2008; 12:542–552.

BRASIL, **Lei n° 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Introduz o Biodiesel na Matriz Energética Brasileira e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 15 de janeiro de 2005.

BURSTEIN, G. T.; LIU, C.; SOUTO, R. M.; VINES, S. P. **Origins of pitting corrosion.** Corrosion Engineering, Science and Technology 2004; 39:25–30.

CAER – CAMARA ARGENTINA DE ENERGIAS RENOVABLES. **Evolucion del Mercado de Biocombustibles en la Argentina.** Embajada de Italia, 2012.

CARBÓ, H. M. **Aço Inoxidável: Aplicações e Especificações**. Acesita 2001.

CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R. **Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino**. Revista Brasileira de Ensino de Física 2008; 30:4504–4512.

D'AGOSTO, M. A.; SILVA, M. A. V.; OLIVEIRA, C. M.; FRANCA, L. S.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V. **Evaluating the potential of the use of biodiesel for Power generation in Brazil**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015; 43:807–817.

DE SOUZA, J. E.; SCHERER, M. D.; CÁCERES, J. A. S.; CAIRES, A. R. I.; M'PEKO, J-C. **A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment**. Fuel 2013; 105:705–710.

DEMIRBAS, A. **Global renewable energy resources**. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects 2006; 28:779–792.

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

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GOMEZ, J.; LOPEZ, F. J. **Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil**. Fuel 2003; 82:1311–1315.

EBB – EUROPEAN BIODIESEL BOARD. **EBB publishes annual biodiesel production and capacities statistics**. Outubro de 2012.

EBRAHIMI, N.; MOMENI, A.; KOSARI, M.; ZAKERI, M.; MOAYED, H. **A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques**. Corrosion Science 2012; 59:96–102.

EGHLIMI, A.; SHAMANIAN, M.; RAEISSI, K. **Effect of current type on microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel claddings produced by the gas tungsten arc welding process**. Surface and Coatings Technology 2014; 244:45–51.

EVDOKIMOV, I. N.; LOSEV, A. P. **Electrical conductivity and dielectric properties of solid asphaltenes**. Energy Fuels 2010; 24:3959–3969.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. **Biodiesel feasibility study: an evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011; 15:1314–1324.

FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. **Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials.** Fuel Processing Technology 2010; 91:1308–1315.

FERREIRA, M. G. S.; DAWSON, J. L. **Electrochemical studies of the passive film on 316 stainless steel in chloride media.** Journal of the Electrochemical Society 1985; 132:760–765.

FRIDLEIFSSON, I. B. **Geothermal energy for the benefit of the people.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011; 5:299–312.

GALLONE, G.; LEVITA, J.; MIJOVIC, S.; ANDJELIC, S.; ROLLA, P. A. **Anomalous trends in conductivity during epoxy–amine reactions.** Polymer 1998; 39:2095–2102.

GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F.; M'PEKO, J-C.; RUIZ-SALVADOR, A. R.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ECHEVARRÍA, Y.; FERNÁNDEZ-GUTIERREZ, F. et al. **An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis.** Journal of Chemical Education 2003; 80:1062–1073.

GELLER, D. P.; ADAMS, T. T.; GOODRUM, J. W.; PENDERGRASS, J. **Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: specific gravity and viscosity.** Fuel 2008; 87:92–102.

GOUAL, L. **Impedance spectroscopy of petroleum fluids at low frequency.** Energy Fuels 2009; 23:2090–2094.

GOUAL, L.; ABUDU, A. **Predicting the absorption of asphaltenes from their electrical conductivity.** Energy Fuels 2010; 24:469–474.

GROWCOCK, F. B.; JASINSKI, R. **Time-resolved impedance spectroscopy of mild steel in concentrated hydrochloric acid.** Journal of the Electrochemical Society 1989; 136:2310–2314.

HASEEB, A. S. M. A.; FAZAL, M. A.; JAHIRUL, M. I.; MARJUKI, H. H. **Compatibility of automotive materials in biodiesel: a review.** Fuel 2011; 90:922–931.

HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; ANN, L. J.; FAZAL, M. A. **Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel.** Fuel Processing Technology 2010; 91:329–334.

HERMAS, A. A.; MORAD, M. S. **A comparative study on the corrosion behavior of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions.** Corrosion Science 2008; 50:2710–2717.

HITZIG, J.; JUTTNER, K.; LORENZ, W. J.; PAATSCH, W. **AC-impedance measurements on corrode porous aluminum oxide films**. Journal of the Electrochemical Society 1986; 133:887–892.

HOLSER, R. A.; HARRY-O'KURU, R. **Transesterified milkweed (*Asclepias*) seed oil as a biodiesel fuel**. Fuel 2006; 85:2106–2110.

HOSEINPOOR, M.; MOMENI, M.; MOAYED, M. H.; DAVOODI, A. **EIS assessment of critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel in acidified ferric chloride solution**. Corrosion Science 2014; 80:197–204.

HU, E.; XU, Y.; HU, X.; PAN, L.; JIANG, S. **Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol**. Renewable Energy 2012; 37:371–378.

IBRAHIM, M. A. M.; REHIM, S. S. A. E.; HAMZA, M. M. **Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments**. Materials Chemistry and Physics 2009; 115:80–85.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics**. Paris, France, 2012.

ISAACS, H. S.; KENDIG, M. W. **Determination of surface inhomogeneities using a scanning probe impedance technique**. Corrosion 1980; 36:269–274.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. **Prospects of biodiesel from *Jatropha* in India: a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14:763–771.

JANAUN, J.; ELLIS, N. **Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14:1312–1320.

JUNG, H.; KITTELSON, D. B.; ZACHARIAH, M. R. **Characteristics of SME biodiesel-fueled diesel particle emissions and the kinetics of oxidation**. Environmental Science & Technology 2006; 40:4949–4955.

ISSF – INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM. **Introduction to stainless steel**. 2012.

KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; ANASTOPOULOS, G.; TEAS, C.; SAKELLAROPOULOS, F. **An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine**. Biomass & Bioenergy 2003; 24:141–149.

KARAVALAKIS, G.; HILARI, D.; GIVALOU, L.; KARONIS, D.; STOURNAS, S. **Store stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants**. Energy 2011; 36:369–374.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. **Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends.** Fuel 2010; 89:2483–2489.

KARONIS, D.; ANASTOPOULOS, G.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E. **Determination of physiochemical properties of fatty acid ethyl esters (AAEE) – diesel fuel blends.** SAE Technical Paper No. 2009-01-1788.

KAUL, R. C. S.; SAXENA, A. K.; NEGI, M. S.; BHATNAGAR, A. K.; GOYAL, H. B.; GUPTA, A. K. **Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts.** Fuel Processing Technology 2007; 88:303–307.

KHAN, S. A.; HUSSAIN, R. M. Z.; PRASAD, S.; BANERJEE, U. C. **Prospects of biodiesel production from microalgae in India.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009; 13:2361–2372.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.** Fuel Processing Technology 2005; 86:1059–1070.

KNOTHE, G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability.** Fuel Processing Technology 2007; 88:669–677.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. **Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity.** Energy & Fuels 2005; 19:1192–1200.

KOEHLER, C.; SEITZ, M.; HIRTHE, R.; WOOTON, D. **Impedance Spectroscopy (IS) methods and systems for characterizing fuel.** Paradigm Sensors, LCC, USA, 2008.

KUNG, Y.; HSIEH, B. C.; CHENG, T. J.; HUANG, C. K.; CHEN, R. L. C. **Impedimetric sensing of the biodiesel contents in diesel fuels with a carbon paste electrode pair.** Fuel 2012; 102:724–728.

LOZADA, I.; ISLAS, J.; GRANDE, G. **Environmental and economic feasibility of palm oil biodiesel in the Mexican transportation sector.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14:486–492.

MA, F. R.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review.** Bioresource Technology 1999; 70:1–15.

MACDONALD, D. D. **Passivity – the key to our metals-based civilization.** Pure and Applied Chemistry 1999; 71:951–978.

MANGION, M. B. M.; WANG, M.; JOHARI, G. P. **Relaxations in thermosets, XIII, effects of post-cure and aging on the sub-Tg relaxations of nonstoichiometric epoxide based thermosets.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1992; 30:445–453.

MANSFELD, F.; LIN, S.; KIM, K.; SHIH, H. **Pitting and surface modification of SIC/Al.** Corrosion Science 1987; 27:997–1000.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. **Microalgae for biodiesel production and other applications: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14:217–232.

MATTEI, L. F. **National biodiesel production and use program for Brazil (PNPB): history, current situation and challenges.** Society of Economics, Management and Rural Sociology 2009; 47.

McCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science.** Springer: New York, USA, 2010.

McCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, L. **Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests.** Fuel Processing Technology 2007; 88:651–657.

McCROMICK, R. L.; ALLEMAN, T. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. **Survey of the quality and stability of biodiesel in blends in the United States in 2004.** National Renewable Energy laboratory, NREL/TP-540-38836; 2005.

MIJOVIC, J.; BELLUCCI, F.; NICOLAIS, L. J. **Impedance spectroscopy of reactive polymers.** Journal of Electrochemical Society 1995; 142:1176–1182.

MIJOVIC, J.; YEE, C. F. W. **Use of complex impedance to monitor the progress of reactions in epoxy/amine model systems.** Macromolecules 1994; 27:7287–7293.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis.** Senai, Osasco, 2001.

M'PEKO, J-C.; REIS, D. L. S.; SOUZA, J. E.; CAIRES, A. R L. **Evaluation of the dielectric properties of biodiesel fuels produced from different vegetable oil feedstocks through electrochemical impedance spectroscopy.** International Journal of Hydrogen Energy 2013; 38:9355–9359.

NABI, M. N.; RAHMAN, M. M.; AKHTER, M. S. **Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions.** Applied Thermal Energy 2009; 29:2265–2270.

NAGY, M.; FOSTON, M.; RAGAUSKAS, A. J. **Rapid quantitative analytical tool for characterizing the preparation of biodiesel.** Journal of Physical Chemistry A 2010; 114:3883–3887.

NICOLAU, A.; LUTCKMEIER, C. V.; SAMIOS, D.; GUTTERRES, M.; PIATNICK, C. M. S. **The relation between lubricity and electrical properties of low sulfur diesel and diesel/biodiesel blends.** Fuel 2014; 117:26–32.

NICOLAU, A.; NUCCI, A. M.; MARTINI, E. M. A.; SAMIOS, D. **Electrical impedance spectroscopy of epoxy systems II: molar fraction variation, resistivity, capacitance and relaxation processes of 1,4-butanediol diglycidyl ether/succinic anhydride and triethylamine as initiator.** Euro Polymer Journal 2007; 43:2708–2717.

NUCCI, A. M.; NICOLAU, A.; MARTINI, E. M. A.; SAMIOS, D. **Electrical impedance spectroscopy of epoxy systems: the case of 1,4-butanediol diglycidyl ether/cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as initiator.** Euro Polymer Journal 2006; 42:195–202.

OLTRA, R.; KEDDAM, M. **Application of EIS to localized corrosion.** Electrochimica Acta 1990; 35:1619–1629.

PALASH, S. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ATABANI, A. E.; RIZWANUL FATTAH, I. M.; SANJID, A. **Biodiesel production, characterization, diesel engine performance, and emission characteristics of methyl esters from *Aphanamixis polystachya* oil of Bangladesh.** Energy Conversion and Management 2015; 91:149–157.

PANWAR, N. L.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARIA, S. **Role of renewable energy sources in environmental protection: a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011; 15:1513–1524.

PANWAR, N. L.; SHRIRAME, H. Y.; BAMNIYA, B. R. **CO<sub>2</sub> mitigation potential from biodiesel of castor seed oil in Indian context.** Clean Technology and Environmental Policy 2010; 12:579–582.

PEREIRA Jr., N.; SCHLITTLER, L. A. F. S.; GOMES, E. B.; MELO, W. C.; ANTUNES, A. M. S. **A indústria brasileira do etanol: origem e perspectivas.** Diálogos & Ciência - Revista da Rede de Ensino FTC 2008; 7.

PETROBRAS. N-76 (Rev. F). **Materiais de Tubulação para Instalações de Refino e Transporte,** 2012.

PRIETO, L. E. G.; SORICHETTI, P. A.; ROMANO, S. D. **Electric properties of biodiesel in the range from 20 Hz to 20 mHz, comparison with diesel fossil fuel.** International Journal of Hydrogen Energy 2008; 33:3531–3537.

QI, D. H.; GENG, L. M.; CHEN, H.; BIAN, Y. Z. H.; LIU, J.; REN, X. C. H. **Combustion and performance evaluation of a diesel engine fuelled biodiesel produced from soybean crude oil.** Renew Energy 2009; 34:2706–2713.

RAHEMAN, H.; GHADGE, S. V. **Performance of compression ignition engine with mahua (*Madhuca indica*) biodiesel.** Fuel 2007; 86:2568–2573.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle.** Hemus: Rio de Janeiro, 2006.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química 2011; 3:385–405.

SANTOS, M. G. R. S.; MOTHÉ, C. G. **Fontes alternativas de energia**. Revista Analytica 2007; 32.

SARIN, A.; ARORA, R.; SINGH, N. P.; SHARMA, M.; MALHOTRA, R. K. **Influence of metal contaminants on oxidation stability of *Jatropha* biodiesel**. Energy 2009; 34:1271–1275.

SATO, N. **A theory for breakdown of anodic oxide films on metals**. Electrochimica Acta 1971; 16: 1683–1692.

SGROI, M.; BOLLITO, G.; SARACCO, G.; SPECCHIA, S. **BIOFEAT: biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit; study of the feed system**. Journal of Power Sources 2005; 149:8–14.

SHAHIR, S. A.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; IMRAN, A.; RIZWANUL FATTAH, I. M.; SANJID, A. **Feasibility of diesel–biodiesel–ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: an assessment of properties, material compatibility, safety and combustion**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2014; 32:379–395.

SILVA, F. C.; CAVALCANTE, K. S.; LOUZEIRO, H. C.; MOURA, K. R. M.; MACIEL, A. P.; SOLEDADE, L.; SOUZA, A. G. **Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends**. Eclética Química 2010; 35:47.

SINGH, B.; JOHN KORSTAD, Y.; SHARMA, C. **A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts biodiesel and biodiesel blends and its inhibition**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012; 16:3401–3408.

SINGH, S. P.; SINGH, D. **Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010; 14:200–216.

SOLTANI, N.; TAVAKKOLI, N.; KHAYAT KASHANI, M.; MOSAVIZADEH, A.; OGUZIE, E. E.; JALALI, M. R. ***Silybum marianum* extract as a natural source inhibitor of 304 stainless steel corrosion in 1.0 M HCl**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2014; 20:3217–3227.

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

TSUCHIYA, T.; SHIOTANI, H.; GOTO, S.; SUGIYAMA, G.; MAEDA, A. **Japanese Standards for diesel fuel containing 5% FAME blended diesel fuels and its impact on corrosion**. SAE Technical Paper No. 2006.

USDA – UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Indonesia Biofuels Annual**. 2012.

USDE – UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **Vehicle technologies program**. Biodiesel basics 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, 2003, 1ª edição.

XIN, S. S.; LI, M. C. **Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater**. Corrosion Science 2014; 81:96–101.

YU, S.; O'GRADY, W. E.; RAMAKER, D. E.; NATISHAN, P. M. **Chloride ingress into aluminium prior to pitting corrosion an investigation by XANES and XPS**. Journal of the Electrochemical Society 2000; 147:2952–2958.

ZENG, H.; SONG, Y.; JOHNSON, D. L.; MULLINS, O. C. **Critical nanoaggregate concentration of asphaltenes by direct-current (DC) electrical conductivity**. Energy Fuels 2009; 23:1201–1208.

## APÊNDICE

### Apêndice A – Curvas de OCP

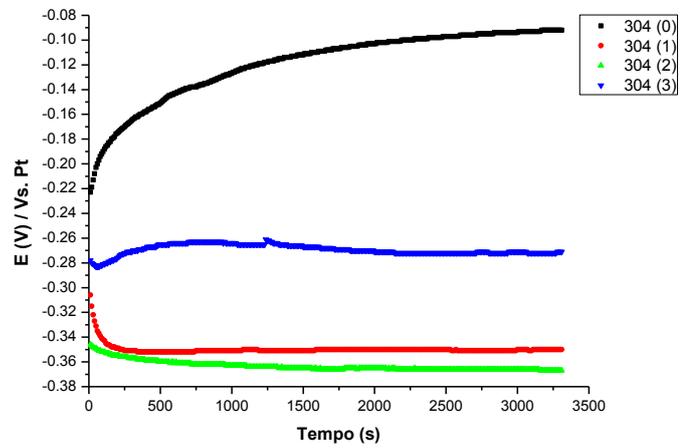


Figura 46 – Curvas de OCP para o aço 304L ao longo da imersão em meio de glicerina.

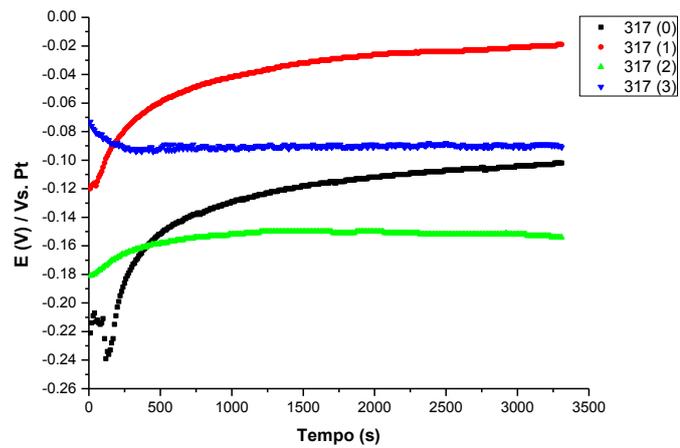


Figura 47 – Curvas de OCP para o aço 317L ao longo da imersão em meio de glicerina.

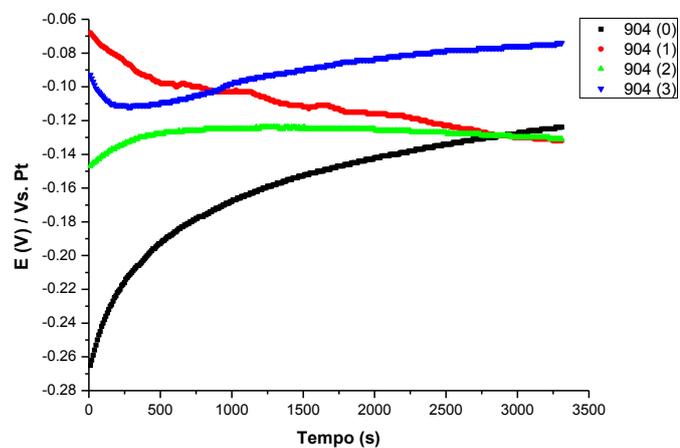


Figura 48 – Curvas de OCP para o aço 904L ao longo da imersão em meio de glicerina.

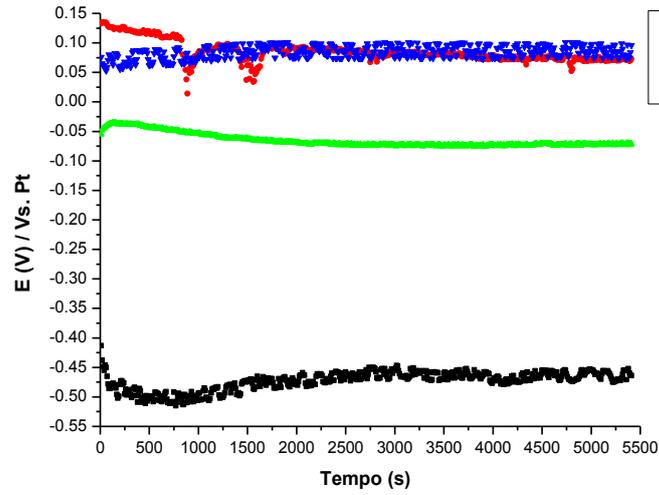


Figura 49 – Curvas de OCP para o aço 304L ao longo da imersão em meio de biodiesel.

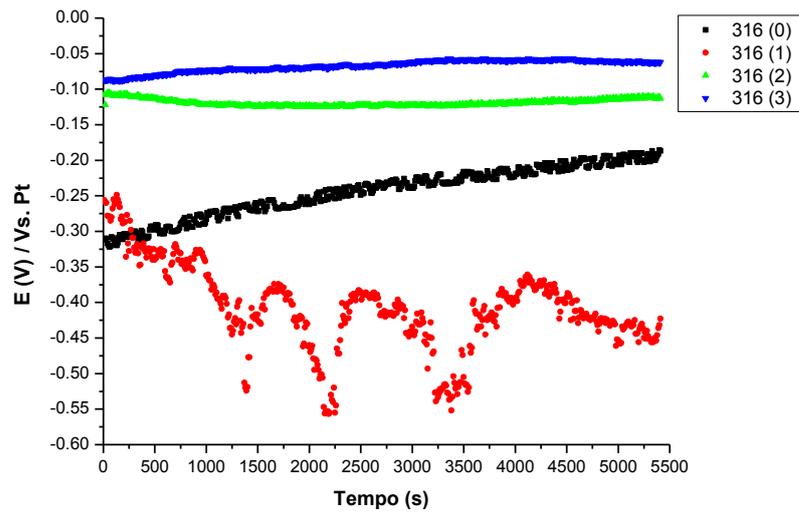
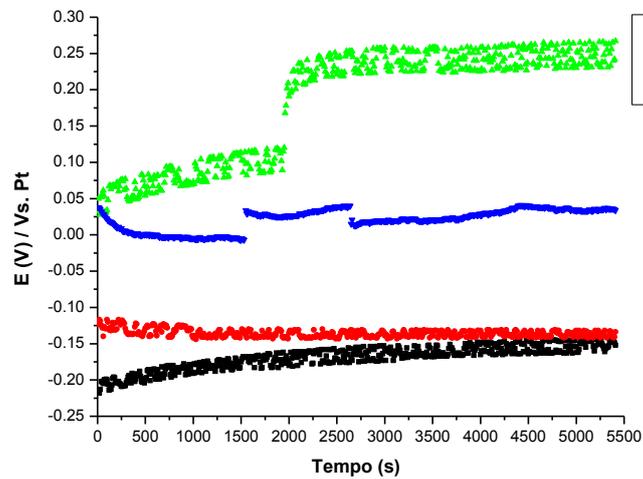
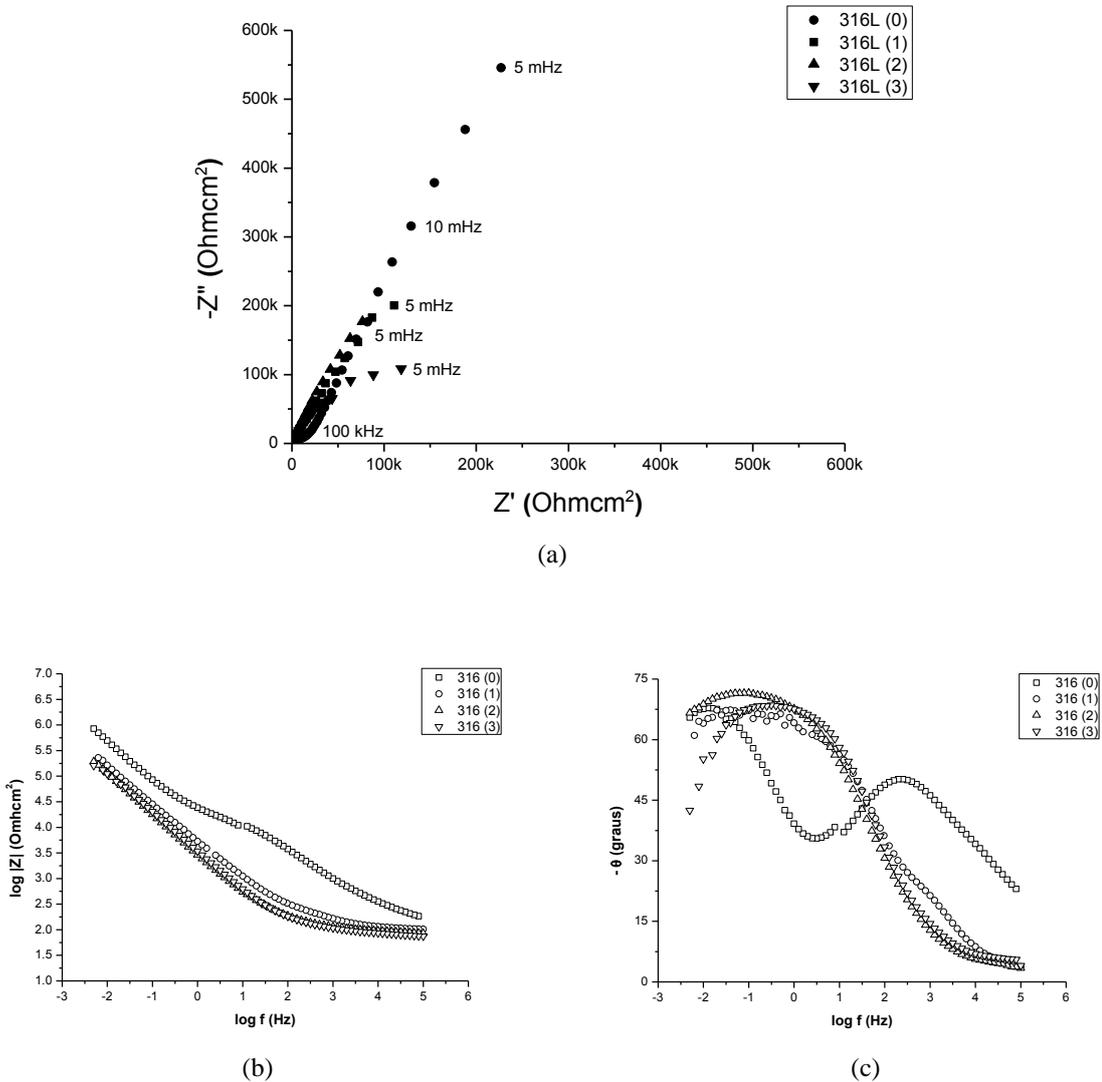


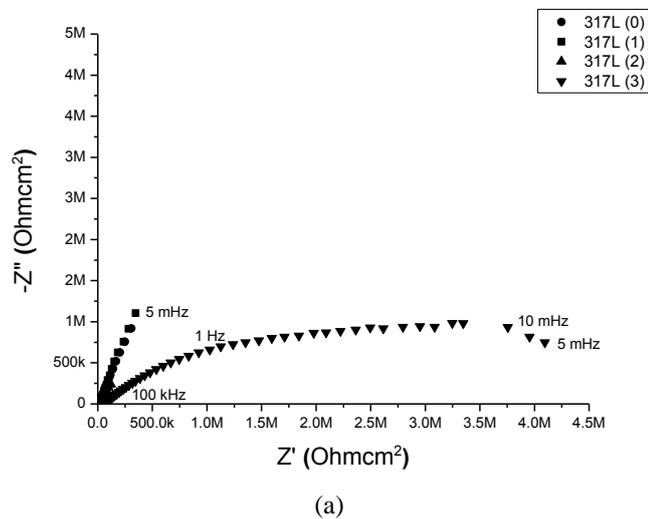
Figura 50 – Curvas de OCP para o aço 316L ao longo da imersão em meio de biodiesel.



**Figura 51** – Curvas de OCP para o aço 904L ao longo da imersão em meio de biodiesel.  
**Apêndice B – Diagramas de EIE**



**Figura 52** – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 316L ao longo da imersão em glicerina.



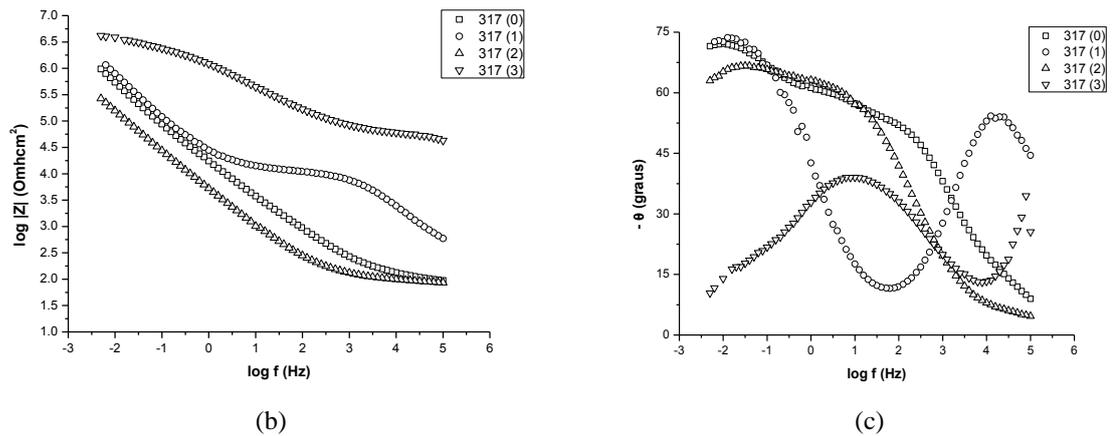


Figura 53 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 317L ao longo da imersão em glicerina.

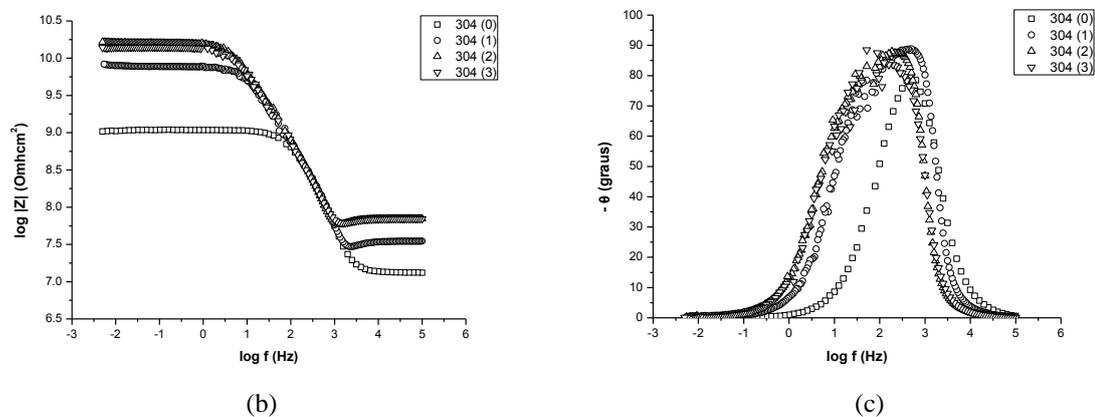
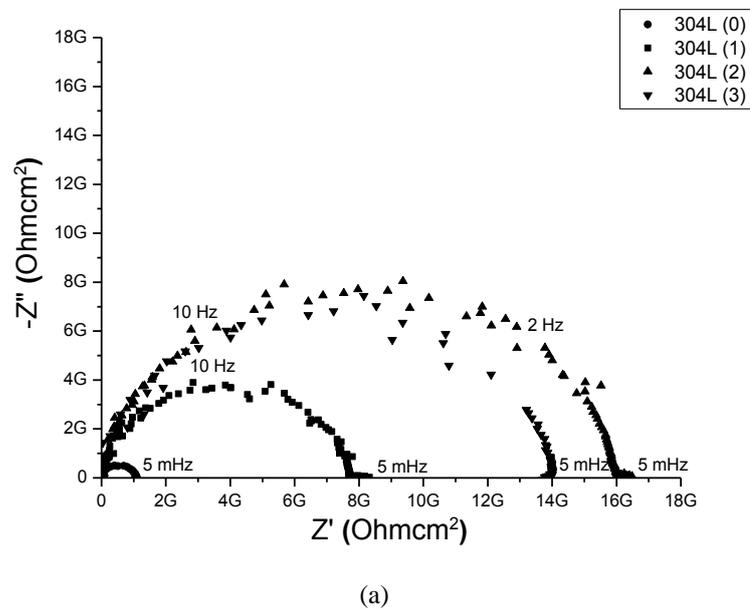
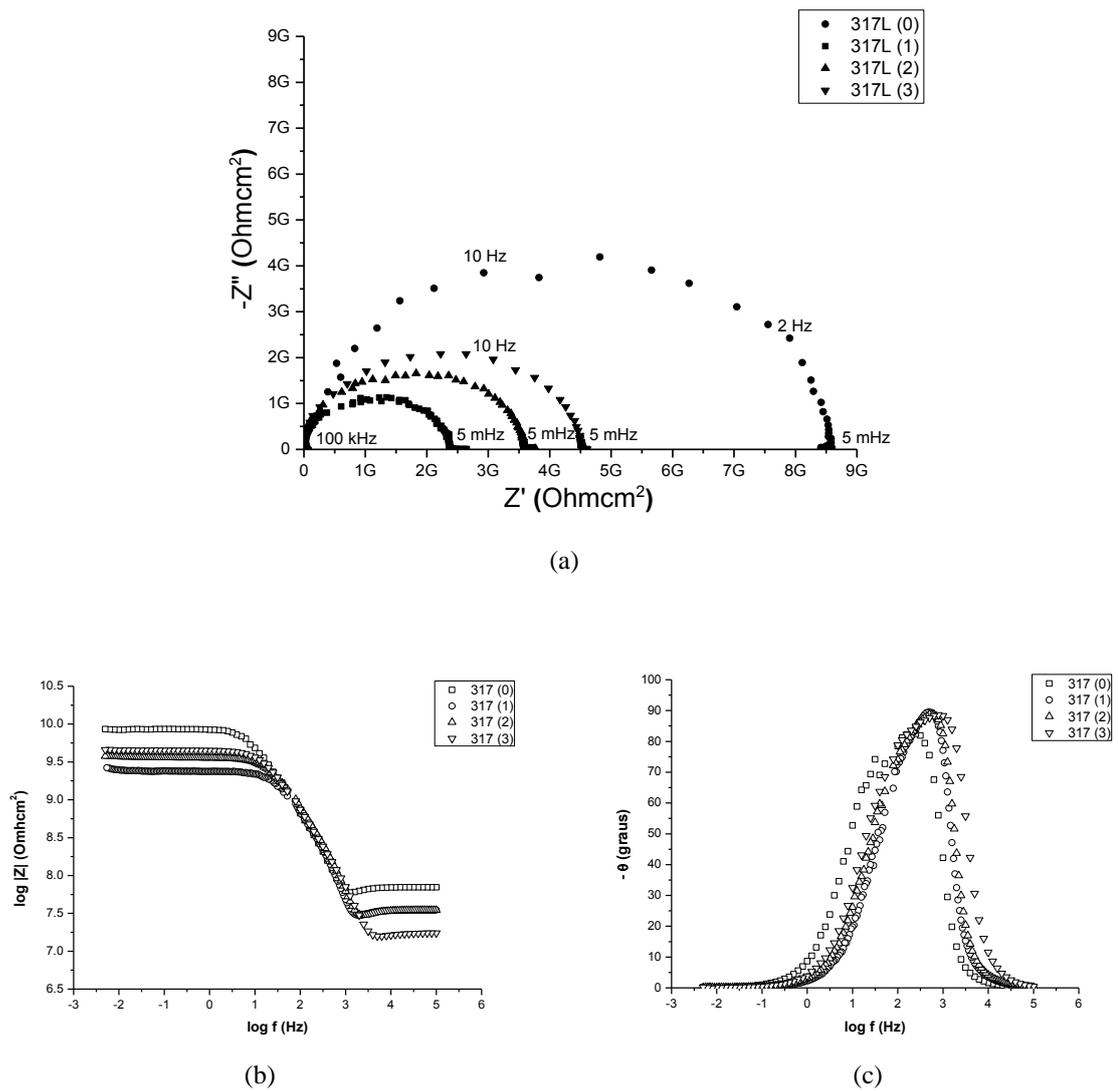
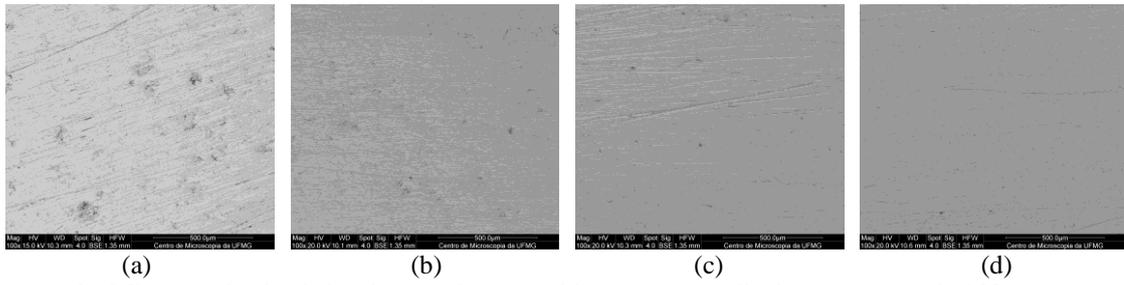


Figura 54 – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 304L ao longo da imersão em biodiesel.

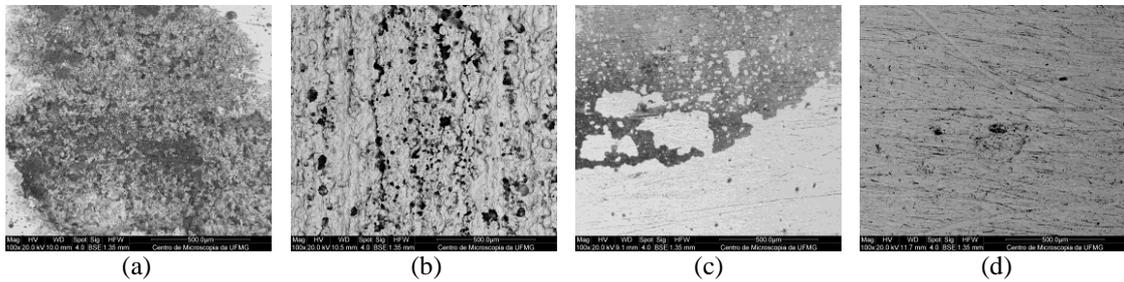


**Figura 55** – Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) para o aço 317L ao longo da imersão em biodiesel.

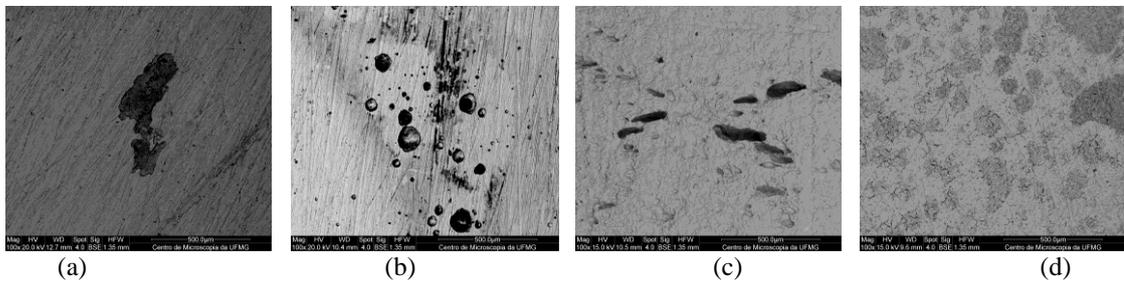
### Apêndice C – Imagens de MEV



**Figura 56** – Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) antes da imersão.

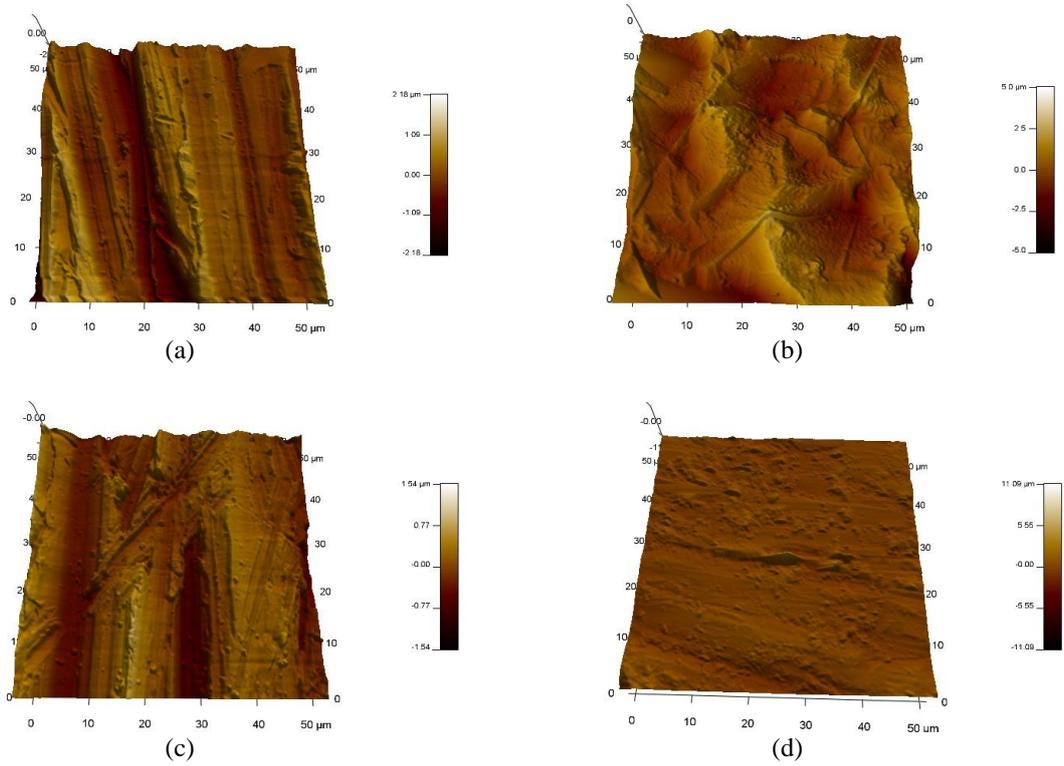


**Figura 57** – Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) depois da imersão em glicerina.

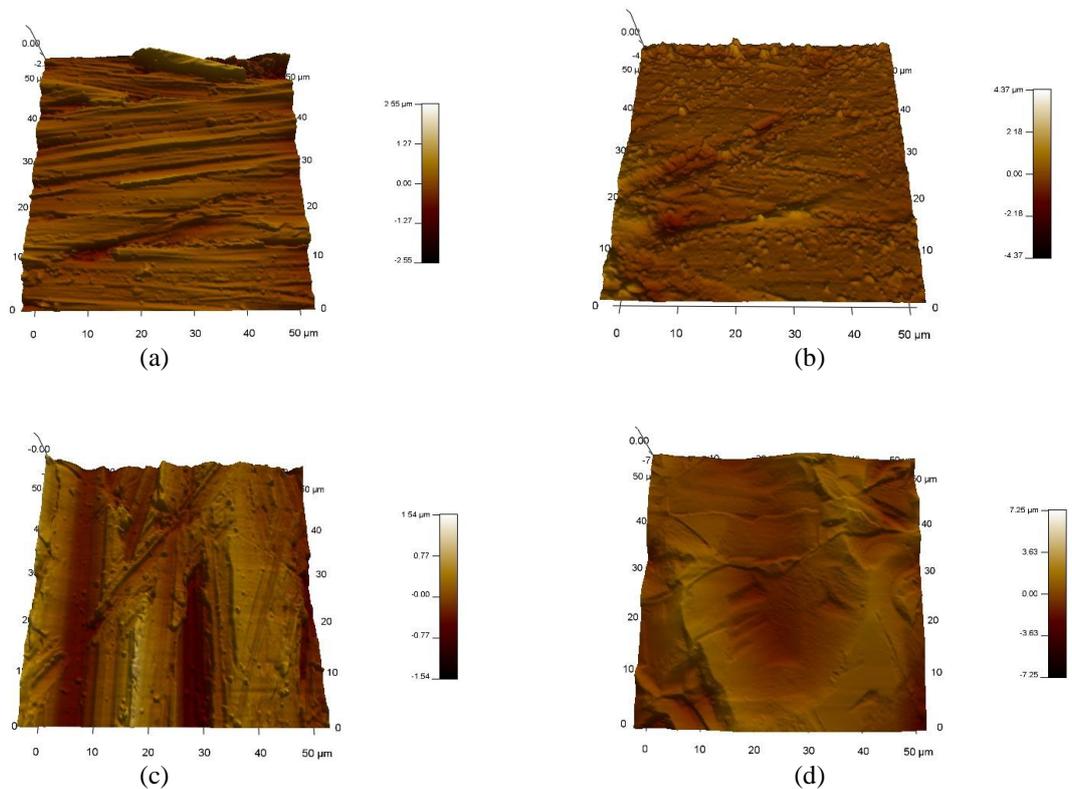


**Figura 58** – Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e aumento de 100x para os aços 304L (a), 316L (b), 317L (c) e 904L (d) depois da imersão em biodiesel.

## Apêndice D – Imagens de AFM

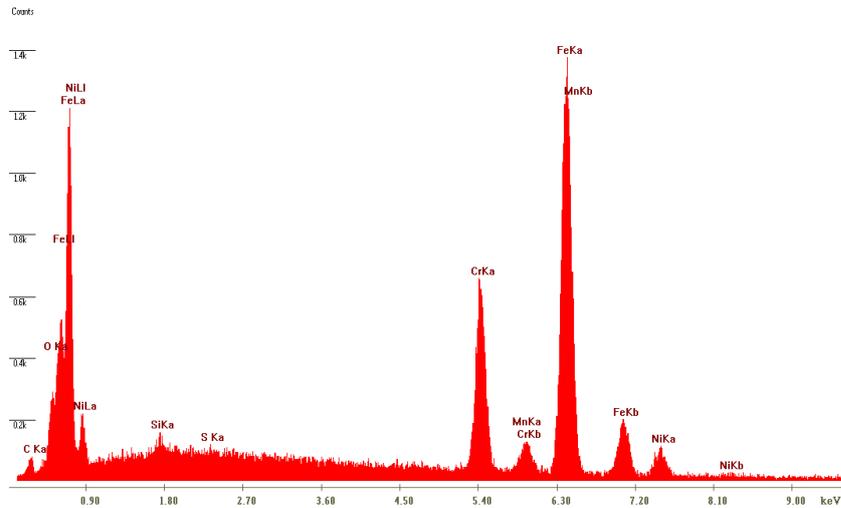


**Figura 59** – Microscopia de força atômica em 3D para os aços 316L, (a) e (b), e 317L, (c) e (d), antes e depois da imersão em glicerina, respectivamente.

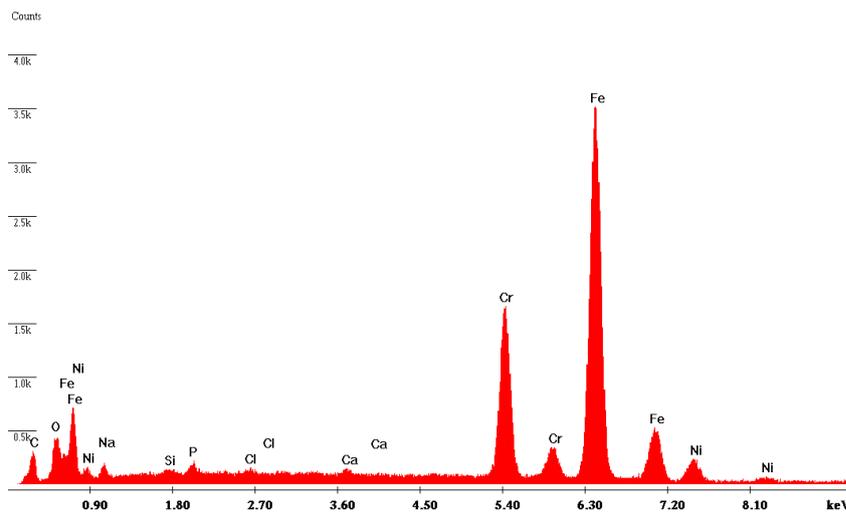


**Figura 60** – Microscopia de força atômica em 3D para os aços 304L, (a) e (b), e 317L, (c) e (d), antes e depois da imersão em biodiesel, respectivamente.

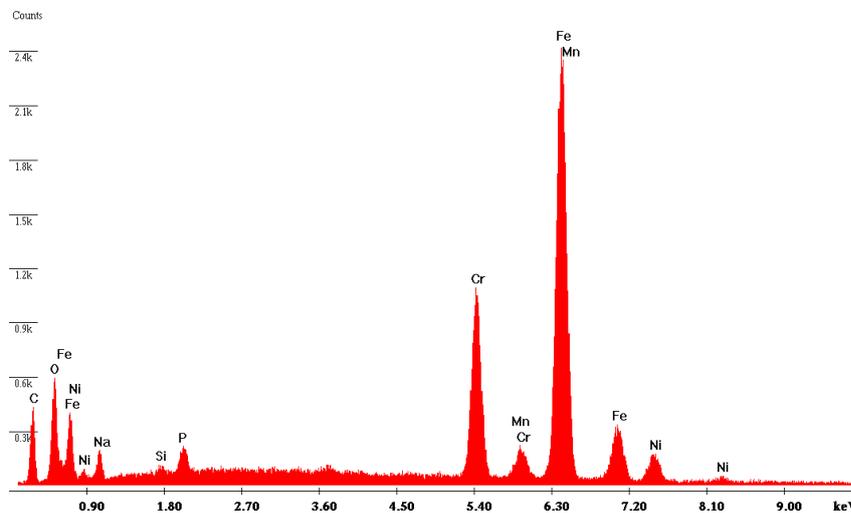
## Apêndice E – Gráficos de EDS



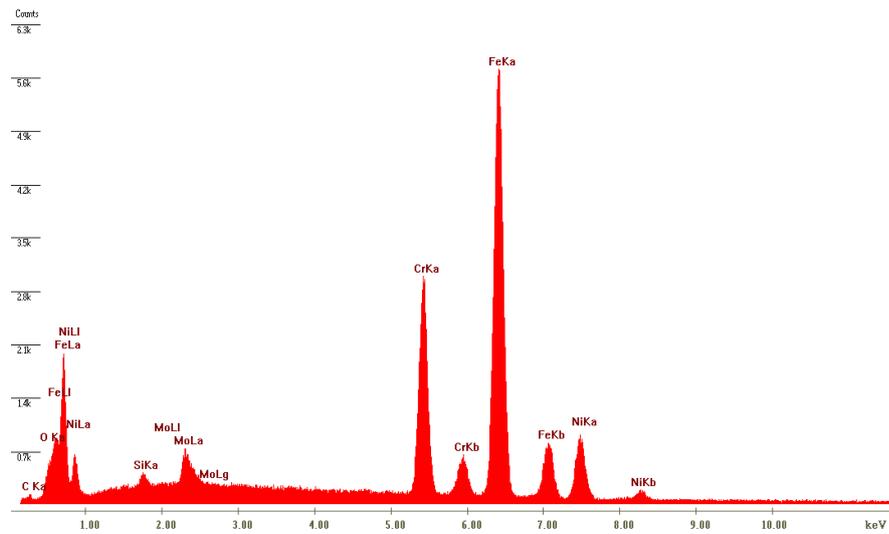
**Figura 61** – Gráfico de EDS da superfície do aço 304L antes da imersão.



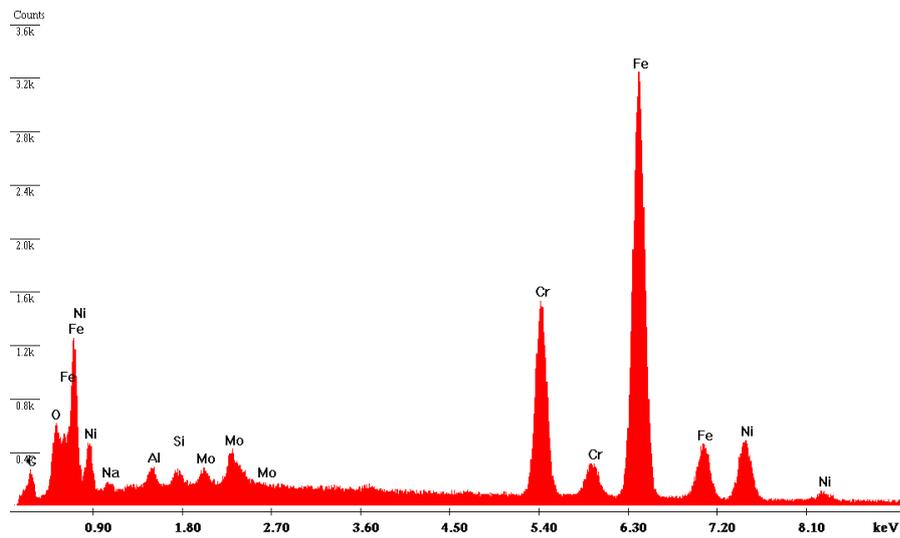
**Figura 62** – Gráfico de EDS do pite do aço 304L depois da imersão em glicerina.



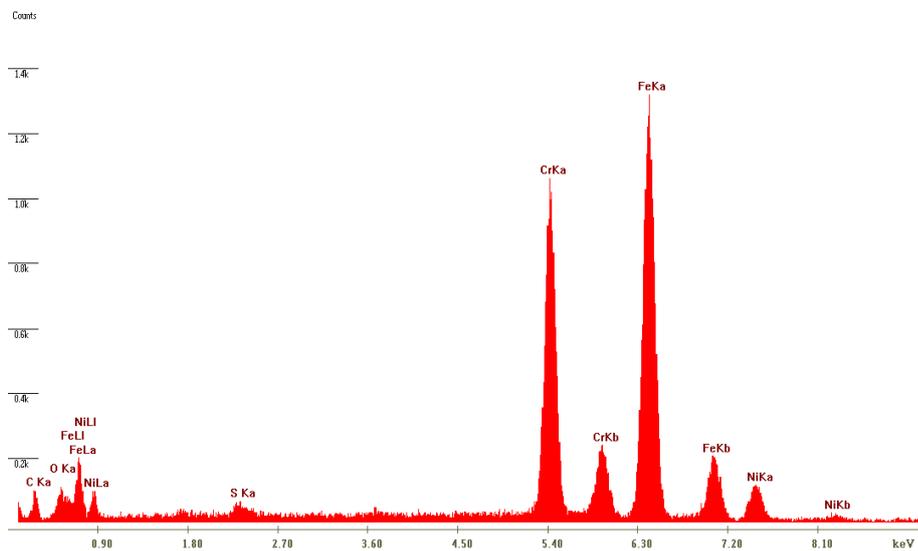
**Figura 63** – Gráfico de EDS do pite do aço 304L depois da imersão em biodiesel.



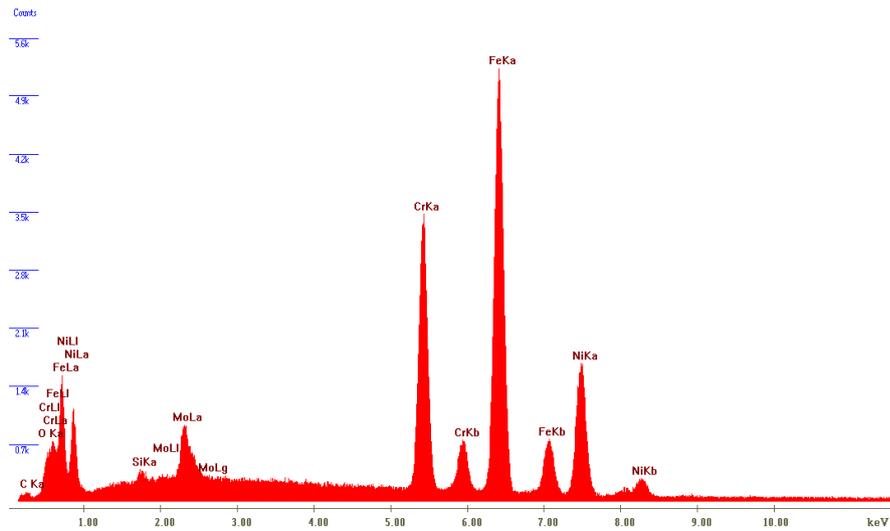
**Figura 64** – Gráfico de EDS da superfície do aço 317L antes da imersão.



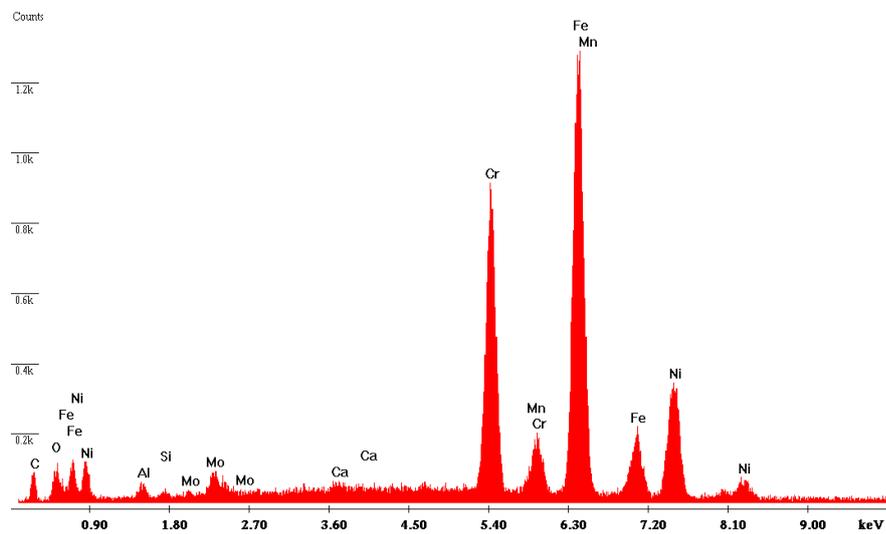
**Figura 65** – Gráfico de EDS do pite do aço 317L depois da imersão em glicerina.



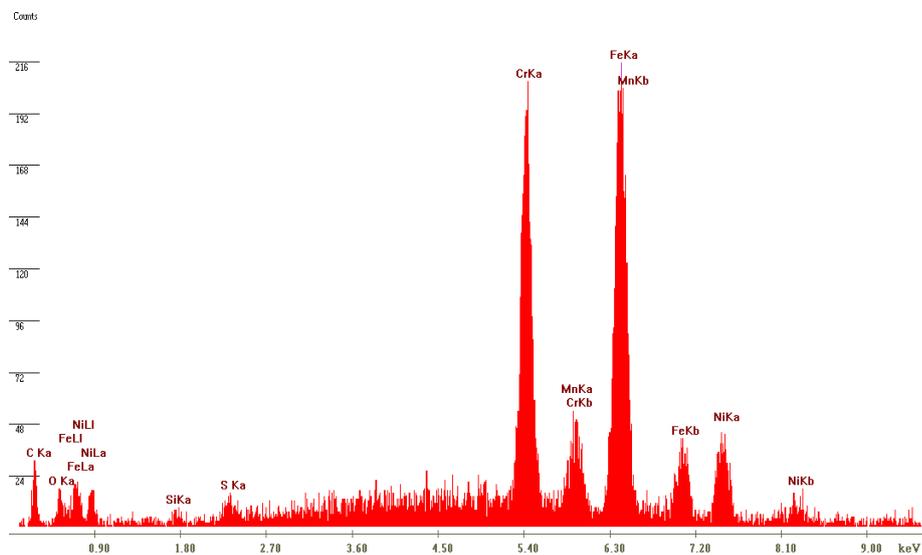
**Figura 66** – Gráfico de EDS do pite do aço 317L depois da imersão em biodiesel.



**Figura 67** – Gráfico de EDS da superfície do aço 904L antes da imersão.



**Figura 68** – Gráfico de EDS do pite do aço 904L depois da imersão em glicerina.



**Figura 69** – Gráfico de EDS do pite do aço 904L depois da imersão em biodiesel.