

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CRISTIANE DO NASCIMENTO

**CORROSÃO DE AÇO SUPERAUSTENÍTICO, AÇOS DUPLEX E LIGA DE
NÍQUEL HASTELLOY EM GLICERINA ACIDIFICADA DA INDÚSTRIA DE
BIODIESEL**

BELO HORIZONTE - MINAS GERAIS

2015

CRISTIANE DO NASCIMENTO

**CORROSÃO DE AÇO SUPERAUSTENÍTICO, AÇOS DUPLEX E LIGA DE
NÍQUEL HASTELLOY EM GLICERINA ACIDIFICADA DA INDÚSTRIA DE
BIODIESEL**

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

Orientadora: Maria das Mercês Reis de Castro

Co-orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

BELO HORIZONTE- MINAS GERAIS
2015

CRISTIANE DO NASCIMENTO

**CORROSÃO DE AÇO SUPERAUSTENÍTICO, AÇOS DUPLEX E LIGA DE
NÍQUEL HASTELLOY EM GLICERINA ACIDIFICADA DA INDÚSTRIA DE
BIODIESEL**

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

Belo Horizonte, 2015.

AGRADECIMENTOS

À Deus, acima de tudo, por se expressar em mim através da fé e prover forças para persistir diante de qualquer desafio.

A minha família que é minha origem. Aos meus pais, João Donisete do Nascimento e Maria Trindade de Fátima Nascimento que sempre trabalharam sem jamais medir esforços para proporcionar o acesso aos estudos e foram incentivadores incansáveis de tal trajeto. Além dos estudos me proporcionaram a minha formação como ser humano forte em caráter. A minha irmã amada Marina do Nascimento, por ser companheira em todos os momentos. Ao meu irmão que passou breve pela minha vida mas se eternizou em meu coração, Fernando Henrique do Nascimento (*in memoriam*), você com certeza me ilumina onde quer que esteja pois é meu anjo da guarda. Ao meu marido Estevam Ischaber Xavier Amaral que está ao meu lado dando apoio e sempre tão compreensivo e amoroso. Vocês são a minha maior motivação em sempre seguir em frente e superar todos os dias minhas dificuldades, isso contribui para que me torne melhor.

As orientadoras Maria das Mercês e Vanessa Lins pela oportunidade.

Ao professor Dagoberto Brandão Santos, e seus alunos do Laboratório de Metalografia, que se mostraram tão solícitos em ceder o espaço e equipamentos que foram essenciais.

Ao CNPQ e Petrobrás que viabilizaram este projeto ao qual fiz parte.

EPÍGRAFE

“A mente que se abre a uma ideia, jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

v

RESUMO

Esse trabalho é fruto de uma parceria entre a Petrobras Biocombustíveis (P BIO), através da sua unidade de Biodiesel de Montes Claros, e o Departamento de Engenharia Química da UFMG para a avaliação de ligas metálicas alternativas as que já compunham as tubulações desta unidade. Em determinado ponto do processo de produção do biodiesel, há a necessidade da adição de ácido clorídrico que tem a função de neutralizar o excesso do catalisador básico utilizado. As consequências desta etapa de neutralização são a alteração do pH da glicerina, um dos produtos da reação de transesterificação, e o aumento da concentração de íons cloreto diluídos na solução. Íons cloreto (Cl^-) aumentam a probabilidade de ocorrer corrosão localizada, especialmente formação de pite. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento frente a corrosão de quatro diferentes ligas. Essas ligas são o aço inoxidável superaustenítico AISI 904L, o aço duplex SAF 2205 (UNS S31803), laminado a quente e a frio, e a liga de níquel Hastelloy B3. Todas as amostras foram submetidas ao teste de polarização potenciodinâmica, em solução de glicerina acidificada de processo, extraída da própria unidade localizada em Montes Claros. Posteriormente aos ensaios eletroquímicos, as amostras foram encaminhadas para análises, através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para avaliação da superfície dos quatro tipos de amostras. Os resultados demonstraram um melhor desempenho em relação à resistência à corrosão em glicerina acidificada do aço inoxidável AISI 904L. Os aços duplex SAF 2205 laminados a quente e a frio apresentaram desempenhos um pouco inferiores, e o Hastelloy B3 apresentou o pior desempenho de todas as amostras analisadas.

Palavras chaves: corrosão localizada, aços de alta liga, glicerina acidificada, polarização potenciodinâmica

ABSTRACT

This work was a partnership between the Montes Claros Biodiesel Unit, a subsidiary of Petrobras Biofuels (PBIO), and the UFMG Chemical Engineering Department, in order to evaluate some alternative metal alloys to be used in the production unit pipes. At a certain point of the biodiesel production process, the addition of hydrochloric acid becomes necessary in order to neutralize the excess of the used basic catalyst. The consequences of this neutralization step are the change of the glycerin pH, one of the products of the transesterification reaction, and the increase of the chloride ions concentration of in the dilute solution. Chloride ions (Cl⁻) increase the localized corrosion probability, especially pitting formation. The aim of this study is to evaluate the corrosion behavior of four different alloys. These alloys are AISI 904L superaustenitic stainless steel, hot-rolled and cold-rolled SAF 2205 (UNS S31803) duplex steel, and the Hastelloy B3 nickel alloy. All samples were subjected to potentiodynamic polarization test, in an acidified process glycerine solution, extracted from the Montes Claros unit. After the electrochemical tests, the surface samples were evaluated by scanning electron microscopy analysis (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. After all the tests were carried out and analyzed, it was concluded that the AISI 904L stainless steel presented the best performance with respect to corrosion resistance in acidic glycerin. The hot-rolled and cold-rolled SAF 2205 duplex steel had slightly lower performances, and the Hastelloy B3 alloy had the worst performance among all studied samples.

Keywords: localized corrosion, high alloy steels, acidified glycerin, potentiodynamic polarization

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
1.INTRODUÇÃO	11
2.OBJETIVO.....	15
2.1. Objetivo Geral.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. Biodiesel.....	16
3.1.1. Contexto do Biodiesel no Brasil.....	16
3.1.2. Definições do biodiesel no Brasil	18
3.1.3. Processo de Produção de Biodiesel.....	19
3.1.4.Processamento Industrial na Unidade de Produção de Biodiesel em Montes Claros.....	23
3.1.4.1. Primeira reação e primeira decantação.....	24
3.1.4.2. Segunda reação, neutralização e segunda decantação....	25
3.1.4.3. Lavagem e terceira decantação.....	25
3.1.4.4. Destilação.....	26
3.1.4.5. Filtração.....	26
3.1.4.6. Sistema de Dosagem de Ácido Clorídrico.....	26
3.2 . Corrosão.....	30
3.2.1. Processos Corrosivos em Plantas de Biodiesel.....	33
3.2.2. Corrosão localizada em meios contendo íons cloreto Cl-	35
3.2.3. Efeito da composição química na resistência à corrosão	37
3.3. Aços de alta liga.....	41
3.3.1. Aços inoxidáveis superausteníticos.....	41
3.3.2. Aços Inoxidáveis Duplex.....	44
3.3.3 Liga de Níquel Hastelloy.....	46
3.4. Técnicas Eletroquímicas.....	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1 Materiais.....	54

4.2. Métodos.....	57
4.2.1. Preparação das amostras.....	57
4.2.2. Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1- Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	59
5.2. Polarização potenciodinâmica anódica.....	62
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
5.4. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	66
6. CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de biodiesel acumulada e mensal de 2011 a 2014 (MME,2014).....	17
Figura 2- Participação das matérias- primas na produção do biodiesel (MME,2014).....	29
Figura 3- Reação de Transesterificação.R1, R2 e R3 são cadeias longas de hidrocarboneto e R' é uma cadeia de hidrocarboneto de álcool simples como o metanol e etanol (MELO, et al., 2007).....	20
Figura 4- Fluxograma do processo de produção de biodiesel por transesterificação (TORRES, 2013).....	23
Figura 5- Ponto de dosagem de ácido clorídrico na corrente de biodiesel (TORRES, 2013).....	27
Figura 6- Ponto de dosagem de ácido clorídrico na corrente de glicerina (TORRES, 2013).....	28
Figura 7- Fluxograma representando as falhas ocasionadas por corrosão no circuito de glicerina (entre parênteses o percentual de falhas no trecho em relação ao total) (TORRES, 2013).....	29
Figura 8- Esquema da interface do metal, eletricamente carregado e seus íons solvatados (FRECH, 2010).....	31
Figura 9- Representação esquemática das várias formas de corrosão que podem ocorrer na superfície metálica (GENTIL, 1996).....	33
Figura 10- (a) Trecho de tubulação com dois furos ocasionados por corrosão em meio ácido. (b) Detalhe interno do furo e das faixas de corrosão nas margens e na junta soldada (tubo com costura) (TORRES, 2013).....	34
Figura 11- Mecanismo de corrosão por pite (ASM Metals Handbook, 2003).....	36
Figura 12- Influência da temperatura no potencial de pite do aço inoxidável AISI 304 na presença de enxofre (S) (UHLIG, 2000).....	37
Figura 13- Resumo esquemático do efeito dos elementos de liga em aços inoxidáveis sobre a curva de polarização anódica em solução de HCl (SEDRIKS, 1986).....	37
Figura 14- Efeito da quantidade de Cr no potencial de pite (Ep) de liga Fe-Cr em solução desaeurada 0,1 N NaCl a 25% (BOTTON, 2008).....	38

Figura 15- Efeitos do cobre (Cu) em curvas de polarização anódica em aços inoxidáveis ferríticos em soluções 3,5 % de NaCl. (a) aço inoxidável ferrítico 19% Cr (b) aço inoxidável 15% Cr (SHU, 2012).....	40
Figura 16- Curvas de polarização potenciodinâmicas de amostras de aço inoxidáveis não tratadas e submetidas a nitretação a plasma (FERNANDES et al., 2010).....	42
Figura 17- Curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras tratadas em temperaturas de recozimento diferentes (GHOLAMI et al., 2015).....	45
Figura 18- Testes potenciodinâmicos para a amostra de liga de níquel HYBRID-BC1, em pH 6, 1 M NaCl a 90°C (Zadorozne et al., 2012).....	47
Figura 19- Potenciais de repassivação (Eco) em soluções de NaCl e potencial de corrosão (Ecorr) em 24 horas de imersão em solução desaerada 1M de HCl, como função do PREN para todas as ligas testadas (Zadorozne et al., 2012).....	48
Figura 20- Curva de polarização típica obtida por meio de uma técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite Ep (Wolyneq, 2003).....	49
Figura 21- Esquema da curva de polarização típica dos aços inoxidáveis em meio ácido. E*: potencial de corrosão. Epp: potencial de início de passivação. Etrans: Potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001).....	50
Figura 22- Modelo de película passiva e repassivação (GIRÃO, 2008).....	51
Figura 23- Quebra da película passiva pela ação dos íons cloreto (GIRÃO, 2008).....	52
Figura 24- Criação de lacunas no filme em meios com ânions agressivos (CARBÓ,2001).....	52
Figura 25-Criação de lacunas em meios redutores (CARBÓ, 2001).....	53
Figura 26- Curva da polarização potenciodinâmica cíclica de duas ligas, a 25°C em solução 3,5% NaCl (ASTM G 61, 1993).....	54
Figura 27- Amostra do aço inoxidável AISI 904L devidamente preparada para posteriores testes eletroquímicos.....	57
Figura 28- Sistema da célula eletroquímica montada.....	59
Figura 29-Curvas de potencial de circuito aberto das ligas metálicas em meio de glicerina acidificada.....	60
Figura 30- Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras estudadas.....	62
Figura 31- Micrografia gerada através de Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, com ampliação de 100 vezes, das superfícies das quatro amostras antes da	

polarização potenciodinâmica anódica. (a) AISI 904L, (b) SAF 2205 L.Q, (c) SAF 2205 L.F e (d)HASTELLOY	65
Figura 32- Micrografias das superfícies do aço AISI 904 L após a polarização anódica em glicerina acidificada: (a) contornos de grão com região escurecida sobre congruência de três contornos, (b) pite de forma regular, (c) pite irregular e mais profundo.....	66
Figura 33- Micrografia das superfícies após a polarização anódica (a) SAF 2205 L.Q, (b) SAF 2205 L.F, (c) HASTELLOY em glicerina acidificada	65
Figura 34- Espectrograma de energia dispersiva da superfície do aço inoxidável AISI 904L antes da polarização anódica.....	67
Figura 35- Espectrograma de energia dispersiva da região externa ao pite do aço AISI 904L depois da polarização anódica.....	68
Figura 36- Espectrograma de energia dispersiva dentro do pite do aço AISI 904L.....	69
Figura 37- Espectrograma de energia dispersiva em linha do aço inoxidável AISI 904L na região de pite formado após o teste de polarização anódica.....	70
Figura 38- Espectrograma de energia dispersiva da área total do aço duplex SAF 2205 L.Q antes da polarização anódica.....	71
Figura 39- Espectrograma de energia dispersiva da região externa ao pite do aço duplex SAF 2205 realizado após a polarização anódica potenciodinâmica.....	72
Figura 40- Espectrograma de energia dispersiva da região interna do pite no aço duplex SAF 2205 laminado a quente após a polarização anódica.....	72
Figura 41- Espectrograma de energia dispersiva em linha da superfície do aço duplex SAF 2205 L.Q após da polarização anódica.....	73
Figura 42- Espectrograma de energia dispersiva total do aço duplex SAF 2205 L.F antes da polarização anódica.....	74
Figura 43- Espectrograma de energia dispersiva pontual fora do pite após a polarização anódica do aço duplex SAF 2205 L.F.....	74
Figura 44- Espectrograma de energia dispersiva pontual dentro do pite após a polarização anódica do aço duplex SAF 2205 L.F	75
Figura 45- Espectrograma de energia dispersiva em linha do aço duplex SAF 2205 L.F após a polarização anódica.....	75
Figura 46- Espectrograma de energia dispersiva total do Hastelloy antes da polarização anódica.....	76

Figura 47- Análise por EDS da região externa ao pite da liga Hastelloy após a polarização anódica.....	77
Figura 48- Análise por EDS da região interna ao pite da liga Hastelloy após a polarização anódica.....	77
Figura 49- Espectrograma de energia dispersiva em linha do Hastelloy após a polarização anódica.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química em massa dos aços inoxidáveis ferríticos (SHU, 2012).....	39
Tabela 2- Efeitos de teores de Cu e Mo e tratamento de envelhecimento em performances corrosivas em aços inoxidáveis ferríticos testados (SHU, 2012).....	40
Tabela 3- Composição química nominal do aço inoxidável UNS S31254 (FERNANDES et al., 2010).....	42
Tabela 4- Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização (Fernandes et al., 2010).....	43
Tabela 5- Composição química percentual em massa do SAF 2205 usado (GHOLAMI, 2015).....	45
Tabela 6- Composição nominal e porcentagem mássica das ligas de níquel testadas (Zadorozne et al., 2012).....	47
Tabela 7 - Composição química percentual nominal em massa do aço inoxidável AISI 904L (APERAM).....	55
Tabela 8 - Composição química percentual nominal em massa da liga HASTELLOY (PETROBRAS-BIOCOMBUSTÍVEIS).....	55
Tabela 9- Composição química percentual nominal em massa do aço duplex laminado a quente (APERAM).....	55
Tabela 10- Composição química percentual nominal em massa do aço duplex laminado a frio (APERAM).....	55
Tabela 11- Caracterização da glicerina (UPBMC, 2014).....	56
Tabela 12- Potenciais médios de circuito aberto e desvio padrão dos aços estudados.....	60
Tabela 13- Parâmetros eletroquímicos observados a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica das quatro ligas metálicas estudadas.....	62
Tabela 14- Valores de PREN para as ligas estudadas.....	63

1.INTRODUÇÃO

A preocupação com o aquecimento global e busca por alternativas aos combustíveis fósseis são os principais motivos do aumento do interesse mundial pelos biocombustíveis. Diante desse cenário, o Brasil investe nessas novas fontes de energia para crescer nos próximos anos e para manter sua matriz energética limpa e, com isso, ganha o status de maior produtor mundial de biocombustíveis. Além de se constituírem em fontes renováveis e contribuírem pouco para a emissão de gases de efeito estufa, os biocombustíveis colocam o país em destaque no cenário econômico mundial. São grandes as vantagens competitivas, principalmente porque há diversidade de matéria-prima para o etanol, como a cana-de-açúcar, sorgo sacarino e mandioca e, para o biodiesel, mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e o algodão, além de matérias-primas de origem animal como o sebo bovino e gordura suína (BRASIL, 2005).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP define biocombustíveis como “derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia” (BRASIL, 2005).

A mistura de biodiesel ao diesel fóssil no Brasil teve início em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% de biodiesel (B2), em todo o território nacional. Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) sucessivamente até atingir 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Segundo o Departamento de Combustíveis Renováveis do Ministério de Minas e Energia (MME) em 2 de setembro, o Senado Federal aprovou o Projeto de Lei de Conversão nº 14/2014, referente à Medida Provisória nº 647 de 2014, que eleva o percentual obrigatório de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. A MP, publicada em 29 de maio de 2014, elevou a mistura a 6% (B6) em 1º de julho de 2014, e para 7% (B7) a partir de 1º de novembro de 2014. A Medida também atribuiu ao CNPE a definição das diretrizes para

comercialização e uso do biodiesel, em caráter autorizativo, em quantidade superior ao percentual de adição obrigatória.

Segundo Ramos (2003) e Barros (2007), o petróleo é um recurso natural não-renovável, já o biodiesel apresenta-se como alternativa energética, devido ao fato de ser um combustível renovável e biodegradável pode substituir o diesel mineral sem necessidade de nenhuma modificação nos motores diesel já existentes.

Em 2008, a Petrobras criou a subsidiária integral Petrobras Biocombustível - PBIO, que atua na produção de etanol e biodiesel. Dona de um Plano de Negócios e Gestão - PNG que prevê investimentos de US\$ 23 bilhões até 2018, a subsidiária tem o desafio de ampliar a produção de biocombustíveis de forma segura e rentável, com sustentabilidade socioambiental, contribuindo para a redução das emissões de gases do efeito estufa (PETROBRAS, 2012).

Com cinco Usinas de Produção de Biodiesel, três próprias (Candeias-BA, Quixadá-CE e Montes Claros-MG) e duas em parceria (Passo Fundo -RS e Marialva -PR), a Petrobras Biocombustível posiciona-se entre as maiores produtoras de biodiesel do Brasil. Juntas, as cinco usinas têm capacidade de produzir cerca de 700 milhões de litros de biodiesel por ano. Em especial, a usina de biodiesel Darcy Ribeiro, situada na cidade de Montes Claros, inaugurada em 6 de abril de 2009, detêm capacidade produtiva de 108 milhões de litros ao ano. Cerca de 4 mil agricultores familiares, produtores de soja, girassol e mamona, nos estados de Minas Gerais e Rio Grande do Sul, estão vinculados ao programa de suprimento agrícola da usina (PETROBRAS, 2013).

A tecnologia de processamento implantada nas três usinas próprias da PBIO foi desenvolvida pela Crow Iron Works Company e se baseia na reação de transesterificação via rota metálica com catálise homogênea básica. Esta pesquisa científica está diretamente relacionada a esta planta de processamento de biodiesel em Montes Claros. 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, a pressão atmosférica e é acompanhada das etapas de decantação, neutralização, lavagem, destilação e filtração, resultando em biodiesel (produto) e glicerina (coproduto) especificados (TORRES, 2013).

A etapa de neutralização ocupa posição de destaque. Isto porque, neste ponto do processo, para inibir a reversão e/ou reações secundárias, tanto o biodiesel como a glicerina são

neutralizados por meio da dosagem, em linha, de ácido clorídrico. Na corrente de biodiesel, o ácido é dosado diluído em água. Na corrente de glicerina, o ácido é dosado concentrado. Em ambos os casos o controle da dosagem é realizado em função do pH, o qual, por garantia, deve ser ligeiramente ácido (TORRES, 2013).

De acordo com Mccafferty (2010), a corrosão por pite é uma das mais destrutivas, sendo de difícil detecção devida as pequenas dimensões e porque, frequentemente, os pites são encobertos por produtos da corrosão. Os íons cloretos, geralmente são os mais importantes causadores deste tipo de corrosão devido à ruptura local da camada protetora de óxidos e hidróxidos presentes na superfície do aço.

Os relatórios elaborados relativos ao processo de produção do Biodiesel na Usinas de Produção de Biodiesel da Petrobras Biocombustível apontavam, em 2011, para significativos números de falhas, como furos, em alguns pontos da tubulação em função do meio ácido. A análise do histórico de falhas relacionado a este projeto baseia-se no levantamento realizado na Usina de Biodiesel de Candeias – BA, onde foram avaliados aproximadamente 1.700 relatórios de turno referentes ao período entre 01.01.2010 e 31.07.2011. A similaridade das usinas permite a extrapolação inferencial da análise das falhas de Candeias – BA para as Usinas de Quixadá – CE e Montes Claros – MG. Do total das falhas registradas, 46,1 % ocorreram no circuito do biodiesel e 53,9 % no circuito da glicerina (TORRES, 2013).

O projeto do qual este trabalho faz parte tem como objetivo desenvolver conhecimento relativo as interações entre os principais materiais e meios (sistemas) presentes no processo de produção do biodiesel. As análises foram executadas no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG, em Belo Horizonte- MG. Ensaio de corrosão das ligas metálicas em meio de glicerina acidificada utilizando-se técnicas eletroquímicas, especificamente polarização potenciodinâmica anódica foram realizados. As superfícies das amostras serão posteriormente caracterizadas usando-se análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) além de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Os aços AISI 904L, Duplex SAF 2205 (laminado a frio e laminado a quente) e a liga de níquel Hastelloy B3 foram selecionados como materiais mais nobres que poderiam ser utilizados nas etapas críticas do processo, onde uma maior resistência à corrosão em meio acidificado seja necessária. O trabalho faz parte de um projeto maior, onde foram analisados também os aços austeníticos AISI 304, 316L, 317L, o aço lean duplex 2304 e materiais

poliméricos. Os resultados desse estudo visam subsidiar a seleção de materiais para a substituição dos materiais existentes por materiais mais resistentes e adequados para a construção de novas plantas de produção de biodiesel.

2.OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a resistência à corrosão dos aços AISI 904L, duplex SAF 2205 (laminado a quente e a frio) e liga de níquel Hastelloy B3 em meio de glicerina de processo acidificada e com presença de cloretos, extraída diretamente da etapa de neutralização praticada na Usina de Produção de Biodiesel de Montes Claros.

2.2. Objetivos específicos

Baseado em um objetivo mais abrangente faz-se necessário os seguintes objetivos específicos:

1) Determinação do potencial de corrosão dos quatro tipos de metais propostos para este trabalho

2) Avaliação do comportamento dos metais frente à corrosão por meio da técnica de polarização potenciodinâmica anódica, em glicerina de processo acidificada na temperatura de 64°C.

3) Caracterização das superfícies dos metais após os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica, através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

4) Após as análises realizadas deve-se selecionar o material que apresentar a maior resistência à corrosão em glicerina de processo acidificada para possíveis substituições em regiões específicas na planta de produção de biodiesel da Petrobras.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biodiesel

3.1.1. Contexto do Biodiesel no Brasil

A crise do petróleo, a partir de 1973, colocou cientistas e governos em busca de uma alternativa viável para o combustível fóssil. A política dos maiores produtores mundiais de petróleo, unidos na OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), fez reduzir a produção mundial, o que implicou em aumentos abruptos dos preços do petróleo, fazendo com que muitos países decidissem apostar em programas que até então tinham poucas chances de sair do papel (BIODIESELBR, 2014).

Para se ter uma ideia, a onda de pressão causada pelos integrantes da OPEP elevou o preço do barril de US\$ 2,90 para US\$ 11,65 em apenas três meses na crise de 1973. As vendas para os EUA e a Europa também foram embargadas nessa época, em represália ao apoio dado a Israel por esses países na Guerra do Yom Kippur (Dia do Perdão). Com isso, os países exportadores passaram de um superávit de US\$ 40 bilhões para US\$ 82,4 bilhões em 1974, (essa crise aumentou a dívida externa brasileira em mais de 40%) (BIODIESELBR, 2014).

Aumentaram na década de 70 e nos anos seguintes as pesquisas sobre combustíveis alternativos. Curiosamente, é dos anos 1980, justamente quando essa busca se intensificava, o primeiro uso na história da palavra “biodiesel”. O termo teria aparecido num trabalho chinês de 1988, sendo citado novamente em 1991 e a partir daí se disseminado pelo mundo (KNOTHE et al, 2006)

É nesse contexto que o Brasil passa a investir em combustíveis orgânicos na década de 70. O primeiro grande produto dessa busca seria o etanol, tema do Pró-Álcool, em segundo lugar o biodiesel. A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX) (ANP, 2015).

Recentemente, houve alteração na legislação em relação ao acréscimo do biodiesel ao combustível fóssil. Segundo o Departamento de Combustíveis Renováveis do Ministério de

Minas e Energia (MME), em 2 de setembro de 2014, o Senado Federal aprovou o Projeto de Lei de Conversão nº 14/2014, referente à Medida Provisória nº 647 de 2014, que eleva o percentual obrigatório de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. A MP, publicada em 29 de maio de 2014, elevou a mistura a 6% (B6) em 1º de julho de 2014, e para 7% (B7) a partir de 1º de novembro de 2014. A Medida também atribuiu ao CNPE definir as diretrizes para comercialização e uso do biodiesel, em caráter autorizativo, em quantidade superior ao percentual de adição obrigatória.

Dados preliminares, com base nas entregas dos leilões promovidos pela ANP, mostram que a produção de biodiesel em setembro de 2014 foi de 303 mil m³. No acumulado do ano, a produção atingiu 2.434 mil m³, um acréscimo de 12,7% em relação ao mesmo período de 2013 (2.160 mil m³). A figura 1 exibe gráficos tanto de produção de biodiesel acumulado quanto mensal, elaborados pelo Ministério de Minas e Energia (MME, 2014).

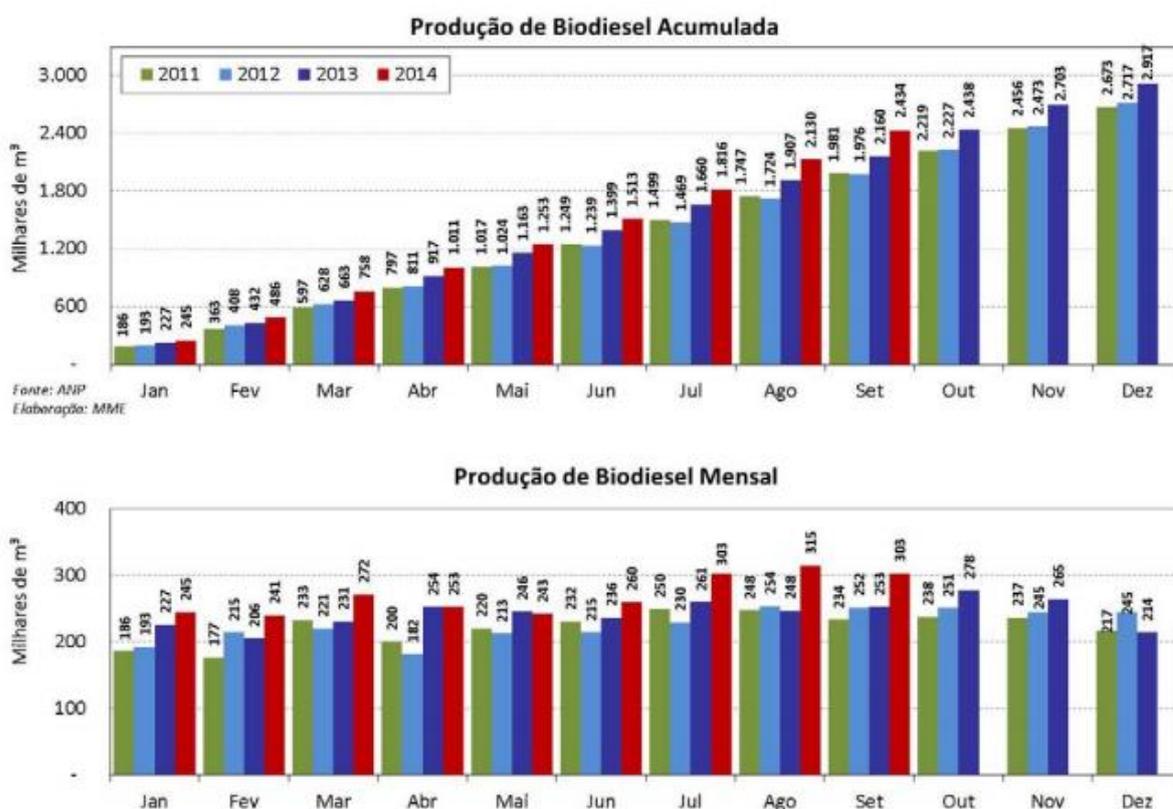


Figura 1 – Produção de biodiesel acumulada e mensal de 2011 a 2014 (MME,2014).

3.1.2. Definições do biodiesel no Brasil

Em 1980, o biodiesel foi patenteado pela primeira vez sendo registrado no Instituto Nacional de Propriedade Industrial – INPI. “A patente PI- 8007957, de 1980, foi a primeira patente, a nível mundial, do biodiesel” (PARENTE, 2003).

Segundo Parente (2003), conceitua-se biodiesel como combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta que pode ser o etanol ou metanol.

Outra definição para o mesmo seria “combustível composto de mono-alkil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (com ou sem duplas ligações), derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos de soja pós-fritura, de peixe, dentre outras obtidos mais comumente pelas reações de transesterificação e esterificação com um álcool de cadeia curta especialmente metanol ou etanol” (BONOMI, 2004).

Segundo a lei N° 11.097 de 13 de janeiro de 2005 no Inciso XXIV do 4° artigo cita:

Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso de motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Uma última definição para biodiesel bem como a dos agentes envolvidos adotada no Brasil, pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) através da Resolução N° 7, de 19/03/2008, é verificada no Artigo 2°:

I- biodiesel- B100- combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II- mistura óleo diesel/biodiesel- BX- combustível comercial composto de (100-X) % em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e X% em volume de biodiesel, que deverá atender a regulamentação vigente;

III- mistura autorizada óleo diesel/biodiesel- combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV- produtor de biodiesel- pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel

V- distribuidor- pessoa jurídica autorizada pela ANP para a distribuição de combustíveis líquidos derivados do petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos

VI- batelada- quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizado por um” Certificado de Qualidade” (ANP, 2008).

3.1.3. Processo de Produção de Biodiesel

De acordo com o Ministério de Minas e Energia, em 2014, no acumulado até agosto, a participação das três principais matérias-primas na produção de biodiesel foi de 75,4% (soja), 20,1% (gordura bovina) e 1,5% (algodão). A participação das matérias- primas para a produção de biodiesel é mostrada na figura 2.



Figura 2- Participação das matérias- primas na produção do biodiesel (MME,2014).

Nos últimos anos, a evolução da tecnologia mostra uma tendência à adoção da transesterificação para um éster e um co-produto, o glicerol. Entretanto, algum excesso de álcool é necessário para aumentar o rendimento da produção dos ésteres alquílicos. Assim, os triésteres de ácidos graxos que compõe os óleos vegetais são transformados em monoésteres (GERPEN,2005) e (KNOTHE, 2005), além de permitir a posterior separação dos ésteres do glicerol (DOURADO *et al.*, 2004). O processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas em que o mono e os diacilgliceróis são os intermediários, de acordo com a figura 3 (DELATORRE ,2011).

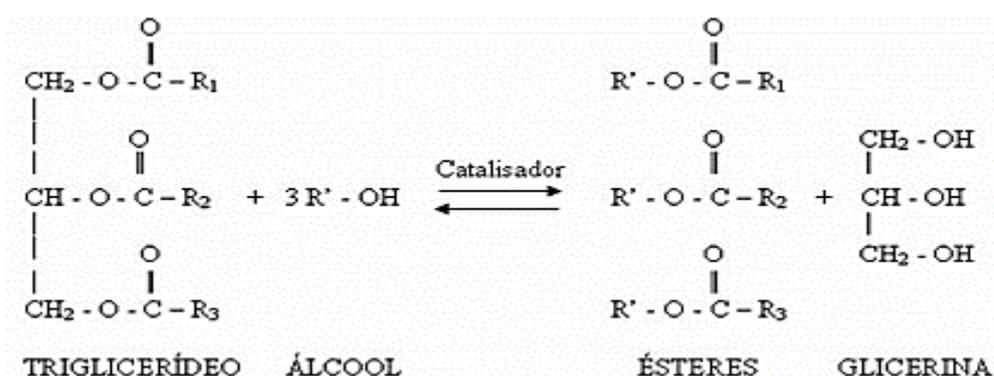


Figura 3- Reação de Transesterificação. R1, R2 e R3 são cadeias longas de hidrocarboneto e R' é uma cadeia de hidrocarboneto de álcool simples como o metanol e etanol. Fonte: MELO, *et al.*, 2007.

A transesterificação de óleos vegetais e gordura animal pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que se pode empregar catalisadores alcalinos, ácidos ou enzimáticos, dependendo da matéria prima que é de fundamental importância na decisão da catálise (RAMOS *et al.*, 2003), (GERPEN, 2005) e (KNOTHE, 2005).

O emprego da catálise ácida, na qual o ácido sulfúrico é o mais empregado, apresenta uma cinética de reação muito lenta, quando comparada ao uso de catalisadores básicos. Outra desvantagem deste catalisador está associada à necessidade de sua remoção após a transesterificação, visando prevenir possíveis danos às partes integrantes dos motores (CANAKCI e GERPEN, 2001).

A catálise básica por sua vez é muito rápida, e leva a excelentes rendimentos, na maioria das vezes superior a 90%. Contudo, seu emprego apresenta como inconveniente a grande sensibilidade a presença de água e ácidos graxos livres, que mesmo em teores reduzidos afetam

o rendimento da reação e levam a formação de gel e sabão (saponificação), além de comprometer a qualidade do produto final (GERPEN,2005), (KNOTHE, 2005) e (HE *et al.*, 2008).

Os catalisadores enzimáticos oferecem vantagens frente aos catalisadores ácidos e básicos, como menor sensibilidade à presença de água, recuperação do catalisador, separação do biodiesel, além de serem uma opção atrativa ambientalmente. No entanto, seu elevado custo e as dificuldades referentes ao controle do processo têm reduzido seu uso (VILLENEUVE *et al.*, 2000) e (WANG *et al.*, 2008).

A transesterificação como processo de obtenção de biodiesel apresenta as seguintes desvantagens (MMA, 2015):

- Necessidade de outro combustível para realizar o processo (metanol e etanol);
- As características do biodiesel obtido são bem diferentes do combustível fóssil;
- Produção excessiva de glicerina, que pode se transformar em passivo ambiental.

Como a reação química de transesterificação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o deslocamento da reação para o lado do produto desejado. A estequiometria da reação é de 3:1 (álcool: lipídio). Contudo, na prática, essa relação é de 6:1, para aumentar a eficiência na geração de produto (MMA, 2015).

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria-prima para sua conversão em biodiesel, visam criar melhores condições para efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, faz-se necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e acidez, o que é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria-prima (MMA, 2015).

Como a transesterificação pode ocorrer via rota metálica ou etílica, então cabe uma breve análise sobre o desempenho destes dois reagentes. O metanol tem propriedades energéticas similares ao etanol, porém o metanol é mais tóxico que o etanol. Atualmente, o Brasil produz cerca de 12 milhões de litros de álcool (etanol), tendo ainda uma ociosidade instalada de aproximadamente 4 milhões de litros anuais. Apesar de muitas pesquisas com biodiesel etílico já terem sido realizadas em diversas partes do mundo, todos os países que produzem o biodiesel, o fazem via rota metálica. Isso porque, na maioria dos países produtores, a disponibilidade de etanol derivado da biomassa é bastante reduzida. Assim, entre o etanol e metanol fóssil,

evidentemente, escolhe-se o mais barato (atualmente) e reativo, ou seja, o metanol (MMA,2015).

Após a reação de transesterificação, que converte a matéria-prima em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos de álcool, de água e de impurezas inerentes a matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos e etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e impurezas (MMA, 2015).

A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos, num condensador apropriado. A glicerina, subproduto do biodiesel, pode ser usada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, etc., aumentando a competitividade do produto (MMA, 2015).

Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado na fase mais leve, liberando, para as etapas seguintes, os ésteres metílicos e etílicos. Os excessos residuais de álcool após o processo de recuperação, contém quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. No caso do metanol, a destilação é bem simples, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes desta mistura é bastante grande, e ademais, o fenômeno de azeotropia, que dificulta a completa separação, é inexistente neste caso. Diferentemente, a desidratação do etanol complica-se em função da azeotropia, associada à volatilidade relativamente não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol-água (MMA, 2015).

Os ésteres deverão ser lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente no biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para o uso em motores do ciclo diesel. As glicerinas brutas, emergentes do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constituem um subproduto comercializável. No entanto, o mercado é muito favorável à comercialização da glicerina purificada, quando o seu valor é realçado. A purificação da glicerina bruta é feita por destilação a vácuo, resultando em um produto límpido e transparente, denominado comercialmente como glicerina destilada (MMA, 2015). A figura 4 mostra o fluxograma do processo de produção de biodiesel por transesterificação.

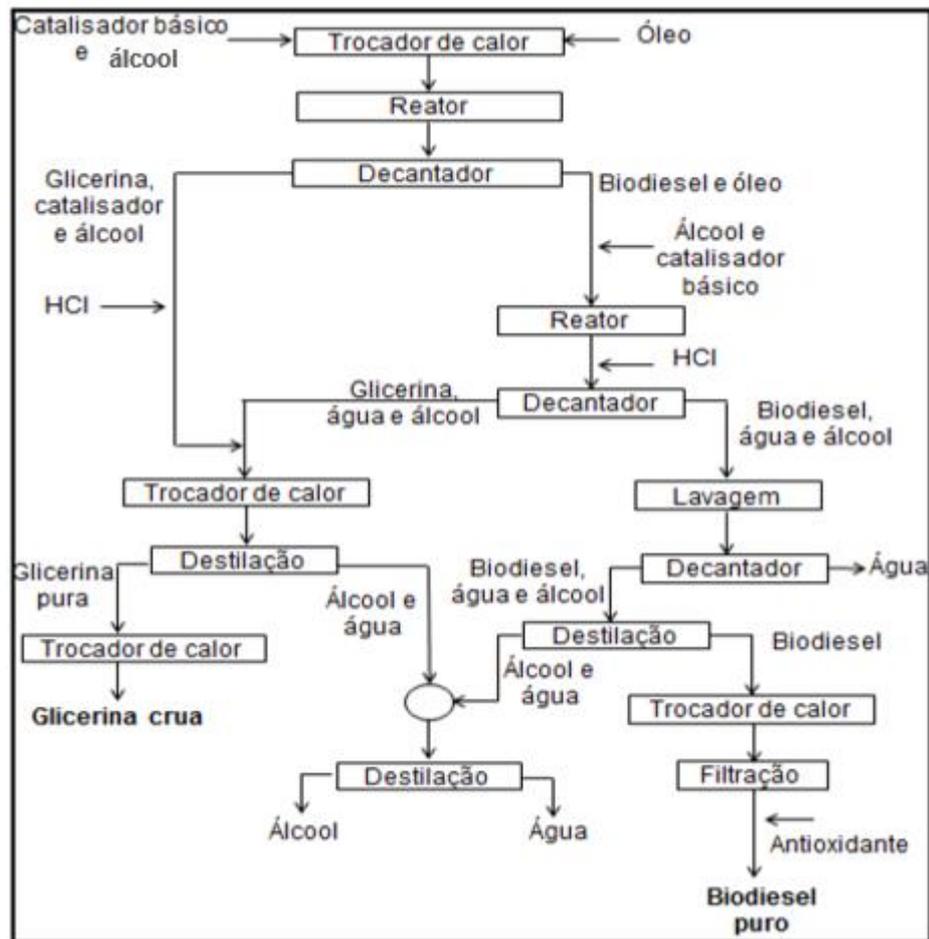


Figura 4- Fluxograma do processo de produção de biodiesel por transesterificação (TORRES, 2013).

3.1.4. Processamento Industrial na Unidade de Produção de Biodiesel em Montes Claros

A Petrobras Biocombustível possui três usinas próprias de produção de biodiesel. Juntas, atualmente, as três usinas têm capacidade de produção superior a 433 milhões de litros de biodiesel por ano, sendo 50% provenientes da Usina de Candeias-BA, 25% da Usina de Quixadá-CE e outros 25% da Usina de Montes Claros-MG.

Segundo Torres (2013), desde o início da operação, as usinas já passaram por dois aumentos da capacidade de produção. No primeiro, a carga máxima aumentou de 6.862 kg/h para 11.000 kg/h. Já no segundo, a carga máxima foi para 15.500 kg/h, um aumento de 126% em relação à capacidade original. Esses aumentos foram obtidos por meio da otimização do processo e se valerem da reserva de desempenho dos equipamentos e sistemas.

O aumento da vazão com a manutenção dos volumes dos reatores reduz o tempo de residência do processo. Esse efeito é compensado operacionalmente com o aumento na razão do catalisador, que por ser básico, acarreta na necessidade de aumento da dosagem de ácido clorídrico na etapa de neutralização. Assim, por aumentar a razão de ácido, o aumento de carga pode influenciar os processos corrosivos (TORRES, 2013).

Os principais materiais metálicos utilizados nas tubulações e equipamentos das usinas PBIO são os aços inoxidáveis 304L, 316L e 904L, aços duplex SAF 2205, SAF2507 e a liga de níquel Hastelloy B3. O Inox 304L é aplicado em tubulações e em equipamentos sujeitos a fluidos menos agressivos. O Inox 316L compõe tubulações, vasos, tanques, torres e internos de equipamentos dinâmicos e é o material mais utilizado na unidade. O Inox 904L é aplicado em trechos de tubulações, vasos e torres onde a agressividade do fluido e/ou as condições de processo são mais severas. Os aços inoxidáveis duplex SAF 2205 e SAF 2507 compõem tubos de trocadores de calor. O mais nobre e caro dos materiais utilizados – a liga de níquel Hastelloy B3 – é aplicado em tubulações que conduzem ou estão sujeitas ao contato com ácido clorídrico concentrado (34%) (TORRES, 2013).

As Usinas de Biodiesel da Petrobras Biocombustível –PBIO sintetizam o biocombustível segundo as seguintes etapas descritas nos itens a seguir.

3.1.4.1. Primeira reação e primeira decantação

De forma contínua, uma carga de até 11.000 kg/h de óleo alimenta o processo. A corrente de óleo recebe metanol e metilato de sódio, respectivamente, na razão de 20% e 2% em massa, e então é aquecida a 64°C antes de entrar no primeiro reator (com agitação), que deve propiciar tempo de residência suficiente para que pelo menos 90% da reação ocorra (TORRES, 2013).

A corrente reagida no primeiro reator segue para o primeiro decantador para que seja separada em duas fases – biodiesel e glicerina – que têm polaridade e densidade muito distintas. A fase superior (biodiesel), que ainda tem uma porção significativa de triglicerídeos, é enviada para o segundo reator. A fase inferior, que leva consigo grande parte do metanol excedente e do catalisador, é destinada para a armazenagem intermediária que antecede a destilação (TORRES, 2013).

3.1.4.2. Segunda reação, neutralização e segunda decantação

A corrente de biodiesel do primeiro reator, ainda com óleo não convertido, recebe mais metanol e catalisador para que a reação seja concluída no segundo reator (com agitação), de forma a enquadrar principalmente os parâmetros de mono, di e triglicerídeo e glicerol total (TORRES, 2013).

Como a reação de transesterificação é reversível, para que a reversão não ocorra, a corrente que sai do segundo reator é neutralizada por meio da dosagem em linha de ácido clorídrico diluído proveniente do vaso de diluição de ácido, formando metanol e cloreto de sódio, e convertendo quaisquer sabões em ácidos graxos (TORRES, 2013).

A corrente de glicerina do primeiro decantador recebe a dosagem de ácido clorídrico concentrado (34%), passa por um misturador estático e se junta à corrente de glicerina do segundo decantador. A corrente combinada de glicerina é resfriada e destinada ao armazenamento intermediário antes da destilação (TORRES, 2013).

A neutralização exerce papel fundamental neste trabalho, pois o ácido clorídrico é, sob a ótica da corrosão, o fluido mais agressivo do processo. É a partir dos pontos de dosagem de ácido clorídrico – nas correntes de biodiesel e glicerina, que surgem as falhas relacionadas à corrosão (TORRES, 2013).

A corrente do segundo reator, após neutralização, segue para o segundo decantador, onde duas fases são segregadas – biodiesel e glicerina ácida com alto teor de água. A fase inferior do segundo decantador é a mais ácida do processo (pH próximo de 3,0) (TORRES, 2013).

3.1.4.3. Lavagem e terceira decantação

Nesta etapa, o biodiesel é lavado com água morna num vaso com agitação. A água provém da etapa de destilação do biodiesel e é isenta de sais e outras impurezas. Na lavagem, são removidos resquícios de sabão, catalisador, monoglicerídeos e outros sais (TORRES, 2013).

A corrente do vaso de lavagem segue para o terceiro decantador para que ocorra a separação das fases biodiesel e água. O biodiesel segue para o armazenamento intermediário antes da destilação. A água é utilizada para diluir o ácido clorídrico que neutraliza o biodiesel (TORRES, 2013).

3.1.4.4. Destilação

O biodiesel segue do armazenamento intermediário para a destilação a vácuo – 130 mbar de pressão absoluta e temperatura entre 150-155°C. Nessas condições, a água e o metanol são vaporizados e seguem pelo topo da coluna, enquanto que o biodiesel permanece no fundo da mesma. O biodiesel do fundo da coluna é então resfriado e segue para filtração (TORRES, 2013).

A corrente de glicerina também é destilada a vácuo para remoção do metanol e de grande parte da água. O produto desta destilação (fundo da coluna) é a glicerina crua, também chamada de glicerina loira, que é resfriada antes de seguir para a estocagem, certificação e posterior expedição (TORRES, 2013).

O metanol e a água que vaporizam nas destilações do biodiesel e da glicerina (topos das colunas) são combinados, condensados e enviados para coluna de recuperação de metanol, onde é purificado até 99,9%. O metanol purificado é condensado em baixa temperatura e segue para o armazenamento. A água (fundo da coluna) segue para o absorvedor de água (TORRES, 2013).

3.1.4.5. Filtração

O biodiesel proveniente da destilação é resfriado até 21°C e passa então por dois filtros de placas a fim de remover qualquer precipitação formada pelo resfriamento, como por exemplo, esteril-glicosídeos. Na sequência, passa por filtros *bags* de polimento, recebe antioxidante e é enviado, já enquadrado no Regulamento Técnico N°4 da ANP, para estocagem, certificação e posterior expedição (TORRES, 2013).

3.1.4.6. Sistema de Dosagem de Ácido Clorídrico

O sistema de dosagem de ácido clorídrico é alimentado por bomba pneumática, tipo diafragma, com capacidade máxima de recalque de 0,5 m³/h e pressão máxima de trabalho de 7,0 kgf/cm². O sistema é controlado por duas malhas independentes, que são alimentadas pela mesma bomba, uma para o biodiesel e outra para glicerina, cada uma com um transmissor indicador de vazão, uma válvula de controle e um controlador de vazão virtual. A lógica de controle é função da variável manipulada (vazão), e não da variável controlada (pH), de forma

que os peagômetros não alimentam a malha, sendo o controle realizado, quando no modo automático, em função da razão teórica entre a vazão de ácido clorídrico e a vazão das correntes de biodiesel e glicerina. A lógica de controle prioriza a estabilidade dos níveis dos decantadores em detrimento da estabilidade das vazões das correntes de biodiesel e glicerina, isto é, as vazões variam para manter os níveis dos decantadores. Como a vazão da dosagem de ácido é função das vazões das correntes de biodiesel e glicerina, a consequência desta lógica é uma maior variação na vazão de ácido dosada, o que dificulta a sintonia do controle (TORRES, 2013).

Na corrente de biodiesel, a dosagem de ácido ocorre na tubulação que conduz o biodiesel do segundo reator para o segundo decantador, com inserção oblíqua (45°) da linha de ácido. Originalmente, a inserção deste ponto era ortogonal, porém, em função do histórico desfavorável de falhas, e já como ação do trabalho de Torres (2013), o trecho foi adaptado para configuração oblíqua, com resultado bastante satisfatório conforme a figura 5.

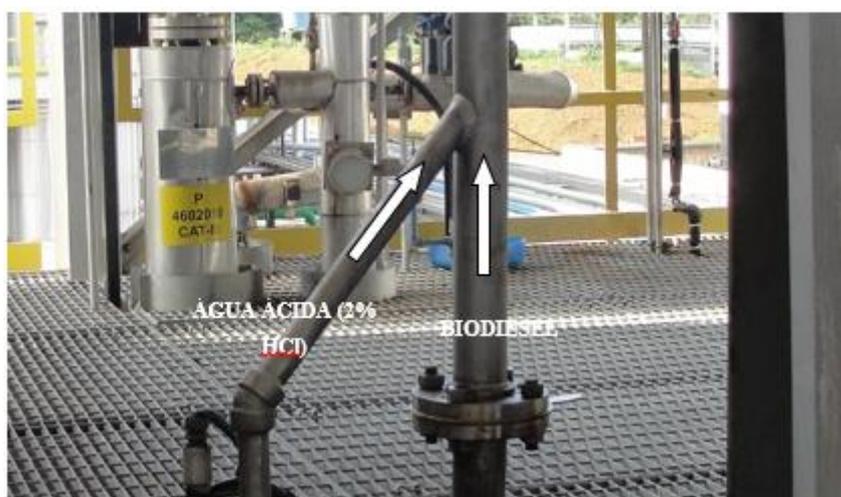


Figura 5- Ponto de dosagem de ácido clorídrico na corrente de biodiesel (TORRES, 2013).

Na corrente de glicerina, a dosagem de ácido ocorre na tubulação que conduz a glicerina do primeiro decantador para o permutador 22, com inserção ortogonal da linha de ácido, de acordo com a figura 6. Antes de chegar ao P-4602022, a corrente passa por dois misturadores estáticos: no A-4602017 para mistura da glicerina do primeiro decantador com o ácido; e no A-4602016 para mistura das correntes neutralizadas de glicerina do primeiro e do segundo decantadores. Este circuito da glicerina é detalhadamente esquematizado de acordo com a figura 7 (TORRES, 2013).



Figura 6- Ponto de dosagem de ácido clorídrico na corrente de glicerina (TORRES, 2013).

CIRCUITO DA GLICERINA

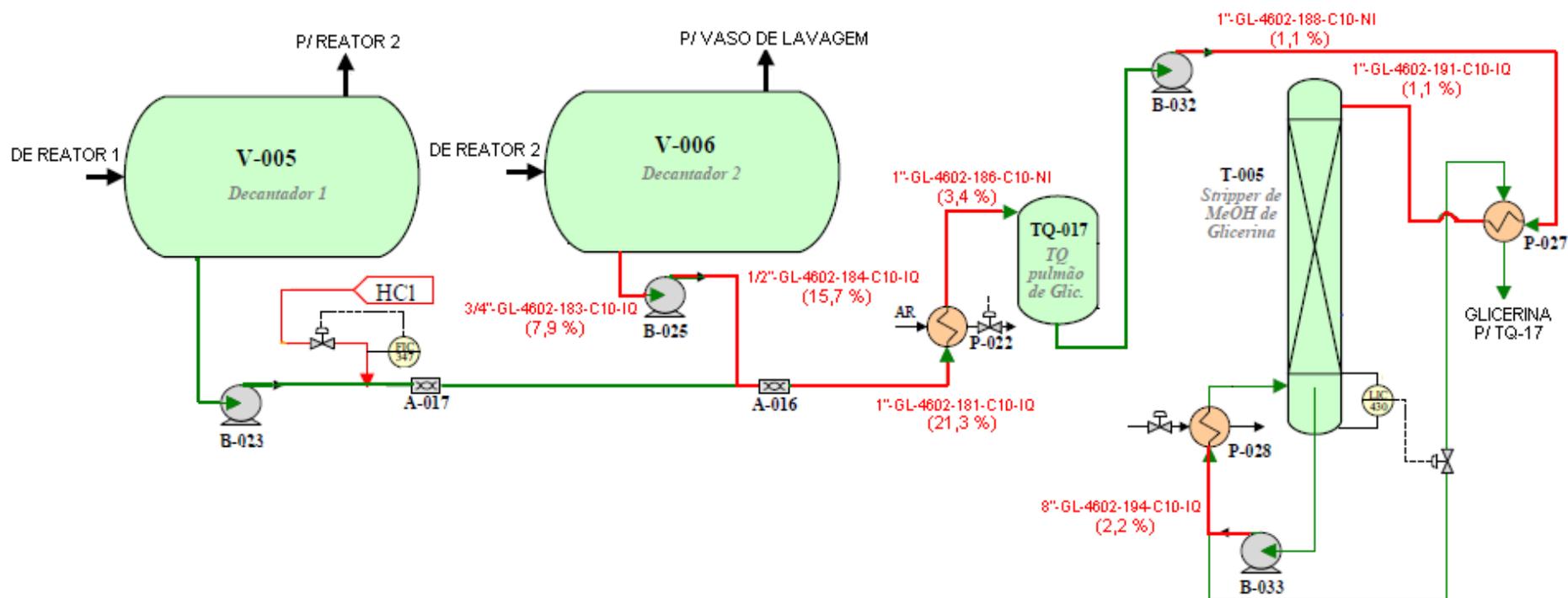


Figura 7- Fluxograma representando as falhas ocasionadas por corrosão no circuito de glicerina (entre parênteses o percentual de falhas no trecho em relação ao total) (TORRES, 2013).

A corrosão de equipamentos revela-se um importante processo de degradação atuante nas Usinas de Biodiesel da Petrobras Biocombustível. De acordo com o que foi citado anteriormente, casos de vazamento por furos ocasionados por corrosão em tubulações metálicas foram registrados. Sob a perspectiva da corrosão, a etapa de neutralização exerce papel fundamental no processo.

3.2 - Corrosão

Segundo Mccaferty (2010) corrosão é o ataque destrutivo de um metal devido à sua reação com o meio. Na corrosão, no caso dos metais, ocorre formação de óxidos e hidróxidos. Corrosão pode ser definida também como a “reação do metal com os elementos do seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico”(RAMANATHAN, 2006). Por sua vez, e consonante com as definições apresentadas, a renomada National Association of Corrosion Engineers (NACE), aborda a corrosão como “fenômeno natural onde o material ou as suas propriedades são deteriorados pela ação do ambiente” (NACE, 2012).

A corrosão eletroquímica constitui-se no processo corrosivo mais frequente na natureza. Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior que a distância interatômica. Essa passagem de corrente envolve o movimento das partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos. Deste modo, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma superfície metálica ocorre esta passagem de corrente através do metal, e a reação é eletroquímica por sua natureza (WOLYNEC, 2003).

Quando esses materiais são imersos em soluções aquosas, esse filme tende a se dissolver, tornando as regiões isentas de cobertura em estado ativo. A partir da exposição do metal numa solução aquosa ocorre uma série de reações devido a passagem dos íons metálicos carregados positivamente do metal para a solução, deixando elétrons sobre o metal. Os elétrons que se acumulam como cargas negativas geram um aumento na diferença de potencial entre o metal e a solução. Essa diferença é conhecida como potencial de eletrodo. A mudança de potencial tende a diminuir a taxa de dissolução e, ao mesmo tempo, provoca a deposição de íons metálicos dissolvidos na solução para o metal. Este equilíbrio eletroquímico pode ser representado de acordo com a equação química 1 (SEDRIKS, 1996).



Em um determinado momento, o metal pode apresentar uma carga elétrica numa região de sua superfície que apresenta deficiência de elétrons (carga negativa). A região da interface, que pertence à solução, contém moléculas de eletrólito que apresentam dipolos. Tais dipolos se orientam na interface de acordo com o sinal da carga existente na superfície metálica e nela ficam adsorvidos. Na superfície metálica também ficam adsorvidos alguns íons existentes na solução, seja do metal ou solvente. Alguns íons do metal existente na solução, que não são adsorvidos, ficam solvatados, isto é, ficam envolvidos pelas moléculas polares do solvente e se situam em regiões mais afastadas da superfície metálica. O arranjo ordenado de cargas elétricas na interface metal-solução é o que constitui a dupla camada elétrica (GENTIL, 2007).

Quando o potencial dos íons metálicos na rede cristalina do metal for maior que o potencial dos íons metálicos em solução, haverá a tendência espontânea de aqueles íons passarem para a solução e a lamina metálica ficar com excesso de carga negativa, pois os elétrons não podem existir livres na solução, permanecendo no metal. A transferência desses íons prosseguirá até que o potencial da lamina atinja um equilíbrio com o potencial da solução. (GENTIL, 2007). Em suma, o metal tem em si uma parcela de energia acumulada que será liberada à medida que seus íons forem transferidos para a solução (VIRMANI, 2008). A figura 8 ilustra esta orientação de cargas da interface metal-solução.

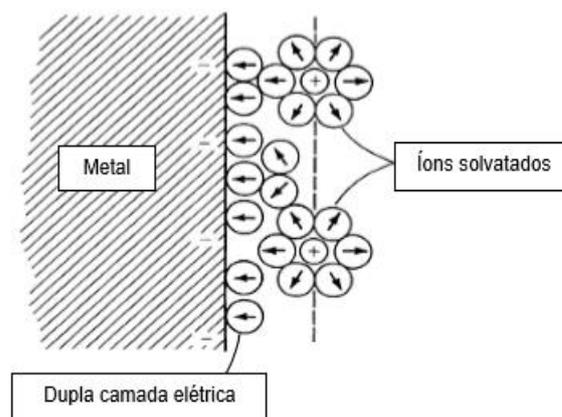


Figura 8- Esquema da interface do metal, eletricamente carregado e seus íons solvatados (FRECH, 2010).

A corrosão apresenta custos bastante elevados (cerca de 3% a 4% do PIB em cada país), custos estes associados aos reparos necessários e horas ociosas de equipamentos que representam um prejuízo econômico considerável (SBARAI, 2010). A corrosão pode causar

uma extensa gama de problemas dependendo do tipo de aplicação e condições para as quais o equipamento foi projetado.

Segundo Atlas (2003), em um ambiente favorável à corrosão pode-se constatar problemas como perfuração em tanques e tubulações, tendo como consequência vazamento do fluido armazenado ou transportado. No caso da oxidação, a corrosão pode também levar a perda da resistência mecânica do equipamento através da perda de espessura dos componentes sujeitos a esforços, alteração da aparência do equipamento, devido a degradação do acabamento superficial, formação de resíduo ou fuligem que podem provocar o aumento da pressão interna de tubulações, além do bloqueio de sistema de passagem, ou ainda contaminar o fluido circulante ou armazenado (ATLAS, 2003).

As formas ou tipos de corrosão podem ser classificados considerando-se a aparência ou forma de ataque (FONTANA, 1986) e também pelas diferentes causas e mecanismos (GENTIL, 2003):

- Morfologia – uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, seletiva, e torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Causas ou mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitação mecânica (corrosão sob tensão fraturante), em torno do cordão de solda, seletiva, empolamento ou fragilização por hidrogênio;
- Fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associados à erosão;
- Meios corrosivos – atmosférico, solo, induzida por microorganismos, água do mar e sais fundidos;
- Localização do ataque – pite uniforme, intergranular, transgranular.

De acordo com o exposto, a figura 9 ilustra as formas de corrosão que são mais comuns na superfície dos metais até as regiões mais internas.

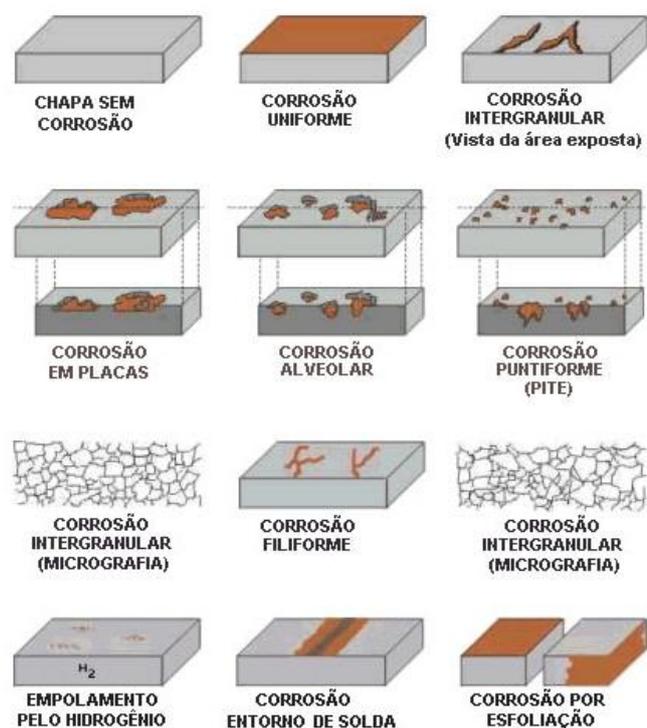


Figura 9- Representação esquemática das várias formas de corrosão que podem ocorrer na superfície metálica (GENTIL, 1996).

3.2.1. Processos Corrosivos em Plantas de Biodiesel

Os aços inoxidáveis estão susceptíveis a dois processos corrosivos principais, por pite e intergranular. A corrosão intergranular nos aços inoxidáveis é geralmente resultado da sensitização, termo usualmente empregado para descrever o efeito de tratamentos térmicos que tornam, ou podem tornar, uma liga susceptível a uma corrosão intergranular (MAGRI e ALONSO, 1995). O mecanismo mais aceito para explicar a sensitização dos aços inoxidáveis se baseia na precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão. O crescimento destes carbonetos faz surgir, nas adjacências dos contornos de grão, uma zona empobrecida em cromo. Quando estes permanecem por um determinado tempo na faixa de 550°C a 850°C ficam susceptível ao ataque preferencial num meio corrosivo oxidante (SHREIR, 1995).

A corrosão por pite é uma das formas mais comuns de ataque nos aços inoxidáveis, principalmente quando em contato com águas contaminadas com halogenetos, principalmente cloreto, fluoreto e brometo, em condições estagnadas e elevadas temperaturas, que favorecem a ocorrência deste tipo de corrosão. Os pites se formam preferencialmente em regiões anódicas

como segregações e precipitados, sendo intensificados com as condições de estagnação do meio. Na presença de cloretos, o tamanho reduzido, a difusividade elevada e a natureza ácida permitem que os ânions Cl^- penetram através da camada passiva e iniciam um processo autocatalítico e danoso de corrosão localizada no aço inoxidável (CARBÓ, 2001) e (IBRAHIM, REHIM, HAMZA, 2009). A figura 10 apresenta o aspecto dos danos causados à tubulação do circuito de glicerina à jusante da dosagem de ácido clorídrico na Unidade de Produção de Biodiesel de Montes Claros.

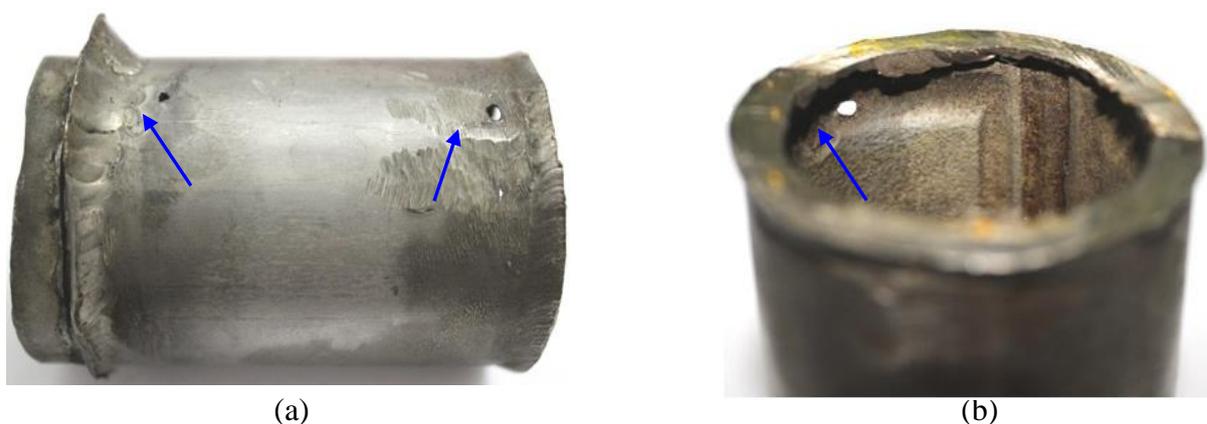


Figura 10- (a) Trecho de tubulação com dois furos ocasionados por corrosão em meio ácido. (b) Detalhe interno do furo e das faixas de corrosão nas margens e na junta soldada (tubo com costura) (TORRES, 2013).

O aço inoxidável da tubulação apresentada na figura 10 é o 316L, tubo de 1", SCH 40 e com costura. A função desta unidade estrutural é condução da glicerina ao permutador 22. As condições operacionais deste trecho são a temperatura de 64 °C, pH entre 5 e 6, e uma vazão mássica de 2,2 t/h. O modo de falha configurou-se em furo passante com vazamento externo, falha detectada via inspeção de campo. O dano é atribuído à corrosão eletroquímica, em meio ácido, acelerada pela sensitização do inox devido ao processo de soldagem. Atribui-se, ainda, a falha ao procedimento de soldagem inadequado (com alto aporte térmico), além de material inadequado (tubo com costura) e ineficácia do sistema de dosagem de ácido (controle). A consequência desta série de falhas culmina com parada não programada e conseguinte perda de produção (TORRES,2013).

3.2.2. Corrosão localizada em meios contendo íons cloreto Cl⁻

A corrosão localizada por pites é muito comum em materiais que passivam, ou seja, aqueles que possuem a capacidade de formar uma camada protetora de óxido. O início deste tipo de corrosão consiste na quebra localizada do filme protetor e a propagação de pequenas falhas, mais conhecidas como pites. Este tipo de corrosão é agravado quando o metal está na presença de em um eletrólito rico em cloretos, assim como os elementos halogenados (UHLIG, 2000).

Isso se deve ao fato dos elementos halogenados serem responsáveis por desestabilizar a camada de óxido em alguns pequenos pontos, favorecendo a ocorrência do ataque localizado do meio. A corrosão por pites em meio contendo elevada concentração de cloretos é muito comum em aços inoxidáveis, os quais apresentam um filme protetor de óxido de cromo (SILVA, 2012).

O mecanismo de quebra de filme passivo e início da corrosão do metal foi proposto por alguns autores (ASM Metals Handbook, 1992). É entendido que a corrosão por pites começa através da quebra de uma pequena região do filme passivo. Após essa quebra, há formação de uma célula eletroquímica, onde a região anódica corresponde a área do metal ativo que não possui mais o filme protetor, e a região catódica é a maior área onde ainda permanece a camada passiva (SILVA, 2012).

Após a quebra localizada do filme passivo, a propagação do pite ocorre através da dissolução anódica do metal e da formação de uma região ácida na parte inferior do pite. A reação de dissolução do metal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) é equilibrada pela reação catódica ($2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) na superfície onde o filme permanece intacto. Com isso, a formação excessiva de íons M^{n+} na parte inferior do pite resulta numa migração de íons Cl^- para formar $M^{n+} Cl^-$, a fim de manter a neutralidade. Este cloreto metálico será hidrolisado pela água, formando hidróxido e ácido clorídrico ($M^{n+} Cl^- + H_2O \rightarrow M^{n+}OH^- + HCl$). Portanto, o pH desta região será reduzido para valores em torno de 1,5, contribuindo para propagação contínua do pite (ASM Metals Handbook, 2003). A figura 11 apresenta um esquema do mecanismo de corrosão por pites.

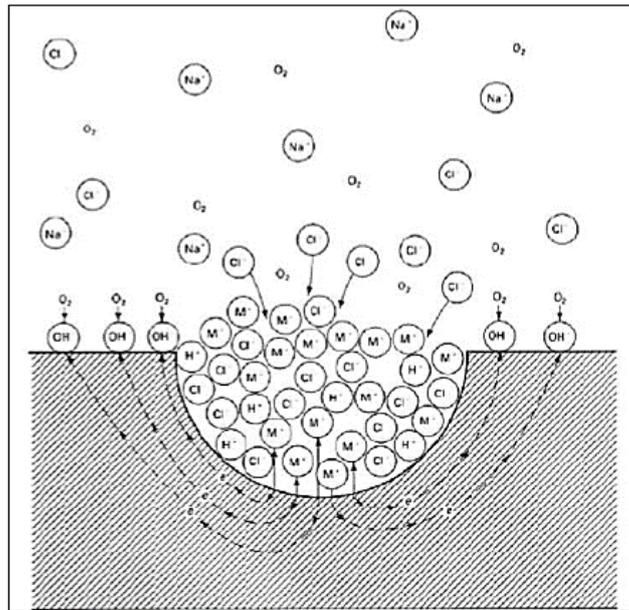


Figura 11- Mecanismo de corrosão por pite (ASM Metals Handbook, 2003)

Na maioria dos aços comerciais, as heterogeneidades na composição química e na microestrutura não podem ser evitadas durante os processos de fabricação e de beneficiamentos. Tais heterogeneidades, como inclusões, partículas de fases secundárias, contornos de grão com impureza segregadas e danos mecânicos na superfície são muitas vezes locais preferenciais de nucleação de pite, pois são regiões onde a película passiva é defeituosa e possui menor resistência à corrosão (SZKLARSKA-SMIALWSKA, 1986).

A temperatura desempenha uma importante função na corrosão localizada de aços inoxidáveis. Geralmente, o aumento da temperatura causa um significativo aumento na susceptibilidade à corrosão por pites. O motivo disto é que a corrosão é um processo termicamente ativado e o aumento da temperatura acarreta a desestabilização da camada de óxido protetora. Isso pode ser observado na figura 12 que mostra a redução do potencial de pite com aumento da temperatura (UHLIG, 2000).

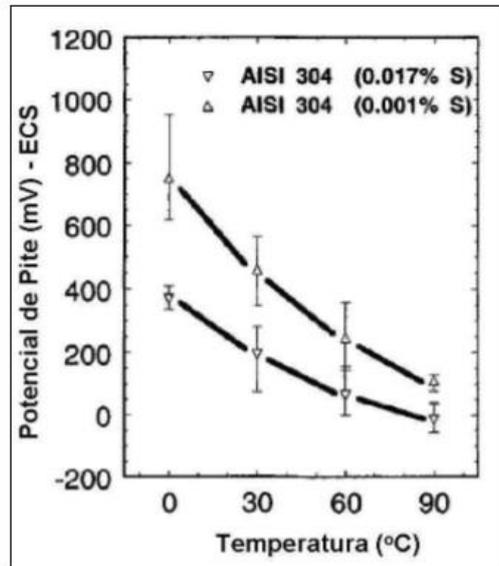


Figura 12- Influência da temperatura no potencial de pite do aço inoxidável AISI 304 na presença de enxofre (S) (UHLIG, 2000).

3.2.3. Efeito da composição química na resistência à corrosão

O efeito dos elementos de liga em solução sobre a curva de polarização de um aço inoxidável em uma solução contendo cloretos é esquematizado na figura 13.

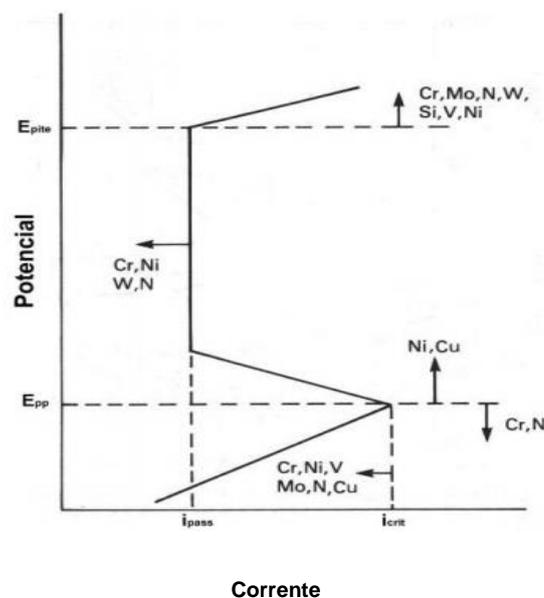


Figura 13- Resumo esquemático do efeito dos elementos de liga em aços inoxidáveis sobre a curva de polarização anódica em solução de HCl (SEDRIKS, 1986).

O cromo (Cr) é o principal formador da camada passiva nos aços inoxidáveis, e apesar de outros elementos poderem auxiliar, sem o cromo não é possível que a mesma se forme. A película pode ser observada a partir de uma quantidade de 10,5 % Cr, no entanto, esta não é muito resistente em alguns meios, logo é necessário aumentar a quantidade de cromo para melhorar a estabilidade da camada passiva. Contudo, o aumento excessivo da quantidade de Cr pode afetar as propriedades mecânicas, de fabricação e soldagem, logo outros elementos podem ser adicionados à composição química para melhorar a resistência à corrosão. No gráfico da figura 14 tem-se a correlação entre a resistência à corrosão por pite e o teor de cromo presente na liga (BOTTON, 2008).



Figura 14- Efeito da quantidade de Cr no potencial de pite (Ep) de liga Fe-Cr em solução desaeurada 0,1 N NaCl a 25% (BOTTON, 2008).

Hermas et al. (1995) defenderam que a adição de cobre diminui a taxa de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos. A dissolução do aço em ácido clorídrico diluído é resultado do acúmulo de cobre metálico sobre a superfície e a formação de sal insolúvel (CuCl), sal que protege o filme de óxido contra corrosão quando o aço é exposto à soluções contendo cloretos (Cl⁻) por longos períodos.

O molibdênio (Mo), quando usado como elemento liga em aços inoxidáveis, favorece o aumento da resistência destes à corrosão por pites. Algumas das várias suposições conhecidas de que maneira o Mo aumenta a resistência a corrosão por pites no aço inoxidável inclui a melhora de aderência do filme de óxido, bem como a eliminação de sítios ativos por meio da formação de molibdatos (óxidos de molibdênio). Outro ponto favorável à adição do Mo ao aço

inoxidável como elemento de liga é a mudança da seletividade iônica na superfície da película de óxido destas ligas através da formação de molibdatos e o aumento da espessura da película passiva (BURSTEIN e ILEVARE, 2001).

Molibdênio (Mo) é considerado o mais importante elemento de liga em aços inoxidáveis e seus efeitos positivos em relação a resistência à corrosão foram estudados por vários pesquisadores. Muitos modelos foram propostos para explicar seus efeitos, que incluem melhora da resistência ao rompimento da camada passiva. Pode-se afirmar que há o aumento de características repassivadoras ou redução da taxa de dissolução ativa do metal exposto no interior do pite. Contudo, a complexidade da química do Mo implica em uma maior dificuldade para determinar a natureza da sua influência (SHU, 2012).

Shu et al. (2012) estudaram os efeitos da adição de cobre (Cu) e molibdênio (Mo) quanto a resistência à corrosão por pite. Neste estudo usaram-se seis amostras de aços inoxidáveis ferríticos de composição química de acordo com a tabela 1.

Tabela 1- Composição química em massa dos aços inoxidáveis ferríticos (SHU, 2012).

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Nb	Ti	N	Fe
F1	0.006	0.19	0.14	0.013	0.002	19.25	1.56	–	0.12	0.20	0.007	Bal.
F2	0.006	0.17	0.15	0.015	0.002	19.35	1.63	0.50	0.13	0.16	0.008	Bal.
F3	0.005	0.18	0.15	0.014	0.002	19.30	1.00	–	0.14	0.24	0.007	Bal.
F4	0.006	0.18	0.15	0.015	0.002	19.32	–	0.50	0.13	0.19	0.008	Bal.
F5	0.018	0.90	0.88	0.017	0.002	13.68	–	–	0.295	–	0.144	Bal.
F6	0.005	0.90	0.29	0.016	0.002	14.45	–	0.50	0.31	0.14	0.008	Bal.

A figura 15 e tabela 2 exibem os resultados obtidos através de testes potenciodinâmicos de polarização anódica das amostras dos aços inoxidáveis analisados. Shu et al. (2012) concluíram, com base nestes resultados, que a adição de 0,5% de cobre (Cu) promove a redução do potencial de pite em ambos aços inoxidáveis ferríticos, 15% Cr e 19% Cr. Quanto ao molibdênio (Mo), o aumento do teor deste elemento na liga correspondente a 19% Cr, provocou aumento perceptível da resistência à corrosão por pite (SHU et al., 2012)

Tabela 2- Efeitos de teores de Cu e Mo e tratamento de envelhecimento nos desempenhos frente à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos testados (SHU, 2012)

Material	Cu content (wt.%)	Mo content (wt.%)	Aging (°C, h)	Corrosion rate ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Pitting potential (V/SCE)	CPT (°C)	SCC susceptibility (h)
F1	0	1.56	0	8.115	0.390	21	>720
F2	0.50	1.63	0	9.422	0.372	18	45
F2-1	0.50	1.63	600, 6	10.015	0.345	16.5	20
F3	0	1.00	0	11.025	0.332	15	>720
F4	0.50	0	0	11.716	0.261	<5	>720
F5	0	0	0	12.364	0.213	<5	>720
F6	0.50	0	0	14.875	0.188	<5	>720

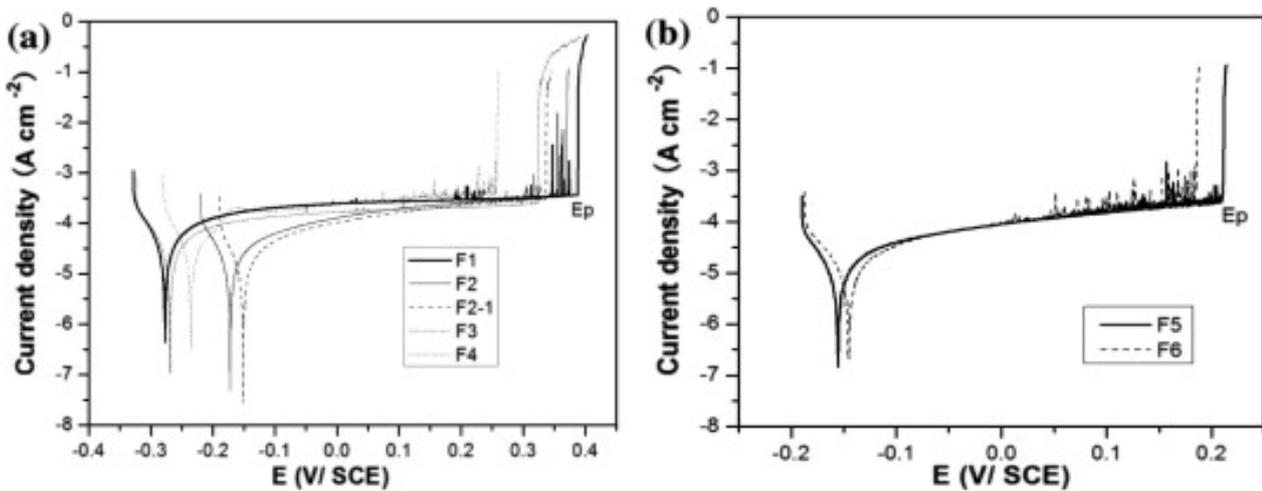


Figura 15- Efeitos do cobre (Cu) nas curvas de polarização anódica dos aços inoxidáveis ferríticos em soluções 3,5 % de NaCl. (a) aço inoxidável ferrítico 19% Cr (b) aço inoxidável 15% Cr (SHU, 2012).

A adição de manganês favorece a solubilidade do nitrogênio na austenita, e em pequenas quantidades é biocompatível. O molibdênio, da mesma forma, favorece a estabilidade do nitrogênio, porém, em teores elevados, conduz a formação de ferrita delta e sigma que atuam diminuindo a resistência à corrosão e tenacidade (SUMITA et al., 2013).

3.3. Aços de alta liga

3.3.1. Aços inoxidáveis superausteníticos

A primeira liga de aço austenítico foi desenvolvida em 1912 e foi precursora da liga de aço inoxidável AISI 304. Na década de trinta, a procura de ligas para o trabalho com ácido sulfúrico levou a necessidade do desenvolvimento de ligas mais resistentes. Desta forma, foi criada a liga B6 (AISI 904L), considerada um dos primeiros aços inoxidáveis superausteníticos. Com teores de liga superiores a 50% e controle da composição máxima de carbono, estes aços ganharam espaço na década de setenta quando a demandas por ligas resistentes à corrosão para aplicações em diversas indústrias cresceu (LIJAS e SHEFFIELD, 1995).

Os aços inoxidáveis superausteníticos foram desenvolvidos comercialmente como resultado de implementações estratégicas de elementos de liga e processos mecânicos de fabricação. O termo superaustenítico é comumente aplicado a aços inoxidáveis que apresentem um teor aproximadamente de Mo de 5% em composição mássica ou altos valores de composição baseado no Número de Resistência Equivalente à Corrosão por Pite (PREN) (HEINO, 2000) e (FRANSON e GRUBB, 2000).

Estas ligas superausteníticas apresentam base ferrítica que por sua vez apresentam um bom desempenho quanto a corrosão por pite, e corrosão por fenda, além de boa resistência mecânica (HEINO e KARLSSON, 2001) e (NAGARAJAN e RAJENDRAN, 2009). Estas ligas metálicas são projetadas especificamente para meios altamente corrosivos em elevadas temperaturas, e apresentam faixa de PREN compreendida entre 28,3 e 64,3. O alto teor de níquel (Ni) contribui positivamente para o aumento da resistência a corrosão sob-tensão, além dos altos teores de molibdênio (Mo) e nitrogênio (N), que por sua vez também elevam a resistência a corrosão por pite e fenda (FERNANDES et al., 2010).

Em particular, a liga superaustenítica AISI 904L com composição típica de 25% Ni e 20% Cr e com adições de Mo (4 a 4,8%), Cu (1 e 2%) e Mn, distingue-se pela sua excelente resistência à corrosão localizada (pite e fresta), à corrosão galvânica e especialmente à corrosão em ambientes agressivos, como em meios sulfurosos, fosfóricos, hidrocloreiros, na indústria de fertilizantes e em instalações “offshores”. A adição de Cu nesta liga tem o propósito de melhorar a resistência à corrosão em meios ácidos (OIKAWA, 2009).

Todos os elementos desta liga metálica são mantidos em solução sólida, que é obtida por meio do efeito benéfico do nitrogênio na estabilidade da fase austenítica e supressão da

fase intermetálica (HEINO e KARLSSON, 2001). Níveis de nitrogênio podem estar presentes acima de 0,5% em massa nas ligas superausteníticas. A razão principal do enriquecimento através de elementos de liga neste metal é o aumento a resistência a corrosão por pite e fendas, quando imerso em meios acidificados com cloretos (FERNANDES et al., 2010).

A utilização da liga superaustenítica AISI 904L é particularmente interessante, pois apresenta-se como uma alternativa técnica intermediária com relação ao seu custo-benefício entre os aços inoxidáveis austeníticos na série 300 e as ligas base de Ni (MADALENA, 2013). A tabela 3 exibe a composição mássica percentual da liga superaustenítica considerada no estudo de Fernandes et al. (2010). A figura 16 apresenta gráfico de curvas de polarização potenciodinâmica obtidas a partir da imersão em água marinha de amostras não tratadas de aço inoxidável superaustenítico e outras três amostras que foram submetidas ao procedimento de nitretação a plasma nas respectivas temperaturas 400°C, 450°C e 500°C por um período de 5 horas (FERNANDES et al., 2010).

Tabela 3- Composição química nominal do aço inoxidável UNS S31254 (FERNANDES et al., 2010)

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
0.020	1.00	0.03	0.01	0.8	19.5– 20.5	17.5– 18.5	6.0– 6.5	0.18– 0.22	0.50– 1.00

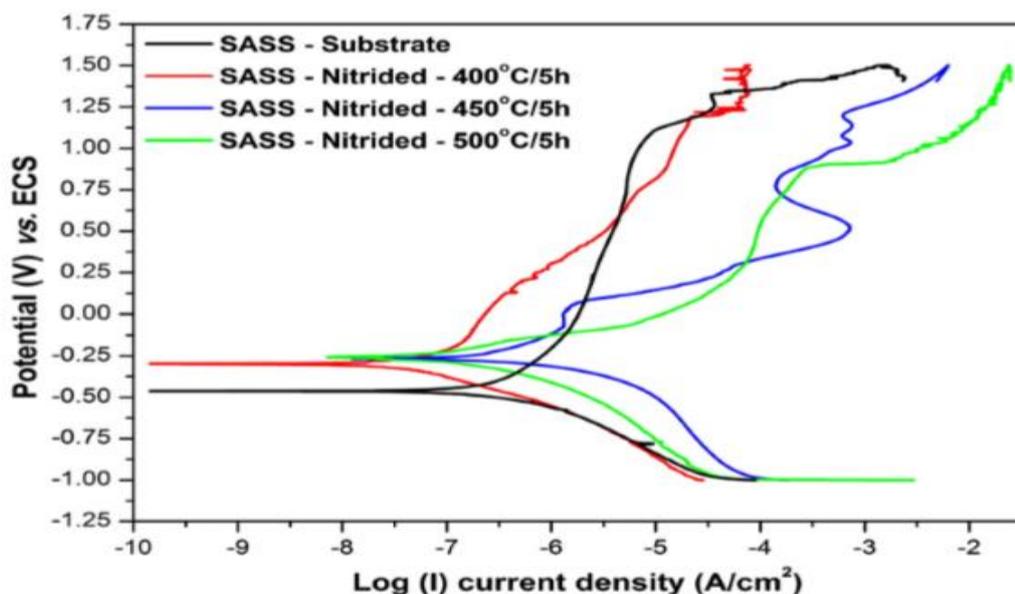


Figura 16- Curvas de polarização potenciodinâmicas de amostras de aço inoxidáveis não tratadas e submetidas a nitretação a plasma (FERNANDES et al., 2010).

A tabela 4 indica os valores observados segundo as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para as quatro amostras testadas por Fernandes et al. (2010). O cálculo do índice PREN para os aços inoxidáveis austeníticos, segue como indicado na equação 2 (SILVA, 2006).

Tabela 4- Parâmetros de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização (Fernandes et al., 2010).

Sample	E _{cor} (mV)	I _{cor} (A)	V _{corr} (mm/year)
SASS	-463	5.12×10^{-7}	7.36×10^{-3}
(400 °C/5 h)	-298	5.44×10^{-8}	7.82×10^{-4}
(450 °C/5 h)	-266	6.27×10^{-7}	3.15×10^{-3}
(500 °C/5 h)	-265	1.54×10^{-6}	2.21×10^{-2}

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 30(\%N) \quad \text{Eq. (2)}$$

Quando a liga 904L é utilizada como revestimento em equipamentos de aço carbono ou baixa liga por processos de soldagem, o metal depositado absorve carbono do material de base, devido à diluição. Esse carbono de baixa solubilidade na estrutura austenítica, rica em níquel, tende a formar a fase “Sigma e Chi”. Muitas vezes, estes equipamentos são submetidos a tratamentos térmicos de alívio de tensões, posteriormente, os quais são realizados nas faixas de temperatura de precipitação destas fases, tornando-se um fator mais agravante (GUEDES, 2012).

Devido às preocupações quanto à perda da resistência à corrosão causadas durante a soldagem pela segregação e precipitação de fases nos aços 904L, alguns fabricantes estão desenvolvendo seus consumíveis contendo maiores teores de molibdênio, que compensam a perda deste elemento dissolvidos na matriz austenítica. Assim, mesmo ocorrendo a segregação e precipitação, durante a soldagem, o metal depositado manterá o teor de molibdênio dissolvido na matriz, necessário para garantir as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão (GUEDES, 2012).

3.3.2. Aços Inoxidáveis Duplex

Comumente, aceita-se a dependência do potencial de pite com parâmetros do meio, composição da liga, taxa de varredura, tratamento térmico, etc. Por exemplo, efeitos da temperatura de recozimento na resistência a corrosão dos aços inoxidáveis austenítico-ferrítico duplex tem sido amplamente estudados. O aço inoxidável duplex deve sua considerável resistência a corrosão aos elementos de liga tais como Cr, Mo e N. Contudo, a resistência a corrosão deste aço inoxidável é altamente dependente da microestrutura que é afetada por tratamento térmico (GHOLAMI et al., 2015).

Ao longo de processos como soldagem, esta liga é submetida a altas temperaturas que provocam alterações metalúrgicas. Perren et al. (2001) investigaram a resistência a corrosão do aço inoxidável super duplex em meios contendo cloretos através do método micro-eletroquímico. De acordo com seus resultados, tratamentos térmicos inapropriados deste aço inoxidável podem causar precipitação de fases indesejadas. Tan et al. (2009) estudaram os efeitos da temperatura de recozimento na corrosão por pite do aço inoxidável super duplex UNS S32750 e concluíram que o aumento da temperatura de recozimento de 1030°C para 1080°C eleva a temperatura crítica de pite, porém quanto mais se eleva a temperatura de recozimento além de 1200°C ocorre o decaimento da temperatura crítica de pite (GHOLAMI et al., 2015).

O PREN, que indica a resistência ao pite da liga em meios aquosos, cloretos ou oxigênio, ou, de forma geral, meio oxidante é calculado para o aço inoxidável duplex como indica a equação 3. Esta equação evidencia, novamente, a importância que elementos de liga tais como Cr, Mo e N representam para a avaliação do critério resistência a corrosão por pite (ADOELI et al., 2009).

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

Gholami et al. (2015), realizaram ensaios de polarização potenciodinâmica para determinar desta forma o potencial de pite. Neste estudo, foram avaliadas as amostras do SAF 2205, que tem a sua composição química mássica percentual de acordo com a tabela 5.

Tabela 5- Composição química percentual em massa do SAF 2205 usado (GHOLAMI, 2015).

Sample	C	Cr	Ni	Mo	S	P	Mn	Si	N	Other	Fe
DSS2205	0.03	21.61	5.31	3.07	0.0007	0.022	0.97	0.74	0.3	<0.5	Bal

As amostras foram tratadas nas temperaturas 1050°C, 1150°C e 1250°C por 45 minutos e posteriormente o sistema retornou a temperatura ambiente. Os potenciais de pite das amostras foram estimados a uma temperatura de 65°C. Para este propósito, as amostras de área superficial de 1 cm² foram polarizadas dinamicamente a partir de 100 mV abaixo do potencial de circuito aberto, com taxa de varredura de 1 mV s⁻¹. O potencial cuja a densidade de corrente aumentou significativamente foi considerada o potencial de pite. A figura 17 exibe os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica das amostras, que tiveram temperaturas de recozimento diferentes (GHOLAMI et al., 2015).

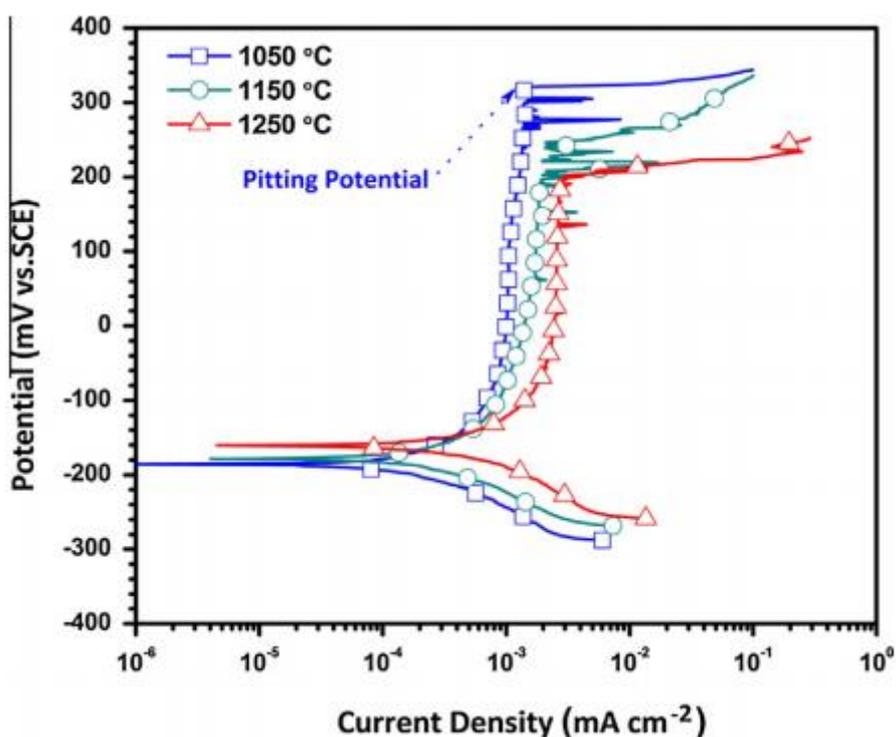


Figura 17- Curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras tratadas em temperaturas de recozimento diferentes (GHOLAMI et al., 2015).

3.3.3 Liga de Níquel Hastelloy

O níquel puro possui densidade de 8,9 g/cm³, ponto de fusão 1453°C e estrutura cristalina FCC. É um metal dúctil e tenaz, sendo utilizado principalmente na melhoria da resistência mecânica a altas temperaturas e resistência a corrosão, para uma ampla faixa de ligas ferrosas e não-ferrosas. As ligas de níquel também podem apresentar estabilidade dimensional, resistência à fragilidade pelo enxofre, entre outras (BRESCIANI, 1997).

Cada família de liga de níquel é destinada a uma aplicação específica. Comercialmente, níquel puro é amplamente utilizado em ambientes cáusticos. Ligas de Níquel-Cobre (Ni-Cu) apresentam boa resistência a ácido fluorídrico em solução aquosa e quente. Ligas de Níquel-Molibdênio (Ni-Mo) são adequados a meios redutores (não-oxidantes) ácidos (HCl e H₂SO₄). A família de liga de níquel mais versátil é Níquel- Cromo-Molibdênio (Ni- Cr- Mo), que apresenta resistência a corrosão em meios redutores e oxidantes ácidos quentes (Rebak et al.,2000).

Tanto o cromo quanto molibdênio são resistentes a corrosão em condições oxidantes e redutoras, respectivamente (Rebak et al., 2000) e (Agarwal et al., 2011). HASTELLOY[®] C-22[®] (UNS N06022) é a mais versátil liga da família Ni-Cr-Mo (ASTM, 2002). Esta liga tem apresentado excelente resistência a corrosão por pite, corrosão por fenda e craqueamento, em ambientes compostos de soluções quentes concentradas de cloretos (Rebak et al., 2000), (Asphahani, 1989) e (Manning et al., 1988). A liga C-22 é utilizada em ambientes industriais agressivos e até mesmo como barreira resistente a corrosão em containers de rejeito de com alto nível de material nuclear (Rebak et al., 2000), (Asphahani, 1989) e (Gordon, 2002). A crescente demanda das indústrias por ligas resistentes a corrosão com propriedades mecânicas levaram ao desenvolvimento de outras ligas. HASTELLOY[®] C-22HS[®] (UNS N07022) é um material altamente resistente a corrosão. Esta liga apresenta uma resistência a corrosão comparável as outras ligas Ni-Cr-Mo, que podem também ser submetidas a processos de envelhecimento que efetivamente dobram sua resistência mecânica (Pike, 2004) e (Pike, 2010).

HASTELLOY[®] HYBRID-BC1[®] (UNS N10362) foi desenvolvida para melhorar o desempenho das ligas Ni-Mo e Ni-Cr-Mo. Apesar da versatilidade das ligas Ni-Cr-Mo, existe uma demanda específica de processos químicos e da indústria farmacêutica por materiais que tenham maior resistência tanto a HCl e H₂SO₄. Esta necessidade é parcialmente cumprida pelas ligas Ni-Mo. Contudo, ligas Ni-Mo não suportam até mesmo pequenas quantidades de oxigênio dissolvido (Crook et al., 2008). A liga HYBRID-BC1[®] pode suportar tanto HCl quanto H₂SO₄,

mesmo com oxigênio dissolvido e outras espécies oxidantes, além de ter resistência a corrosão por pite em meios contendo cloretos, corrosão por frestas e sob-tensão notórios (Crook et al., 2008).

O trabalho de Zadorozne et al teve como objetivo o estudo da cinética da corrosão por fenda das ligas de níquel enriquecidas com cromo e molibdênio em soluções de cloretos, na temperatura de 90°C. A tabela 6 apresenta a composição química em massa de três ligas de níquel estudadas. A figura 18 mostra os resultados dos testes potenciodinâmicos desenvolvidos pelas ligas HYBRID-BC1 em 1M NaCl, a 90 °C. O potencial de repassivação (E_{co}) da corrosão por fenda. A figura 19 mostra o potencial de repassivação (E_{co}) como função do PREN em soluções de cloretos em diferentes concentrações a 90°C. O valor do potencial de corrosão (E_{corr}) após 24 horas de exposição a solução desaerada 1M de HCl também foi plotada (Zadorozne et al., 2012).

Tabela 6- Composição nominal e porcentagem mássica das ligas de níquel testadas (Zadorozne et al., 2012).

Liga	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Co	Si	Mn	C	V	Al	B
C-22	56	22	13	3	3	2.5*	0.08*	0.5*	0.01*	0.35*	-	-
C-22HS	61	21	17	1*	2*	1*	0.08*	0.8*	0.01*	-	0.5*	0.006*
HYBRID-BC1	62	15	22	-	2*	-	0.08*	0.25	0.01*	-	0.5*	-

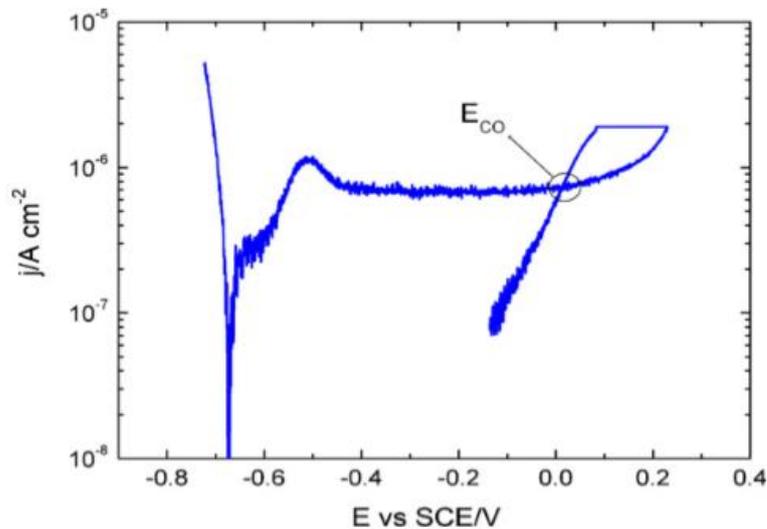


Figura 18- Testes potenciodinâmicos para a amostra de liga de níquel HYBRID-BC1, em pH 6, 1 M NaCl a 90°C (Zadorozne et al., 2012).

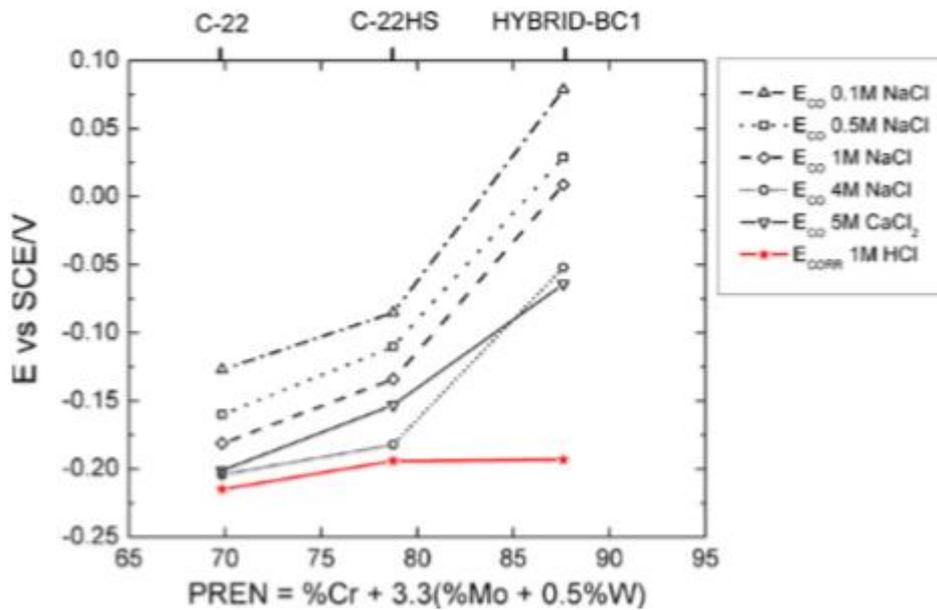


Figura 19- Potenciais de repassivação (E_{co}) em soluções de NaCl e potencial de corrosão (E_{corr}) em 24 horas de imersão em solução desaerada 1M de HCl, como função do PREN para todas as ligas testadas (Zadorozne et al., 2012).

3.4. Técnicas Eletroquímicas

O potencial de pite pode ser determinado através de técnicas de polarização eletroquímica, como a técnica potenciodinâmica e a potenciostática. A polarização potenciodinâmica é a técnica usada para a obtenção de curvas de polarização e prevê a varredura contínua de potencial. Inicia-se a varredura ou no potencial de corrosão (Potencial de Circuito Aberto), estabelecido ao imergir o material na solução, ou em potenciais onde há predominância de reações catódicas, com valores menores que o potencial de corrosão. Na região passiva, os valores de corrente são muito pequenos (da ordem de 10^{-7} a 10^{-5} A/cm²) e a mesma varia muito pouco com o aumento de potencial. De acordo com Wolynech (2003), quando o potencial de pite é atingido, ocorre um brusco aumento no valor da densidade da corrente, a figura 20 mostra a determinação do ponto do potencial de pite na curva de polarização potenciodinâmica (HIGA, 2011).

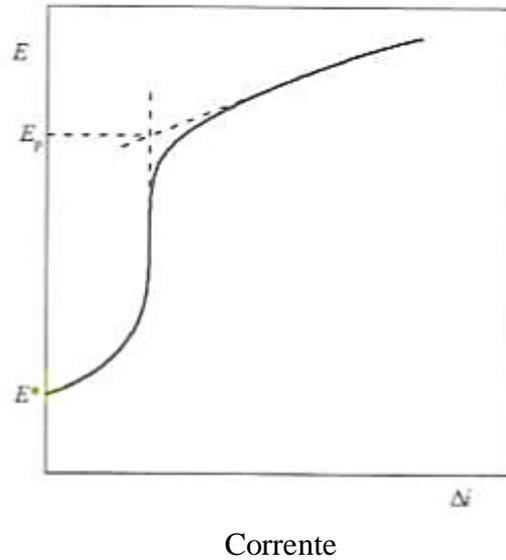


Figura 20- Curva de polarização típica obtida por meio de uma técnica potenciocinética ou potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite E_p (Wolyneec, 2003).

O potencial de pite é determinado através da intersecção da reta tangente à curva anterior ao aumento abrupto da densidade da corrente com a tangente da curva após esta variação. Essa determinação do potencial de pite torna-se simples quando se tem uma mudança clara de direção na curva de polarização. Em alguns casos, a mudança nos valores da densidade de corrente se mostra menos acentuada, dificultando o uso dessa técnica para a determinação do potencial de pite ou de transpassivação (WOLYNEC, 2003)

A figura 21 mostra um esquema da curva de polarização típica para o aço inoxidável, submetido a meio ácido. Na região catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), há predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$). Ao aumentar o potencial, ocorre a reversão do sentido da corrente, marcando o início do trecho anódico da curva. Esse comportamento, mostrado na curva de polarização, pode ser subdividido em três partes: região ativa, passiva e transpassiva, a última representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a corrosão do metal ou reações interface metal/solução, podendo haver oxidação de compostos da solução utilizadas (GIRÃO, 2008).

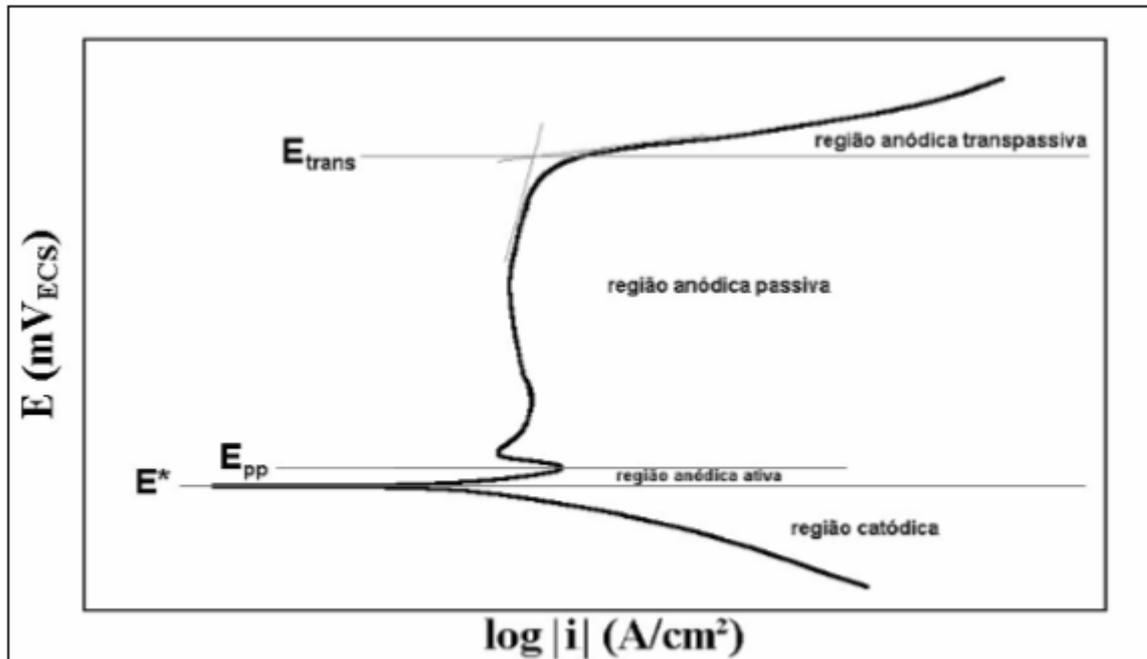


Figura 21- Esquema da curva de polarização típica dos aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início de passivação. E_{trans} : Potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001)

Na região anódica ativa, a densidade de corrente cresce com aumento de potencial, caracterizando uma faixa onde há ocorrência de corrosão. Em alguns metais, ao se atingir um máximo valor de corrente, devido a formação de películas aderentes ou estabilização de equilíbrio, há uma redução da densidade de corrente. Este ponto indica o início da região anódica passiva, a qual, no caso dos aços inoxidáveis, ocorre a partir do potencial indicado por E_{pp} , e é caracterizada por baixa corrente e, portanto, pouca ou praticamente nenhuma corrosão. Tal efeito só é possível pela formação da película passiva (MAGNABOSCO, 2001).

Os filmes passivos são extremamente finos (nos aços inoxidáveis são filmes de espessuras aproximada de 30 a 50 angstrom) e isso cria grandes dificuldades para uma interpretação definitiva sobre a forma e a natureza dos mesmos. Até poucos anos atrás, predominou a ideia de que estes filmes eram óxidos dos metais (ou hidróxidos hidratados), sendo que, no caso dos aços inoxidáveis, o filme era constituído por um óxido (ou óxidos hidratados) de Cr, o elemento mais facilmente oxidável das ligas de Fe-Cr. O filme passivo, poderia se formar, inclusive, para muitos estudiosos deste assunto, pela reação espontânea entre Cr e oxigênio do ar (CARBÓ, 2001).

Aparentemente, nos aços inoxidáveis, o filme passivo se forma pela reação entre a água e metal base, e é constituído por oxihidróxido dos metais Cr e Fe, sendo que duas regiões

poderiam ser consideradas dentro deste filme passivo: uma mais próxima do metal, onde predominam os óxidos, e outra, mais próxima ao meio ambiente, onde predominam os hidróxidos. Este filme não seria estático: com a passagem do tempo, existiria uma tendência do crescimento dos óxidos (não dos hidróxidos) e também um enriquecimento de Cr (CARBÓ, 2001).

A estrutura e a estequiometria dos óxidos passivos formados sobre os metais dependem das condições de formação. Na maioria das vezes, o filme passivo é amorfo. O crescimento de um filme não depende da orientação dos grãos do substrato e, em consequência, esses filmes são mais homogêneos que os filmes cristalinos. Em presença de certos ânions, tais como cloretos, os metais perdem a passividade acima de certo potencial, chamado de potencial de pite. A despassivação anódica por pites não está ligada a uma oxidação do filme, mas está relacionada com interações específicas entre certos ânions dos eletrólitos e o filme passivo. Geralmente, quanto maior a concentração de ânions agressivos, menor é a estabilidade dos filmes passivos (GEMELLI, 2001).

A quebra da película passiva ocorre na presença de certos ânions, como cloretos, pois estes podem substituir moléculas de água nas regiões não recobertas pela película (as pontes $H_2O-M-OH_2$ mostradas na figura 22), criando complexos cloreto/metalo como os mostrados na figura 23. Estes complexos são solúveis, e são facilmente removidos pela película, expondo, mais uma vez, o metal base ao meio corrosivo, liberando os íons cloreto: dando início um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites (GIRÃO, 2008).

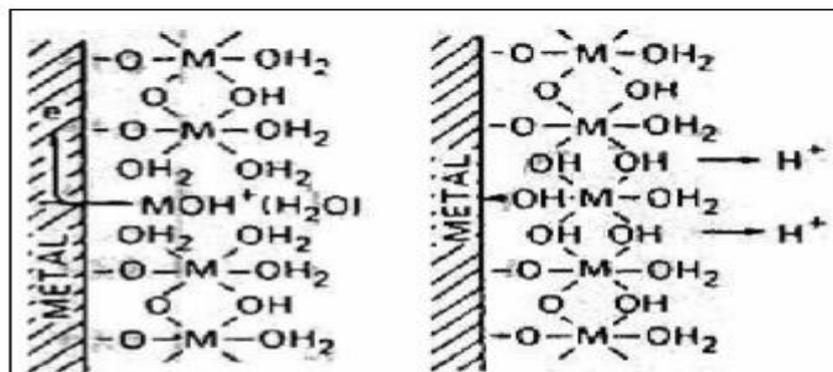


Figura 22- Modelo de película passiva e repassivação (GIRÃO, 2008).

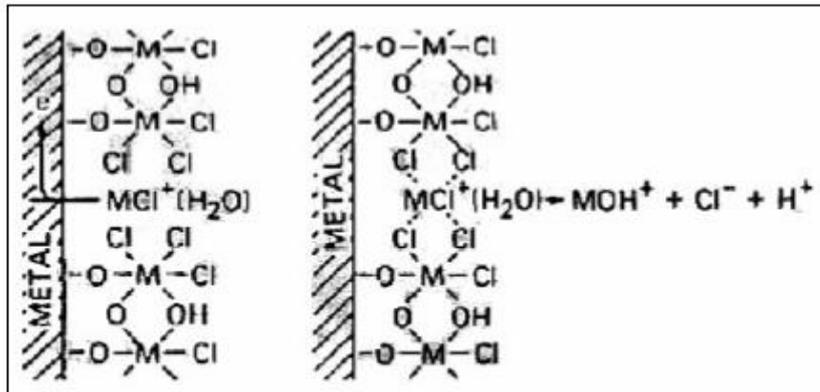


Figura 23- Quebra da película passiva pela ação dos íons cloreto (GIRÃO, 2008).

Assim, a formação do complexo solúvel cria lacunas no filme, onde o metal base migra ocupando essas lacunas, eliminando-as, como mostrado na figura 24. A concentração de lacunas metálicas dependerá das velocidades de criação e de eliminação das mesmas. Se for predominante a velocidade de criação das lacunas, o filme passivo perde a coesão e acaba sofrendo rupturas localizadas (CARBÓ,2001).

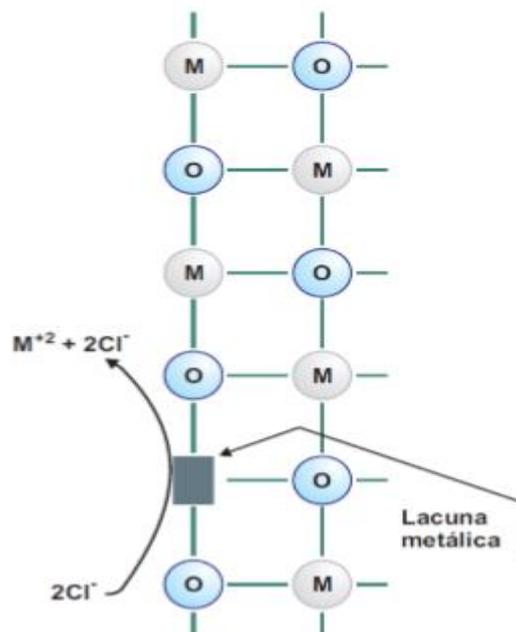


Figura 24- Criação de lacunas no filme em meios com ânions agressivos (CARBÓ,2001).

Em meios redutores (baixo pH), o filme passivo também pode apresentar rupturas localizadas. O ataque provocará lacunas de oxigênio no filme conforme demonstrado na figura 25.

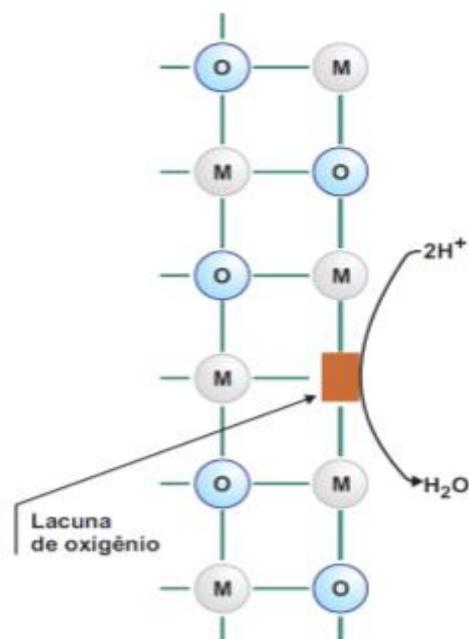


Figura 25-Criação de lacunas em meios redutores (CARBÓ, 2001).

Quando ocorre a quebra da película passiva e a consequente passagem para a região anódica transpassiva (E_{trans}), há um aumento de corrente causado pela desestabilização do equilíbrio ou da película passiva. Nos aços inoxidáveis, as películas formadas predominantemente por Cr_2O_3 podem se dissolver na forma de íons cromato CrO_4^{-2} . Pode ainda ocorrer a reação de evolução de oxigênio, de acordo com as reações exibidas nas equações (4) e (5) (WEST, 1970).



Outra técnica eletroquímica é chamada de polarização potenciodinâmica cíclica, especificada pela norma ASTM G 61 (1993), através do qual é possível se obter além do potencial de pite, o potencial de repassivação (E_{rp}). Nesta técnica, é feita uma polarização potenciodinâmica até o ponto onde ocorre um aumento abrupto da corrente, indicando o potencial de pite e, em seguida, é feita uma reversão da direção de varredura, a densidade da corrente diminui até que ocorre a intersecção da curva traçada no sentido anódico com a curva traçada no sentido catódico, indicando o potencial de repassivação ou potencial de proteção.

Como exemplo, tem-se na figura 26 uma comparação no comportamento do aço austenítico 304 e uma liga de níquel, considerando-se a polarização cíclica (WOLYNEC, 2003).

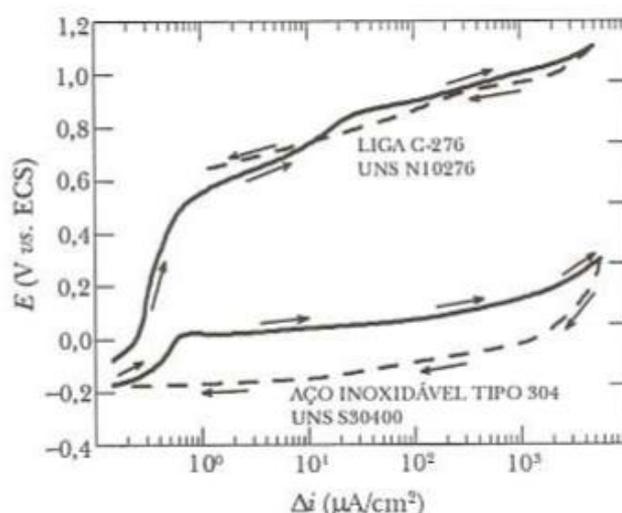


Figura 26- Curva da polarização potenciodinâmica cíclica de duas ligas, a 25°C em solução 3,5% NaCl (ASTM G 61, 1993).

O aço AISI 304 possui um potencial de pite menor que a liga C-276. Da mesma forma, a área da região de histerese é maior para o aço AISI 304 do que para a liga C-276. Os valores de menores potenciais de pites e maior região de histerese caracterizam os materiais que são mais susceptíveis à corrosão por pites. (WOLYNEC, 2003).

4. MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais necessários bem como o procedimento experimental de forma detalhada, para a realização deste trabalho.

4.1 Materiais

Os metais estudados foram aço austenítico AISI 904L, aço Duplex 2205 laminado a quente, aço Duplex 2205 laminado a frio e a liga de níquel Hastelloy. Algumas ligas foram disponibilizadas em formas tubulares e outras em chapas, sendo os aços fornecidos pela APERAM. A composição química dos aços utilizados neste trabalho é representada nas tabelas 7, 8, 9 E 10 fornecida pela APERAM e pela Petrobras Biocombustíveis.

Tabela 7 - Composição química percentual nominal em massa do aço inoxidável AISI 904L (APERAM).

AISI	UNS	Fe	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
904L	N08904	48,31	1,35	19,86	24,42	4,31	1,33

Tabela 8 - Composição química percentual nominal em massa da liga HASTELLOY (PETROBRAS-BIOCOMBUSTÍVEIS).

Fe	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb
2,15	0,73	1,53	67,63	27,62	0,06

Tabela 9- Composição química percentual nominal em massa do aço duplex laminado a quente SAF 2205 (APERAM).

Mn	Cr	Ni	Mo	Nb
1,81	22,45	5,31	2,63	0,01

Tabela 10- Composição química percentual nominal em massa do aço duplex laminado a frio SAF 2205 (APERAM).

Mn	Cr	Ni	Mo	Nb
1,85	22,43	5,34	2,68	0,02

O meio no qual estes aços foram imersos nos testes eletroquímicos foi glicerina ácida, disponibilizada diretamente da Unidade de Produção de Biodiesel de Montes Claros (UPBMC). As especificações técnicas da glicerina encaminhadas para a execução dos testes deste trabalho são mostradas na Tabela 11. A carga a que a amostra de glicerina foi tomada é de 8.000 kg/h sendo 42,5% sebo e 57,5% óleo de soja.

Tabela 11- Caracterização da glicerina (UPBMC, 2014)

Característica	Método	Resultado	Unidade
pH	BIO 1012	6,17	
Condutividade em águas	STD 2510	4,90	mS/cm
Umidade	E 203	14,94	%m/m
Acidez	CA 5A-40	0,1	%m/m

Os metais foram cortados em superfícies quadradas usando máquinas policorte e polidos usando-se limas para fazer o acabamento das laterais.

Fios de cobre foram soldados com estanho na parte inferior das amostras das ligas para realizar o contato elétrico. As mesmas foram embutidas em uma resina epoxi para facilitar o seu manuseio ao longo dos testes. Para tal, usou-se uma composição de resina rígida e endurecedor, respeitando-se uma composição de 2 partes de resina para 1 parte de endurecedor.

Uma politriz foi usada para o polimento da superfície do metal exposto utilizando as lixas d'água nas seguintes granulometrias: 100, 220, 320, 400 e 600 mesh.

As interfaces metal/ resina foram isoladas com tinta Époxi Alta Espessura Poliamina N-1125, juntamente com componente B próprio para Calacoat (tinta epóxi). Os materiais são preparados a parte em um vidro de relógio respeitando-se a proporção de 5 partes de tinta para 1 parte do componente B.

Finalmente testes eletroquímicos foram realizados usando-se o potenciostato modelo Iviumstat no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG, em Belo Horizonte- MG.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das amostras

Os aços AISI 904L e a liga de níquel Hastelloy foram recebidos em forma de tubos e os aços duplex 2205 laminados a frio e a quente em forma de chapa. As peças foram trabalhadas no Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação (LRSS) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG. Os aços em tubos foram abertos e cortados em pequenas superfícies quadradas e as chapas foram mais facilmente cortadas no mesmo formato, usando-se para ambas um equipamento de policorte. No fim desta etapa, as peças cortadas foram polidas com limas para a retirada de qualquer imperfeição nas bordas.

Foi feita a soldagem de fios de cobre usando-se estanho na superfície das amostras opostas a superfície de análise. Após esta etapa, as peças metálicas foram posicionadas no interior de moldes de silicone e então a resina epoxi foi adicionada com cautela no interior dos moldes. Neste momento, deve-se prevenir e retirar eventuais bolhas de ar que são comuns de surgirem pelo movimento da acomodação da mistura. As amostras foram curadas por 24 horas.

As amostras foram polidas, para isto usou-se lixas d'água. As interfaces metal/resina foram isoladas com tinta CALACOAT P1195. As amostras foram curadas ao ar por 24 horas. Esta última etapa na preparação das amostras previne a formação de frestas que podem colaborar com processos corrosivos preferenciais nestas regiões de borda. A figura 27 apresenta uma das amostras devidamente embutida, com fio soldado e aplicação da resina nas interfaces metal/resina.



Figura 27- Amostra do aço inoxidável AISI 904L devidamente preparada para posteriores testes eletroquímicos

4.2.2. Ensaios de polarização potenciodinâmica anódica

Este ensaio tem como objetivo avaliar a resistência das ligas metálicas à corrosão. Para tal, o potenciostato da marca IVIUM Technologies foi usado juntamente com o software *IviumStat Control*. Foi utilizada uma chapa de aquecimento, a fim de reproduzir a condição de temperatura praticada na Unidade de Produção de Biodiesel de Montes Claros (UPBMC) neste estudo. A temperatura estabelecida foi de 64 °C e foi controlada usando-se um termômetro de mercúrio. Sobre a chapa de aquecimento foi posicionada a célula eletroquímica.

O sistema eletroquímico é composto por um béquer onde estão os três eletrodos imersos na glicerina. Os eletrodos são: a platina como contra-eletrodo, o eletrodo de referência de Ag/AgCl, com solução saturada 3 M de KCl com AgCl (ANALION- Aparelhos e Sensores) e, por fim, o eletrodo de trabalho que é a própria amostra dos metais estudados. Cada um dos eletrodos foi devidamente conectado ao potenciostato e os dados obtidos ao longo do ensaio são transferidos ao software que reproduzirá, em gráficos, o comportamento eletroquímico do sistema.

No ensaio em questão, os parâmetros estabelecidos, listados a seguir, foram todos baseados na literatura. O monitoramento do potencial de circuito aberto foi feito por um tempo de 3600 s. A faixa de potencial estudada compreendeu o limite entre -0,05 V e 1,3 V em relação ao potencial de circuito aberto e velocidade de varredura foi 0,167 mV/s (ASTM G 61-86; ARAÚJO, 1999; LI et al., 2014). Os testes eletroquímicos para as quatro amostras metálicas foram realizados em triplicatas no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento da Engenharia Química da UFMG. O sistema montado para realização dos testes de polarização potenciodinâmica está apresentado na figura 28.



Figura 28- Sistema da célula eletroquímica montada

Os dados obtidos através do software IviumStat foram tratados através do programa Origin 8. Desta forma, os valores do potencial de pite e do potencial de passivação foram obtidos. A área de cada amostra também foi medida através do ImageJ para ajustes de parâmetros da curva de polarização potenciodinâmica anódica.

Após os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica das ligas metálicas, as amostras foram encaminhadas para o Centro de Microscopia da UFMG para análises através das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O equipamento que foi usado para a obtenção das imagens das amostras das ligas estudadas foi o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 (SpiritBiotwin FEI - 120 kV).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Uma vez que os testes eletroquímicos para as amostras foram realizados em triplicatas, a tabela 12 exibe as médias dos valores de potencial de circuito aberto obtidas bem como o desvio padrão correspondente para os testes realizados.

Tabela 12- Potenciais médios de circuito aberto e desvio padrão dos aços estudados

LIGA	AISI 904L	SAF 2205 L.Q	SAF 2205 L.F	HASTELLOY
E_{OCP} (MÉDIO) (mV Ag/AgCl)	-106	-103,67	-104	-376,67
Desvio Padrão (mV Ag/AgCl)	31,58	47,17	53,77	22,23

Os dois aços duplex apresentaram valores de potencial de circuito aberto muito próximos, indicando comportamentos semelhantes, o que pode ser atribuído a composição química similar. Destaca-se que a liga Hastelloy apresentou um potencial de circuito aberto inferior ao das demais ligas.

O aço inoxidável AISI 904L, que apresenta microestrutura austenítica com acréscimo de elementos de ligas que aumentam a resistência à corrosão, principalmente por pite, apresenta um potencial de corrosão próximo aos aços duplex laminados a quente e a frio. Com relação a liga de níquel Hastelloy, apresentou o menor potencial de corrosão, o baixo teor do elemento cromo (Cr), importante na composição da camada passiva, pode ter influenciado o desempenho dessas amostras. Este dado pode ser constatado na tabela 6 apresentada anteriormente. De acordo com Mccafferty (2010), quanto maior o valor do potencial de corrosão maior a nobreza do material no meio específico. Logo, constata-se por este parâmetro eletroquímico que o aço duplex SAF 2205 laminado a quente, laminado a frio e o aço inoxidável AISI 904L apresentaram maior nobreza no meio de glicerina acidificada contendo cloretos quando comparados a liga de níquel Hastelloy. A figura 29 exhibe o gráfico da medida dos potenciais de circuito aberto para os quatro aços estudados neste trabalho.

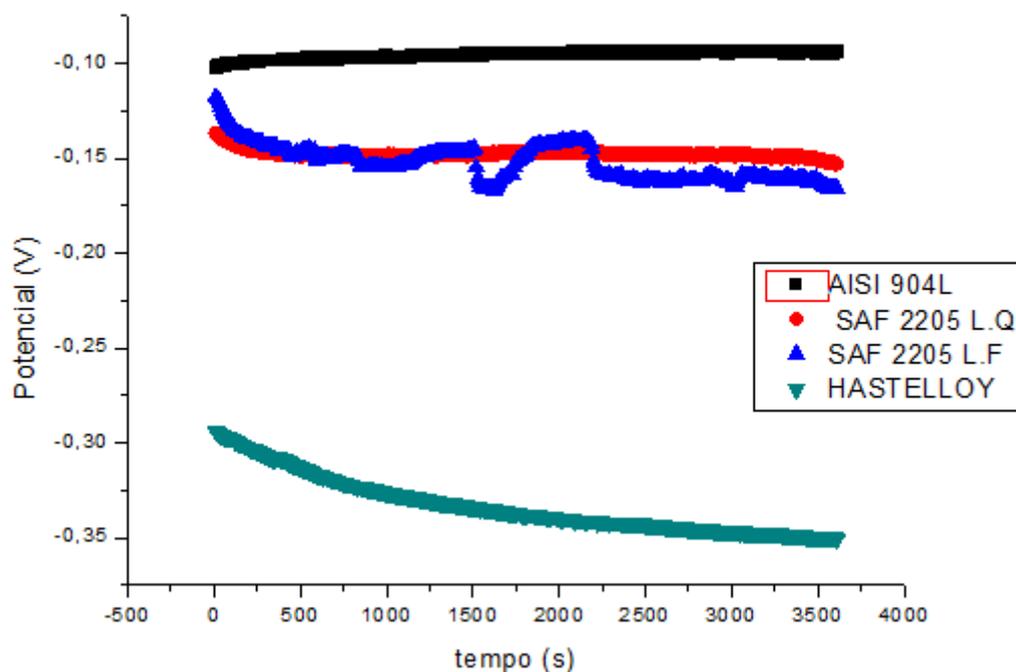


Figura 29-Curvas de potencial de circuito aberto das ligas metálicas em meio de glicerina acidificada

O aço AISI 904L apresentou um potencial de circuito aberto superior aos dos dois tipos de duplex e o Hastelloy e o seu potencial se manteve praticamente constante com o tempo. O aço duplex laminado a quente apresentou uma queda de potencial no início das medidas e o potencial estabilizou rapidamente. O aço duplex SAF 2205 laminado a frio apresentou alguma variação de potencial ao longo do ensaio, mas estabilizou-se ao final. A liga Hastelloy B3 apresentou um comportamento de queda do potencial com o tempo, característico da dissolução de produto de corrosão na superfície da liga.

5.2. Polarização potenciodinâmica anódica

A Figura 30 exibe as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para os quatro tipos de ligas metálicas estudados neste trabalho. As curvas foram todas normalizadas de acordo com a área da superfície de cada amostra. A tabela 13 exibe parâmetros eletroquímicos importantes referente aos resultados das curvas de polarização potenciodinâmica exibidas na figura 30.

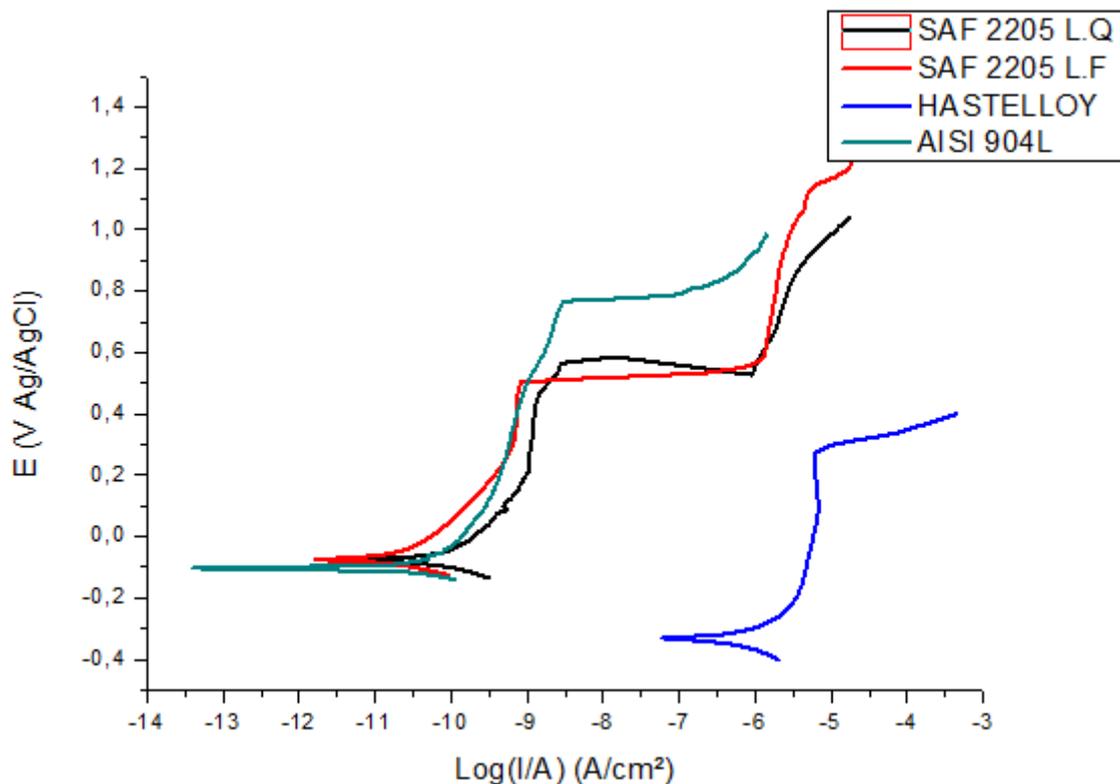


Figura 30- Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para as amostras estudadas.

Tabela 13- Parâmetros eletroquímicos observados a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica das quatro ligas metálicas estudadas.

Liga	E _{corr} (mV)	E _{pite} (mV)	Corrente de passivação (A/cm ²)	Potencial de passivação (mV)
AISI 904L	-93	777	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	1307
SAF 2205 L.Q	-85	565	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	480
SAF 2205 L.F	-76	504	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸	481
HASTELLOY	-351	264	10 ⁻⁵	474

Em todas as curvas, nota-se as regiões ativa, de passivação e transpassivação, que são típicas do comportamento desses materiais. Os potenciais de pite estão bem claros nas curvas. A densidade de corrente de passivação ficou evidente na faixa compreendida entre 10⁻⁸ e 10⁻⁵ A/cm², considerando que a taxa de varredura foi padronizada em 0,167 mV/ s, faixa recomendada pela Norma e que está de acordo com a literatura (YI et al., 2013; CHAN e TJONG,2014). Os resultados também podem ser analisados de acordo com o número de PREN,

citado anteriormente neste trabalho, para cada tipo de liga metálica estudada. A tabela 14 exhibe estes valores que foram obtidos considerando-se a equação sugeridas nos subitens 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3.

Tabela 14- Valores de PREN para as ligas estudadas

Ligas metálicas	PREN
AISI 904L	40,08
SAF 2205 L.Q	35,93
SAF 2205 L.F	34,37
HASTELLOY	93,50

De acordo com o gráfico da figura 30 o aço inoxidável AISI 904L exhibe o melhor desempenho eletroquímico, já que foi constatado nesta liga o mais alto potencial de pite, além da maior região de passivação o que indica a maior estabilidade da camada de óxido protetora. A sua microestrutura superaustenítica contribuiu para sua melhor resistência ao meio, complementar a isto pode-se considerar a importância de sua composição química, já que foi verificado teores razoáveis dos elementos de liga Cr, Ni e Mo. De acordo com a equação proposta no estudo de Fernandes et al. (2010) e a partir da composição química fornecida pela APERAM para o aço inoxidável AISI 904L estudado, o valor do número PREN foi de 40,08. Este valor está compreendido entre os valores típicos para esta liga metálica de 28,3 a 64,3, também segundo Fernandes et al. (2010).

O aço duplex SAF 2204 laminado a quente apresentou resistência à corrosão localizada inferior ao aço inoxidável superaustenítico AISI 904L, em meio de glicerina acidificada. Uma explicação para este comportamento pode estar na microestrutura destes aços, mais que na composição química que também estar distribuídas de forma não equilibrada entre as duas fases. A microestrutura mista austenítica/ferítica típica desta liga metálica é uma característica que pode interferir no desempenho eletroquímico já que pontos acumuladores de tensão nos contornos entre estas duas microestruturas contribuem para uma maior probabilidade de ataque eletroquímico localizado nestes pontos. O tratamento térmico a que esta liga é submetida durante a sua fabricação também é um fator a ser considerado. Após cada etapa de laminação, seja ela quente ou a frio, o aço passa por uma etapa de recozimento. Esta etapa, composta pela recuperação e recristalização, restaura as propriedades mecânicas do aço, que foram modificadas no processo de conformação. Contudo, a microestrutura dos grãos varia com o tempo e a temperatura de recozimento, interferindo no tamanho dos grãos formados e na possibilidade de fases secundárias (TAN et al., 2009; FARGAS et al., 2009). O valor do número

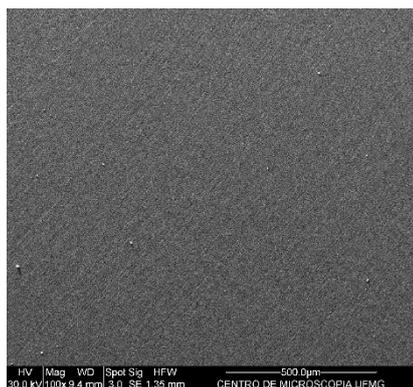
PREN de 35,93 também está coerente com a faixa usualmente encontrada na literatura de 30,8 a 38,1.

O aço duplex SAF 2205 laminado a frio apresentou um potencial de pite inferior ao do laminado a quente o que pode ser explicado pela microestrutura de grãos alongados na direção de laminação, aumentando a energia de superfície, e alta densidade de discordâncias, criando um maior número de regiões de alta energia e pilhas com diferença de potencial no material. O aço duplex laminado a quente apresenta uma microestrutura com grãos equiaxiais, com menor densidade de discordâncias e um menor número de regiões com gradientes de potencial. Segundo Mesquita et al. (2014), o aumento da dureza, proporcionado pela laminação a frio, leva a uma redução na resistência a corrosão. Quanto ao valor do número de PREN de 34,37, foi aproximado ao valor da liga SAF 2205 laminado a quente, devido à similaridade das composições químicas.

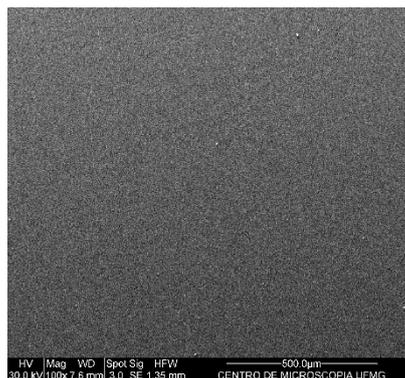
A liga de níquel Hastelloy, que é uma liga diferenciada em relação as demais, pelo seu elevado teor de Ni, apresentou valores de potencial de pite significativamente inferiores. O Ni, como elemento de liga atribuí a mesma uma resistência mecânica muito mais elevada. Porém no contexto deste estudo, nota-se que o cromo, 1,53 (% m/m) exerce um papel fundamental na resistência à corrosão localizada em meio de glicerina acidificada, já que é o principal elemento constituinte da camada passivadora dos aços. Além do inesperado baixo desempenho eletroquímico das amostras de HASTELLOY analisadas, a partir do PREN verifica-se também que a resistência a corrosão teoricamente estimada de acordo com esta correlação é notoriamente superior a verificada nas medidas de polarização potenciodinâmicas.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

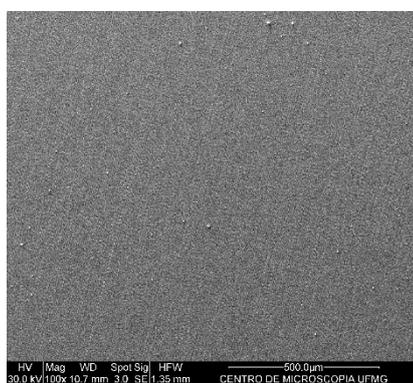
Imagens das superfícies das amostras, através de microscopia eletrônica, foram feitas com ampliações de 50x, 100x, 350x e 1000x. A figura 31 apresenta as imagens geradas através de elétrons secundários das ligas antes da polarização potenciodinâmica anódica com ampliação de 100 vezes.



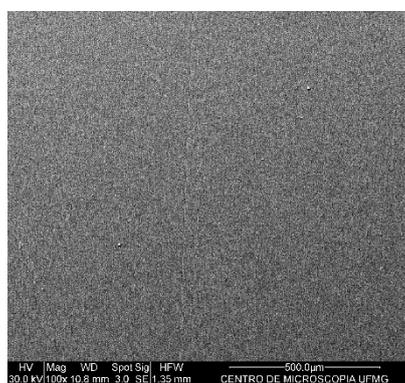
(a)



(b)



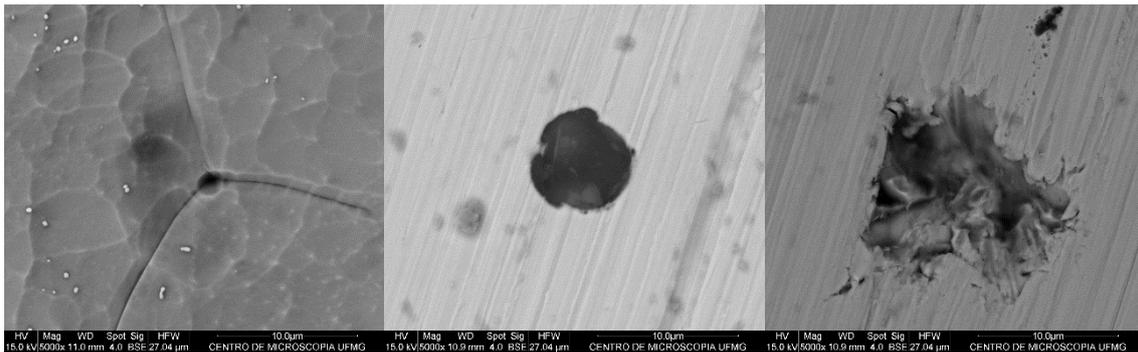
(c)



(d)

Figura 31- Micrografias geradas através de Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários, com ampliação de 100 vezes, das superfícies das quatro amostras antes da polarização potenciodinâmica anódica. (a) AISI 904L, (b) SAF 2205 L.Q, (c) SAF 2205 L.F e (d)HASTELLOY

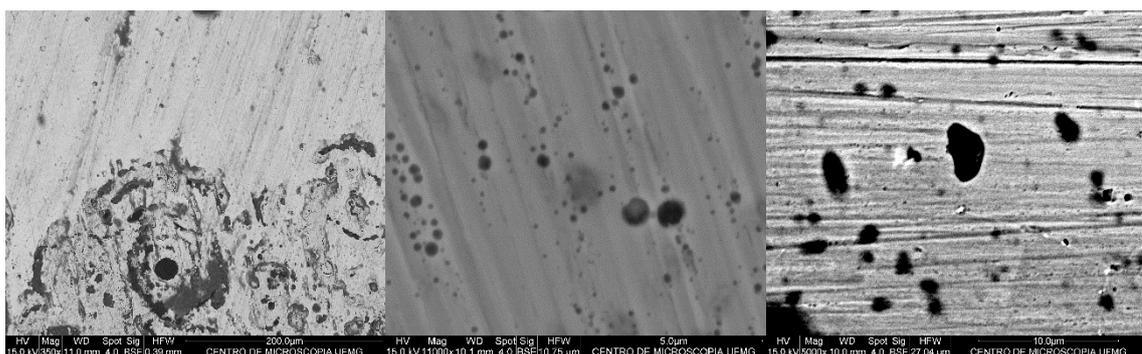
Foram feitas micrografias usando-se MEV por elétrons retroespalhados após as polarizações anódicas dos quatro metais. A figura 32 exhibe as imagens das superfícies das ligas após a polarização.



(a) (b) (c)

Figura 32- Micrografias das superfícies do aço AISI 904 L após a polarização anódica em glicerina acidificada: (a) contornos de grão com região escurecida sobre congruência de três contornos, (b) pite de forma regular, (c) pite irregular e mais profundo

A figura 32 expõe três pontos da superfície do aço inoxidável AISI 904L depois da amostra ser submetida à polarização anódica. A imagem (a) exibe regiões de contornos de grão e apresenta uma região escurecida localizada na congruência de três contornos. As regiões dos contornos de grão são regiões de alta energia e anódicas em relação ao centro do grão. A imagem (b) apresenta um pite de forma regular e a imagem (c) um outro pite de forma mais irregular e mais profundo. O aço superaustenítico apresentou regiões de corrosão localizada em meio de glicerina acidificada. A figura 33 mostra o aspecto da superfície dos aços SAF 2205 laminado a quente, SAF 2205 laminado a frio e a liga Hastelloy, após o teste de polarização.



(a) (b) (c)

Figura 33- Micrografias das superfícies após a polarização anódica em glicerina acidificada (a) SAF 2205 L.Q, (b) SAF 2205 L.F, (c) HASTELLOY

O aço duplex SAF 2205 laminado a quente na figura 33 (a) exibe desgaste da superfície metálica que estende para o interior culminando com um pite de forma regular. Na figura 33

(b) tem-se a imagem da superfície da amostra do aço SAF 2205 laminado a frio, onde se pode notar uma concentração maior de pites circulares menores, localizados em direções definidas. A figura 33 (c) corresponde a superfície da liga Hastelloy que apresentou uma quantidade de pites de diâmetro médio maior e com diâmetros mais variáveis, quando comparado ao SAF 2205 laminado a frio.

5.4. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A composição química em termos semi quantitativos foi obtida utilizando-se a técnica de espectroscopia de energia dispersiva. Esta análise é uma forma complementar de comprovar mudanças quanto a composição química na superfície dos metais estudados em regiões diferentemente atacadas eletroquimicamente. Nos subitens abaixo serão exibidos as análises de EDS da superfície das quatro tipos de amostras antes da polarização anódica, EDS pontual em uma determinada área corroída e a área vizinha sem corrosão e, por fim, serão exibidas as análises de EDS em linha. A figura 34 exhibe o espectrograma antes da polarização potenciodinâmica do aço AISI 904L.

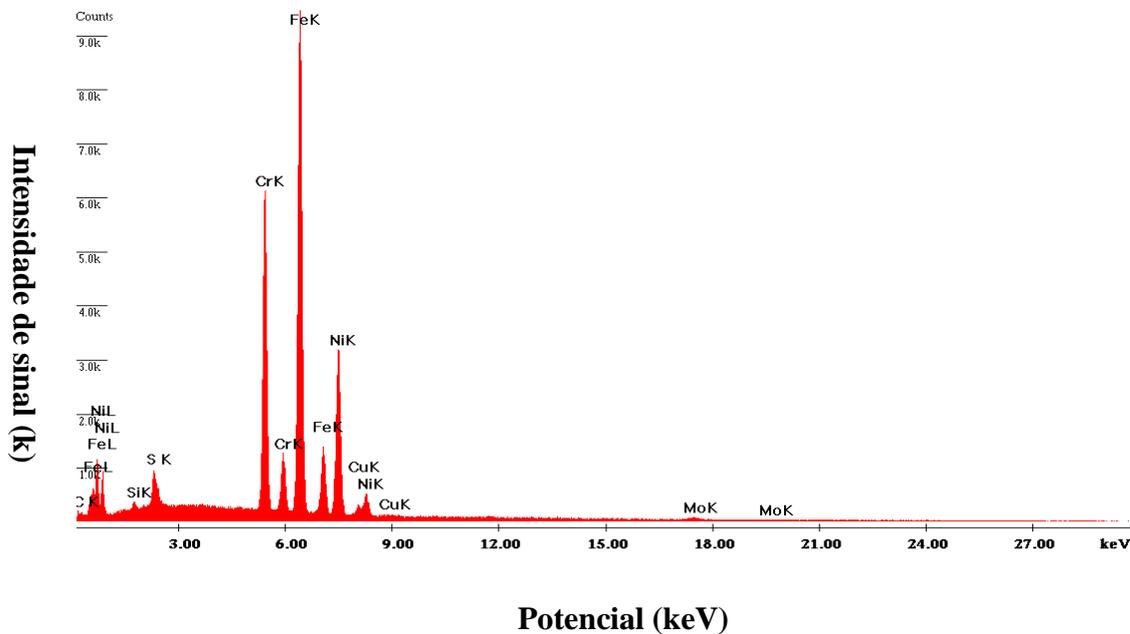


Figura 34- Espectrograma de energia dispersiva da superfície do aço inoxidável AISI 904L antes da polarização anódica.

De acordo com o espectro de EDS total da superfície da amostra é possível constatar os principais elementos constituintes da liga metálica. A intensidade de sinal é proporcional a quantidade do elemento presente na liga. A análise semi-quantitativa de composição indicou a presença de ferro, como elemento majoritário no aço inoxidável AISI 904L, e ainda cromo, níquel, molibdênio e cobre, que são os principais elementos de liga do aço superaustenítico.

O espectrograma pontual em uma área específica da amostra foi realizado com o intuito de se comparar, em termos de sinais eletrônicos, a variação da quantidade dos elementos químicos na superfície. A figura 35 mostra o espectrograma da região externa a um pite do aço inoxidável AISI 904L e logo a seguir tem-se, na figura 36, o espectrograma da região interna deste pite.

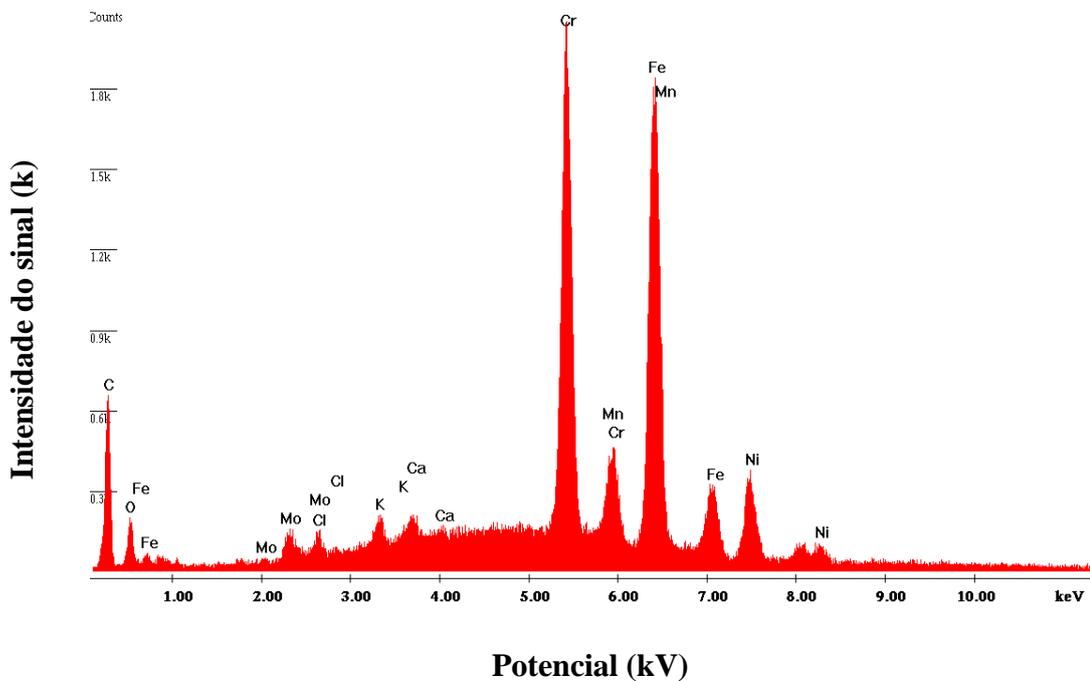


Figura 35- Espectrograma de energia dispersiva da região externa ao pite do aço AISI 904L depois da polarização anódica.

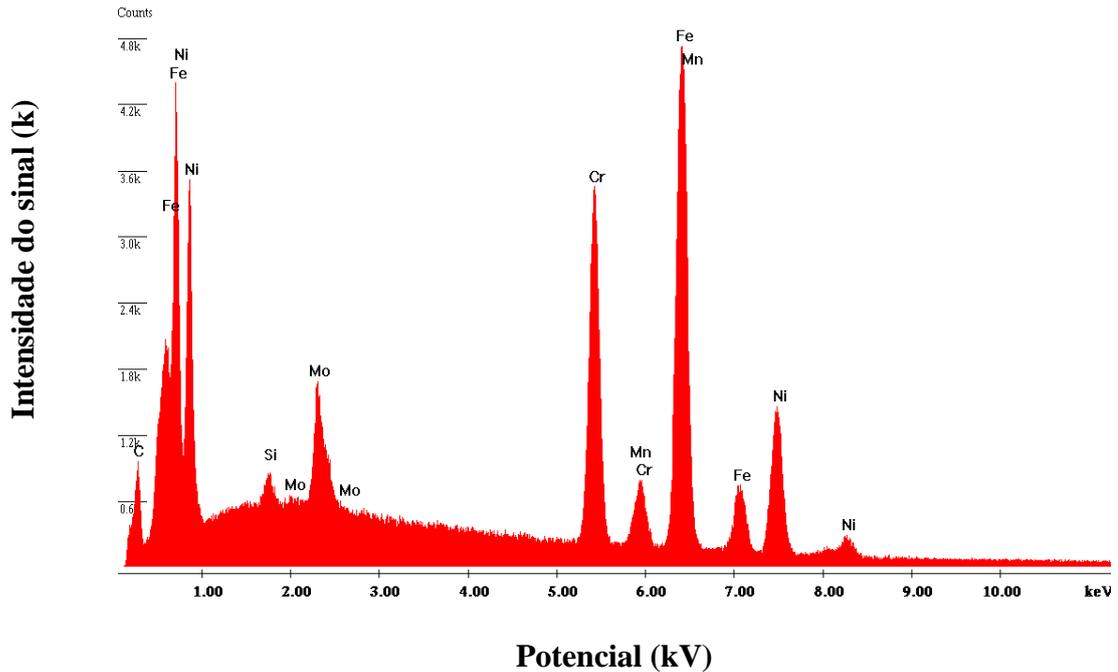
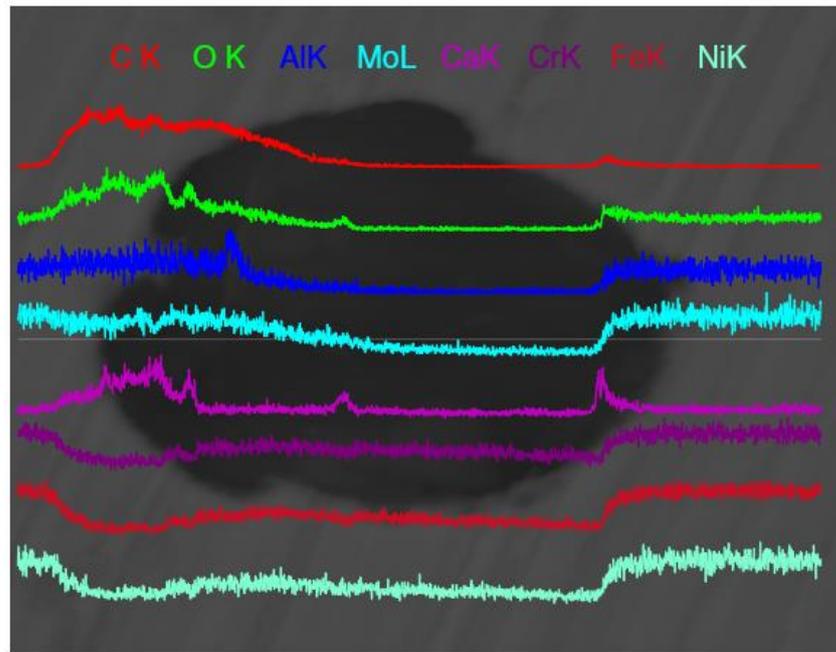


Figura 36- Espectrograma de energia dispersiva dentro do pite do aço AISI 904L.

A superfície do aço AISI 904L apresentou, antes da polarização, os elementos Fe, Cr, Ni, Cu, Mo, Si e enxofre. Foi observado um enriquecimento em molibdênio na região interna ao pite. Ao se comparar as duas imagens de EDS pontual fora e dentro do pite, analisado na superfície do aço inoxidável AISI 904L, observou-se um pico de maior intensidade do cromo em relação ao Fe, Mn e Ni na região externa ao pite. Houve um enriquecimento em cromo na região externa ao pite, indicando a presença da camada passiva de oxi-hidróxido de cromo. Foi ainda observado decréscimo do Cr e um aumento do Fe na região interna do pite, quando comparado com a região externa do pite. A figura 37 apresenta o espectro do EDS em linha do aço inoxidável AISI 904L. Pode-se perceber uma redução do teor dos elementos de liga constituintes deste aço inoxidável superaustenítico que variou de acordo com a profundidade do pite analisado.



kV: 15.00 Mag: 20000x

Figura 37- Espectrograma de energia dispersiva em linha do aço inoxidável AISI 904L na região de pite formado após o teste de polarização anódica.

A seguir são exibidas as imagens de EDS da área superficial total do aço duplex SAF 2205 laminado a quente, bem como o EDS pontual dentro e fora da região do pite, além do EDS em linha na mesma região atacada eletroquimicamente. A figura 38 mostra o espectrograma da superfície do aço SAF 2205 laminado a quente antes da polarização anódica potenciodinâmica.

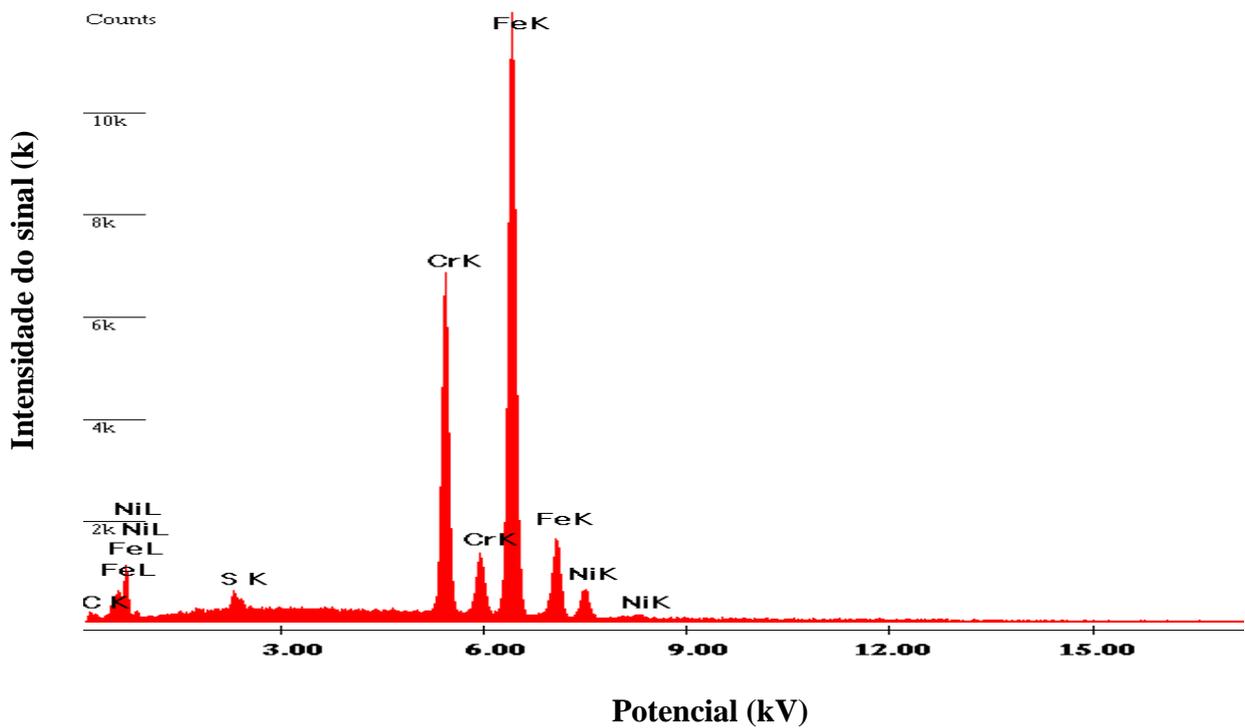


Figura 38- Espectrograma de energia dispersiva da área total do aço duplex SAF 2205 L.Q antes da polarização anódica.

A figura 39 apresenta o espectrograma de energia dispersiva da região externa ao pite do aço duplex SAF 2205 e a figura 40 mostra o espectrograma de energia dispersiva da região interna do pite no aço duplex SAF 2205 laminado a quente, ambas após a polarização anódica.

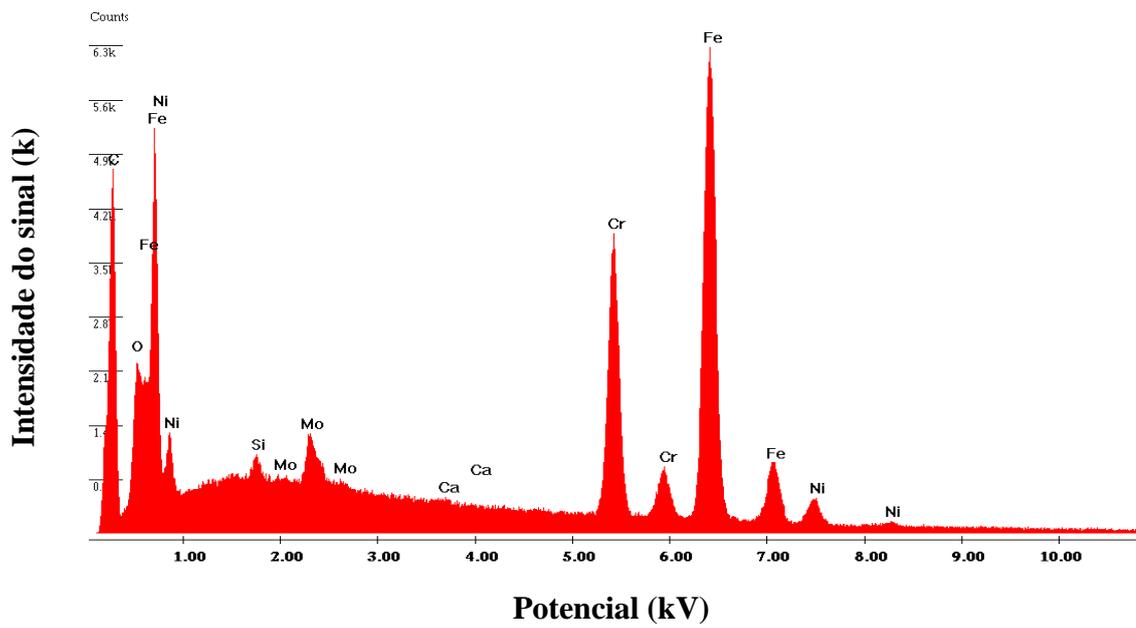


Figura 39- Espectrograma de energia dispersiva da região externa ao pite do aço duplex SAF 2205 após a polarização anódica potenciodinâmica.

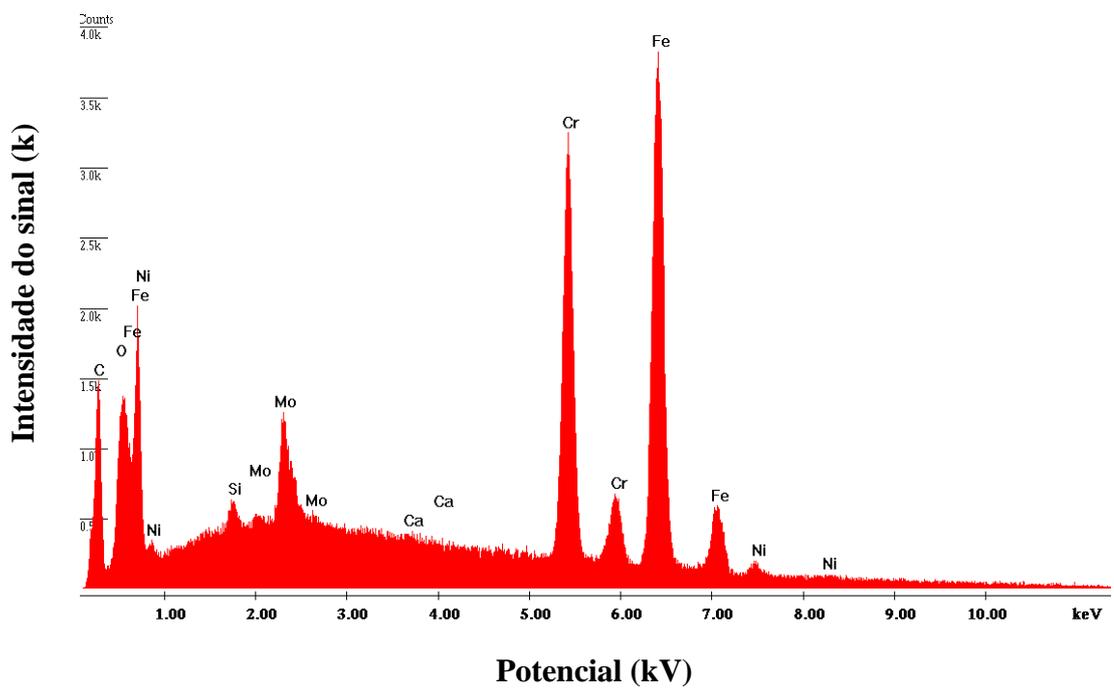


Figura 40- Espectrograma de energia dispersiva da região interna do pite no aço duplex SAF 2205 laminado a quente após a polarização anódica.

Antes da polarização, a superfície do aço duplex apresentou os elementos Fe, Cr, Ni, S e carbono. Após a polarização, além dos elementos citados, foram identificados também os elementos Mo, Si e cálcio na superfície do aço, indicando que estes elementos participam da composição dos produtos de corrosão ou são contaminantes. Houve um claro enriquecimento em molibdênio tanto na região interna como externa ao pite em relação à superfície do aço duplex antes da polarização. Pode-se observar que, nas regiões dentro e fora do pite analisado na superfície do aço duplex SAF 2205, ocorre o decaimento dos elementos como ferro, níquel e cromo. Houve um empobrecimento em níquel na região interna do pite em relação à região externa. A fim de confirmar os decaimentos constatados através do EDS pontual, também foi realizado o EDS em linha para este aço. A figura 41 apresenta a análise por EDS em linha dos elementos de liga no duplex SAF 2205 na região do pite.

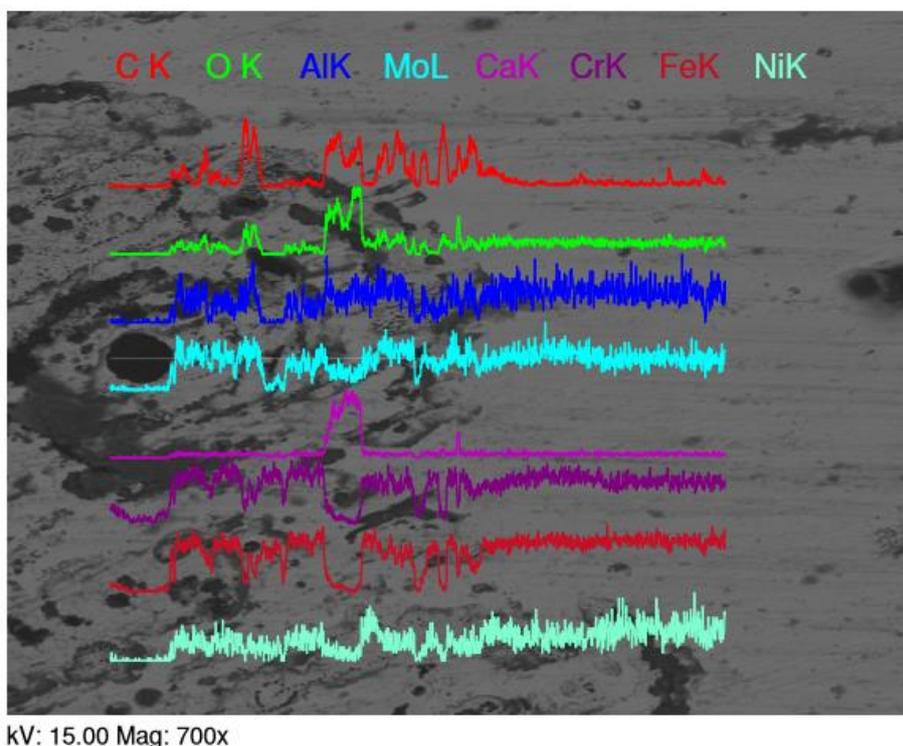


Figura 41-Espectrograma de energia dispersiva em linha da superfície do aço duplex SAF 2205 L.Q após a polarização anódica.

A análise semi-quantitativa de composição por EDS da área total da superfície do aço duplex SAF 2205 laminado a frio antes do teste de polarização é mostrada na figura 42. As figuras 43 e 44 exibem os espectrogramas de EDS pontual fora e dentro do pite, após as amostras serem submetidas a polarização potenciodinâmica anódica.

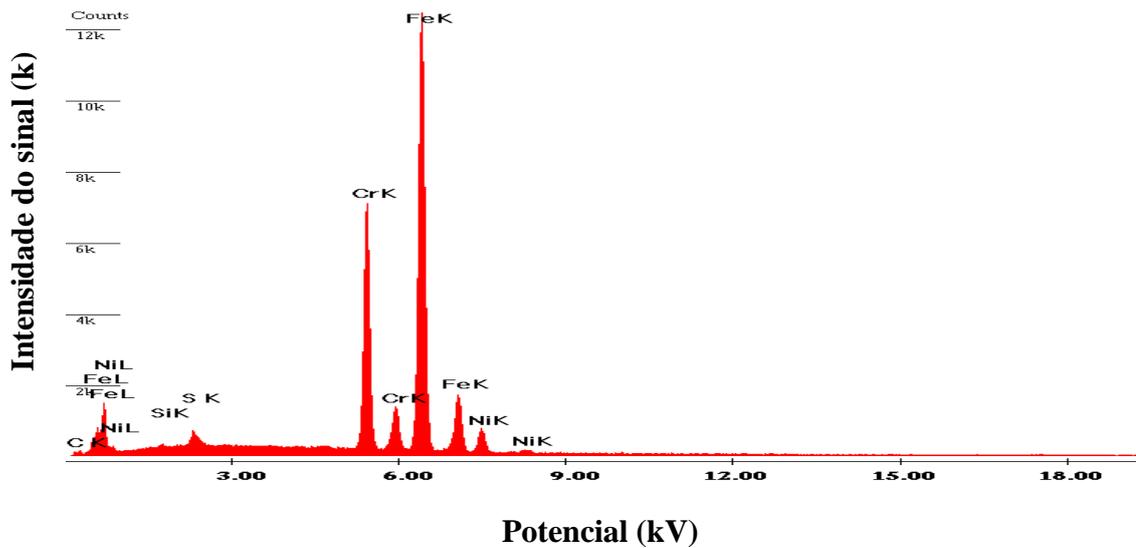


Figura 42- Espectrograma de energia dispersiva total do aço duplex SAF 2205 L.F antes da polarização anódica.

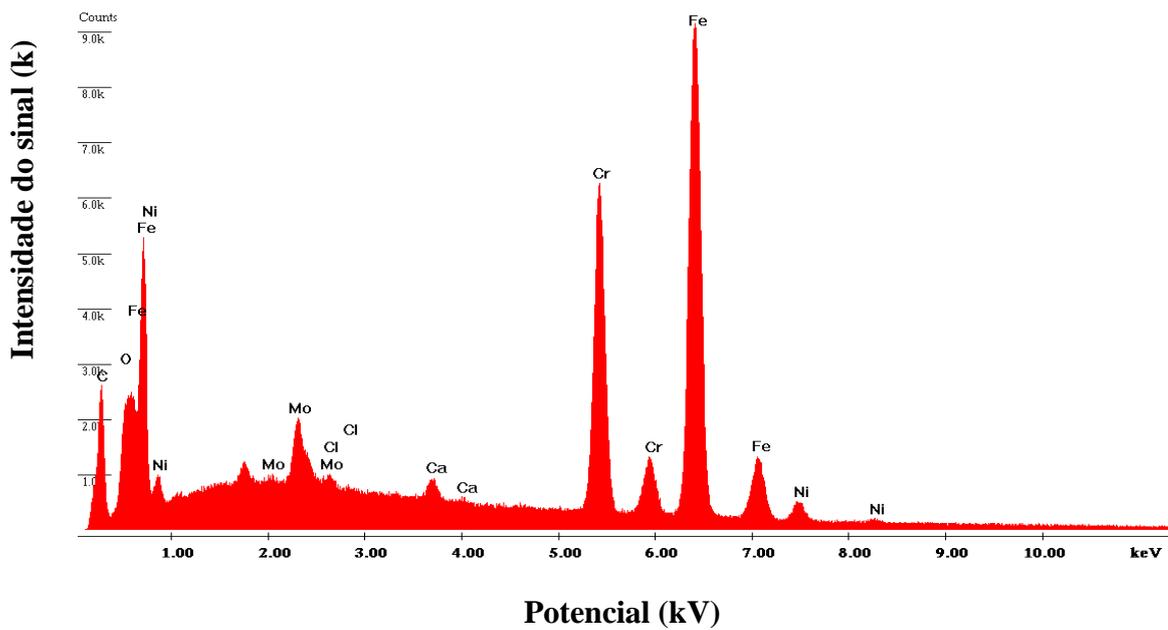


Figura 43- Espectrograma de energia dispersiva pontual fora do pite após a polarização anódica do aço duplex SAF 2205 L.F.

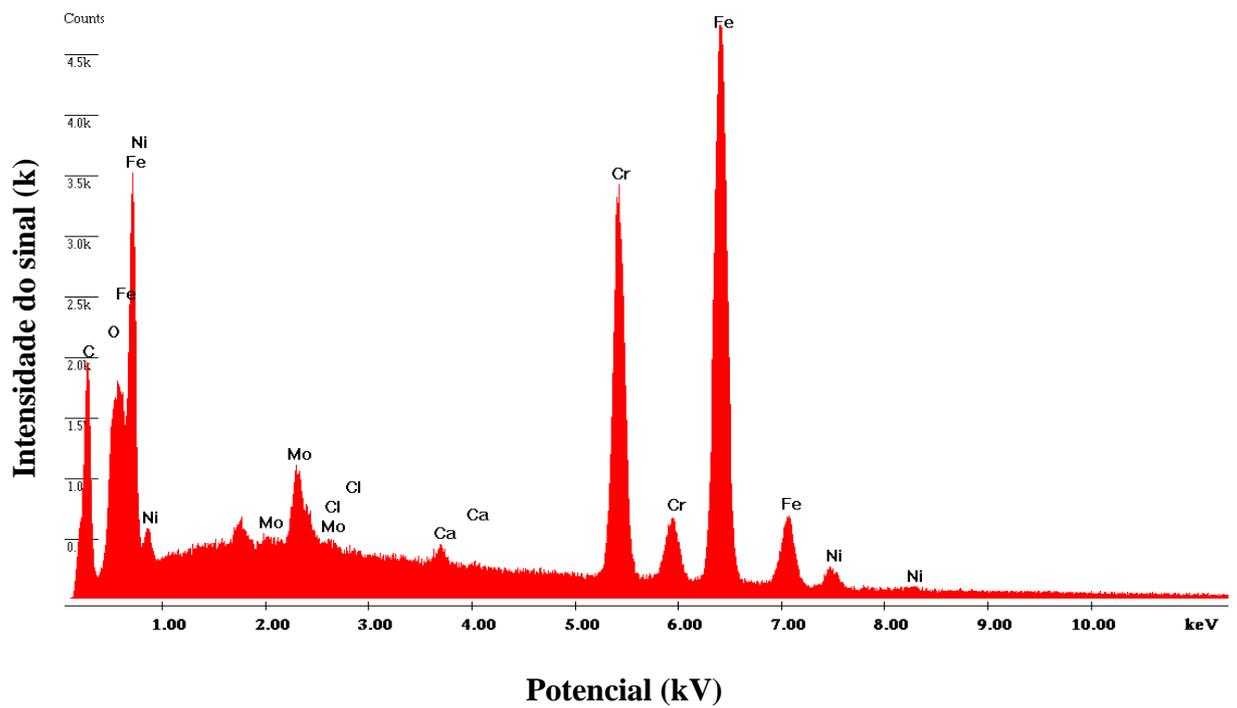


Figura 44- Espectrograma de energia dispersiva pontual dentro do pite após a polarização anódica do aço duplex SAF 2205 L.F.

A figura 45 apresenta a análise por EDS em linha dos elementos do aço duplex SAF 2205 laminado a frio após a polarização anódica.

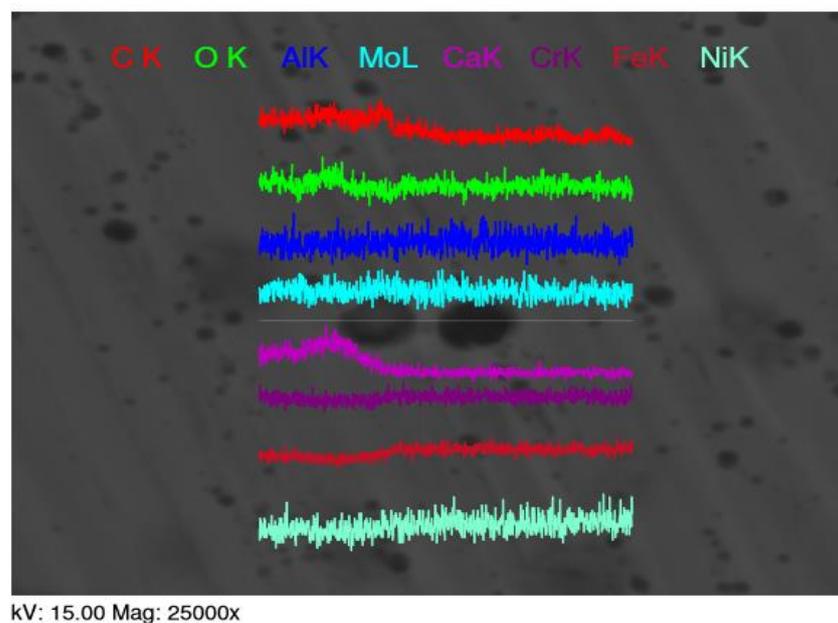


Figura 45- Espectrograma de energia dispersiva em linha do aço duplex SAF 2205 L.F após a polarização anódica.

A partir do espectrograma exibido na figura 44, observou-se a redução da intensidade dos picos de ferro, cromo e molibdênio, que constituem a camada passiva. O EDS em linha, na figura 45, também aponta para a redução da intensidade do sinal dos elementos da liga em função da profundidade do pite analisado na liga duplex SAF 2205 L.Q.

A liga de níquel Hastelloy também foi analisada usando-se EDS antes da polarização anódica, identificada através da figura 46. Da mesma forma, analisou-se o espectrograma de EDS após os testes de polarização nas regiões fora e dentro do pite, além do EDS em linha. As figuras 47,48 e 49 exibem os resultados obtidos para a liga de níquel Hastelloy.

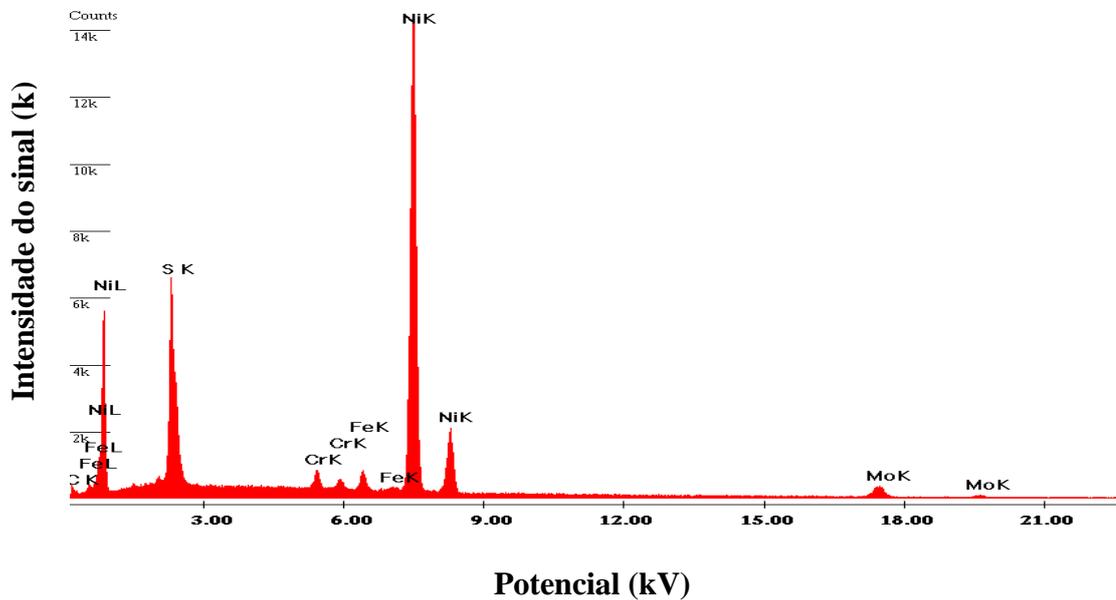


Figura 46- Espectrograma de energia dispersiva total do Hastelloy antes da polarização anódica.

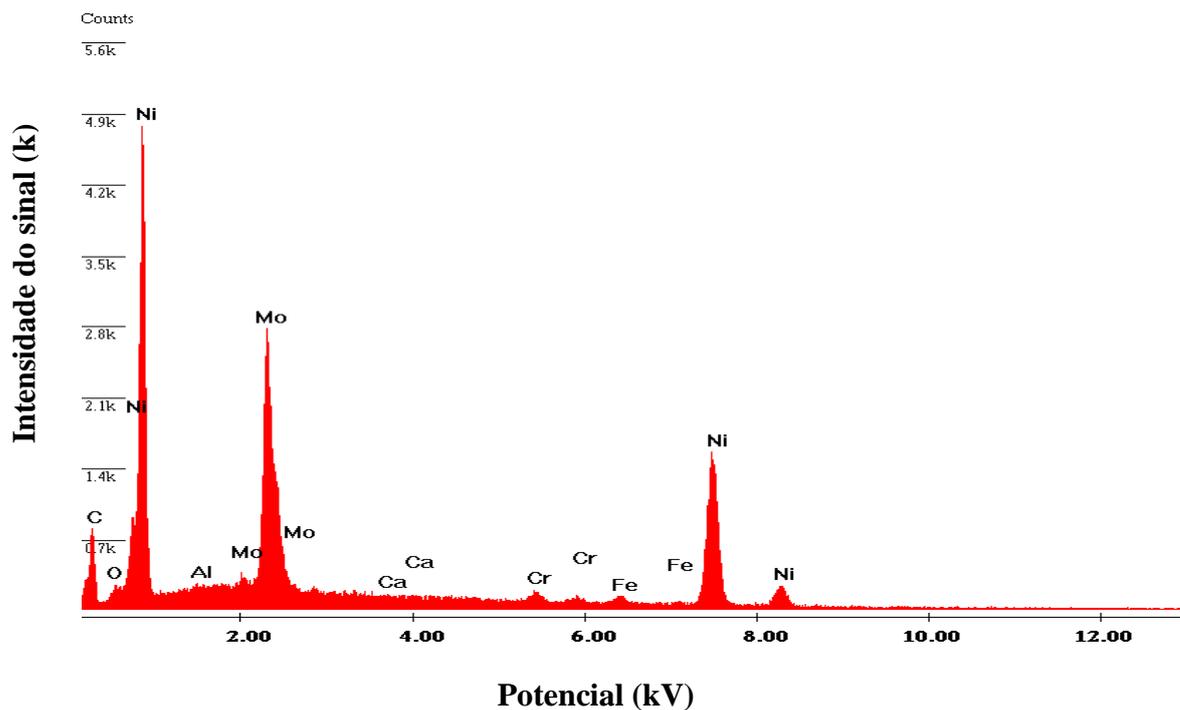


Figura 47- Análise por EDS da região externa ao pite da liga Hastelloy após a polarização anódica.

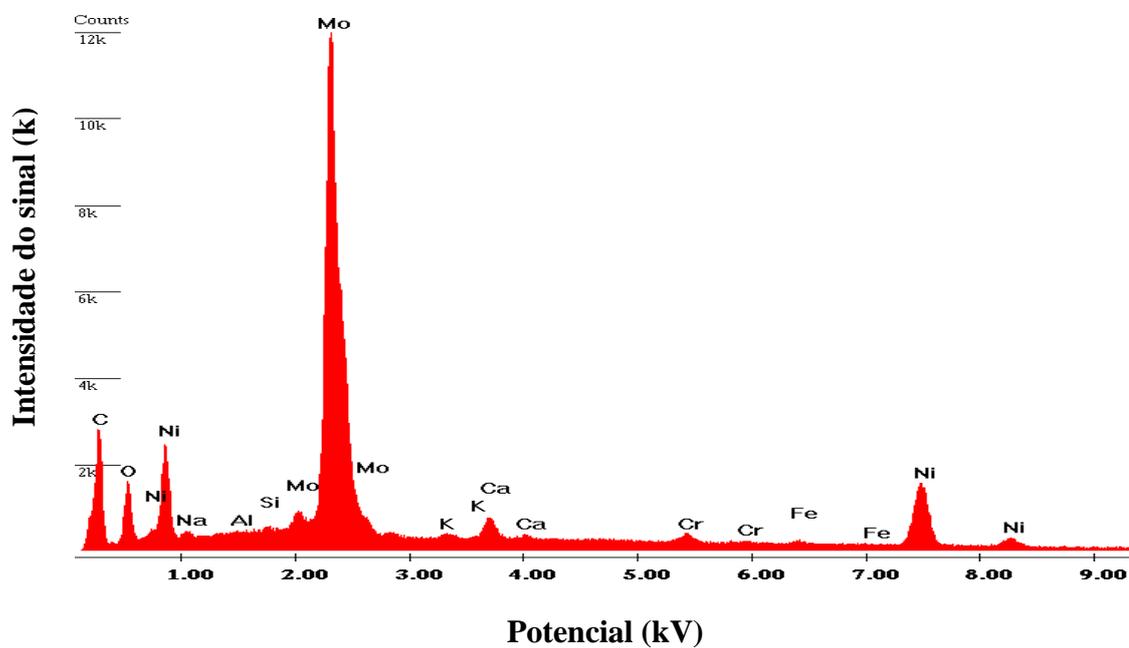


Figura 48- Análise por EDS da região interna ao pite da liga Hastelloy após a polarização anódica.

De acordo com os espectrogramas antes e após a polarização da liga Hastelloy, pode-se notar uma evidente diminuição do sinal de níquel a medida que a análise avançou para o interior do pite. O cromo, que é o elemento mais importante em relação a prevenção da corrosão, foi detectado com baixos sinais, como era esperado, de acordo com a análise de composição química fornecida pela APERAM que indica uma concentração muito baixa deste elemento na amostra de Hastelloy. O molibdênio apresentou um comportamento singular pois houve um enriquecimento em molibdênio na região externa ao pite em relação à análise da superfície da liga antes da polarização e houve um enriquecimento mais acentuado na região interna do pite.

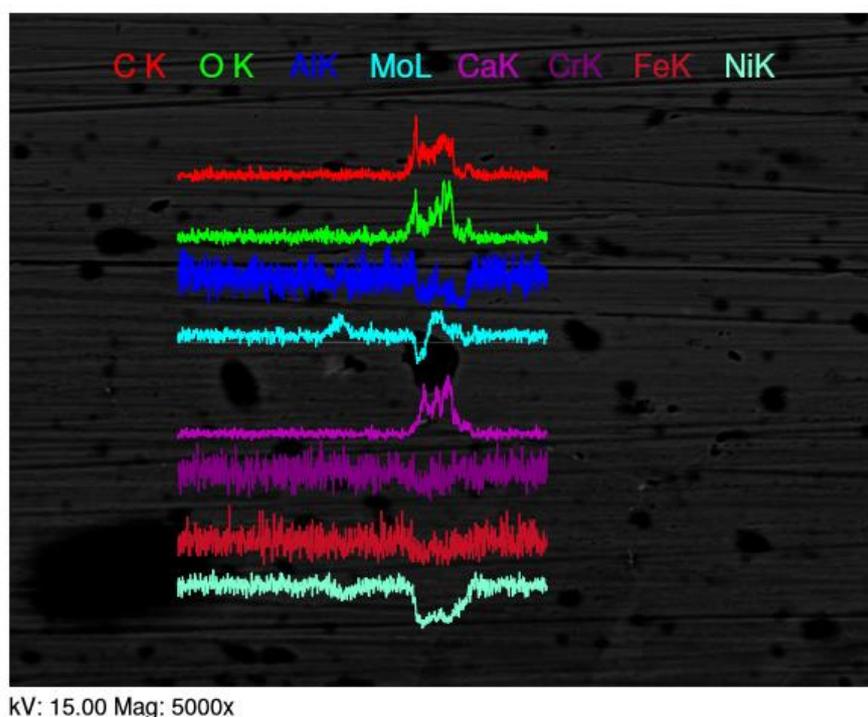


Figura 49- Espectrograma de energia dispersiva em linha do Hastelloy após a polarização anódica.

A análise por EDS em linha na região de pite indica uma queda no teor de níquel no interior do pite e um aumento no teor do elemento molibdênio, confirmando os resultados anteriores, além do aumento do teor do carbono, oxigênio e cálcio na região interna ao pite.

6. CONCLUSÕES

No aspecto termodinâmico, o aço inoxidável AISI 904L apresentou maior potencial de corrosão quando imerso em glicerina acidificada contendo cloretos a uma temperatura de 64 °C, sendo considerado o mais nobre dos metais estudados neste meio. Os aços duplex SAF 2205 laminado a quente e a frio apresentaram desempenho pouco inferior ao AISI 904 L. A liga de níquel Hastelloy estudada apresentou o potencial de corrosão bem inferior as outras três ligas metálicas, neste critério pode-se afirmar que se comportou como liga menos nobre quando imersa em meio de glicerina acidificada contendo cloretos.

As curvas de polarização potenciodinâmica anódica fornecem informações sobre o comportamento cinético das ligas metálicas frente às reações eletroquímicas. Nesta perspectiva, o aço inoxidável AISI 904L obteve o melhor desempenho frente à corrosão localizada no meio corrosivo da glicerina acidificada, em função de ter apresentado o maior valor para o potencial de pite. O aço duplex SAF 2205 laminado a quente apresentou o potencial de pite pouco inferior, seguido pelo aço duplex SAF 2205 laminado a frio. É importante salientar que as três ligas metálicas acima se mostraram resistentes em relação à corrosão por pite. A liga de níquel Hastelloy, que dentre as ligas estudadas tem o maior valor econômico devido ao alto teor de níquel em sua composição química, apresentou desempenho significativamente inferior às outras três ligas.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar que pites se formaram nas superfícies de todas as amostras analisadas através desta técnica. Diante dos resultados obtidos e analisados, conclui-se que o aço inoxidável AISI 904L confirmou sua qualidade frente a resistência a corrosão de pite, em função da sua microestrutura superaustenítica, atribuída ao teor de molibdênio mais elevada, além de outros elementos como o cromo que é o principal elemento que compõe a camada passivadora. Os aços duplex SAF 2205 laminados a quente e a frio mostraram constatada resistência a corrosão por pite dentro do esperado, de acordo com a literatura disponível. O Hastelloy, de forma divergente, não se mostrou uma boa alternativa tanto pelo seu alto custo econômico, quanto por sua resistência inferior no meio de glicerina acidificada com cloretos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADOELI, M.; GOLOZAR, M.; RAEISSI, K. **Pitting Corrosion of SAF 2205 Duplex Stainless Steel in Acetic Acid Containing Bromide and Chloride**. *Electrochim. Commun.* V.197,p.1049-1054. 2009.

AGARWAL, D.C.; SRIDHAR, N.; REVIE, R.W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. John Wiley & Sons. New York, NY. 3ª Ed. Ch.2. 2000.

ANP –Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução 7 de 19/03/2008. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=6637)>. Acesso em :14 mar. 2015.

ATLAS, S. M., 2003, **Technical Handbook of Stainless Steel**, Departamento de serviços técnicos da ATLAS Specialty Metals. Disponível em <http://www.ATLASmetals.com.au>. Acesso em: 20 de dezembro de 2014.

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

ASPHAHANI, A.I. **The Arabian Journal of Science and Engineering**. V.14. p.317. 1989.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G46-94: **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**, 2005.

ASTM B575, **Annual Book of ASTM Standards**, ASTM Intl., West Conshohocken, PA. v02.04. 2002.

BARROS, E. V. **A matriz energética mundial e a competitividade das nações: bases de uma nova geopolítica.** Engevista, v. 9, n. 1, p. 47 – 56, junho 2007.

BONOMI, A. **Biocombustíveis: A Vocação Brasileira para uma Matriz Energética Sustentável.** Salvador: AEA,2004.

BOTTON, T. **Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão em Meio Ácido e em Meio Contendo Cloreto dos Aços Inoxidáveis UNS S44400, UNS S30403, Obtidos por Laminação a Quente.** Dissertação de Mestrado. USP. São Paulo -SP. 2008

BRASIL, **Lei nº 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 jan. 2005.

BRESCIANI, E.F. **Seleção de Metais Não Ferrosos;** Editora da Unicamp; 2ª Edição; p. 89-99.1997.

BURSTEIN, G. T., ILEVBARÉ G. O. **The role of alloyed molybdenum in the inhibition of pitting corrosion in stainless steels.** Corrosion Science, v.43(3), p. 485-513, 2001.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids.** Transactions of the ASABE, v.44, p. 1429-1436, 2001.

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

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

CNPE – CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (BRASIL). **Resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009.** Estabelece em cinco por cento o percentual

mínimo obrigatório de adição de biodiesel óleo diesel. Diário Oficial da União, Brasília, 17 set. 2009.

CROOK, P.; MECK, N. S.; KOON, N.E. **Paper 08190. Corrosion/2008.** NACE Int. Houston. TX. 2008.

DOURADO, M. P. **Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production,** Energy & Fuels, v.18, p. 77-83, 2004.

FERNANDES, F.A.P; HECK, S.P.; PEREIRA, R.G.; PICON C.A.; NASCENTES, P.AP.; CASTELETTI, L.C. **Ion Nitriding of a Superaustenitic Stainless Steel: Wear an Corrosion Characterization Surface e Coating Technology.** V.204. p.3087-3090. 2010.

FONTANA, MARS, G. **Corrosion Engineering.** 3^a ed. Singapura: McGraw-Hill, 1986.

FRANSON, I.A.; GRUBB, J.F. **Practical Handbook of Stainless Steel e Nickel Alloys.** ASM Internacional, Materials Park, OH, USA. P.243.2000.

FRECH, W. A. **Avaliação Eletroquímica do Aço Inoxidável AISI403 para Simular a Corrosão em Palhetas de Turbina a Vapor.** Florianópolis: UFSC. 30 p. 2010.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.** Rio de Janeiro, RJ. LTC. 2001.

GENTIL, V. **Corrosão.** 3^a. ed. Livros Técnicos e Científico S.A. Rio de Janeiro, 1996.

GENTIL, V. **Corrosão.** 4^a.ed. LTC. Rio de Janeiro. 2003.

GENTIL, V. **Corrosão.** 5^a.ed. LTC. Rio de Janeiro. 2007.

GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production.** Fuel Processing Technology. v.86, p. 1097-107, 2005.

GHOLAMI, M.; HOSEINPOOR, M.; MOAYED, M.H. **A Statistical Study on the Effects of Annealing Temperature on Pitting Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel.** Corrosion Science. V.94. p.156-164. 2015.

GIRÃO, I. F. **Caracterização da Resistência a Corrosão por Pite do Aço UNS S31803 Após Soldagem.** Projeto de Pesquisa Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos- Departamento de Engenharia Mecânica. Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo- SP. 2008.

GOMES, E. S. P.; VINÃS, J.B.; VATAVUK, J. **Aços Inoxidáveis Duplex- Propriedades e Aplicações na Indústria Química.** IN: Proc. Congresso de Automação e Equipamentos da Indústria Química, ABIQUIM, São Paulo. 1999.

GOURDON, G. M. **Corrosion.** v.58.p.811.2002.

GUEDES, D. **Soldagem de Aços Inoxidáveis Superausteníticos do tipo 904L (UNS 08904).** 2012.

HE, Q.; U, Y., TENG, Y., WANG, D. **Biodiesel Production catalyzed by whole cell lipase from Rhizopus chinensis Chin.** Journal of Catalysis. v. 29, p.41-46, 2008.

HEDIN, M.; MASSOUD, J. P.; DANOIX, F. **Influence of the Quenching Rate on the Spinodal Decomposition in a Duplex stainless steel.** Journal de Physique IV. v.6, Coloque C5, supplément au Journal de Physique III, 1996.

HEINO, S. **Metall. Mat. Trans B1A.** P.1893. 2000.

HEINO, S; KARLSSON, B. **ActaMater.** V.49. p.339.2001.

HIGA, S. M. **Avaliação da Corrosão Intergranular de Aços Inoxidáveis por Meio de Normas e de Ensaio Eletroquímicos em Altos Potenciais.** São Carlos. UFSC. 2011.

IBRAHIM, M. A. M.; ABDELREHIM, S. S.; HAMZA, M.M. **Corrosion Behavior of Some Austenitic Stainless Steel in Chloride Environments.** Mat. Chem. And Phys. 115. P. 80-85. 2009.

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. **Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle.** Editora Ciência Moderna Ltda. Rio de Janeiro, 2008.

KING J. F.; RITTENHOUSE P. L. **Weldability Evaluations and Weldment Properties of Hastelloy X,** Metals and Ceramics Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1993.

KNOTHE, G. **Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters.** Fuel Processing Technology. v.86, p. 1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; VAN, G. J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do biodiesel.** 1ª Ed., p. 340, 2006.

LIJAS, M.; SHEFFIELD, A. **Development of Superaustenitic Stainless Steels.** v. 2. Avesta Sheffield AB, 1995.

MADALENA, F. C. A., **Estudo Comparativo de Revestimento Metálico com as Ligas AISI 904L e ICONEL625 Obtido pelo Processo de Soldagem Eletroescórica.** 101 f. Dissertação de Mestrado – CEFET/RJ, Rio de Janeiro, 2013.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS31803 (SAF 2205).** Tese de doutorado em engenharia Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo. p. 181, 11 de jun. 2001.

MAGRI, M.; ALONSO, N. **Métodos Eletroquímico para Avaliação da Sensitização em Aços Inoxidáveis Martensíticos.** 50º Congresso ABM. Corrosão e Tratamento de Superfície. P.133. São Paulo. 1995.

MANNING, P.E.; SMITH, J. D.; NICKERSON, J.L. **Materials Performance**. V.27,p.67.1988.

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

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim Mensal dos Biocombustíveis Renováveis**. Edição 81. Outubro. 2014.

MELO, J. C.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L.; BARBOSA, F. L. P.; JUCÁ, J.F.T.; NEVES, A. M. **Cinética da Transesterificação do Óleo de Algodão para a Produção de Biodiesel [online]**. Disponível em:<
<http://www.biodiesel.gov.br/doc/congresso/2007/producao/15.pdf>>, acessado Setembro, 2015.

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

NACE – (NACIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS). NACE RP0775-2005. **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**, 2005.

NAGARAJAN, S.; RAJENDRAN, N. **Corrosion Science**. V.51, p.217. 2009.

NILSSON, J. O. **Superduplex Stainless Steels**". Materials Science and Technology. 1992.

OIKAWA, P. M. V. **Estudos do Desempenho dos Aços Inoxidáveis Modificados para Aplicação em Meios Corrosivos do Processo Primário de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. 2009.

PAREDES, R. S. C. e D'OLIVEIRA, A. S. C. M. PhD. **Trincas de Solidificação e Liqueção de Aços Inoxidáveis Superausteníticos AISI 904L Soldados por Arco Elétrico**, 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO 02 a 04 de abril de 2001- Curitiba –PR. Brasil. 2001.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: NUTEC. p.66. 2003.

PERREN, R.; LIMA, J.; PARDAL, J.; KINA, A.; CORTE, R.; TAVARES. **Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel in Chloride Ion Containing Environments: Investigations by Means of a New Microelectrochemical Method: I. Precipitation- free States**. Corrosion Science. V. 43. P. 707-726. 2001.

PETROBRAS N 133. **Soldagem**. Revisada em 2012.

PIKE, L.M.; KLARSTROM. **Paper 04239. Corrosion/2004**. NACE Intl. Houston. TX. 2004.

PIKE, L. M.; MANNING; HIBNER, E. L. **Paper 10319. Corrosion/2010**. NACE Intl. Houston. TX, 2010.

RAMAN R. **Effect of Nitrogen Addition on the Microstructure and Mechanical Behavior of 317 and 904L Austenitic Stainless Steel Welds**. DEEPASHRI D. NAGE, V. S. RAJA * Corrosion Science and Engineering, Indian Institute of Technology, Bombay, Mumbai, 400 076, India. Received 29 January 2004 and accepted 13 April 2005.

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

RAMOS, L. P. et al. **Biodiesel: Um projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio-Ambiental para o Brasil**. Revista Biotecnologia Ciência e desenvolvimento. v.31, p.28-37, 2003.

REBAK, R.B.; CAHN, R.W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J. **Corrosion and Environmental Degradation**. V.2. Weinheim. Germany. Ch.2. 2000.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, F.A. **Recrystallization- Transformation Combined Reactions during Annealing of a Cold Rolled Ferritic-Austenitic Duplex Stainless Steel**. ISIJ International vol. 38, n°6, 1998.

RUDOLPH, R.J. **Designations and Specifications for Nickel Alloys (Huntington Alloys, Inc.)** in Seminar “Nickel in Alloys- Its Contribution to Technological Developments”, INCO- ESSEM/ABM, S.P., 1980.

SBARAI, C. **Tratamento de Superfícies** – Uma Visão Atual e Dinâmica do Setor, Corrosão & Proteção, p. 9-24. Março / Abril 2010.

SEDRIKS, A.J., **Corrosion of stainless steels**. 2ªed. New York: John Wiley & Sons, 437p. 1996.

SEDRIKS, A.J. **Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steel**. Corrosion .n.7 v. 42. p.376-89. jul. 1986.

SHREIR, L.L. **Corrosion**. V.1.Secção 3.3. Stainless Steels. 3ª Ed. Butterworth. Oxford. 1995.

SHU, J.; BI, H.; LI, X.; XU, Z. **The effects of copper and molybdenum on Pitting Corrosion and Stress Corrosion Cracking Behavior of Ultra-Pure Ferritic Stainless Steel**. Corrosion Science. V.57.p.89-98. 2012.

SILVA, A.L.V.C.; MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. 2ª Ed. Editora Edgard Blucher. São Paulo. 2006.

SILVA, V.G. **Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750 Soldado pelo Processo TIG Orbital em Meios Contendo Cl⁻, CO₂ e H₂S**. Dissertação de Mestrado. UFF. Niterói-RJ. 2012.

SIMMONS, J. W. **Overview: High-Nitrogen Alloying of Stainless Steels.** Materials Science and Engineering A207, Albany Research Center, US Bureau of Mines 1450 Queen Ave, S. W. Albany, USA, p. 159-167, 1996.

STOLOFF N.S. **Wrought and P/M Superalloys.** ASM Handbook, V.1, 10 Edition, ASM Metals Park, Ohio, p.950-994, 1993.

SUMITA, M.; Hanawa, T.; Teoh, S.H. **Development of nitrogen- containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials.** Review, Materials Science and Engineering C, vol. 33, p. 3563-3575, 2013.

SZKLARSKA-SWIALWSKA, Z. **Pitting Corrosion of Metals.** 1^a Ed. Houston: NACE. 1986.

TAN, H.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, J.; XU, J.; LI, J. **Effects of Annealing Temperature on the Pitting Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steels UNS S32750.** Mater. Charact. V.60. p 1049-1054. 2009.

TERADA, M.; ANTUNES, R. A.; PADILHA, A. F.; COSTA, I. Corrosion Resistance of three austenitic stainless steel for biomedical applications, **Materials and Corrosion**, Vol. 58, n. 10, 2007.

THOMANN, U.I.; UGGOWITZER, P.J. **Wear-Corrosion Behavior of Biocompatible Austenitic Stainless Steel.** Wear. vol. 239, p. 48-58, 2000.

TORRES, C.E.A.S. **Avaliação da Corrosão de Aços Inoxidáveis Austeníticos em Processo Industrial de Produção de Biodiesel.** Dissertação de Mestrado. UFMG. Belo Horizonte -MG. 2013.

UHLIG, H. H. **Uhlig's Corrosion Handbook.** Ottawa, Ontario, Canada. Edited by R. Winston Revie. Editora John Wiley & Sons, Inc. 2000.

VILLENEUVE, P. et al. **Customizing lipases for biocatalysis: A survey of chemical, physical and molecular biological approaches.** Journal of molecular Catalysis B:Enzymatic,v.9 n. 4-6, p.113-148, 2000.

VIRMANI, Y. P. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States.** CC Technologies, USA. Publication nº FHWA-RD-01-156- 2008.

WANG, Y., WU, H., ZONG, M.H. **Improvement of biodiesel production by lipozyme TL IM-catalyzed methanolysis using response surface methodology and acyl migration enhancer.** Bioresources Technology. V.99, p. 7232-7237, 2008.

WEST. J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes.** London: VRN 2. Ed. p. 86-105. 1970.

WIDELY. **Used Nickels and. Nickel-Copper Alloys.** Materials & Processing Databook, Metal Progress, ASM, Ohio, July /1982, p. 46. 1982.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** 1ª ed. São Paulo: Edusp, 175 p. 2003.

Site do BIODIESELBR. **Biodiesel no Mundo.** Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acessado em 12 de dezembro de 2014.

Site <<http://www.cronimet.com.br/produtos-servicos/composicao-quimica>> .Acessado em 26 de fevereiro de 2015.

Site do Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_4.pdf> . Acessado em 22 de abril de 2015.

YI, Y et al. **Potenciodynamic Polarization Behaviour of AISI Type 316 Stainless Steel in NaCl solution.** Corrosion Science, v.74, p.92-97, 2013.