

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

Dissertação do Mestrado

**"Avaliação da Corrosão  
em Chapas de Aço Carbono  
Com e Sem Revestimento Organometálico,  
em Contato com Sistemas  
Gasolina/Etanol e Diesel/Biodiesel"**

**Autora: Elaine Martins de Oliveira**  
**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria das Mercês Reis de Castro**

**Março / 2013**

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

Elaine Martins de Oliveira

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO  
EM CHAPAS DE AÇO CARBONO  
COM E SEM REVESTIMENTO ORGANOMETÁLICO,  
EM CONTATO COM OS SISTEMAS  
GASOLINA/ETANOL E DIESEL/BIODIESEL**

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

**Área de Concentração: Engenharia Química**

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

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2013

*“O mundo está em constante transformação. As vozes se calam, os gigantes caem, os pequenos se engrandecem, os abastados às vezes choram e também perdem, o melhor nem sempre vence e o pior nem sempre é o pior. Mas quem disse que o julgamento é sempre certo? O bom é que sempre há tempo de lutar, que ainda estamos aqui para enfrentar a batalha e mostrar que crítico é só aquele que na falta de qualquer outra atividade, resolve atirar pedras. Mas a questão é essa: você é o que você quiser ser. Por isso continuo na guerra em busca do que hoje é meu mundo melhor e que amanhã pode ser a “minha perfeição”. Porque a vida?! Ahhh... essa não para!”*

CARLOS SILVA

*“Lutei e Venci”.*

RAUMSOL

## **Dedico este trabalho à**

Aos meus avós, meus pais, minha irmã Patrícia, meu noivo Franco e a todos os familiares e amigos, por tanto amor, felicidade e incentivo que vocês trazem em minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a **Deus** por tantas oportunidades que estão me sendo dadas nesta vida.

Agradeço ao meu noivo, **Franco Mendes**, referência por sua dedicação, incentivo, companheirismo, ajuda inestimável e amor, que dá sentido a tudo.

Agradeço aos meus avós, **José Dias** e **Maria da Penha**, que muito me encorajaram e me ajudaram a produzir algo de valor em minha vida.

Agradeço aos meus pais, **José Geraldo** e **Aparecida**, pelo amor incondicional e acreditarem fielmente em minha capacidade.

Agradeço a minha irmã, **Patrícia**, e ao meu cunhado, **Bruno**, que sempre me disseram para eu não me preocupar, pois no fim tudo daria certo.

Agradeço aos meus familiares e amigos, pelo apoio, amizade, carinho e colaboração em todos os momentos.

Agradeço às minhas amigas, **Letícia Costa** e **Lívia Botelho**, que sempre me ouviram e me “aguentaram” nos momentos mais difíceis dessa caminhada sempre me incentivando e me confortando com palavras de apoio.

À minha orientadora, **Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria das Mercês Reis e Castro**, pelo apoio, incentivo e orientação durante todas as etapas de elaboração deste estudo.

Agradeço a aluna de Doutorado, **Milene Luciano**, pela oportunidade de trabalhar neste projeto.

Agradeço ao Técnico **Alexandre** que disponibilizou seu laboratório e equipamentos para análise, assim como suas alunas **Larissa** e **Mayara** pela assistência concedida durante a fase experimental.

Agradeço ao aluno de iniciação científica, **Bruno Vianna**, pela colaboração nos ensaios de laboratório e principalmente pela amizade construída ao longo dessa caminhada.

Agradeço ao **Prof.º Dr.º Dagoberto** da Engenharia Metalúrgica pelo empréstimo da lupa estereoscópica e ao seu aluno **José Alberto** pela ajuda e paciência.

Agradeço a **REGAP** pelo fornecimento dos combustíveis.

Agradeço a **AETHRA** pelo fornecimento das placas e principalmente pela oportunidade e confiança no desenvolvimento deste estudo.

Agradeço ao **Departamento de Engenharia Química**, pela oportunidade que me foi concedida na busca pelo conhecimento e melhoria contínua pessoal e profissional.

Agradeço a **CAPES** pela concessão da bolsa de estudos.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte deste trabalho tornando-o possível de ser realizado.

**SUMÁRIO**

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xiv
RESUMO .....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1 – INTRODUÇÃO .....	1
2 – OBJETIVO GERAL .....	5
2.1 – <i>Objetivos Específicos</i> .....	5
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 – <i>Corrosão</i> .....	6
3.1.1 – <i>Oxidação e Redução</i> .....	7
3.1.2 – <i>Mecanismos de Corrosão</i> .....	7
3.1.2.1 – <i>Corrosão Química</i> .....	7
3.1.2.2 – <i>Corrosão Eletroquímica</i> .....	8
3.1.3 – <i>Pilha de Aeração Diferencial</i> .....	12
3.1.4 – <i>Formas de Corrosão</i> .....	12
3.2 – <i>Indústria Automotiva</i> .....	17
3.2.1 – <i>O Setor Automotivo no Contexto da Sustentabilidade</i> .....	18
3.2.1.1 – <i>Preocupação com o Meio Ambiente</i> .....	18
3.2.2 – <i>Indústria Automotiva – Materiais mais Utilizados</i> .....	18
3.3 – <i>Corrosão em Tanques Combustíveis</i> .....	20
3.4 – <i>Materiais Aplicados na Construção de Tanques Combustíveis Automotivos</i> ... 20	
3.4.1 – <i>Aço carbono</i> .....	21
3.4.1.1 – <i>Propriedades das Chapas do Aço Carbono</i> .....	22
3.4.1.2 – <i>Influência dos Elementos de Liga (teores residuais)</i> .....	23
3.4.1.3 – <i>Corrosão na Chapa de Aço Carbono</i> .....	25
3.4.1.4 – <i>Aços ASTM A-36</i> .....	26
3.4.1.5 – <i>Aços para Estampagem Extra Profunda (EEP)</i> .....	27
3.4.2 – <i>Revestimentos de Chapas de Aço</i> .....	28
3.4.2.1 – <i>Revestimento Organometálico</i> .....	29
3.5 – <i>Álcool Combustível</i> .....	30

---

3.5.1 – Classificação do Álcool.....	31
3.5.2 – Natureza e Composição.....	31
3.5.3 – Legislação.....	32
3.5.4 – Corrosividade.....	33
3.5.5 – Impactos Ambientais.....	34
3.6 – Gasolina.....	34
3.6.1 – Classificação da Gasolina.....	35
3.6.2 – Natureza e Composição.....	35
3.6.3 – Cor.....	38
3.6.4 – Corrosividade.....	39
3.6.5 – Impactos Ambientais.....	39
3.7 – Biodiesel de Soja.....	30
3.7.1 – Natureza e Composição.....	41
3.7.2 – Legislação.....	42
3.7.3 – Corrosividade.....	42
3.7.4 – Impactos Ambientais.....	43
3.8 – Ensaio de Corrosão.....	43
3.8.1 – Parâmetros dos Ensaio de Corrosão.....	45
3.8.2 – Ensaio de Imersão.....	47
3.9 – Caracterização da Superfície.....	48
3.9.1 – Lupa Estereoscópica.....	48
3.9.2 – Microscopia Eletrônica por Varredura.....	48
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1 – Amostras.....	50
4.2 – Preparo das Misturas.....	51
4.2.1 – Gasolina/Etanol.....	51
4.2.2 – Diesel/Biodiesel.....	51
4.3 – Ensaio de Imersão.....	51
4.4 – Perda de Massa.....	53
4.5 – Medida do pH.....	53
4.6 – Caracterização da Superfície.....	54

4.7 – Aspecto e Cor.....	54
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1 – Perda de Massa .....	55
5.2 – Medida do pH.....	57
5.3 – Lupa Estereoscópica.....	58
5.4 – Microscópio Eletrônico de Varredura .....	65
5.5 – Aspecto e Cor.....	89
6 – CONCLUSÃO.....	95
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	96
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
ANEXOS .....	113

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Processo de corrosão química .....	8
<b>Figura 2.</b> Desendo esquemático de uma pilha de corrosão .....	9
<b>Figura 3.</b> Célula de corrosão eletroquímica.....	10
<b>Figura 4.</b> Corrosão uniforme.....	13
<b>Figura 5.</b> Corrosão por pites em chapas de aço carbono.....	13
<b>Figura 6.</b> Micrografia de pites em latão .....	13
<b>Figura 7.</b> Corrosão alveolar .....	14
<b>Figura 8.</b> Corrosão em frestas.....	14
<b>Figura 9.</b> Corrosão intergranular no tubo de aço inoxidável AISI 316 .....	15
<b>Figura 10.</b> Corrosão intergranular em aço inoxidável AISI 304 .....	15
<b>Figura 11.</b> Corrosão intragranular em latão.....	15
<b>Figura 12.</b> Corrosão intragranular em aço inoxidável .....	15
<b>Figura 13.</b> Corrosão filiforme .....	16
<b>Figura 14.</b> Corrosão sob tensão .....	16
<b>Figura 15.</b> Tanques de postos de combustíveis sob ação da oxidação do B5.....	17
<b>Figura 16.</b> Decomposição média de um veículo em sete categorias de matérias.....	20
<b>Figura 17.</b> Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo .....	42
<b>Figura 18.</b> Cupom com as laterais pintadas .....	52
<b>Figura 19.</b> Cupom em imersão parcial.....	52

**Figura 20.** Micrografia da superfície das chapas de aço carbono, com ampliação de 50 vezes, antes da imersão nos combustíveis gasolina/etanol e diesel/biodiesel. (a): amostra A; (b): amostra B; (c): amostra C.....58

**Figura 21.** Micrografia da superfície do aço carbono com revestimento organometálico, com ampliação de 50 vezes, após a imersão parcial nos combustíveis gasolina/etanol e diesel/biodiesel no período de 6.552 horas. (a): amostra A imersa em E0; (b): amostra B imersa em E20.....59

**Figura 22.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial em gasolina/etanol no período de 6.552 horas. (a): solução E0 com ampliação de 50 vezes; (b): solução E20 com ampliação de 50 vezes; (c): solução E50 com ampliação de 25 vezes; (d): solução E75 com ampliação de 25 vezes; (e): solução E100 com ampliação de 25 vezes.....60

**Figura 23.** Micrografia da superfície da amostra C, com ampliação de 50 vezes, após a imersão total em gasolina/etanol no período de 6.552 horas. (a): solução E0; (b): solução E20; (c): solução E50; (d): solução E75; (e): solução E100.....61

**Figura 24.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial em diesel/biodiesel no período de 6.552 horas. (a): solução B0 com ampliação de 50 vezes; (b): solução B25 com ampliação de 50 vezes; (c): solução B50 com ampliação de 25 vezes; (d): solução B75 com ampliação de 50 vezes; (e): solução B100 com ampliação de 50 vezes.....63

**Figura 25.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total em diesel/biodiesel no período de 6.552 horas com ampliação de 50 vezes. (a): solução B0; (b): solução B25; (c): solução B50; (d): solução B75; (e): solução B100.....64

**Figura 26.** Micrografia da superfície da amostra A após a imersão parcial de 6.552 horas em E0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....66

**Figura 27.** Micrografia da superfície da amostra B após a imersão parcial de 6.552 horas em B20. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....67

**Figura 28.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....69

**Figura 29.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E20. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....70

**Figura 30.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E50. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....71

**Figura 31.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E75. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....72

**Figura 32.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E100. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....73

**Figura 33.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....74

**Figura 34.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E20. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....75

**Figura 35.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E50. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....76

**Figura 36.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E75. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....77

**Figura 37.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E100. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....78

**Figura 38.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....79

**Figura 39.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B25. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....80

**Figura 40.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B50. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....81

**Figura 41.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B75. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....82

**Figura 42.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B100. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....83

**Figura 43.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....84

**Figura 44.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B25. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....85

**Figura 45.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B50. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....86

**Figura 46.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B75. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....87

**Figura 47.** Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B100. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.....88

**Figura 48.** Imagens das misturas do combustível gasolina/etanol antes da imersão. (a): mistura E0; (b): mistura E20; (c): mistura E50; (d): mistura E75; (e): mistura E100..... 90

**Figura 49.** Imagem da solução E0 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente ..... 90

**Figura 50.** Imagem da solução E20 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente ..... 90

**Figura 51.** Imagem da solução E50 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente ..... 91

<b>Figura 52.</b> Imagem da solução E75 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente.....	91
<b>Figura 53.</b> Imagem da solução E100 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente.....	91
<b>Figura 54.</b> Imagens das misturas do combustível diesel/biodiesel antes da imersão. (a): mistura B0; (b): mistura B25; (c): mistura B50; (d): mistura B75; (e): mistura B100.....	92
<b>Figura 55.</b> Imagem da solução B0 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente.....	92
<b>Figura 56.</b> Imagem da solução B25 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente.....	92
<b>Figura 57.</b> Imagem da solução B50 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente.....	93
<b>Figura 58.</b> Imagem da solução B75 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente.....	93
<b>Figura 59.</b> Imagem da solução B100 após a imersão das chapas A, B e C respectivamente.....	93
<b>Figura 60.</b> Imagem da solução B100 após a imersão da chapa C.....	94

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Evolução do peso dos automóveis .....	19
<b>Tabela 2.</b> Influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços .....	25
<b>Tabela 3.</b> Composição química do aço ASTM A-36 de acordo com sua espessura ....	27
<b>Tabela 4.</b> Composição química do aço com estampagem extra profunda .....	28
<b>Tabela 5.</b> Propriedades físicas do etanol.....	32
<b>Tabela 6.</b> Valores típicos de densidade e viscosidade de algumas substâncias .....	36
<b>Tabela 7.</b> Os principais constituintes da gasolina utilizada no Brasil .....	37
<b>Tabela 8.</b> Valores médios das variações percentuais das massas dos cupons em imersão parcial na mistura gasolina/etanol após 6.552 horas.....	55
<b>Tabela 9.</b> Valores médios das variações percentuais das massas dos cupons em imersão total na mistura gasolina/etanol após 6.552 horas .....	55
<b>Tabela 10.</b> Valores médios das variações percentuais das massas dos cupons em imersão parcial na mistura diesel/biodiesel após 6.552 horas .....	56
<b>Tabela 11.</b> Valores médios das variações percentuais das massas dos cupons em imersão total na mistura diesel/biodiesel após 6.552 horas .....	56
<b>Tabela 12.</b> Valores médios do pH antes e após a imersão, no período de 6.552 horas, na mistura gasolina/etanol.....	57
<b>Tabela 13.</b> Valores médios do pH antes e após a imersão, no período de 6.552 horas, na mistura diesel/biodiesel.....	57
<b>Tabela 14.</b> Elementos encontrados, na superfície da amostra A, pelo EDS e suas porcentagens em massa .....	66
<b>Tabela 15.</b> Elementos encontrados, na superfície da amostra B, pelo EDS e suas porcentagens em massa .....	67

**Tabela 16.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E0 e suas porcentagens em massa ..... 69

**Tabela 17.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E20 e suas porcentagens em massa ..... 70

**Tabela 18.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E50 e suas porcentagens em massa ..... 71

**Tabela 19.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E75 e suas porcentagens em massa ..... 72

**Tabela 20.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E100 e suas porcentagens em massa ..... 73

**Tabela 21.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E0 e suas porcentagens em massa ..... 74

**Tabela 22.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E20 e suas porcentagens em massa ..... 75

**Tabela 23.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E50 e suas porcentagens em massa ..... 76

**Tabela 24.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E75 e suas porcentagens em massa ..... 77

**Tabela 25.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E100 e suas porcentagens em massa ..... 78

**Tabela 26.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B0 e suas porcentagens em massa ..... 79

**Tabela 27.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B25 e suas porcentagens em massa ..... 80

**Tabela 28.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B50 e suas porcentagens em massa ..... 81

**Tabela 29.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B75 e suas porcentagens em massa ..... 82

**Tabela 30.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B100 e suas porcentagens em massa ..... 83

**Tabela 31.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B0 e suas porcentagens em massa..... 84

**Tabela 32.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B25 e suas porcentagens em massa..... 85

**Tabela 33.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B50 e suas porcentagens em massa..... 86

**Tabela 34.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B75 e suas porcentagens em massa..... 87

**Tabela 35.** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B100 e suas porcentagens em massa..... 88

## **RESUMO**

Os estudos relacionados à corrosão de tanques automotivos têm grande importância, pois visam à obtenção de um produto de qualidade que cause danos mínimos ao meio ambiente. O objetivo desse trabalho foi avaliar a resistência à corrosão, em misturas de gasolina/etanol nas proporções de etanol (E) de E0, E20, E50, E75 e E100 e diesel/biodiesel nas proporções de biodiesel (B) de B0, B25, B50, B75 e B100 de três amostras de aço carbono. Dois destes aços são de Estampagem Extra Profunda, futuramente utilizados para fabricação de tanque combustível, possuem revestimento organometálico, classificados como A e B, representando fabricantes diferentes e o outro é o aço carbono sem revestimento, ASTM A-36, classificado como C. Para tal, foram realizados testes de imersão parcial e total de modo estático na parte plana destas amostras, por um período de 39 semanas. A avaliação foi realizada através da medida da variação percentual das massas das amostras. Estas amostras, assim como os produtos de corrosão formados, foram analisados por imagens através da lupa estereoscópica e Microscopia Eletônica de Varredura (MEV) aliada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para determinar a composição qualitativa e semi-quantitativa das superfícies das amostras. A partir dos resultados dos testes pôde-se notar que, embora a perda de massa, para todas as amostras, não tenha sido significativa, foi observada corrosão localizada (ou por pites) nos cupons sem revestimento. As amostras recobertas (A e B) se mostraram resistentes à corrosão em todas as misturas testadas, sugerindo que o revestimento organometálico proporcionou uma barreira física que as protegeram contra corrosão.

Palavras-chave: corrosão, teste de imersão, revestimento organometálico, sistema gasolina/etanol, sistema diesel/biodiesel.

**ABSTRACT**

Studies of automotive tanks corrosion are of great importance, once they aim to obtain a high quality product which causes minimal damage to the environment. This study objective was to analyze three types of flat carbon steel samples corrosion resistance in various gasoline/ethanol and diesel/biodiesel solutions. For gasoline/ethanol mixtures, the ethanol amount in the solutions were 0(E0), 20%(E20), 50%(E50), 75%(E75) and 100% ethanol (E100), and for diesel/biodiesel solutions, the amount of biodiesel added to the mixtures were 0(B0), 25%(B25), 50%(B50), 75%(B75) and biodiesel itself (B100). Two of these tested steels, used for future fabrication of fuel tank, have organometallic coating, and they were classified as A and B samples type, representing different manufacturers. The other sample was an ASTM A-36 uncoated carbon steel, named C sample. Total and partial immersion corrosion tests were performed, during a 39 weeks period, using statist method of analyses. The evaluation was performed by measuring the percentage of samples mass variation. Samples surfaces, before and after immersions, as well as the corrosion products formed on these surfaces, were evaluated by Stereomicroscopy images and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) qualitative and semi-quantitative analyses were also performed on the samples surfaces. From the tests results, it could be observed that, although the weight loss for all samples was not significant, localized corrosion (or pitting) was detected on the uncoated coupons surfaces. Coated samples (A and B) demonstrated high corrosion resistant in all tested mixtures, suggesting that the organometallic coating provided a physical barrier which protected the substrates against corrosion in the studied solutions.

Keywords: corrosion, immersion test, organometallic coating, system gasoline/ethanol, system diesel/biodiesel.

## **1. INTRODUÇÃO**

A indústria automotiva detém hoje na economia mundial um papel importante, uma vez que grande parte da população se utiliza de algum tipo de automóvel, seja ele coletivo ou individual, movido a motores, para seus deslocamentos. Essa atividade exerce papel fundamental no desenvolvimento econômico e tecnológico do Brasil. Nos anos 90, com o MERCOSUL, houve um aumento dos investimentos das montadoras e a multiplicação de polos industriais, que colocaram o Brasil entre os principais montadores mundiais de veículos (LIMA, 2008).

Segundo a ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores – 2010, esta atividade industrial, no Brasil é um dos setores-chave na geração de produto, renda e emprego, e gerou, em 2010, aproximadamente 20% do PIB – Produto Interno Bruto.

Pode-se destacar, de acordo com a FENABRAVE – Federação Nacional da Distribuição de Veículos Automotores – 2010, a ascendência do Brasil no setor automobilístico, que passou do 6º lugar em 2008 para o 5º lugar em 2009. Em 2010, o país passou a ocupar o 4º lugar, superando a Alemanha. Já em porcentual de crescimento, o Brasil ficou em 12º lugar, com 10,60%, o bastante para ocupar a 4ª colocação no *ranking* mundial, que é liderado pela China, seguidos dos Estados Unidos e Japão.

Segundo SUZUKI (2007), a indústria automobilística tem direcionado grandes investimentos em atividades voltadas ao desenvolvimento e adaptação de produtos, quando se analisa o contexto de competitividade que se tem estabelecido neste setor. Se, em passado pouco distante, o preço e a qualidade dos veículos eram elementos determinantes da sua competitividade, atualmente a habilidade em fornecer respostas rápidas às demandas do mercado, a partir do desenvolvimento e introdução de novos produtos, tem sido considerada como fator estratégico entre as empresas automobilísticas.

De acordo com CLARK e FUJIMOTO apud SUZUKI (2007), três movimentos têm ajudado a explicar essa mudança:

- a) Crescente competição internacional entre as empresas, o que tem contribuído para que a escala dos produtos se torne cada vez mais global;
- b) Crescente fragmentação do mercado, o que tem explicado a maior intensidade no lançamento de novos produtos, com redução de vendas no mercado por volume de modelo;
- c) Diversidade, maior complexidade e ampliação da tecnologia incorporada nos veículos.

Segundo PUGH apud SUZUKI (2007), acrescenta-se ainda um quarto elemento que é a redução do ciclo de vida dos produtos, o que ajuda a explicar a iniciativa das empresas em ampliar o número de modelos derivados de uma mesma plataforma, de modo a otimizar os investimentos relacionados ao desenvolvimento de um produto totalmente novo. Afinal, quanto maior a complexidade envolvida em um novo projeto, maior será o tempo dos ciclos de desenvolvimentos necessários para o lançamento do veículo no mercado.

No desenvolvimento de um sistema de combustível para veículos automotivos não poderia ter uma estratégia diferente, os custos são uma forte e crucial preocupação. As montadoras buscam em seus fornecedores de componentes, a corresponsabilidade pelo desenvolvimento, sendo mais baratos e eficientes que os atuais. O desafio é inovar e oferecer um sistema de combustível de qualidade, que atenda todas as especificações de engenharia a um preço competitivo (SUZUKI, 2007).

Além de todas estas exigências do mercado, atualmente a demanda pela diminuição dos impactos ambientais é cada vez maior no Brasil e no mundo, dessa maneira, escolher um material que polua menos e é altamente reciclável pode ser decisivo na hora da compra de determinado produto.

Todo e qualquer tipo de produto gera, de alguma forma, um impacto relacionado ao meio ambiente. O setor industrial preocupa-se cada vez mais com as questões ambientais nos processos produtivos, produtos e serviços, minimizando os riscos ambientais de suas atividades. Isto é feito através de tratamento adequado dos seus

resíduos, estabelecendo metas para a diminuição da utilização de recursos naturais não renováveis e otimizando a utilização dos recursos renováveis, garantindo desta forma a sustentabilidade. Estas ações também têm impacto econômico significativo ao reduzir o consumo de matéria-prima, seja pela substituição por material reciclado, seja pelas modificações no processo produtivo e pelo aumento na produtividade dos recursos (LISBOA apud FORTES, 2008).

Uma das maiores mudanças ocorridas nos últimos anos, em relação à aplicação do aço como elemento estrutural, foi a utilização de aços com recobrimento organometálico para situações que exigem maior resistência à corrosão. A pressão dos usuários finais e dos fabricantes, que ocorreu na década de 80, foram as principais responsáveis por esse aumento do uso de aços com recobrimento. Outro fator que contribuiu para essa mudança foi o súbito aumento da qualidade dos produtos revestidos. Uma ampla gama de produtos de aço com recobrimento organometálico está disponível a partir de linhas de produção de tiras contínuas, tecnologicamente avançadas, oferecendo especificações de revestimento com requisitos especiais da indústria automobilística, como qualidade superficial, conformabilidade, soldabilidade e controle de espessura de camada, dentre outros (MARQUES, 2008).

O fato é que os prejuízos causados pelos danos de corrosão do ponto de vista econômico atingem custos extremamente altos, tanto diretos ou indiretos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; isto sem falar dos acidentes e perdas de vidas humanas provocadas por contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos (MAINIER, 2011).

Dentro desse contexto, pode-se dizer que no setor automotivo moderno está disponível atualmente, um número variado de ensaios de corrosão, cada qual com uma aplicação específica, que constituem uma parte importante do desenvolvimento, seleção, qualificação e validação de materiais resistentes à corrosão para fabricação de automóveis e tanques combustíveis. No caso deste trabalho, pretende-se analisar a corrosão de três amostras de aço carbono nos meios gasolina/etanol e diesel/biodiesel. Para tal, serão realizados os testes de imersão parcial e total de modo estático na parte plana em quatro tipos de aço carbono. Dois destes aços são de Estampagem Extra

Profunda, futuramente utilizados para fabricação de tanque combustível, possuem recobrimento organometálico, e foram classificados como A e B, representando fabricantes diferentes e o outro é o aço carbono sem recobrimento, ASTM A-36, que será classificado como C.

O objetivo então é comparar a resistência à corrosão, num período de 6.552 horas, entre esses três tipos de aço quando expostos a misturas de gasolina/etanol e diesel/biodiesel. Dessa maneira, a interpretação será realizada tomando-se como base a literatura especializada e a reflexão crítica.

## **2. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral do trabalho apresentado é avaliar a resistência à corrosão de três amostras de aço carbono, sendo que dois desses aços são de Estampagem Extra Profunda, possuem revestimento organometálico, e são de fornecedores diferentes, posteriormente serão utilizados para fabricação de tanque combustível e o aço carbono sem revestimento, ASTM A-36. Todos foram imersos parcial e totalmente, por um período de 6.552 horas, em diferentes proporções de mistura gasolina/etanol e diesel/biodiesel.

### **2.1 Objetivos específicos**

- Preparar a mistura da gasolina A com 25% de etanol anidro;
- Preparar as misturas de gasolina/etanol nas proporções de E0, E20, E50, E75 e E100, onde estes números correspondem ao percentual de etanol hidratado adicionado à gasolina com 25% de etanol anidro;
- Preparar as misturas de diesel/biodiesel nas proporções de B0, B25, B50, B75 e B100, onde os números correspondem à proporção volumétrica de biodiesel na mistura;
- Realizar teste de imersão estática, tanto parcial quanto total;
- Avaliar a perda de massa dos cupons;
- Utilizar a lupa estereoscópica antes e após os testes de imersão para avaliar a corrosão na superfície dos aços;
- Realizar análise de superfície dos cupons utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no término dos testes de imersão.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Corrosão**

De um modo geral, a corrosão é um processo resultante da ação do meio sobre um determinado material, causando sua deterioração. A primeira associação que se faz é com a ferrugem, a camada de cor marrom-avermelhada que se forma em superfícies metálicas. Apesar da estreita relação com os metais, esse fenômeno ocorre em outros materiais, como concreto e polímeros orgânicos, entre outros. Sem que se perceba, processos corrosivos estão presentes direta ou indiretamente no nosso cotidiano, pois podem ocorrer em grades, automóveis, eletrodomésticos e instalações industriais (MERÇON, *et al.*, 2004).

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo e uma reação de superfície. Sendo espontâneo, sem o emprego de mecanismos protetores haveria a destruição completa dos materiais metálicos. Sendo reação de superfície, pode-se supor que ela pode ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão; o composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo, assim, a velocidade de corrosão do metal. Todos os metais estão sujeitos ao ataque corrosivo, se o meio for suficientemente agressivo (GENTIL, 2007).

Em escala atômica, o processo de corrosão envolve a transferência de elétrons, que são as partículas subatômicas que conduzem carga elétrica. Assim, nos processos de corrosão há transferência de carga elétrica entre os átomos (Op. Cit., 2007).

Corrosão é um processo natural e resulta da inerente tendência dos metais reverterem para sua forma mais estável, normalmente óxidos. A maioria dos metais é encontrada na natureza na forma de compostos estáveis como óxidos, sulfetos, silicatos, etc., denominados minérios (FARIA, [200-]).

A corrosão causa a deterioração progressiva dos materiais, em especial, dos materiais metálicos em consequência de reações químicas e eletroquímicas entre o material e o meio ambiente (vizinhança do material). Em indústrias químicas o elemento que causa, a maior parte das vezes, desgastes por corrosão nos

equipamentos de processo é o próprio fluido de trabalho, são estes, geralmente, os processos corrosivos mais graves e difíceis de serem controlados (Op. Cit., [200-]).

### 3.1.1 Oxidação e Redução

A corrosão manifesta-se através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio no material. Sempre que um elemento químico cede um ou mais elétrons, diz-se que ele se oxida. Ao contrário, quando recebe elétrons, ele se reduz. Portanto, uma reação de oxidação ou de redução envolve a transferência de elétrons (GEMELLI, 2001).

Para MERÇON, *et al.* (2004), oxidação é a perda de elétrons por uma espécie química e redução é o ganho de elétrons por uma espécie química.



### 3.1.2 Mecanismos de corrosão

Como visto, uma reação de corrosão implica a transferência de elétrons entre um elemento químico do material e um outro do meio. Essa transferência de elétrons pode ocorrer através de um mecanismo químico, chamado corrosão química, ou através de um mecanismo eletroquímico, chamado corrosão eletroquímica (GEMELLI, 2001).

#### 3.1.2.1 Corrosão Química

Este processo corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra. No caso de um metal ou liga, o processo consiste numa reação química entre o metal e o meio corrosivo, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície do metal (MAINIER, 2011).

O exemplo apresentado no esquema da Figura 1 mostra uma placa de ferro, reagindo com sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), na forma gasosa e na ausência de umidade. Inicialmente, ocorre a adsorção do gás ( $H_2S$ ) na superfície do ferro e, posteriormente, o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso ( $FeS$ ) (Op. Cit., 2011).

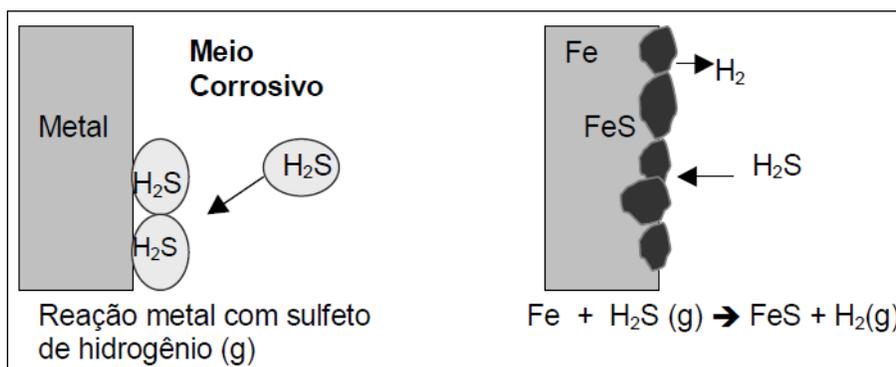


Figura 1 – Processo de corrosão química (MAINIER, 2011).

Segundo PIMENTA [200-], a corrosão química se caracteriza basicamente por:

- Ausência da água líquida;
- Temperaturas, em geral, elevadas, sempre acima do ponto de orvalho da água;
- Interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Como na corrosão química não se necessita de água líquida, ela também é denominada em meio não aquoso ou corrosão seca.

### 3.1.2.2 Corrosão Eletroquímica

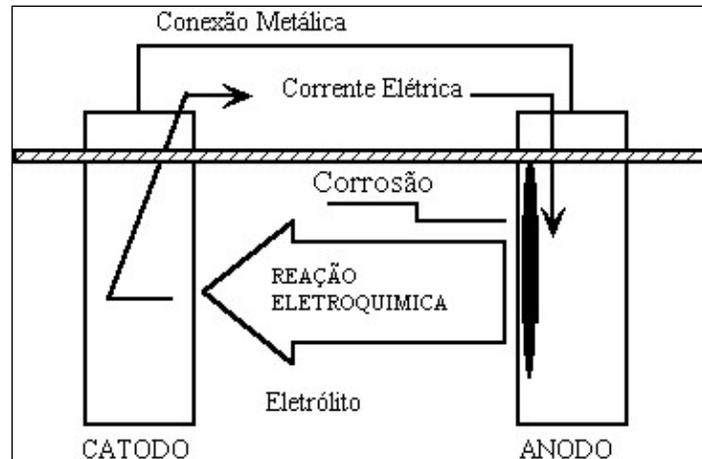
A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas (MERÇON, *et al.*, 2004).

Segundo PIMENTA [200-], são mais frequentes na natureza e se caracterizam basicamente por:

- Ocorrerem necessariamente na presença de um eletrólito;
- Ocorrerem em temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;

- Existe a formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.

De acordo com FARIA [200-], a corrosão eletroquímica necessita de quatro componentes que formam um circuito fechado, são eles: anodo, catodo, eletrólito e circuito metálico, como é mostrado pela Figura 2.



**Figura 2** – Desenho esquemático de uma pilha de corrosão (FARIA [200-]).

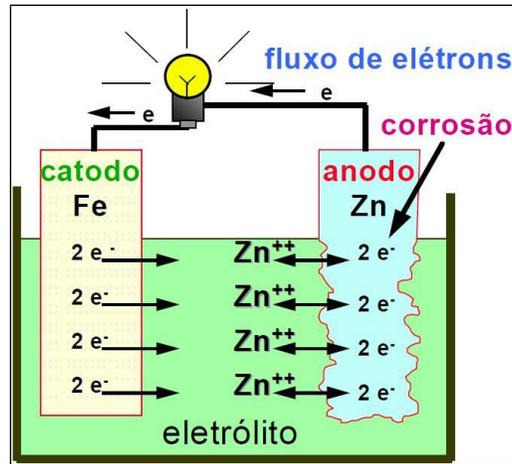
*Anodo:* o polo negativo de um sistema eletrolítico, doador de elétrons.

*Catodo:* o polo positivo de um sistema eletrolítico, receptor de elétrons.

*Eletrólito:* substância que dissolvida em água separa-se em um ou mais íons possibilitando a condução elétrica

*Circuito metálico:* um circuito que une o catodo e o eletrodo com baixa resistência elétrica. (FARIA [200-]).

A seguir, demonstrado na Figura 3, segundo GNECCO (1999), tem-se um exemplo prático de uma célula de corrosão eletroquímica de ferro e zinco.



**Figura 3** – Célula de corrosão eletroquímica (GNECCO, 1999).

Neste caso, o Fe está recebendo elétrons (reduzindo) e dessa forma atuando como catodo, e o Zn está doando elétrons (oxidando), atuando como anodo e assim sofrendo a corrosão.

A corrosão eletroquímica dar-se-á na existência destes quatro componentes por estabelecer uma corrente elétrica entre o catodo e o anodo, o que provocará um desgaste do anodo, que será o elemento corroído, enquanto o catodo será o elemento protegido (FARIA, [200-]).

O anodo e o catodo poderão ser peças de metais diferentes ou partes de uma mesma peça metálica, próxima ou distante entre si. Contudo é sempre necessário estabelecer uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo para que haja o surgimento de uma corrente elétrica (caso não haja corrente, não haverá corrosão) (Op. Cit., [200-]).

Segundo FARIA [200-], a diferença de potencial entre o anodo e o catodo pode ser a estabelecida por:

- Irregularidades microscópicas na superfície do material;
- Diferença de tensões na peça metálica;
- Diferença de tratamento térmico de uma região para outra;
- Diferença da deformação a frio na peça metálica;
- Diferença de acabamento superficial;

- Diferença de temperatura, umidade, aeração ou iluminação na peça;
- Contato de metais ou ligas metálicas diferentes;
- Defeitos ou falhas no revestimento protetor ou camada passivadora;
- Heterogeneidade do fluido de trabalho;

As causas mais comuns do estabelecimento da diferença de potencial são as irregularidades microscópicas do material metálico. Essas irregularidades são as diferenças entre os grãos (tamanho, orientação, composição química, fases) que sempre existem nos materiais. Assim, surgirá uma enormidade de pilhas de corrosão entre os grãos vizinhos da superfície metálica que se espalhará por toda a peça. Os metais puros e ligas monofásicas são mais resistentes à corrosão por apresentarem apenas uma fase. No caso de metais polifásicos, haverá sempre a diferença de fases entre grão, por exemplo, o aço carbono é constituído basicamente por ferrita e cementita (carboneto de ferro) onde os primeiros serão, geralmente, os anodos e os segundos os catodos (Op. Cit., [200-]).

Além da diferença de potencial elétrico entre grãos, sempre haverá diferença de potencial entre o interior do grão e sua periferia (contorno do grão), devido à diferença de concentração na composição química e no arranjo desordenado dos contornos (Op. Cit., [200-]).

Em resumo, pode-se dizer que qualquer heterogeneidade na peça metálica ou na sua vizinhança causa o aparecimento de uma diferença de potencial que poderá formar uma pilha de corrosão, caso os quatro componentes (catodo, anodo, eletrólito, circuito metálico) estiverem presentes (Op. Cit., [200-]).

### **3.1.3 Pilha de Aeração Diferencial**

É a pilha constituída de eletrodos de um só material metálico em contato com um mesmo eletrólito, mas apresentando regiões com diferentes teores de gases dissolvidos. Como ocorre em regiões diferentemente aeradas, é conhecida por pilha de aeração diferencial ou de oxigenação diferencial. A diferença de concentração do oxigênio origina uma diferença de potencial, funcionando o eletrodo mais aerado como catodo e o menos aerado como anodo.

Como exemplo tem-se as tubulações enterradas, para a condução de diferentes fluidos: água potável, água industrial e ar comprimido. Tem-se também as pontes que possuem pilares com parte imersa e a outra exposta ao ar. (GENTIL, 2007).

### 3.1.4 Formas de corrosão

Uma lista com os principais tipos de corrosão nunca será completa, contudo, algumas das principais classes podem ser mencionadas:

- *Corrosão atmosférica:* a corrosão atmosférica dos aços-carbono, como o próprio nome indica, trata da reação do oxigênio, constituinte da atmosfera, à temperatura ambiente, com o metal, estando a superfície recoberta por uma película (macroscópica ou microscópica) de água e agentes poluentes dissolvidos, chamado de eletrólito (PANNONI, 2007).

Segundo PANNONI (2007), a corrosão atmosférica do aço carbono pode ser descrita esquematicamente pela Equação 3, onde o composto formado  $\text{FeOOH}$  ( $2 \text{FeOOH} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), é a ferrugem.



Quando a superfície de aço é exposta à atmosfera, ela é rapidamente recoberta por uma fina camada de produtos de corrosão. Esta reação acontece tão mais rapidamente quanto mais contaminada for a superfície pelos poluentes existentes e também quanto mais elevada for a umidade e a temperatura (GENTIL, 2007).

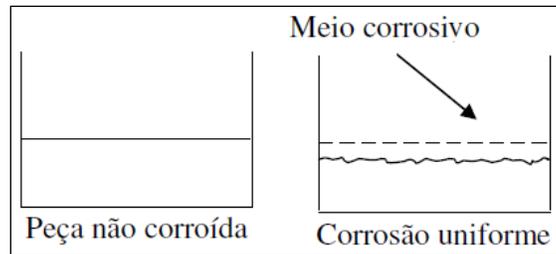
Em atmosferas não poluídas e com umidade inferior a 60%, pode-se admitir que o progresso da ferrugem seja muito lento para a temperatura ambiente, mas acima de 70% ele é acelerado (Op. Cit., [200-]).

- *Corrosão uniforme:* é a forma menos agressiva de corrosão. O ataque, neste caso, se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica, e sua penetração média é igual em todos os pontos (NIMMO e HINDS, 2003).

Nessa forma de corrosão, a diferença de potencial é causada pelas irregularidades microscópicas na estrutura metalúrgica, milhões de anodos e catodos

estão espalhados por toda a superfície do metal em contato com o meio eletrolítico (Op. Cit., 2003).

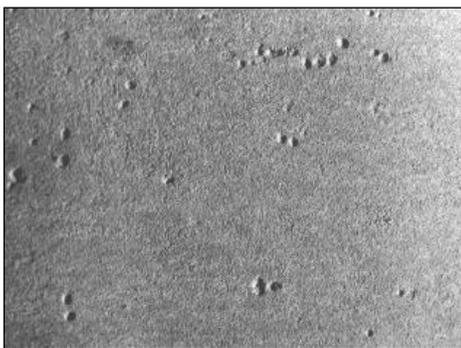
Embora seja a mais frequente, este tipo de corrosão não é, em geral, a mais perigosa, por ser facilmente diagnosticada por medidas da espessura das peças metálicas (Op. Cit., 2003). A Figura 4 apresenta um desenho esquemático da corrosão uniforme.



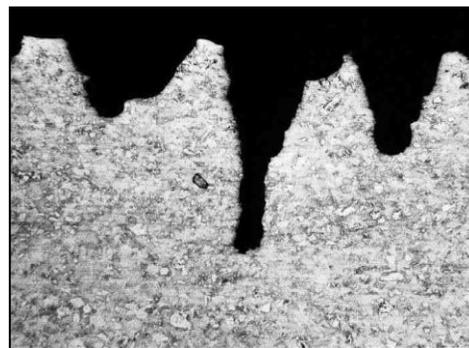
**Figura 4** – Corrosão uniforme (FARIA, [200-]).

- *Corrosão Puntiforme (pite)*: durante a corrosão puntiforme, ou pite, o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal, muitas vezes transpassando-o (FARIA, [200-]).

Essa forma de corrosão localizada consiste na formação de cavidades de pequeno diâmetro e maior profundidade na peça metálica. É uma forma de corrosão que não há perda da espessura da peça (Op. Cit., [200-]).



**Figura 5** – Corrosão por pites em chapa de aço carbono (MAINIER, 2011).



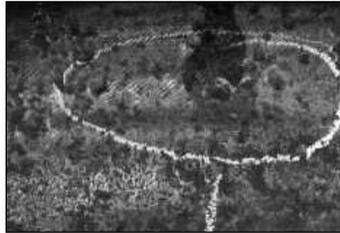
**Figura 6** – Micrografia de pites em latão (MAINIER, 2011).

A causa da corrosão por pites é a existência de pequenas áreas no material, altamente anódicas em relação às áreas catódicas adjacentes. Entre os motivos que

causam a corrosão por pites pode-se citar: danificação ou destruição da camada passivadora, defeitos superficiais locais no material, defeitos que permitam a penetração do meio corrosivo, ou a formação de crostas (Op. Cit., [200-]). As Figuras 5 e 6 mostram exemplos de corrosão por pites.

- *Corrosão alveolar*: A corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos (Figura 7), apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro e diâmetro maior que a profundidade do sulco (MAINIER, 2011 e PONTE, 2003).

De acordo com FARIA [200-], a corrosão alveolar é uma variante da corrosão por pites onde as cavidades apresentam um maior diâmetro e uma menor profundidade.



**Figura 7** – Corrosão alveolar (MAINIER, 2011).

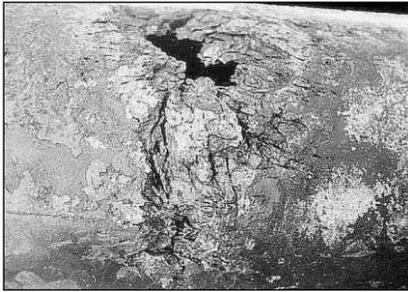
- *Corrosão em Frestas*: a corrosão em frestas é uma forma localizada de corrosão que ocorre quando pequenas quantidades de um meio corrosivo ficam retidas ou estagnadas em frestas, cavidades ou quaisquer espaços confinados, ou seja, onde o fluxo de fluido corrosível é muito difícil ou nulo, e o suprimento de oxigênio fica assim diminuído (FARIA, [200-]), como esquematizado na Figura 8.

A corrosão em frestas é também chamada de corrosão sob contato, de corrosão “por célula de concentração” e de corrosão intersticial (Op. Cit., [200-]).

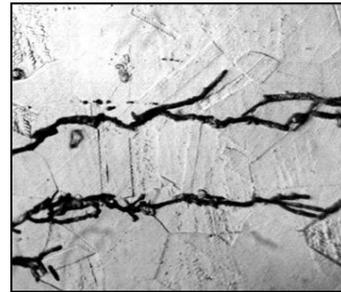


**Figura 8** – Corrosão em frestas (CASTRO, 2011).

- *Corrosão Intergranular*: este tipo de corrosão localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina (contorno de grãos) do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar, quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado para a ruptura (PONTE, 2003). As Figuras 9 e 10 apresentam exemplos deste tipo de corrosão.



**Figura 9** – Corrosão Intergranular no tubo de aço inoxidável AISI 316 (MAINIER, 2011).

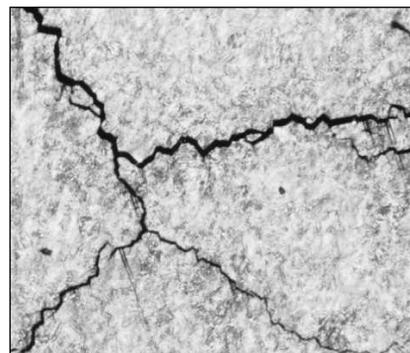


**Figura 10** – Corrosão Intergranular em aço inoxidável AISI 304 (MAINIER, 2011).

- *Corrosão Intragranular*: este tipo de corrosão se processa no interior dos grãos cristalinos do material metálico o qual, pela perda de suas propriedades mecânicas, assim como no caso da corrosão intergranular, poderá fraturar à menor solicitação mecânica, com efeitos muito mais catastróficos que o caso da intergranular (PONTE, 2003). Na Figura 11 tem-se um exemplo de corrosão intragranular em latão e na Figura 12 em aço inoxidável.



**Figura 11** – Corrosão Intragranular em latão (MAINIER, 2011).



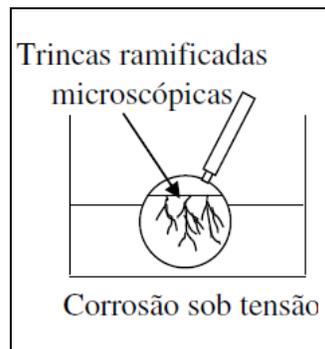
**Figura 12** – Corrosão Intragranular em aço inoxidável (MAINIER, 2011).

- *Corrosão Filiforme:* a corrosão filiforme (Figura 13) se processa sob a forma de finos filamentos que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com filmes poliméricos, tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento (PONTE, 2003).



**Figura 13** – Corrosão filiforme (MAINIER, 2011).

- *Corrosão sob tensão:* a corrosão sob tensão (Figura 14) é uma forma de corrosão grave que é provocada pela existência de tensões de tração de um certo valor em algumas regiões da peça metálica. Manifesta-se pelo aparecimento de trincas perpendiculares à direção da tração, podendo essas trincas ser intergranulares, transgranulares ou ramificadas. As trincas vão aumentando e se propagando até causarem a ruptura da peça (FARIA, [200-]).



**Figura 14** – Corrosão sob tensão (FARIA, [200-]).

- *Corrosão por microorganismos:* é a deterioração de um metal ou liga por processos decorrentes de atividades microbiológicas. Normalmente, este processo de oxidação pode ocorrer devido à presença de oxigênio, água e impurezas presentes em biodiesel, como mostra a Figura 15, ou então, em águas paradas, putrefatas, em sistemas de esgoto e no próprio solo (MAINIER, 2011).



**Figura 15** – Tanques de postos de combustíveis sob ação da oxidação do B5 (VIEIRA, 2010).

### 3.2 Indústria Automotiva

A indústria automotiva detém hoje, na economia mundial, um papel importante, uma vez que grande parte da população mundial se utiliza de algum tipo de automóvel, seja ele coletivo ou individual, movido a motores, para seus deslocamentos. Essa indústria, desde a sua criação, inspirou alguns movimentos que foram determinantes para os demais setores produtivos. A produção em massa das linhas de montagem de Henry Ford, acompanhada das introduções de Taylor em sua administração científica do trabalho nos anos de 1915 a 1920 e a proposta da produção enxuta de Taiichi Ohno da Toyota, a partir dos anos 40, após algumas crises da anteriormente instituída produção em massa, revolucionaram técnicas de gestão e de produção (WOMACK *et al.* apud LIMA, 2008). Desde essa época, os automóveis vêm sendo um bem de consumo sonhado e almejado, fazendo com que, a cada ano, essa indústria tenha uma maior expressão na economia mundial (LIMA, 2008).

No Brasil, a evolução da indústria automotiva se deu com a fabricação apenas de peças, por volta da década de 20. E somente a partir de 1952 iniciou-se o movimento de planejamento da constituição do parque industrial automobilístico brasileiro (CARRO ANTIGO, 2011), fazendo com que, gradativamente, as montadoras se instalassem no país. Durante muitos anos, poucas montadoras estiveram no Brasil – até 1990, a Volkswagen, a FIAT, a General Motors e a Ford. A partir dessa década, com a abertura do mercado, surgiram também a Renault, a Peugeot/Citröen – PSA, a Toyota, a Daimler Chrysler e a Honda (SCAVARDA, *et al.* apud LIMA, 2008),

distribuídas nos pólos industriais dos Estados de São Paulo, Bahia, Minas Gerais, Paraná e Rio Grande do Sul, onde se encontram também as indústrias de autopeças (LIMA, 2008).

### **3.2.1 O Setor Automotivo no Contexto da Sustentabilidade**

A atividade industrial desempenha um papel importante no crescimento econômico, porém, esta atividade trás consigo um risco ambiental, à medida que interfere no equilíbrio da natureza (GESTORG apud FORTES, 2008). Em uma análise sobre as indústrias poluidoras com intensa utilização de recursos naturais está o ramo automotivo, que teve uma forte expansão no Brasil (LISBOA apud FORTES, 2008).

#### **3.2.1.1 Preocupação com o Meio Ambiente**

A percepção das pessoas de que as suas vidas estavam sofrendo impactos contribuiu para a criação, em 1970, da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, em que, pela primeira vez, foram definidas leis para que a indústria automotiva verificasse a emissão de poluentes por parte dos automóveis nela produzidos. A criação desta agência norte-americana gerou desdobramentos em suas regulamentações que se estendem até os dias de hoje em toda a indústria automotiva (GESTORG apud FORTES, 2008).

O papel da indústria automobilística nesse contexto é relevante. Cabe a ela o desenvolvimento e a produção de veículos tecnologicamente aptos a promover a redução do consumo de combustível, menores níveis de emissões e ruídos, motorizações com combustíveis alternativos e uso de materiais recicláveis (SCHNEIDER apud FORTES, 2008).

### **3.2.2 Indústria Automotiva – Materiais mais Utilizados**

Nas indústrias automotivas, as novas tecnologias de transformação de materiais e o desenvolvimento de novos materiais possibilitaram uma redução no peso final de certos produtos como demonstrado pela Tabela 1. É evidente a evolução tecnológica ocorrida nos veículos nos últimos anos, em grande parte, correspondendo a uma redução do impacto ambiental gerado por unidade produzida, assim como por quilôme-

tro rodado. Um dos indicadores dessa evolução está relacionado aos novos materiais empregados na constituição dos veículos. Da metade do século passado até nossos dias, observa-se uma redução de cerca de 25% do peso total dos veículos (NETO, *et al.*, 2006).

Conforme pode ser observado, as quantidades de aço e ferro utilizadas na fabricação dos automóveis diminuíram, sensivelmente, entre os anos 50 e 90. O alumínio e os polímeros passam da condição de não utilizados nos anos 50, para um estado de inovação nos últimos anos. Pode-se ver que as questões ambientais passam a influenciar os materiais usados na indústria automobilística, também em função da reciclabilidade dos mesmos. O aço pode ser reciclado com facilidade, mas não apresenta tanto valor no mercado reciclado quanto o alumínio. Ambos podem ser usados em parte nas mesmas funções do material original. Já no caso dos polímeros, isto dificilmente acontece, uma vez que os plásticos, em geral, perdem muitas de suas propriedades ao passarem por um processo de reciclagem (NETO, *et al.*, 2006).

**Tabela 1:** Evolução do peso dos automóveis

	<b>Anos 50 (kg)</b>	<b>Anos 90 (kg)</b>	<b>Anos 2000 (kg)</b>
Aço	1373	831	510
Zinco	25	10	15
Borracha	85	61	64
Vidro	54	38	31
Chumbo	23	15	11
Cobre	25	22	12
Fluidos	96	81	48
Ferro	220	207	150
Alumínio	0	68	77
Plásticos	0	101	150
<b>Total</b>	<b>1901</b>	<b>1434</b>	<b>1070</b>

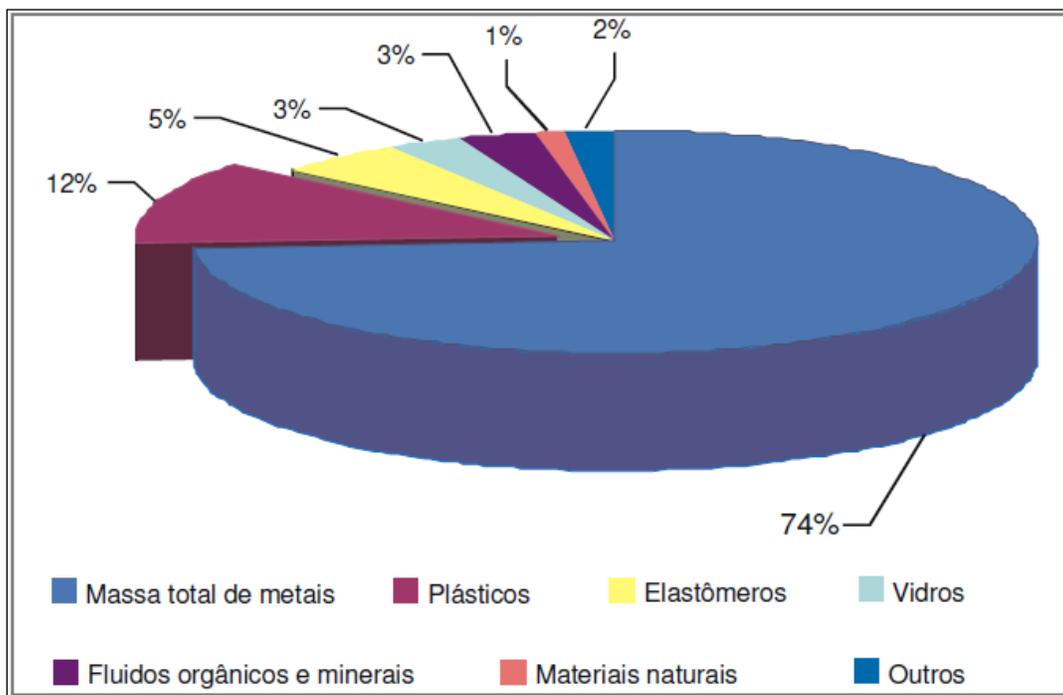
Fonte: Adaptado de KIPERSTOK apud NETO, *et al.*, 2006.

A utilização de materiais plásticos em automóveis não para de crescer ao longo de 46 anos, passando de 2% em 1965 para 18% em 2011 (AUTOVINYLE, 2011). Um

automóvel é um produto composto de diversos outros produtos, montado a partir de 20 a 25 mil peças feitas de diversos materiais (MEDINA apud FORTES, 2008).

Os metais representam, hoje, cerca de 70% de um automóvel, mas há também mais de 50 tipos de plásticos, além dos vidros, os têxteis e as tintas que, associadas a diferentes tecnologias, processos de produção e de montagem, conferem a este produto uma extrema complexidade de montagem (FORTES, 2008).

A distribuição média em porcentagem dos materiais em um veículo é representada na Figura 16. O item "outros" contém peças eletrônicas (sensores, caixas).



**Figura 16** – Decomposição média de um veículo em sete categorias de matérias (BETHON apud FORTES, 2008).

### 3.4 Materiais Aplicados na Construção de Tanques Combustíveis Automotivos

Motivado pelo constante desenvolvimento tecnológico e pela imposição de adequar a infraestrutura à necessidade humana, o desenvolvimento de materiais que atendessem aos mais diversos requisitos (mecânico, físico, químico, ambiental e de custo) se fez necessário. Partindo desse pressuposto, os produtos planos de aço possuem uma diversidade de aplicações, devido à possibilidade de assumirem

diversos perfis de acordo com a aplicação. Exemplos disso são as chapas para uso automotivo (SILVEIRA e SCHAEFFER, 2009).

É justamente a indústria automotiva que vem promovendo os maiores avanços em termos de materiais, buscando maior resistência, mas também com menor peso e adequação às exigências de diminuição do consumo de combustível e aumento na segurança em caso de acidentes (Op. Cit., 2009).

### **3.4.1 Aço carbono**

De todos os materiais, o aço carbono é o material de maior uso, sendo empregado na maioria dos equipamentos de processo, ficando a utilização de qualquer outro material restrita aos casos em que não é possível o emprego do aço carbono. A razão é que o aço carbono, além de ser um material de fácil usinagem, de boa soldabilidade, de fácil obtenção e encontrado em todas as formas de apresentação, é o material metálico de menor preço em relação à sua resistência mecânica. Para mostrar a predominância do aço carbono, basta dizer que a produção desse material corresponde a 90% da soma da produção de todos os outros materiais metálicos (FARIA, [200-]).

De acordo com SUZUKI (2007), a maior parte do aço utilizado em chapas e folhas para a construção de peças automotivas é de aço baixo carbono, e sua aplicação em tanques de combustíveis é largamente utilizada devido às características principais do material:

- Elevada maleabilidade;
- Boa soldabilidade, essencial no processo de fabricação de tanques;
- Superfícies sem defeitos;
- Características de acabamento;
- Baixo custo da matéria prima.

Contudo, a sua resistência à corrosão é inferior a do ferro puro devido sua maior concentração de carbono, por isto, processos de revestimento das chapas de aço com

camadas de zinco, conhecido como galvanização, e estanho são aplicadas para contornar esse inconveniente (SUZUKI, 2007).

A quantidade de carbono presente no aço define a sua classificação: os baixo carbono possuem no máximo 0,30% de carbono, os médio carbono possuem de 0,30 a 0,60% e os alto carbono possuem de 0,60 a 1,00% (RIOINOX, 2011).

Os aços baixo carbono possuem, normalmente, baixas resistência mecânica e dureza e altas tenacidade e ductilidade. Além disso, são bastante usináveis e soldáveis e apresentam baixo custo de produção. Estes aços normalmente não são tratados termicamente. Entre as suas aplicações típicas estão as chapas automobilísticas, perfis estruturais e placas utilizadas na fabricação de tubos, construção civil, pontes e latas de folhas de flandres (Op. Cit., 2011).

Os aços médio carbono possuem uma quantidade de carbono suficiente para a realização de tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, muito embora seus tratamentos térmicos necessitem ser realizados com taxas de resfriamento elevadas e em seções finas para serem efetivos. Possuem maiores resistência mecânica e dureza e menores tenacidade e ductilidade do que os aços baixo carbono. São utilizados em rodas e equipamentos ferroviários, engrenagens, virabrequins e outras peças de máquinas que necessitam de elevadas resistências mecânica e ao desgaste e tenacidade (Op. Cit., 2011).

Os aços alto carbono são os de maiores resistência mecânica e dureza, porém de menor ductilidade entre os aços carbono. São quase sempre utilizados na condição temperada e revenida, possuindo boas características de manutenção de um bom fio de corte. Tem grande aplicação em talhadeiras, folhas de serrote, martelos e facas (Op. Cit., 2011).

#### **3.4.1.1 Propriedades dos Aços Carbono**

O aço carbono é uma liga ferrosa de natureza bastante complexa, logo a sua definição não é tão simples, visto que, os aços comerciais não são ligas binárias. Apesar dos principais elementos de liga de aço serem o ferro e o carbono, outros

elementos também estão presentes na sua constituição, podendo estar na forma de impurezas (SOUZA, 2010).

Dessa maneira, o aço carbono pode ser definido como uma liga metálica de ferro e carbono, possuindo uma quantidade entre 0,05 e 2,0%, em peso, de carbono, contudo, na prática, a quantidade de carbono nunca supera o valor de 1,5%, sendo que nos equipamentos de processos a quantidade máxima de carbono é de 0,35%. Além de ferro e carbono, esses aços podem conter pequenas quantidades de: manganês, enxofre, fósforo, alumínio e silício. De acordo com a norma NBR 6215, o aço carbono pode possuir elementos de liga em teores residuais máximos de Cr =0,20%, Ni =0,25%, Al = 0,10%, B = 0,0030% e Cu = 0,35% (FARIA, [200-]). O limite inferior de 0,05% corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente e o limite superior de 2,0% à máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro a 1130 °C (SOUZA, 2010).

#### **3.4.1.2 Influência dos Elementos de Liga (teores residuais)**

Para FARIA [200-], os teores dos elementos de liga influenciam nas propriedades das chapas de aço carbono como será descrito abaixo:

- **Manganês (Mg):** A adição do manganês resulta num aumento da dureza do material e na resistência mecânica do aço, com menor prejuízo para a soldabilidade e para a ductilidade do aço. O maior teor de manganês no aço carbono é de 1,6%. Ainda, o Mg combate o efeito nocivo do enxofre e aumenta a tenacidade do aço, promovendo uma diminuição da transição dúctil frágil.
- **Alumínio (Al):** O alumínio, assim como o silício, não está presente em todos os aços. Ambos funcionam como desoxidantes, pois se combinam com o oxigênio, removendo as bolhas de gás que se formam na solidificação do metal em fusão. Os aços totalmente desoxidados são chamados aços acalmados. Um aço semi-acalmado tem uma quantidade insuficiente de Al ou Si para a desoxidação.

- **Silício (Si):** é usado como desoxidante do aço. Favorece sensivelmente a resistência mecânica (limite de escoamento e de resistência) e a resistência à corrosão, reduzindo, porém a soldabilidade.
- **Fósforo (P):** aumenta o limite de resistência, favorece a resistência à corrosão e a dureza, prejudicando, contudo, a ductilidade e a soldabilidade. Quando ultrapassa certos teores, o fósforo torna o aço quebradiço.
- **Enxofre (S):** é extremamente prejudicial aos aços. Diminui a ductilidade, em especial ao dobramento transversal, e reduz a soldabilidade. Nos aços comuns, o teor de enxofre é limitado a valores abaixo de 0,05%.
- **Cobre (Cu):** aumenta de forma sensível a resistência à corrosão atmosférica dos aços, em adições de até 0,35%. Aumenta também a resistência à fadiga, mas reduz, de forma discreta, a ductilidade, a tenacidade e soldabilidade.
- **Níquel (Ni):** O níquel aumenta a resistência mecânica, a tenacidade e resistência à corrosão. Reduz a soldabilidade.
- **Cromo (Cr):** aumenta a resistência mecânica à abrasão e à corrosão atmosférica. Reduz, porém, a soldabilidade. O cromo melhora o desempenho do aço a temperaturas elevadas.
- **Nióbio (Nb):** é um elemento muito interessante quando se deseja elevada resistência mecânica e boa soldabilidade; teores baixíssimos deste elemento permitem aumentar não só o limite de resistência como também o limite de escoamento. É um componente quase obrigatório nos aços de alta resistência e baixa liga; além de não prejudicar a soldabilidade, permite a diminuição dos teores de carbono e de manganês, melhorando, portanto, a soldabilidade e a tenacidade. Entretanto, o seu efeito sobre a ductilidade é desfavorável.
- **Titânio (Ti):** aumenta o limite de resistência, a resistência à abrasão e melhora o desempenho do aço em temperaturas elevadas. É utilizado também quando se pretende evitar o envelhecimento precoce.

Podem-se visualizar as mudanças nas propriedades mecânicas do aço carbono devido aos teores residuais de elementos de liga na Tabela 2.

**Tabela 2:** Influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços

Propriedade/Elemento	C	Mn	Si	S	P	Cu	Ti	Cr	Nb
Resistência Mecânica	+	+	+	-	+		+	+	+
Ductibilidade	-	-		-	-	-		-	-
Tenacidade	-			-		-			+
Soldabilidade	-	-	-	-	-	-		-	
Resistência à Corrosão	-		+		+	+	+	+	
Desoxidante		+	+						

( + ) efeito positivo; ( - ) efeito negativo.

Fonte: (FARIA, [200-]).

Desta maneira, pode-se dizer que as propriedades de uma liga metálica são função de sua composição química e de seu histórico metalúrgico, e serão estas características que irão impor uma dada microestrutura ao material, a qual será responsável pelas suas propriedades finais. Dessa maneira, a composição química de um aço define as potencialidades “inatas” da liga (SOUZA, 2010).

### 3.4.1.3 Corrosão na Chapa de Aço Carbono

De acordo com FARIA ([200-]), como o ferro é um metal próximo da extremidade anódica da série galvânica, dificilmente haverá algum caso que o aço carbono não seja corroído. O aço carbono só apresenta boa resistência à corrosão quando:

- O meio é fortemente alcalino sem tensão;
- Em meio neutros desaerados;
- Em meios de total ausência de água ou umidade.

O contato com a atmosfera ou qualquer outro meio contendo oxigênio, água ou umidade, produz no aço carbono uma forma de corrosão uniforme generalizada, a ferrugem, como descrito no tópico corrosão atmosférica. A ferrugem normalmente não passiva o aço, porque a camada de óxidos é altamente porosa e não impede o prosseguimento da corrosão geral. Normalmente, utiliza-se um revestimento

anticorrosão ou pintura em peças de aço carbono que esteja em contato com a atmosfera. (Op. Cit., [200-]).

A adição de pequenas quantidades de elementos de liga, tais como: cromo, cobre, nióbio ou níquel, melhoram sensivelmente a resistência do aço à corrosão atmosférica, criando aços que dispensam pintura, como os aços patináveis, por exemplo. Esses aços desenvolvem uma camada de óxido muito aderente e protetora que serve como revestimento (Op. Cit., [200-]).

Os cloretos e sulfetos são bastante agressivos, principalmente os cloretos oxidantes (férico, cúprico, etc). Acima do pH 11 geralmente ocorre a passivação do aço. Para águas salgadas ou salobras, o aço carbono não é recomendado, devido à severa corrosão por pites e corrosão generalizada, assim, nesses casos, exige-se a utilização de revestimentos anticorrosivos ou pintura, ou ainda proteção catódica (Op. Cit., [200-]).

#### **3.4.1.4 Aços ASTM A-36**

Segundo ALTMANN e CIA LTDA (2011), ASTM A-36 são aços utilizados para aplicação em componentes estruturais onde as propriedades físicas são bem definidas para permitirem sua utilização em projetos que exigem dobramento e boa soldabilidade.

São aços de resistência intermediária, com teor de carbono compreendido entre 0,25 e 0,29%, aplicados em componentes estruturais variados, desde os mais comuns até os mais elaborados tais como: pontes, locomotivas, estruturas de máquinas, galpões e edifícios de andares múltiplos, onde o projeto exige racionalidade e leveza arquitetônica (Op. Cit., 2011).

Na Tabela 3 encontra-se a composição química do A-36 de acordo com sua espessura. É interessante ressaltar que outros elementos podem ser acrescentados segundo a necessidade desejada.

**Tabela 3:** Composição química do aço ASTM A-36 de acordo com sua espessura

Espessura (mm)	Composição Química				
	C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)
6,00 ~ 19,05	0,25 máx.	-	0,4 máx.	0,04 máx.	0,050 máx.
19,06 ~ 38,10		0,80 ~ 1,20			
38,11 ~ 63,50	0,2 máx.		0,15 ~ 0,40		
63,51 ~ 101,60	0,27 máx.	0,85 ~ 1,20			

Fonte: CEMAÇO (2013).

### 3.4.1.5 Aços para Estampagem Extra Profunda (EEP)

As chapas de aço produzidas segundo a NBR 5915 (2003) podem ser fornecidas nos seguintes graus:

- EM, para estampagem moderada;
- EP, para estampagem profunda;
- EEP, para estampagem extraprofunda;
- EEP-PC, para estampagem extraprofunda em peças críticas;
- EEP-IF, para estampagem extraprofunda com aço IF (*Interstitial Free*).

Essas chapas de aço são laminadas a frio para estampagem, e utilizadas, em sua maioria, pelas indústrias automobilísticas e de utilidades domésticas, pois são indicadas para serem utilizadas na necessidade de se haver pequenas deformações até um nível severo e significativo de alteração da matéria-prima. Sendo assim, é possível se obter diversos níveis de estampagens uma vez que a composição química sofre alterações e há variações no processo termomecânico (MEGA AÇO, 2012).

O processo de laminação nada mais é do que o processo de deformação plástica dos metais no qual o material passa entre rolos, MOREIRA (2012), e o processo é denominado “a frio” porque é realizado abaixo da temperatura de recristalização do material. O objetivo final é a produção de uma tira de aço cujas principais características de qualidade são a espessura e a planicidade (FERREIRA, 2004).

A Tabela 4 apresenta a composição química dos aços de Estampagem Extra Profunda, laminados a frio segundo a NBR 5915.

**Tabela 4:** Composição Química do aço com Estampagem Extra Profunda

<b>Elemento Químico % (máx)</b>	<b>EEP</b>
Carbono	0,08
Manganês	0,45
Fósforo	0,030
Enxofre	0,030
Alumínio	0,020

Fonte: NBR 5915.

### 3.4.2 Revestimentos de Chapas de Aço

Segundo NUNES e LOBO apud SOUZA (2010), os métodos de proteção contra corrosão eletroquímica baseiam-se em impedir ou controlar o funcionamento de pilhas de corrosão. Com esse intuito, pode-se agir no metal, no meio corrosivo e também no contato metal-eletrólito.

Dentre os métodos mais utilizados estão os revestimentos, podendo ser na do tipo revestimentos metálicos, não metálicos, orgânicos, inorgânicos e em casos mais avançados, organometálicos (SOUZA, 2010).

Os revestimentos apresentam-se como métodos de proteção baseados na aplicação, sobre a superfície a ser protegida, de substâncias capazes de formar uma película, dificultando, ou até impedindo, o contato da superfície do substrato com o meio corrosivo, objetivando minimizar, ou até mesmo cessar, a degradação do substrato pela ação do meio. O principal mecanismo envolvendo este tipo de proteção se dá por barreira onde, dependendo da natureza e/ou composição, esses podem também atuar como inibidores anódicos ou catódicos (Op. Cit., 2010).

Uma boa aderência na interface substrato/revestimento é fundamental para a proteção contra corrosão, uma vez que alguns revestimentos orgânicos falham devido à sua delaminação na superfície do substrato. Portanto, a proteção conferida por um revestimento a um determinado substrato depende de sua natureza química, das

forças de coesão e adesão, espessura da camada e da permeabilidade do eletrólito através desta película. Essa proteção está diretamente relacionada com o mecanismo de atuação, pois, para um sistema que atua apenas como barreira, o substrato estará desprotegido assim que o eletrólito alcançar a superfície metálica. Por outro lado, se além da proteção por barreira houver proteção por inibição anódica ou catódica, a vida útil do revestimento se prolongará e, conseqüentemente, a velocidade de oxidação do metal será diminuída (Op. Cit., 2010).

No caso de tanques de combustível, o revestimento das chapas deve ocorrer tanto na superfície externa devido à corrosão proveniente do meio ambiente, como batidas de pedras, água salgada, etc., bem como na superfície interna, devido à ação corrosiva dos combustíveis armazenados, especialmente em relação ao álcool. No mercado brasileiro, além da opção de se utilizar somente álcool como combustível temos presente sua mistura de 20% a 25% de álcool na gasolina comercializada no país e, portanto, os tanques de combustível devem ter sua proteção interna contra o ataque destes agentes (SUZUKI, 2007).

### **3.4.2.1 Revestimento Organometálico**

A química de organometálicos floresceu na segunda metade do século XX e introduziu grandes mudanças, pois os novos compostos produzidos apresentavam estruturas incomuns, novos tipos de reações, aplicações em síntese orgânica e catálise industrial e, desde então, as descobertas não pararam (ZAMIAN, 2011).

A resistência à corrosão dos materiais é uma característica importante, pois a corrosão é um processo que pode provocar falhas, perdas de material, assim como a redução da confiabilidade nos produtos. Muitos setores industriais como o automobilístico, estão melhorando a resistência à corrosão de seus produtos utilizando aços com revestimento orgânico, metálico e organometálico. A excelente resistência à corrosão em diferentes ambientes, a facilidade com que se liga quimicamente ao ferro e a capacidade de protegê-lo galvanicamente em pequenas discontinuidades do revestimento tornaram o zinco um dos mais importantes revestimentos usados para proteger o aço da corrosão atmosférica (MARQUES, 2008).

Segundo SALIBA (2013), o revestimento organometálico, usado na indústria automotiva, objeto deste estudo, apresenta uma quantidade significativa de alumínio e, quando o Al é adicionado no revestimento organometálico dos tanques de combustível em estudo, sugere-se que, caso ocorra permeação de agentes agressivos através deste revestimento, os átomos de alumínio sejam oxidados, fornecendo uma proteção extra às camadas subsequentes.

### **3.5 Álcool Combustível**

O álcool etílico, ou etanol tem sido considerado uma alternativa para diminuir problemas ambientais e energéticos no mundo em razão da escassez e alta dos preços dos combustíveis fósseis e da poluição por eles causada. O Brasil encontra-se em uma posição privilegiada no que se refere à produção de etanol, por apresentar vantagens na tecnologia de produção, possibilidade de liderança na agricultura de energia e mercado de biocombustíveis sem ampliar a área desmatada ou reduzir a área destinada à produção de alimentos. Além disso, a matriz energética brasileira já é um exemplo de sustentabilidade, pois enquanto a média mundial é o uso de apenas 14% de fontes renováveis, o Brasil utiliza 46,8% dessas fontes (PACHECO, 2011).

O etanol brasileiro representa hoje a melhor e mais avançada opção para a produção sustentável de biocombustíveis em larga escala no mundo. Sob vários critérios, o etanol de cana-de-açúcar oferece um excelente exemplo de como as questões sociais, econômicas e ambientais podem ser equalizadas no contexto do desenvolvimento sustentável, além de possuir inúmeras vantagens, tanto do ponto de vista econômico, como também ambiental e social. Mesmo sem qualquer tipo de subsídio governamental, o álcool é competitivo frente à gasolina. Também possui o menor custo de produção e o maior rendimento em litros por hectare. Em relação ao meio ambiente, o uso do álcool combustível reduz as emissões de gases de efeito estufa em cerca de 90% e a poluição atmosférica nos centros urbanos. Sua produção tem baixo consumo de fertilizantes e defensivos e apresenta níveis relativamente baixos de perdas do solo (PORTAL BRASIL, 2010).

O Brasil utiliza o etanol como aditivo da gasolina desde a década de 1920. Oficialmente, o combustível produzido a partir da cana-de-açúcar foi adicionado à gasolina a partir de um decreto assinado em 1931 (Op. Cit., 2010).

Entretanto, somente com a criação do programa PROÁLCOOL (Programa Nacional do Álcool), em 1975, é que o Brasil estabeleceu definitivamente a indústria do etanol combustível. Trata-se de um dos mais bem sucedidos programas de substituição de combustíveis derivados do petróleo do mundo (PORTAL BRASIL, 2010).

### 3.5.1 Classificação do Álcool

O etanol é usado no Brasil, em larga escala, como combustível, por meio de dois programas distintos: como álcool hidratado (AEHC – álcool etílico hidratado combustível), comercializado via bombas específicas nos postos de abastecimento, em veículos movidos exclusivamente a álcool e em veículos *Flex Fuel*, ou como álcool anidro (AEAC – álcool etílico anidro combustível) em mistura obrigatória à gasolina (AMBROZIN, *et al.*, 2009; MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR, 2011).

### 3.5.2 Natureza e Composição

O etanol, cuja fórmula molecular é  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , é um líquido incolor com massa molar 46,07 g/mol, e tem sido descrito como um dos mais peculiares compostos orgânicos contendo oxigênio, dado sua combinação de propriedades como solvente, germicida, anticongelante, combustível, depressivo, componente de bebidas, além de grande versatilidade como intermediário químico para outros produtos (KIRK 1980 apud PEREIRA e ANDRADE, 1998).

Sob condições ordinárias, o etanol é um líquido incolor e claro, volátil, inflamável, possuindo um odor agradável e característico. Suas propriedades físicas e químicas dependem primeiramente do grupo hidroxila, -OH, o qual imputa polaridade à molécula, além de promover interações intermoleculares via ligações de hidrogênio. Essas duas características ocasionam as diferenças observadas entre os alcoóis de

baixa massa molar (incluindo aí o metanol e o etanol) e os respectivos hidrocarbonetos. A Tabela 5 sumariza algumas propriedades físicas do etanol (Op. Cit., 1998).

**Tabela 5:** Propriedades físicas do etanol

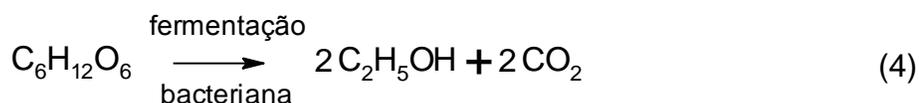
Propriedade	Valor
Calor de combustão a 25 °C, J/g	29676,7
Calor específico do líquido a 20 °C, J/g. °C	2,42
Solubilidade em água	Miscível
Densidade a 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,789
Viscosidade do líquido a 20 °C, cP	1,17
Constante dielétrica a 20 °C	25,7

Fonte: (KIRK 1981 apud PEREIRA e ANDRADE, 1998).

A química do etanol é, em grande parte, representada pela química do grupo hidroxila. Assim, suas reações características são a desidratação, desidrogenação, oxidação e esterificação (Op. Cit., 1998).

A obtenção industrial de etanol se dá pela síntese a partir do etileno, como subproduto de determinados processos, ou por fermentação do açúcar, amido ou celulose (Op. Cit., 1998).

Segundo PEREIRA e ANDRADE (1998), no caso do Brasil, o principal método para obtenção de etanol baseia-se na fermentação de açúcar de cana, como demonstrado pela Equação 4.



### 3.5.3 Legislação

Atualmente está em vigor a Portaria N° 7, de 11 de janeiro de 2010, do Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que aprova a fixação do percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina em 20%, pelo prazo de 90 (noventa dias), a partir da zero hora do dia 1º de fevereiro de 2010. Após o

término desse prazo, o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina retorna ao percentual de 25% por cento (PETROBRÁS, 2011).

Conforme portaria MAPA nº 143 de 27/06/2007 e resolução MAPA nº 37 de 27/06/2007, utiliza-se o álcool etílico anidro combustível (AEAC) na proporção de 25 ( $\pm 1$ )% na gasolina (AMBROZIN, *et al.*, 2009).

Segundo a ANP – Agência Nacional de Petróleo – 2011, a partir de 1º de outubro de 2011, o percentual obrigatório de etanol anidro combustível na gasolina é 20%, sendo que a margem de erro é de 1% para mais ou para menos. Por meio de medida provisória, alteração promovida pelo art. 3º da MP 532 diz respeito à redução do percentual mínimo de adição de etanol anidro na gasolina que passou a ser de 18% em vez de 20%. Para estabelecer uma faixa de adição de 18% a 25%, a MP 532 alterou a Lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores.

Essa medida foi tomada para tentar fazer com que o preço da gasolina não suba na época da entressafra da cana de açúcar. Pois é justamente nessa época que essa matéria prima fica escassa fazendo com que o preço do álcool combustível (hidratado) aumente. Dessa maneira o governo prevê que o menor percentual de anidro reduza seu preço e, por consequência, o da gasolina.

### **3.5.4 Corrosividade**

Nos últimos anos, determinou-se que a presença de cloro e água no álcool etílico aumenta significativamente o processo corrosivo em aço carbono, que também está associado com alta condutividade, baixo pH e alta massa específica desse combustível (MONTEIRO e KURI; MONTEIRO *et al.* apud AMBROZIN, *et al.*, 2009).

Para o AEHC, segundo a resolução da ANP nº 7, de 09/02/2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14/04/2011, o limite do potencial hidrogeniônico (pH) é de 6,0 a 8,0. A condutividade elétrica máxima é de 350  $\mu\text{S/m}$  e o teor de água máxima é de 4,9 (%V/V). Já para o AEAC o valor da condutividade elétrica não se altera e o teor de água máximo passa a ser de 0,4 (%V/V).

### **3.5.5 Impactos Ambientais**

Sabe-se que o combustível é utilizado em grande escala mundial e naturalmente um dos agentes que mais contribui para a poluição do ar é o automóvel. Segundo BRIGGS apud RANGEL e CARVALHO (2003), em áreas urbanas, isso é demonstrado dramaticamente pela fumaça fotoquímica, resultante da interação entre óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e luz solar, para formar produtos de oxidação, que causam irritação aos olhos, ao aparelho respiratório e danos às plantas. Como os automóveis emitem esses compostos, além de monóxido de carbono, de dióxido de enxofre e de compostos aromáticos, eles contribuem diretamente para a fumaça fotoquímica e outras formas de poluição (ACRES apud RANGEL e CARVALHO, 2003)

O tipo e a composição do combustível usado nos automóveis influenciam, de modo significativo, nas diferentes formas de contaminação às quais o meio ambiente está sujeito. Os carros movidos a álcool, por exemplo, produzem altas emissões de aldeídos (principalmente formaldeído e acetaldeído) em relação àqueles movidos à gasolina. Os veículos movidos por misturas 20% etanol-gasolina (v/v) emitem mais aldeídos totais e óxidos de nitrogênio do que a gasolina. São também elevadas as emissões de álcool não-carburado, principalmente com a ignição a frio (MIGUEL *et al.* apud RANGEL e CARVALHO, 2003).

Devido, por um lado, à impressionante redução de custos de produção do etanol (cerca de 70%) e, por outro lado, ao aumento do preço internacional do petróleo, esse biocombustível tornou-se altamente competitivo em relação à gasolina, tanto na proporção do mercado interno quanto do externo (PETRAGLIA *et al.*, 2009).

### **3.6 Gasolina**

A qualidade da gasolina utilizada para abastecimento dos motores de combustão interna é diretamente influenciada pela composição da mesma, a qual vai afetar as demais propriedades, como volatilidade, número de octanos, densidade, conteúdo de enxofre, teor de goma e corrosividade. Desta forma, a gasolina automotiva é produzida de modo a atender requisitos de qualidade, visando garantir que o produto apresente condições de satisfazer as exigências dos motores e permitir que a emissão

de compostos contaminantes seja mantida em níveis adequados, de acordo com a legislação (HEYWOOD; GUIBET e BIRCHEM; GIACOSA; CAMPOS e LEONTSIINIS; NEECOMB e SPURR e NEWHALL e IBRAHIM apud CATALUÑA e SILVA, 2006).

### 3.6.1 Classificação da Gasolina

Segundo SOUZA, (2004), no Brasil, as gasolinas automotivas classificam-se em:

- **Gasolina A:** é a gasolina básica, produzida em refinarias ou por processos petroquímicos, e isenta de componentes oxigenados;
- **Gasolina C:** é a gasolina resultante da mistura de gasolina A e etanol anidro.

### 3.6.2 Natureza e Composição

A gasolina é uma mistura complexa de derivados do petróleo, sendo constituída por uma extensa composição, com maior parte dos seus constituintes classificados como alifáticos ou como aromáticos. Os compostos alifáticos incluem constituintes como o butano, o penteno e o octano. Os compostos aromáticos incluem constituintes como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEX) (PENNER, 2000).

A gasolina apresenta hidrocarbonetos contendo de 5 a 13 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 35 e 220 °C, própria para utilização em motores de combustão interna com ignição por centelha. As gasolinas fornecidas pelas refinarias brasileiras são misturas criteriosas de destilados de diversas origens e, por força da legislação brasileira, a gasolina automotiva pode ser incorporada de álcool etílico que, dentro de certos limites, promove o aumento do poder antidetonante (BORSATO, *et al.* 2009).

Segundo MEANS *et al.* apud SANDRES (2004), os hidrocarbonetos podem ser classificados em função de sua densidade, em comparação com a densidade da água. Desta forma, são divididos em DNAPL (*dense nonaqueous-phase liquids* ou líquidos densos de fase não aquosa), ou seja, hidrocarbonetos mais densos que a água, por exemplo, os hidrocarbonetos clorados, e em LNAPL (*light nonaqueous-phase liquids* ou líquidos leves de fase não aquosa), ou seja, hidrocarbonetos menos densos que a

água, como a gasolina e o óleo diesel. A Tabela 6 referencia valores típicos de densidade e viscosidade desses hidrocarbonetos e da água, porém esses valores podem diminuir com o aumento de temperatura.

**Tabela 6:** Valores típicos de densidade e viscosidade de algumas substâncias

<b>Substância</b>	<b>Densidade (g/mL) a 15 °C</b>	<b>Viscosidade (Centipoise)</b>
Água	0,998	1,14
Gasolina	0,729	0,62
Diesel	0,827	2,70
Combustível de Aviação	0,839	2,30

*Fonte:* Modificada: KREAMER e STETZENBACH *apud* DUARTE, (2003).

Segundo a PETROBRÁS (1997) *apud* PENNER (2000), a gasolina utilizada no Brasil apresenta as características apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7:** Os principais constituintes da gasolina utilizada no Brasil

Hidrocarbonetos	Número de Carbonos	Massa Molar (g/mol)	Solubilidade Aquosa [25°C] (mg/L)	Composição Gasolina Brasileira (Peso % m/m)
<b>Alcanos</b>				
Propano	3	44,09	62,4	1,0
i-Butano/n-Butano	4	58,14	61,4	14,1
i-Pentano/n-Pentano	5	72,15	39,0	17,5
i-Hexano/n-Hexano	6	86,17	9,5	3,0
i-Heptano/n-Heptano	7	100,2	2,9	8,7
i-Octano/n-Octano	8	114,23	0,66	1,2
Nonano	9	128,25	0,22	3,1
Decano	10	142,28	0,052	1,0
Soma dos Alcanos	-	-	-	49,6
<b>Alcenos</b>				
Buteno	4	56,1	222	0
Penteno	5	70,13	148	0,3
Hexeno	6	84,17	50	0,3
Hepteno	7	98,19	14,1	2,0
Octeno	8	112,22	2,7	1,3
Noneno	9	126,24	0,63	0,2
Deceno	10	140,19	0,1	0,2
Soma dos Alcenos	-	-	-	4,3
<b>Aromáticos</b>				
Benzeno	6	78,11	1780	1,0
Tolueno	7	92,10	534,8	3,0
o-, m-, p- xilenos	8	106,17	Ca. 157	5,7
Etilbenzeno	8	106,20	161,2	1,3
C9-Aromáticos	9	120,19	Ca. 55	5,6
Naftaleno	10	128,16	111,1	-
Soma dos Aromáticos	-	-	-	19,6
Etanol	2	46,10	c.m.	22,0
Metanol	1	32,00	c.m.	2,4
MTBE	5	88,15	48000	0,1

c.m. = completamente miscível. Fonte: PENNER apud SANDRES (2004).

Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática, e suas proporções relativas dependem dos petróleos e processos de produção utilizados. Atualmente, as gasolinas que saem das refinarias dotadas de vários processos de refino, são constituídas de misturas criteriosamente balanceadas desses hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho nos motores (PARISOTTO, 2009).

Uma gasolina para consumo é constituída pela mistura de dois, três ou mais componentes obtidos nesses diferentes processos de refino, podendo ainda receber a adição de outros compostos como o tolueno ou xileno, etanol, além de outros aditivos especiais com finalidades específicas, entre os quais podemos citar antioxidantes, antidetonantes, detergentes, anticongelantes, desativadores de metal, corantes, etc. (PARISOTTO, 2009).

A composição desses aditivos é de propriedade exclusiva do fabricante, que fornece apenas os dados de segurança e manuseio dos produtos comercializados (SOUZA, 2004).

### **3.6.3 Cor**

Segundo o IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – 2011, esta propriedade já teve importância maior no passado, quando a cor era indicativa da eficiência do tratamento químico após o processo de refino e, até certo ponto, da estabilidade da gasolina. No caso da gasolina tipo A e tipo C, sem aditivo, a cor pode variar de incolor a amarelada. Quando a gasolina é aditivada, ela recebe um corante para diferenciá-la das demais, podendo apresentar qualquer cor, exceto azul (reservada para gasolina de aviação) e rosa (reservada para a mistura formada pelo metanol, etanol e gasolina – MEG). Alterações na cor da gasolina podem ocorrer devido à presença de contaminantes ou devido à oxidação de compostos instáveis nela presentes (olefinas e compostos nitrogenados).

### **3.6.4 Corrosividade**

Os produtos de petróleo são frequentemente usados em contato com metais, sendo assim importante que estes não sofram corrosão.

Na literatura, alguns trabalhos de avaliação da corrosão ocasionada pela gasolina indicam que a corrosão está especialmente relacionada com a quantidade de compostos de enxofre, ácidos, bases e água presentes na gasolina. Especialmente alguns aditivos oxigenados da gasolina levam à formação de ácidos e à oxidação de alguns dos seus hidrocarbonetos, aumentando a acidez do meio e, por consequência, a corrosividade desse combustível (KLOKOVA, *et al.* apud AMBROZIN, *et al.*, 2009). A corrosão pela gasolina também aumenta com a concentração de etanol presente (DESHMUKH, *et al.* apud AMBROZIN, *et al.*, 2009).

Segundo reportagem do site de notícias UOL – Cotidiano (2012), dentro dos padrões normais o pH da gasolina pode variar de 7 a 8, mas para a análise desse combustível, de acordo a resolução da ANP nº 57, de 20/10/2011 – DOU 21/10/2011, esse não é um parâmetro levado em consideração, existindo outros mais relevantes.

FOULKES, *et al.* apud AMBROZIN, *et al.*, (2009), por exemplo, mostraram que gasolina contendo 15% de metanol causa corrosão de cobre, latão, aço carbono, Zn e aços recobertos com Pb-Sn. Verificaram, ainda, que a presença de água, sais e ar aumenta consideravelmente a corrosão ocasionada pela gasolina. PARAMONOV e FILATOVA apud AMBROZIN, *et al.*, (2009), demonstraram que a passivação com Cr de chapas de aço recobertas com Pb-Sn, utilizadas em tanques automotivos, aumenta em 20 vezes a sua resistência à corrosão em gasolina.

### **3.6.5 Impactos Ambientais**

Deve-se tomar cuidado uma vez que episódios de contaminação envolvendo hidrocarbonetos de petróleo são relatados com bastante frequência, principalmente em função dos também frequentes acidentes envolvendo transporte e estocagem de combustíveis.

Segundo ZAMORA, *et al.* (2009) e LEITE e CUNHA (2000), dentro deste contexto, destaque deve ser dado a hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (coletivamente conhecidos como BTEXs), espécies monoaromáticas de reconhecida toxicidade e elevada solubilidade em água. Assim o nível de BTEXs em água deve ser altamente controlado e limitado a valores baixos. Para KERMANSHAHI *et al.* apud ZAMORA *et al.*, (2009) em geral, admite-se que os BTEXs representem mais do que 50% da fração de hidrocarbonetos solúveis da gasolina, característica que, junto com a sua reduzida adsorção em matrizes de solo, favorece a sua mobilização nos sítios contaminados (LANGWALDT e PUHAKKA apud ZAMORA *et al.*, 2009).

Recentemente, a contaminação de águas subterrâneas por combustíveis com elevado teor de álcool tem sido apontada como um problema ambiental emergente, principalmente em função de este aditivo facilitar, por efeito cossolvente, a mobilização dos hidrocarbonetos em solos contaminados por derramamento. Em geral, estima-se que a adição de 10% de álcool (etílico ou metílico) favorece largamente a solubilização de benzeno e tolueno em água, com efeitos menos significativos para etilbenzeno e xilenos (LEE apud ZAMORA, *et al.*, 2009). Trata-se de uma observação que permite prever um potencial poluente ainda maior para a gasolina comercializada no Brasil, a qual é aditivada com cerca de 25% de etanol (ZAMORA, *et al.*, 2009).

### **3.7 Biodiesel de Soja**

Várias oleaginosas podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, tendo demonstrado competitividade técnica e sócio-ambiental, restando apenas a implementação de projetos e estudos agrônômicos que venham a garantir a disponibilidade da matéria-prima nos momentos de maior demanda (FACCINI, 2008).

Dados de 2007 revelam que 80% do biodiesel produzido no Brasil utilizam o óleo de soja como matéria-prima, e existem vários fatores que contribuem para que isso aconteça, como por exemplo, a cadeia produtiva de soja é bem estruturada; tecnologias de produção são bem definidas e modernas; ampla rede de pesquisas que assegura uma solução altamente rápida de qualquer problema que possa aparecer na

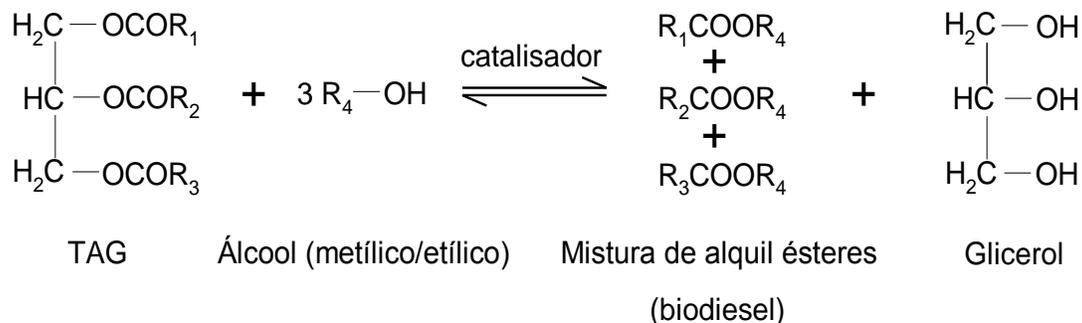
cultura; é um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo território nacional; oferece rápido retorno de investimentos (ciclo de 4 a 5 meses); fácil venda do produto, porque são poucos os produtores mundiais (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai), pouquíssimos os exportadores (EUA, Brasil, Argentina e Paraguai), mas muitos compradores (todos os países), resultando em garantia de comercialização a preços sempre compensadores; pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização; o biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios (Op. Cit., 2008).

Naturalmente, diante destes vários motivos, entende-se o motivo da preferência dos produtores de oleaginosas pela escolha da soja como matéria-prima e, conseqüentemente, das indústrias de biodiesel.

### **3.7.1 Natureza e Composição**

O biodiesel é uma denominação genérica para combustíveis derivados de fontes renováveis, tais como óleos vegetais, e gordura animal. Os maiores componentes destas fontes renováveis são os triacilgliceróis (TAG, conhecidos também como triglicerídeos), que são ésteres de ácidos graxos com glicerol. E, para que o biodiesel seja produzido, esses TAG são submetidos à reação química denominada transesterificação. Nesta reação, os TAG reagem na presença de um catalisador, normalmente básico, porém pode-se utilizar catalisador ácido, com álcool de cadeia curta (metanol e etanol). A transesterificação consiste na quebra da molécula de óleo, conforme equação apresentada na Figura 17, a fim de produzir os alquil ésteres (QUESSADA, *et al.*, 2010).

Com relação à composição de ácidos graxos a soja apresenta ácido linoléico (55,3%), ácido oléico (23,6%), ácido palmítico (12,7%), ácido linolênico (4,5%) e esteárico (3,9%) (BELTRÃO, 2008).



**Figura 17** – Equação geral da transesterificação de um triglicerídeo (GERIS, et al., 2007).

A concentração de Biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do Biodiesel. Assim, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente, a combustíveis com uma concentração de 5%, 20% e 100% de Biodiesel puro (SUZUKI, 2007).

### 3.7.2 Legislação

No Brasil, para ser utilizado, os ésteres de óleo vegetal devem ser misturados ao diesel de petróleo. Segundo a resolução ANP nº14, de 11/05/2012 – DOU 18/05/2012, a partir de 1º de janeiro de 2010 o teor de biodiesel a ser adicionado ao óleo diesel é de 5%, em volume.

### 3.7.3 Corrosividade

Em virtude de o biodiesel ser relativamente inerte e imiscível com água, a sua corrosividade poderia ser considerada baixa. Entretanto, ele possui baixa estabilidade oxidativa e hidrolítica, que alteram o seu padrão de qualidade e aumentam a sua ação corrosiva. Ele oxida quando exposto ao ar e às altas temperaturas, formando ácidos orgânicos e hidroperóxidos, que prejudicam a qualidade do produto e promovem processos corrosivos. Além disso, ele é muito mais higroscópico do que o diesel. A água absorvida pode agir diretamente sobre a corrosão dos materiais; além de favorecer o crescimento de microorganismos, e por consequência, a corrosão microbiana (AMBROZIN, et al., 2009).

LUTTERBACH, *et al.* apud AMBROZIN, *et al.*, (2009), estudaram o crescimento microbiano em biodiesel, em condições similares às de estocagem. Os resultados mostraram que tal crescimento é semelhante em biodiesel, diesel e misturas B5. Dessa forma, assim como para o diesel, a corrosão microbiana pode ocorrer tanto nos sistemas de armazenagem e transporte, quanto nos veículos.

Geralmente, a corrosão por desgaste, que se origina do contato metálico de qualquer sistema mecânico, é diminuída em motores ciclo diesel quando biodiesel é adicionado ao diesel. Além disso, a corrosividade do biodiesel pode estar associada com o seu grau de insaturação, como ácidos graxos insaturados (linoleico, oleico) (AMBROZIN, *et al.*, 2009 e CANDEIA, 2008).

Acredita-se que misturas diesel/biodiesel sejam menos corrosivas que o diesel mineral. CRAWSHAW, *et al.* apud AMBROZIM, *et al.* (2009), por exemplo, estabeleceram que o biodiesel pode ser utilizado como aditivo anti-corrosão (5-25%) no diesel (AMBROZIN, *et al.*, 2009).

#### **3.7.4 Impactos Ambientais**

Como combustível, o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, emissões reduzidas de material particulado, compostos com enxofre e compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor, fato este que lhe confere manuseio e armazenamento seguros; menor emissão de partículas, além de HC, CO e CO<sub>2</sub>; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (QUESSADA, *et al.*, 2010).

#### **3.8 Ensaio de Corrosão**

Um número grande de ensaios de corrosão está disponível atualmente, cada qual com uma aplicação específica. De acordo com GENTIL (2007), os ensaios de corrosão são realizados a fim de caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e, portanto, obter dados para o controle do processo corrosivo.

A corrosão de materiais metálicos é influenciada por diversos fatores que modificam o ataque químico ou eletroquímico, não existindo um método único de ensaio de corrosão, e sim uma grande variedade de ensaios. Conforme o objetivo a ser alcançado, o ensaio de corrosão pode ser realizado em laboratório ou no campo (GENTIL apud CASTRO M., 2000).

Os ensaios de laboratório são úteis para estudar o mecanismo do processo corrosivo, indicar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo, entre outras utilidades. Nesses ensaios utilizam-se corpos de prova pequenos e bem definidos e a composição do meio corrosivo é fixada com exatidão. (GENTIL apud CASTRO M., 2000).

O valor e a confiabilidade dos dados obtidos nos testes de corrosão dependem dos detalhes na condução destes. Às vezes são necessários resultados precisos ou simplesmente comparações qualitativas, mas, independente do objetivo, um teste bem planejado e executado resulta em reprodutibilidade e confiabilidade, que são os principais fatores envolvidos em um ensaio de corrosão (FONTANA apud CASTRO M., 2000).

O planejamento e o projeto de uma matriz de ensaios de corrosão bem sucedida envolvem basicamente cinco etapas (BABOIAN apud CASTRO M., 2000):

- Definição de objetivos e metas;
- Projeto dos ensaios de corrosão;
- Desenvolvimento do protocolo de ensaios;
- Plano de ensaios;
- Modificação do plano de ensaios.

A documentação é uma parte valiosa do planejamento e projeto dos ensaios. É ela que estabelece a ponte de comunicação entre o administrador ou cliente e o investigador, nos primeiros estágios de planejamento, assegurando uma concordância nas metas e objetivos. O desenvolvimento do projeto de ensaios deve utilizar ferramentas estatísticas e análise econômica, estabelecendo um protocolo de medidas e dados confiáveis e reprodutíveis. A implementação do plano de teste é a etapa onde

se trabalha com mudanças que afetam os recursos, cronograma, metas e objetivos. Essas mudanças podem alterar o projeto de ensaios, a natureza dos resultados, a análise e interpretação dos resultados. Mesmo quando fatores externos não causam mudanças significativas, o investigador deve examinar os dados no começo dos ensaios, mesmo que incompletos, para assegurar que os dados a serem gerados estarão de acordo com os objetivos e metas definidos para a matriz de ensaios (BABOIAN apud CASTRO M., 2000).

### **3.8.1 Parâmetros dos Ensaios de Corrosão**

A primeira etapa de um teste de corrosão consiste no total conhecimento do material a ser trabalhado, uma vez que o comportamento frente à corrosão pode ser significativamente influenciado por fatores metalúrgicos e pelas condições da superfície da amostra (METALS HANDBOOK apud CASTRO M., 2000). É necessário saber informações tais como: composição química, processo de fabricação e identificação das espécies.

Idealmente a superfície do material a ser testada deve ser idêntica à do equipamento real que será usado na planta. Mas, geralmente, isto não é possível, pois as superfícies de metais comerciais variam de acordo com o fabricante. As camadas de óxido formadas na superfície do metal e as condições de outros contaminantes da superfície também variam muito. Devido a esta situação, é fundamental que se faça uma limpeza prévia na superfície dos metais, para que se tenham condições padrões de superfície, de forma a facilitar comparações entre os resultados (FONTANA apud CASTRO M., 2000).

Após a preparação da superfície, as amostras devem ser cuidadosamente medidas para que seja feito o cálculo da área superficial, isto porque a área inicial é utilizada no cálculo da taxa de corrosão. Após medidas, as espécies devem ser lavadas em um solvente apropriado, geralmente orgânico, tal como a acetona, secado e pesado (FONTANA apud CASTRO M., 2000).

As amostras devem ser expostas ao meio corrosivo imediatamente ou serem acondicionadas de forma a impedir qualquer ação corrosiva (CASTRO M., 2000).

Vários métodos são utilizados para a exposição das amostras nos diversos ensaios de corrosão, porém algumas considerações são importantes (FONTANA apud CASTRO M., 2000):

- O meio corrosivo deve ter fácil acesso à amostra.
- Os suportes devem estar bem afixados.
- As amostras devem estar separadas ou isoladas (eletricamente) de outro metal, a não ser que se deseje determinar efeitos galvânicos.
- A amostra deve estar apropriadamente posicionada, de acordo com o tipo de teste a ser realizado.
- Para testes na planta, a amostra deve estar o mais acessível possível.

Aeração, ou presença de oxigênio dissolvido na solução corrosiva, tem uma profunda influência nas taxas de corrosão. Alguns metais e ligas são atacados mais rapidamente na presença de oxigênio, enquanto que outros se mostram mais resistentes à corrosão. De qualquer maneira, é importante que este parâmetro seja estabelecido antes da execução do ensaio, para maior confiabilidade dos resultados (Op. Cit., 2000).

Este é um dos fatores importantes dos testes de corrosão e os procedimentos apropriados devem ser utilizados. Antes de se efetuar a limpeza, uma inspeção visual da amostra propiciará informações valiosas relacionadas às causas ou mecanismos da corrosão envolvida (Op. Cit., 2000).

A variação no peso da amostra é um dos principais parâmetros na determinação da taxa de corrosão uniforme. A remoção completa ou incompleta dos produtos da corrosão influi diretamente na taxa de corrosão (FONTANA apud CASTRO M., 2000).

Os métodos de limpeza podem ser classificados como mecânicos, químicos e eletrolíticos (FONTANA apud CASTRO M., 2000).

### **3.8.2 Ensaio de imersão**

Estes testes consistem na imersão das amostras em um meio corrosivo para que sejam estudados os efeitos da corrosão, tendo como base a perda de massa sofrida pelas amostras (CASTRO M., 2000).

Os ensaios de imersão podem ser classificados como imersão total ou imersão parcial.

Esses ensaios podem ser conduzidos de diversas formas e sob determinadas condições, tais como: através da aceleração forçada da corrosão, do aquecimento dos líquidos, da variação da velocidade do meio em relação ao corpo de prova, pela presença de oxigênio e produtos da corrosão (METALS HANDBOOK apud CASTRO M., 2000).

O tratamento dos diversos parâmetros envolvidos nos ensaios de imersão é contemplado pelas Normas Técnicas que fornecem informações para a melhor execução dos testes. Dentre estes parâmetros encontram-se (CASTRO M., 2000):

- Corpos de prova;
- Condições do ensaio;
- Composição da solução;
- Temperatura da solução;
- Aeração da solução;
- Agitação da solução;
- Volume da solução de ensaio;
- Método de fixação dos corpos de prova;
- Duração do ensaio;
- Planejamento dos ensaios.

### 3.9 Caracterização da Superfície

Uma vez que a corrosão é fundamentalmente um fenômeno de superfície, as técnicas de análise de superfície são de grande importância na elucidação das facetas e mecanismos do processo de corrosão (CASTRO M., 2000).

Uma avaliação da superfície antes e após um ensaio de corrosão é sempre útil na avaliação do comportamento do material frente à corrosão no meio investigado. Avaliações visuais, análises por microscopia eletrônica, ótica, de força atômica e demais técnicas de análise de superfície têm sido exploradas amplamente em trabalhos recentes de estudo da corrosão de metais, ligas e sistemas conjugados (SIMÕES, *et al.* e CASTRO, *et al.* apud CASTRO M., 2000).

#### 3.9.1 Lupa Estereoscópica

A lupa estereoscópica é um tipo de microscópio utilizada para a observação de amostras com grandes relevos, como grãos, partículas ou superfícies de fratura. Como o nome (estereoscópica) diz, ela é formada por dois sistemas óticos independentes, dois tubos, objetivas e oculares, o que permite ver imagens tridimensionais de objetos com relevo. As lupas estereoscópicas podem ser de luz transmitida ou luz refletida. Em alguns casos elas permitem que sejam feitas pares de fotografias do mesmo objeto, usando os dois tubos, obtendo-se um “par estereoscópico” de imagens, que observado com um dispositivo que os separa permite que cada foto seja vista com um olho formando uma imagem tridimensional graças ao efeito da paralaxe entre as duas imagens (GOLDENSTEIN, 2012).

#### 3.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou em inglês *Scanning Electron Microscope* (SEM) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de

materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais (MALISKA, 2011).

O MEV é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, tipicamente da ordem de 3,0 nm, e a grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, resultando em imagens com aparência tridimensional com uma imagem que pode ser ampliada de 10 a 200.000 vezes (MOREIRA e BOTTA, 2005). A possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica (MALISKA, 2011). Informações topológicas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50 eV e informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando-se elétrons de alta energia (MOREIRA e BOTTA, 2005).

O princípio de operação do MEV baseia-se fundamentalmente na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Esta medida de elétrons secundários permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra (BARBAROTO, 2000).

Aliado ao MEV pode-se realizar uma análise por EDS (espectroscopia de energia dispersiva), que é uma ferramenta muito importante para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem (DEDAVID, *et al.*, 2007).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Este trabalho foi realizado no Departamento de Engenharia Química, com a colaboração de outros departamentos, na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Este teve por finalidade executar um teste comparativo direto entre chapas de aço carbono de Estampagem Extra Profunda, com revestimento organometálico, posteriormente utilizadas para construção de tanques combustíveis, e as chapas de aço carbono ASTM A-36 sem revestimento. Estas foram imersas em diferentes concentrações da mistura gasolina/etanol e diesel/biodiesel por um período de 6.552 horas, em condições idênticas de ensaio, tornando-se pertinente ao objetivo proposto deste estudo. O teste escolhido para fazer esta comparação entre as chapas com e sem recobrimento foi o de imersão estática, tanto parcial quanto total, além da complementação de outros ensaios que ajudaram na análise tanto das misturas quanto dos cupons.

### **4.1 Amostras**

Os aços com revestimento organometálico (EEP) avaliados neste estudo foram fornecidos pela empresa AETHRA Sistemas Automotivos, localizada em Belo Horizonte, Minas Gerais.

Os aços, ASTM A-36, também analisados neste estudo, foram fornecidos pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

Os combustíveis, gasolina A, etanol anidro, óleo diesel S50 e biodiesel de soja (B100) foram fornecidos pela REGAP – Refinaria Gabriel Passos – Petrobrás, localizada em Betim, Minas Gerais.

O álcool hidratado foi comprado em posto combustível da cidade de Belo Horizonte.

## **4.2 Preparo das Misturas**

### **4.2.1 Gasolina/Etanol**

Inicialmente preparou-se a misturas da gasolina A com 25% de etanol anidro, e a partir desta solução fez-se as misturas de gasolina/etanol nas proporções de E20, E50, E75 e E100, onde estes números correspondem ao percentual de etanol hidratado adicionado à gasolina com 25% de etanol anidro, utilizando-se um volume, por frasco, de aproximadamente 30 mL para imersão parcial e 60 mL para imersão total, para cada mistura. Volume este, suficiente para que as amostras ficassem devidamente imersas.

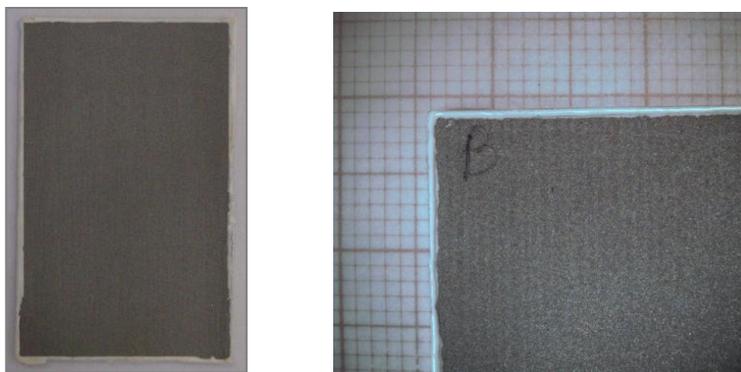
### **4.2.2 Diesel/Biodiesel**

As misturas de diesel/biodiesel foram feitas nas proporções de B0, B25, B50, B75 e B100, onde estes números correspondem ao percentual de biodiesel adicionado ao diesel, utilizando-se o mesmo volume, por frasco, da mistura gasolina/etanol.

O óleo diesel utilizado foi o S50 com teor de enxofre de 22,0 mg/Kg. E o biodiesel utilizado foi o de soja (B100).

## **4.3 Ensaios de Imersão**

Para realização destes ensaios de imersão as amostras foram previamente preparadas. Uma das etapas consistiu em pintar todas as laterais com tinta resistente aos combustíveis, como mostra a Figura 18, pois esta não poderia ser solúvel nos combustíveis, para não causar interferência no resultado. As amostras foram pintadas para dar proteção à peça e evitar a ocorrência de corrosão preferencial lateral, uma vez que, elas foram anteriormente cortadas retirando-se assim o revestimento que as protegiam.



**Figura 18** – Cupom com as laterais pintadas.

Para avaliar a resistência à corrosão, foi realizado teste de imersão parcial e total, ambas estáticas, num período de 6.552 horas, tanto nas amostras de aço carbono com revestimento quanto na amostra de aço carbono sem revestimento, como mostrado nas Figuras 19 e 20, seguindo a metodologia padronizada descrita pela norma ASTM G31:2010.



**Figura 19** – Cupom em imersão parcial.



**Figura 20** – Cupom em imersão total.

As misturas de gasolina/etanol foram colocadas nos 90 frascos plásticos, sendo metade destes destinados à imersão parcial e a outra metade destinados à imersão total, de maneira que cada um contivesse um volume de, aproximadamente, 30 e 60 mL, respectivamente. Essas soluções foram identificadas de acordo com as misturas que continham: E0, E20, E50, E75 e E100. Em seguida, as amostras foram identificadas pelas letras A e B que correspondem ao mesmo aço organometálico, que são os aços de Estampagem Extra Profunda, mas de fabricantes diferentes e pela letra C, que representava o aço ASTM A-36 sem revestimento. Por fim, foram identificadas pelos números 1, 2 ou 3 que correspondiam à triplicata. Os cupons dos aços com

revestimento organometálico foram previamente limpos com álcool e o restante com água e sabão, pesados e, em seguida, 45 cupons foram imersos parcialmente e 45 cupons foram imersos totalmente nas soluções por um período de 6.552 horas. O aço sem revestimento foi lixado, com lixa 600 da Norton, para garantir que não houvesse nenhum tipo de corrosão superficial nos cupons que pudesse vir a interferir no resultado final. Para as amostras de diesel/biodiesel, foram preparadas as soluções B0, B25, B50, B75 e B100 utilizando-se o mesmo procedimento, respeitando o número de frascos e cupons necessários.

Um aspecto que é necessário ressaltar se refere às amostras C imersas parcialmente na mistura diesel/biodiesel que continham: B0, B50 e B100 e totalmente na mistura que continham: B0, B25, B50 e B100. Estas chapas de aço carbono ASTM A-36 possuíam inicialmente uma camada escura de óxido na superfície.

#### **4.4 Perda de Massa**

A variação das massas das amostras foi determinada utilizando uma balança analítica, marca Shimadzu – modelo AUW220D com precisão de cinco casas decimais.

A variação percentual de massa foi calculada segundo a Equação 5.

$$\left( \frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde,  $m_f$  se refere à massa final e  $m_i$  a massa inicial.

Foi utilizado o teste estatístico  $t$  de *student*, para o cálculo da média e seu respectivo desvio padrão. Estes valores foram calculados utilizando-se a ferramenta de trabalho *Excel*.

#### **4.5 Medida do pH**

O pH foi determinado utilizando-se o titulador TITROLINE ALPHA SCHOTT com eletrodo N6480 da SCHOTT e o pHmetro pH METER, modelo PHS-3B.

#### **4.6 Caracterização da Superfície**

A lupa estereoscópica marca ZEISS, modelo Stemi 2000-C foi utilizada para análise das superfícies das amostras, antes e após os testes de imersão. Essas superfícies foram fotografadas com aumento de 25 e 50 vezes e algumas com 12,5 e 16 vezes.

Também foram obtidas imagens da superfície das lâminas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL JSM, modelo 6360LV, após os ensaios de imersão. Foram ainda feitas análises qualitativas e semi quantitativas dos elementos presentes na superfície das amostras utilizando o EDS acoplado ao Microscópio eletrônico citado.

#### **4.7 Aspecto e Cor**

O aspecto e a cor das amostras foram analisados pelo método visual.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Perda de Massa

- **Misturas Gasolina/Etanol**

As Tabelas 8 e 9 apresentam a variação percentual média das massas dos cupons em imersão parcial e total, respectivamente, na mistura combustível gasolina/etanol após 6.552 horas. No Anexo I, encontram-se as Tabelas Al.1 e Al.2 com todos os valores das massas dos cupons, antes e após a imersão parcial, com suas respectivas variações percentuais.

**Tabela 8:** Valores médios das variações percentuais das massas dos cupons em imersão parcial na mistura gasolina/etanol após 6.552 horas

<b><math>\Delta</math> (%) MÉDIA DA IMERSÃO PARCIAL</b>			
<b>Mistura</b>	<b>Amostra A</b>	<b>Amostra B</b>	<b>Amostra C</b>
<b>E0</b>	0,02653 $\pm$ 0,00373	0,02534 $\pm$ 0,00937	0,00813 $\pm$ 0,00454
<b>E20</b>	-0,00847 $\pm$ 0,00442	-0,01415 $\pm$ 0,00949	0,02388 $\pm$ 0,01861
<b>E50</b>	-0,02627 $\pm$ 0,01567	-0,03819 $\pm$ 0,00563	0,01351 $\pm$ 0,00383
<b>E75</b>	-0,03505 $\pm$ 0,00114	-0,03957 $\pm$ 0,01290	0,01074 $\pm$ 0,00489
<b>E100</b>	-0,04167 $\pm$ 0,00360	-0,05543 $\pm$ 0,00778	-0,00056 $\pm$ 0,00255

**Tabela 9:** Valores médios das variações percentuais das massas dos cupons em imersão total na mistura gasolina/etanol após 6.552 horas

<b><math>\Delta</math> (%) MÉDIA DA IMERSÃO TOTAL</b>			
<b>Mistura</b>	<b>Amostra A</b>	<b>Amostra B</b>	<b>Amostra C</b>
<b>E0</b>	0,01704 $\pm$ 0,00454	0,01488 $\pm$ 0,00404	-0,01409 $\pm$ 0,01667
<b>E20</b>	-0,01284 $\pm$ 0,00782	-0,01666 $\pm$ 0,01979	0,01916 $\pm$ 0,02626
<b>E50</b>	-0,03321 $\pm$ 0,00594	-0,05113 $\pm$ 0,00403	0,02365 $\pm$ 0,21260
<b>E75</b>	-0,02990 $\pm$ 0,00856	-0,06005 $\pm$ 0,00652	0,01460 $\pm$ 0,02241
<b>E100</b>	-0,05765 $\pm$ 0,00598	-0,07568 $\pm$ 0,00204	-0,00295 $\pm$ 0,15889

As Tabelas 10 e 11 apresentam a variação percentual média das massas dos cupons em imersão parcial e total, respectivamente, na mistura combustível diesel/biodiesel. No Anexo I, encontram-se as Tabelas Al.3 e Al.4 com todos os valores

das massas dos cupons, antes e após a imersão parcial, com suas respectivas variações percentuais.

- **Misturas Diesel/Biodiesel**

**Tabela 10:** Valores médios das variações percentuais das massas dos cupons em imersão parcial na mistura diesel/biodiesel após 6.552 horas

<b>Δ (%) MÉDIA DA IMERSÃO PARCIAL</b>			
<b>Mistura</b>	<b>Amostra A</b>	<b>Amostra B</b>	<b>Amostra C</b>
<b>B0</b>	-0,01562 ± 0,00277	-0,02299 ± 0,00415	-0,01832 ± 0,00557
<b>B25</b>	-0,01272 ± 0,00706	-0,03255 ± 0,01094	-0,01065 ± 0,01435
<b>B50</b>	-0,00864 ± 0,00680	0,16853 ± 0,19390	-0,00295 ± 0,00798
<b>B75</b>	-0,01326 ± 0,00378	-0,02771 ± 0,01527	-0,00834 ± 0,00942
<b>B100</b>	-0,01398 ± 0,00558	-0,01741 ± 0,00920	-0,00724 ± 0,00574

**Tabela 11:** Valores médios das variações percentuais das massas dos cupons em imersão total na mistura diesel/biodiesel após 6.552 horas

<b>Δ (%) MÉDIA DA IMERSÃO TOTAL</b>			
<b>Mistura</b>	<b>Amostra A</b>	<b>Amostra B</b>	<b>Amostra C</b>
<b>B0</b>	-0,01944 ± 0,00238	-0,03680 ± 0,00548	-0,01684 ± 0,00371
<b>B25</b>	-0,02394 ± 0,00390	-0,04083 ± 0,00574	-0,01552 ± 0,00165
<b>B50</b>	-0,01829 ± 0,00268	0,02276 ± 0,10243	-0,00933 ± 0,00319
<b>B75</b>	-0,02246 ± 0,00561	-0,02829 ± 0,00234	-0,01343 ± 0,00354
<b>B100</b>	-0,01797 ± 0,00239	-0,02299 ± 0,00400	-0,03215 ± 0,02071

Analisando-se as Tabelas 8 a 11, pode-se perceber que não houve variação percentual de massa significativa em nenhuma das amostras em suas respectivas imersões no período de 6.552 horas. Os valores negativos poderiam significar um processo de corrosão, embora não significativo, ou à retirada de partículas no momento da limpeza. Uma explicação para os valores positivos seria ou oxidação do Al nas amostras com revestimento organometálico ou à aderência de alguma partícula ou umidade na superfície da amostra.

A variação de massa durante os testes de corrosão demonstra um processo de corrosão generalizada na superfície testada. O fato de não se ter observado essa

variação evidencia a não ocorrência deste tipo de corrosão nas amostras testadas no período estudado. É importante frisar que em um período mais longo de teste, poderia haver uma variação de massa mais significativa.

## 5.2 Medida do pH

Geralmente mede-se este parâmetro para analisar a qualidade do álcool combustível, já para a análise das especificações da gasolina a sua medida não é comum, segundo a ANP. Dessa maneira, uma relação natural que se pode fazer entre o pH e as chapas de aço carbono é que quanto menor o valor do pH mais propício à corrosividade as chapas estarão.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os valores médios do pH antes e após a imersão no período de 6.552 horas nas misturas gasolina/etanol e diesel/biodiesel, respectivamente.

**Tabela 12:** Valores médios do pH antes e após a imersão, no período de 6.552 horas, na mistura gasolina/etanol

Mistura	pH			
	$\bar{X}_{(antes)}$	$\bar{X}_{(depois)}$		
		Amostra A	Amostra B	Amostra C
<b>E0</b>	4,43 ± 0,04	6,87 ± 0,03	6,83 ± 0,02	5,96 ± 0,04
<b>E20</b>	5,03 ± 0,03	6,81 ± 0,01	7,06 ± 0,66	5,40 ± 0,01
<b>E50</b>	5,18 ± 0,03	7,08 ± 0,01	7,02 ± 0,01	5,66 ± 0,04
<b>E75</b>	5,81 ± 0,14	7,25 ± 0,03	7,15 ± 0,03	5,80 ± 0,02
<b>E100</b>	5,46 ± 0,01	7,43 ± 0,02	7,27 ± 0,04	5,84 ± 0,01

**Tabela 13:** Valores médios do pH antes e após a imersão, no período de 6.552 horas, na mistura diesel/biodiesel

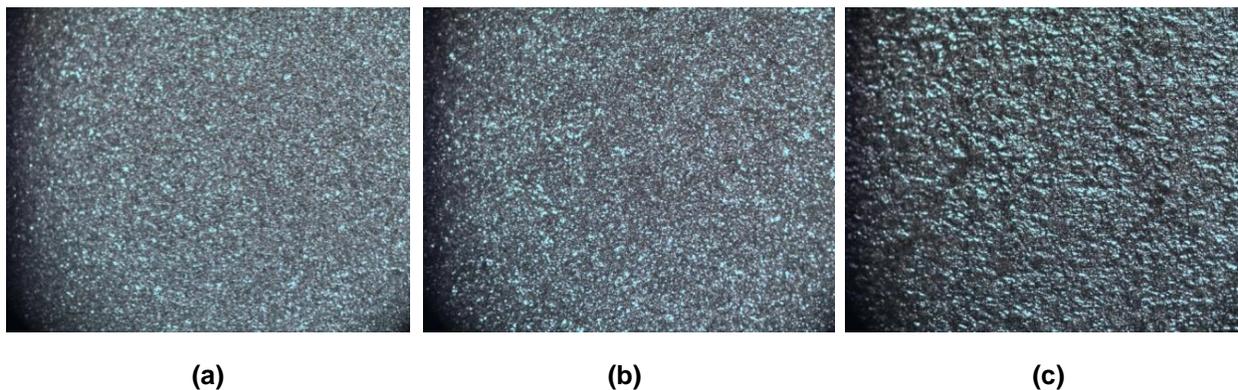
Mistura	pH			
	$\bar{X}_{(antes)}$	$\bar{X}_{(depois)}$		
		Amostra A	Amostra B	Amostra C
<b>B0</b>	4,76 ± 0,06	4,82 ± 0,01	4,82 ± 0,02	4,82 ± 0,02
<b>B25</b>	5,30 ± 0,02	5,30 ± 0,03	5,29 ± 0,01	5,28 ± 0,01
<b>B50</b>	5,31 ± 0,02	5,31 ± 0,01	5,32 ± 0,01	5,31 ± 0,03
<b>B75</b>	5,43 ± 0,01	5,44 ± 0,01	5,46 ± 0,02	5,37 ± 0,02
<b>B100</b>	5,32 ± 0,01	5,35 ± 0,01	5,38 ± 0,01	5,32 ± 0,02

Para este trabalho se encontrou dificuldade para medida desta propriedade. Na medida dos valores do pH para os combustíveis gasolina/etanol foi utilizado o titulador TITROLINE ALPHA SCHOTT com eletrodo N6480 da SCHOTT, porém esse eletrodo deu problema e foi necessário a utilização do pHmetro pH METER, modelo PHS-3B para fazer a medida do pH das mistura diesel/biodiesel. Este pHmetro, não parecia ser muito confiável, uma vez que, mesmo depois de calibrado, os valores oscilavam de negativo até 14, por exemplo. Depois de várias tentativas, os valores se aproximavam ao da literatura.

Mesmo diante dessa dificuldade, notou-se que o pH para o meio diesel/biodiesel foi um pouco mais ácido do que para o meio gasolina/etanol, mas esta diferença não foi suficiente para diferenciar em qual solução os cupons sofreram uma corrosão mais acentuada. E também foi possível notar que o pH não foi determinante na evolução da corrosão, uma vez que os valores obtidos foram praticamente de pHs neutros e quase não variaram entre si.

### **5.3 Lupa Estereoscópica**

A Figura 20 representa as amostras características das chapas de aço carbono A, B e C respectivamente, antes da imersão, com uma ampliação final de 50X , que é o resultado do produto obtido pela ampliação da lente ocular pela objetiva, sendo que a ocular desta lupa possui uma ampliação de 10X.

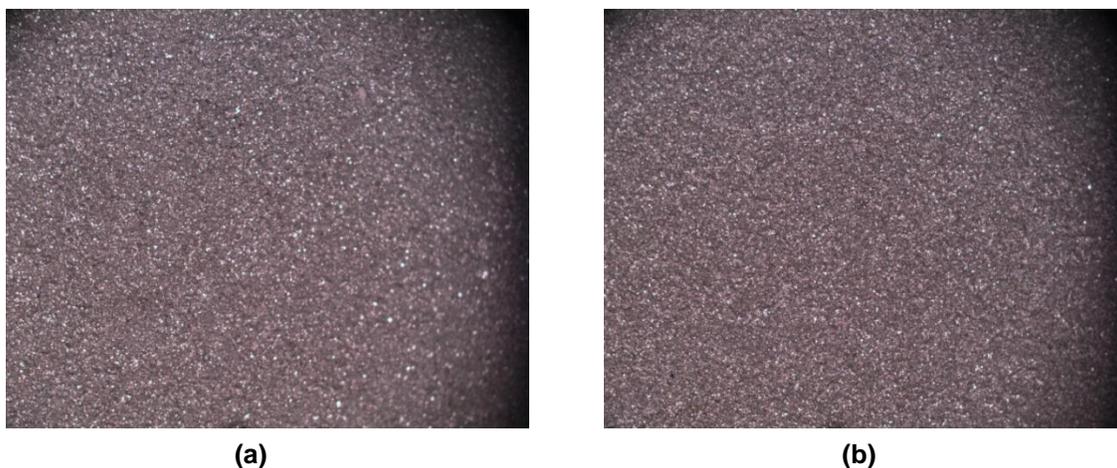


**Figura 20** – Micrografia da superfície das chapas de aço carbono, com ampliação de 50 vezes, antes da imersão nos combustíveis gasolina/etanol e diesel/biodiesel. (a): amostra A; (b): amostra B; (c): amostra C.

Lembrando que as amostras A e B se referem ao aço carbono de Estampagem Extra Profunda com revestimento organometálico, representando dois fabricantes diferentes e a amostra C se refere ao aço carbono ASTM A-36 que não possui revestimento.

As Figuras 21 e 22 se referem às amostras A, B e C após a imersão parcial nas diferentes diluições da mistura gasolina/etanol, com ampliação de 25X e 50X.

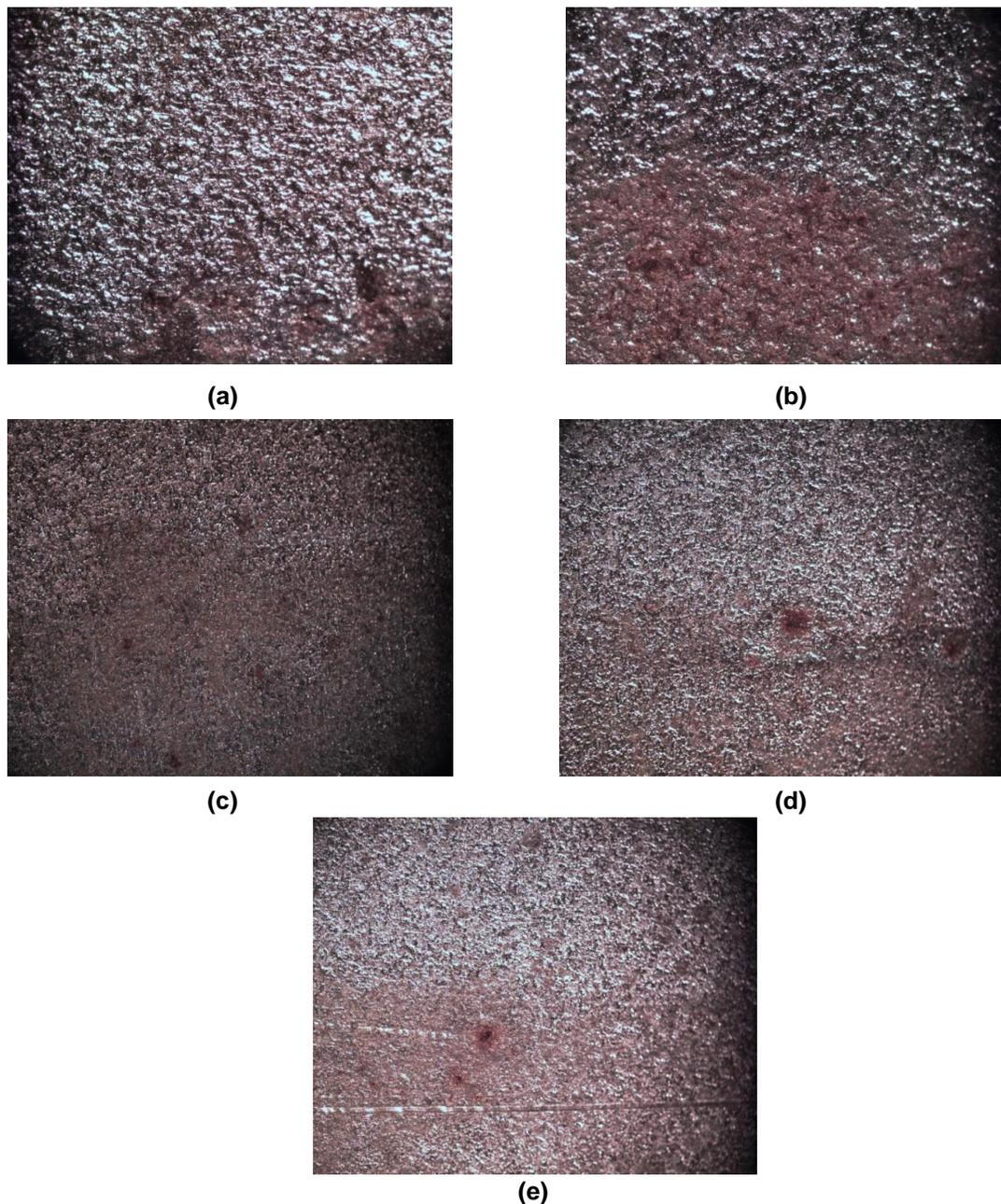
A micrografia da Figura 21(a) se refere à amostra A imersa parcialmente na solução E0, ou seja, possui apenas gasolina A com 25% de etanol anidro. É válido ressaltar que este resultado foi igual para todas as outras diluições, inclusive para a imersão total, como também para as misturas diesel/biodiesel, mostrando que não houve corrosão em toda a superfície. A micrografia da Figura 21(b) se refere à amostra B imersa parcialmente na solução E20, ou seja, na mistura gasolina A com 25% de etanol anidro foi acrescentado 20% de álcool hidratado. Neste caso, também se obteve o mesmo resultado para todas as outras diluições como para as misturas diesel/biodiesel e pode-se perceber que a superfície não apresenta corrosão.



**Figura 21** – Micrografia da superfície do aço carbono com revestimento organometálico, com ampliação de 50 vezes, após a imersão parcial nos combustíveis gasolina/etanol e diesel/biodiesel no período de 6.552 horas. (a): amostra A imersa em E0; (b): amostra B imersa em E20.

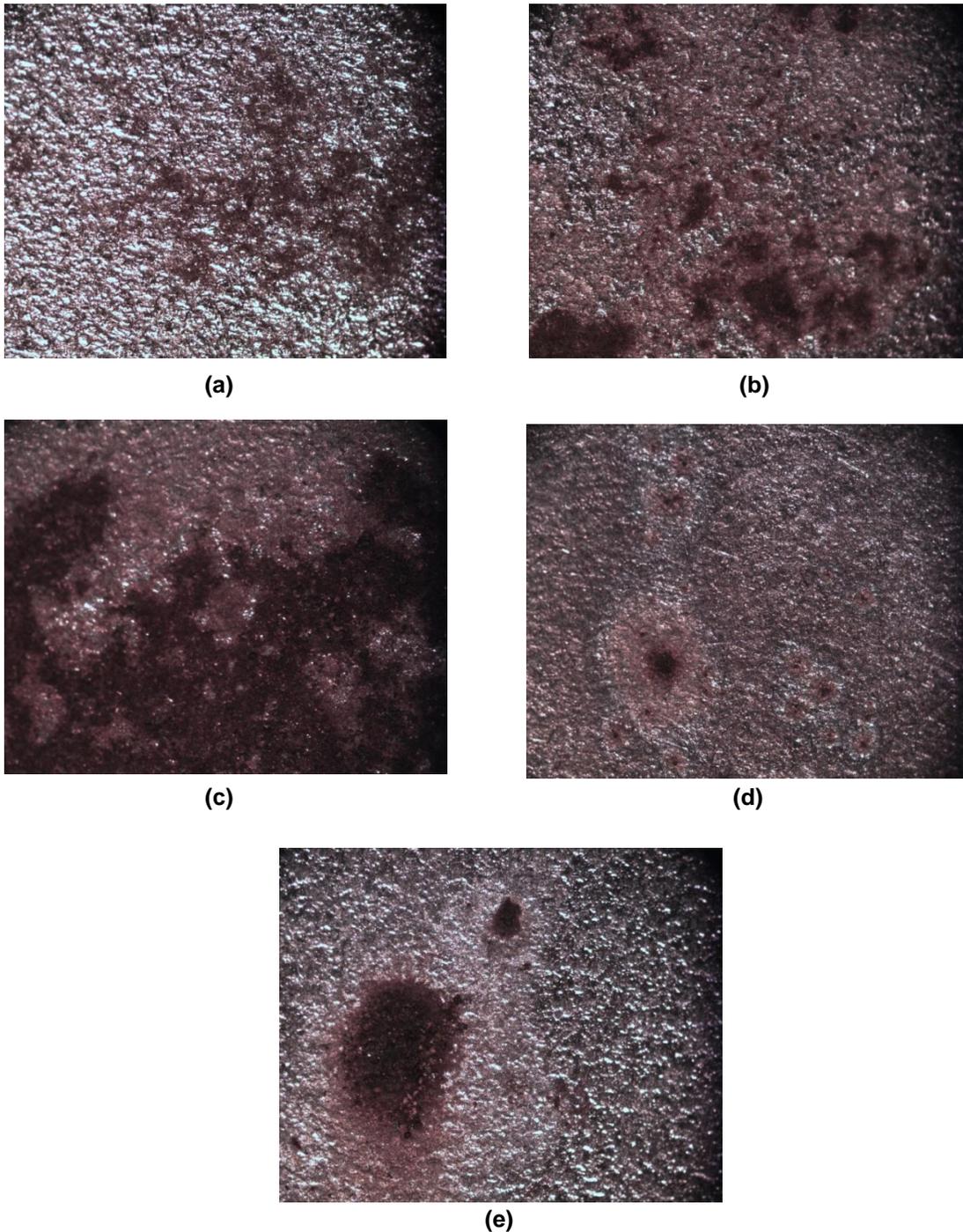
A Figura 22 apresenta micrografias da amostra C, que não possui revestimento organometálico, imersa parcialmente nas misturas gasolina/etanol por um período de 6.552 horas.

Analisando-a percebe-se que a interface  $O_2$ /combustível esta bem definida, e a corrosão mais acentuada ocorreu na parte submersa ao combustível, que se refere à parte de baixo da micrografia. Na parte não submersa consegue-se visualizar, também, alguns pontos de oxidação devido ao vapor de combustível.



**Figura 22** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial em gasolina/etanol no período de 6.552 horas. (a): solução E0 com ampliação de 50 vezes; (b): solução E20 com ampliação de 50 vezes; (c): solução E50 com ampliação de 25 vezes; (d): solução E75 com ampliação de 25 vezes; (e): solução E100 com ampliação de 25 vezes.

A Figura 23 se refere à amostra C após a imersão total nas diferentes diluições da mistura gasolina/etanol num período de 6.552 horas, com ampliação de 50X.



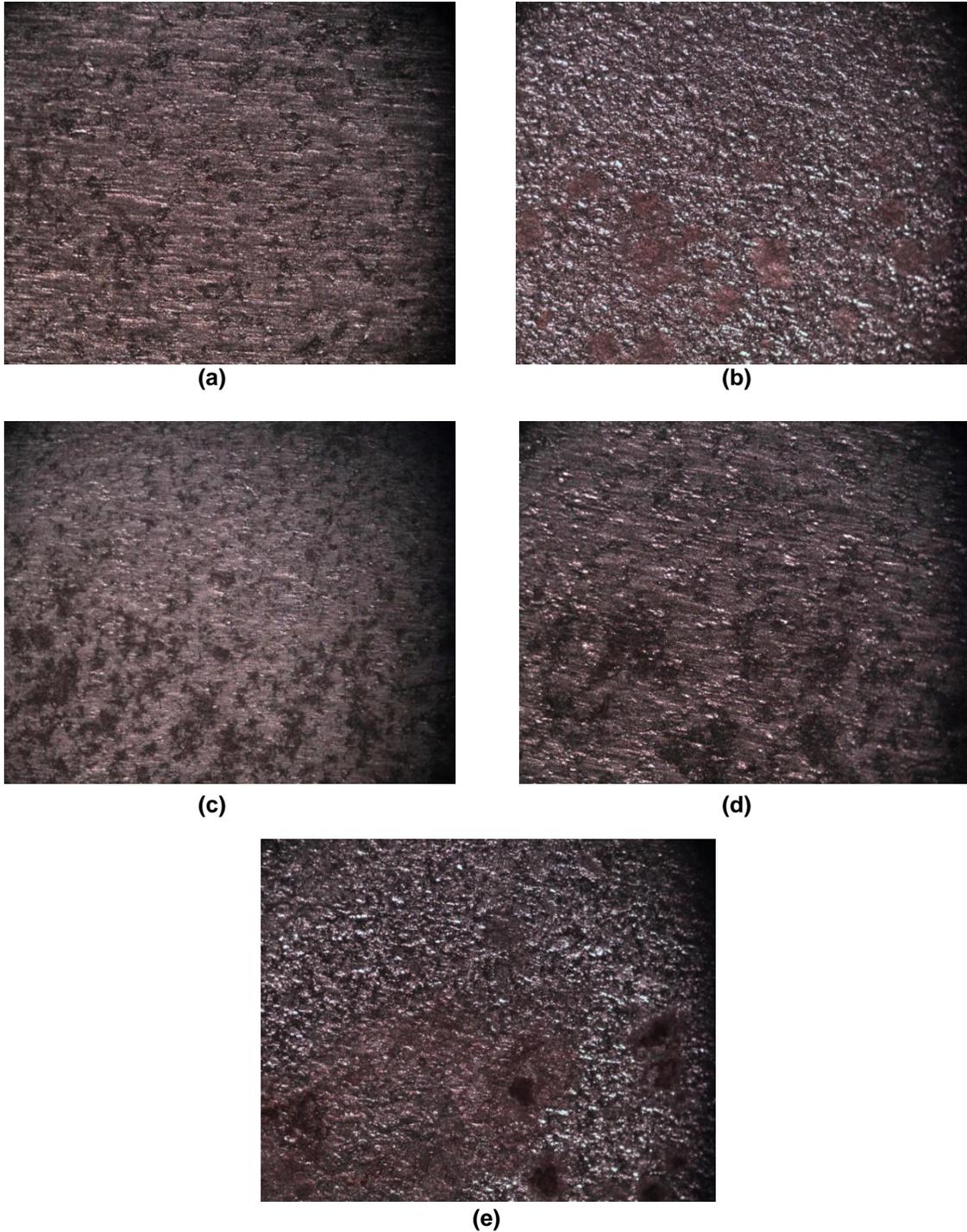
**Figura 23** – Micrografia da superfície da amostra C, com ampliação de 50 vezes, após a imersão total em gasolina/etanol no período de 6.552 horas. (a): solução E0; (b): solução E20; (c): solução E50; (d): solução E75; (e): solução E100.

Analisando-se a Figura 23, pode-se perceber que ocorreram vários pontos de corrosão, como observado na imersão parcial. Porém, neste caso, a corrosão ocorreu de forma mais uniforme em toda superfície, já que na imersão parcial a corrosão mais acentuada foi na parte submersa e principalmente na interface  $O_2$ /combustível devido à formação da célula de aeração diferencial.

As micrografias da Figura 24 representam as amostras do aço carbono ASTM A-36 imersas parcialmente na mistura combustível diesel/biodiesel nas proporções B0, B25, B50, B75 e B100. Lembrando-se que estes números correspondem à proporção volumétrica de biodiesel B100 adicionado ao diesel S50.

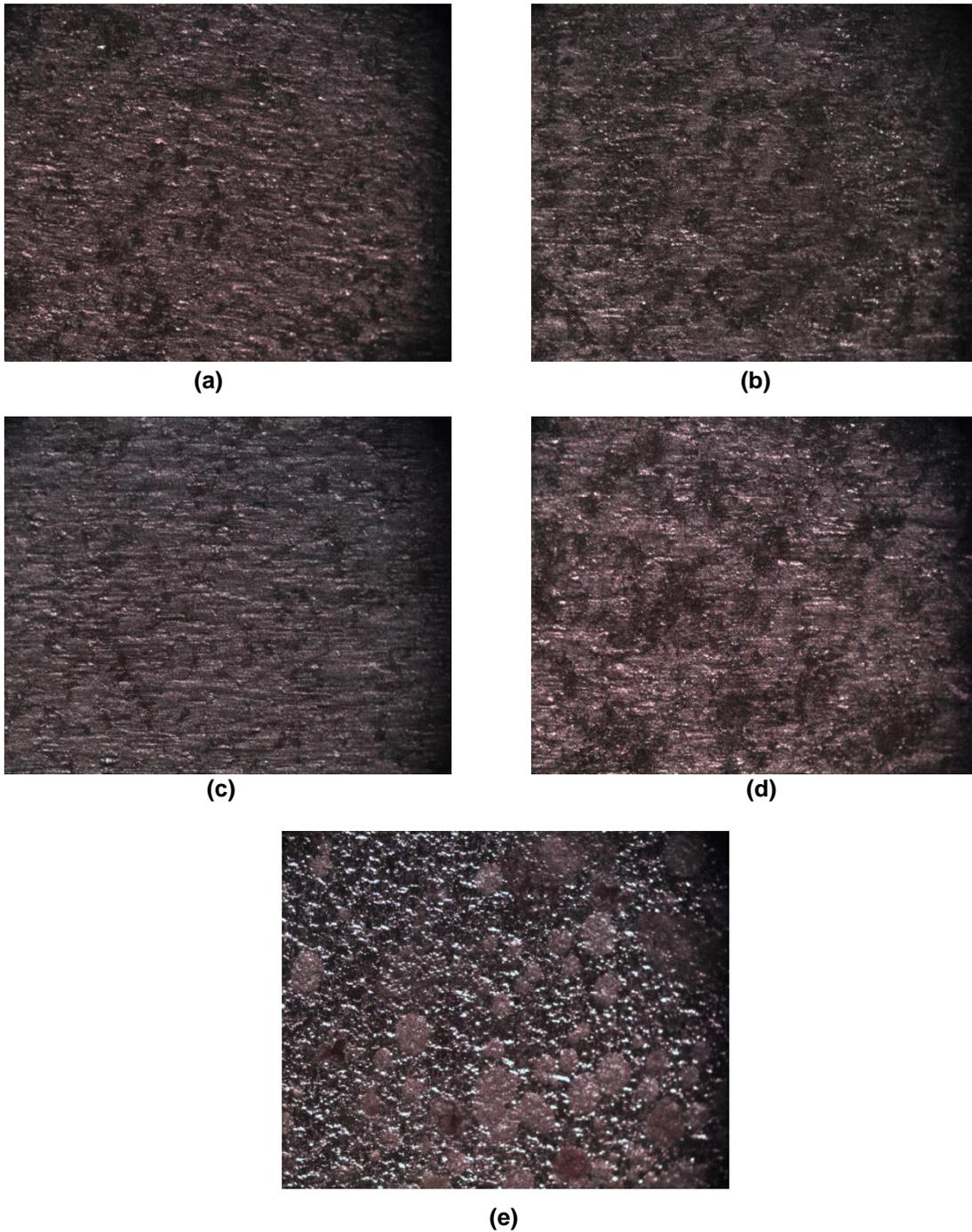
Analisando-se a micrografia referente à Figura 24(a), nota-se que houve uma evolução no processo de corrosão ao se comparar com a chapa antes da imersão. Porém não se conseguiu observar uma região de interface líquido-ar. Nesta amostra especificamente, apesar de ser uma imersão parcial, a corrosão foi praticamente generalizada.

Já na Figura 24(b), (c), (d) e (e) consegue-se visualizar essa região de interface, onde pode ser observado que a região submersa no combustível, no período de 6.552 horas, esta mais propícia à corrosão do que a região não submersa.



**Figura 24** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial em diesel/biodiesel no período de 6.552 horas. (a): solução B0 com ampliação de 50 vezes; (b): solução B25 com ampliação de 50 vezes; (c): solução B50 com ampliação de 25 vezes; (d): solução B75 com ampliação de 50 vezes; (e): solução B100 com ampliação de 50 vezes.

A Figura 25, também se refere à amostra C, porém em imersão total nas misturas diesel/biodiesel.



**Figura 25** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total em diesel/biodiesel no período de 6.552 horas com ampliação de 50 vezes. (a): solução B0; (b): solução B25; (c): solução B50; (d): solução B75; (e): solução B100.

Ao se observar a Figura 25, nota-se que todas as amostras sofreram corrosão após a imersão em diesel/biodiesel. E, diferentemente da imersão parcial, essa foi mais generalizada.

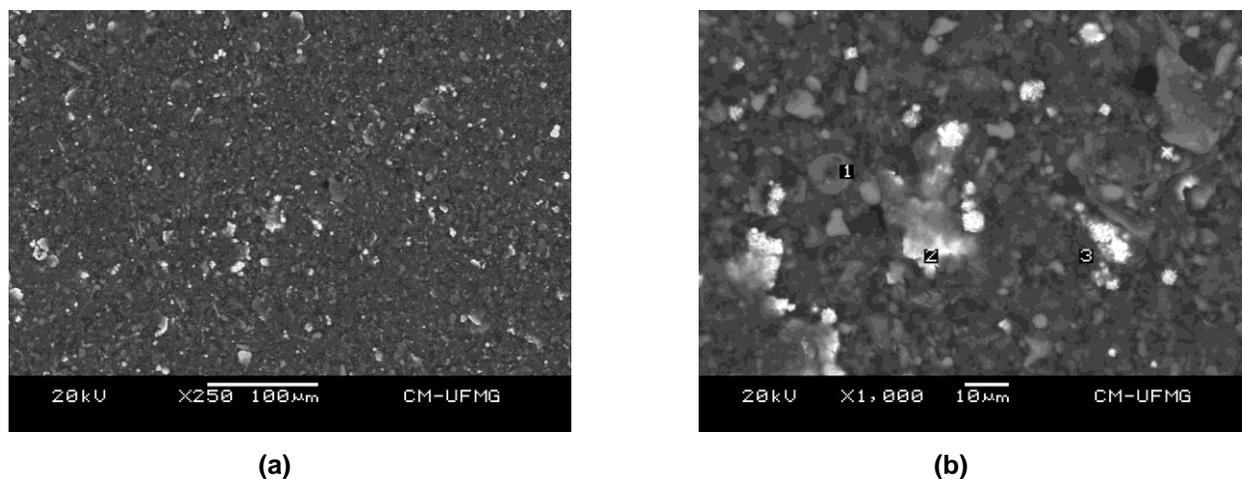
Um aspecto que é necessário ressaltar se refere às amostras apresentadas nas Figuras 24(a), 24(c), 24(d) e 25(a), 25(b), 25(c), 25(d). Estas chapas de aço carbono ASTM A-36 possuíam inicialmente uma camada escura de óxido na superfície, e isso, provavelmente, as protegeram, um pouco, durante a imersão. Mas mesmo assim, este fato não evitou que a corrosão ocorresse.

Em todas as chapas sem revestimento, tanto na imersão parcial quanto na total, independente do tipo de combustível, ocorreu corrosão localizada por pite. Na parcial também houve a incidência de corrosão atmosférica devido ao efeito combinado da formação e quebra da camada de óxido. A umidade relativa existente na atmosfera é responsável pela quebra da camada de óxido proveniente da corrosão, o que torna possível o ataque localizado.

De acordo com FARIA [200-], a influência da umidade na ação corrosiva da atmosfera é acentuada, pois se sabe que o ferro em atmosfera de baixa umidade relativa praticamente não sofre corrosão: em umidade relativa em torno de 60% o processo corrosivo é lento, mas acima de 70% ele é acelerado.

#### **5.4 Microscópio Eletrônico de Varredura**

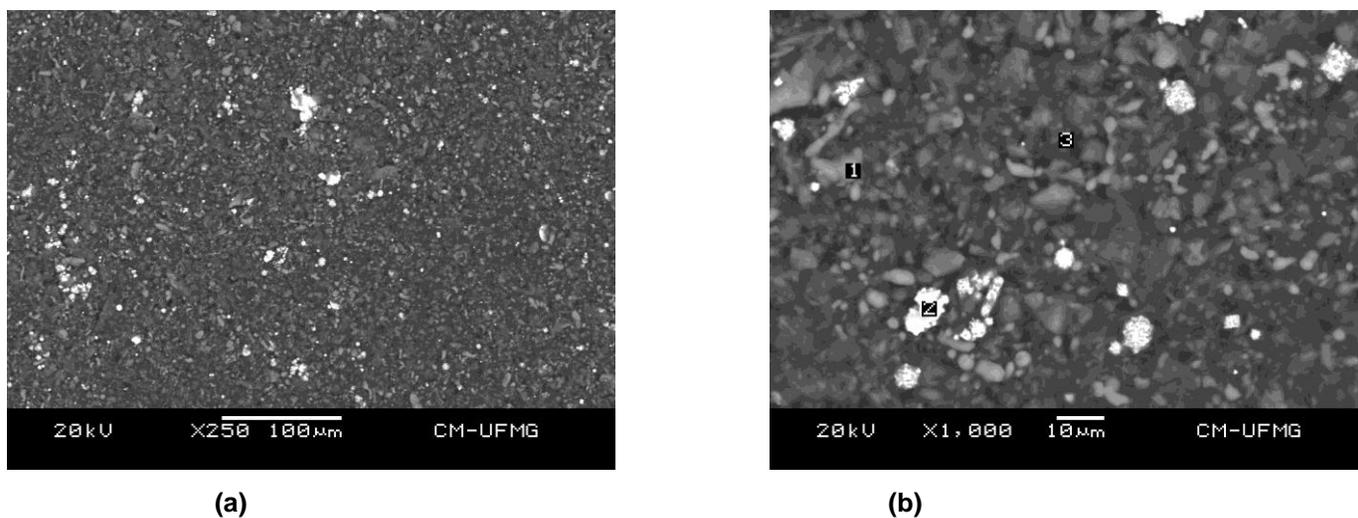
As Figuras 26 e 27 representam as imagens obtidas através do MEV, com ampliação de 250 e 1000 vezes, das superfícies das amostras A e B, respectivamente. A amostra A se refere a imersão parcial E0 e a amostra B a imersão parcial B20. Colocou-se apenas um resultado, pois este foi o mesmo para todas as imersões nos diferentes combustíveis num período de 6.552 horas. Logo abaixo dessas imagens, há uma tabela com os elementos encontrados na superfície de cada amostra, através da análise de EDS, e suas respectivas porcentagens em massa. Os espectros destes EDS encontram-se no Anexo II, Figuras AII.1 e AII.2.



**Figura 26** – Micrografia da superfície da amostra A após a imersão parcial de 6.552 horas em E0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 14:** Elementos encontrados, na superfície da amostra A, pelo EDS e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2	ÁREA 3
	W(%)		
<b>C</b>	44,32	12,81	36,22
<b>O</b>	2,37	-	-
<b>Al</b>	50,32	0,43	9,73
<b>P</b>	2,18	-	0,88
<b>Ni</b>	0,82	84,03	21,35
<b>Fe</b>	-	1,31	10,60
<b>Zn</b>	-	1,42	15,26
<b>Mg</b>	-	-	1,20
<b>Si</b>	-	-	1,60
<b>Ti</b>	-	-	3,16



**Figura 27** – Micrografia da superfície da amostra B após a imersão parcial de 6.552 horas em B20. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 15:** Elementos encontrados, na superfície da amostra B, pelo EDS e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2	ÁREA 3
	W(%)		
<b>C</b>	36,93	30,82	74,38
<b>Al</b>	63,07	0,64	13,49
<b>O</b>	-	0,00	4,05
<b>Mg</b>	-	0,07	0,77
<b>Si</b>	-	0,37	2,55
<b>Fe</b>	-	1,72	0,78
<b>Ni</b>	-	64,71	-
<b>Zn</b>	-	1,68	1,39
<b>P</b>	-	-	1,97

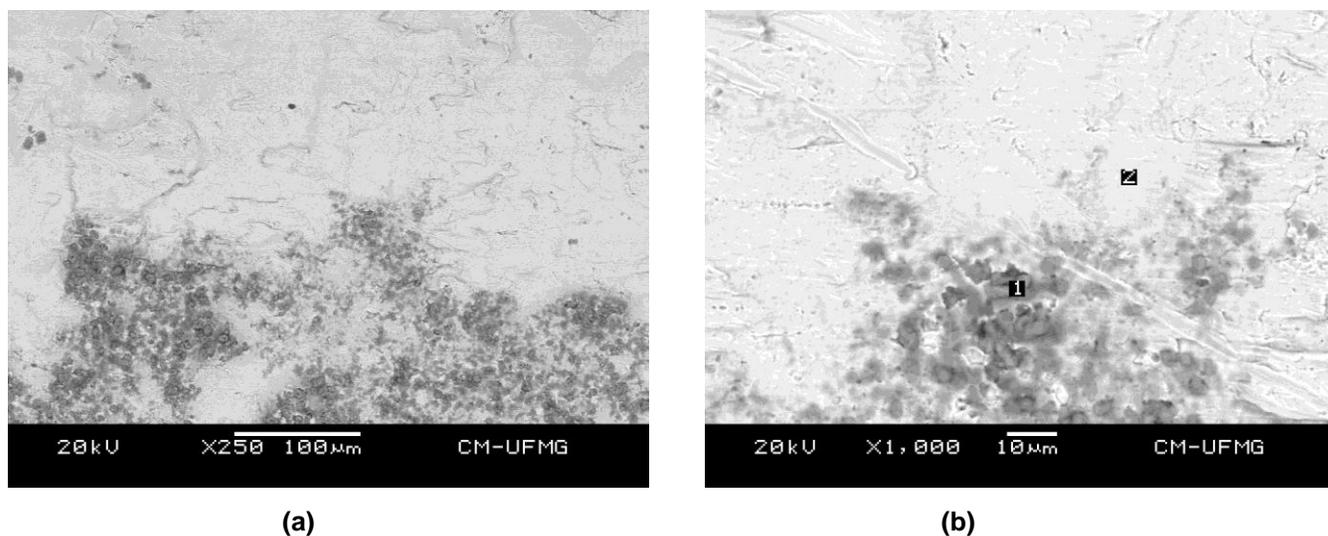
Observa-se, nessas imagens, uma gradação de cores, em que a escala mais escura representa regiões com elementos de número atômico menor, a escala clara regiões com elementos de número atômico maior. Nesse caso, a área mais clara, região 2, predomina a presença de carbono e níquel, porém na amostra A a quantidade de Ni presente é maior. Na região 1, predominam os elementos carbono e alumínio, mas a amostra B possui uma quantidade maior deste último elemento. Já na região 3, parte mais escura, para a amostra B encontrou-se carbono (em maior quantidade), alumínio e oxigênio e para a amostra A não se encontrou oxigênio, e, além desses elementos encontrou-se níquel, zinco, ferro e outros em menor quantidade.

Pode-se concluir, qualitativamente, então, através da análise do EDS, que o revestimento organometálico, em conformidade com SALIBA (2013), possui alumínio e o teor encontrado na amostra A é menor do que em B. Pode-se dizer também que o revestimento possui Ni, predominante na região 2. Na região 1, predomina-se a presença do Al e na região 3 a presença do elemento C é encontrado em maior proporção.

Como o aço é galvanizado, provavelmente esta quantidade significativa de zinco encontrada tem origem devido a este processo.

Podemos afirmar também, através das imagens obtidas pelo MEV, e da análise por EDS, que estas amostras com revestimento organometálico não sofreram nenhum tipo de corrosão. Pelo baixo teor de Fe, não possuem trincas, nem descontinuidades visíveis.

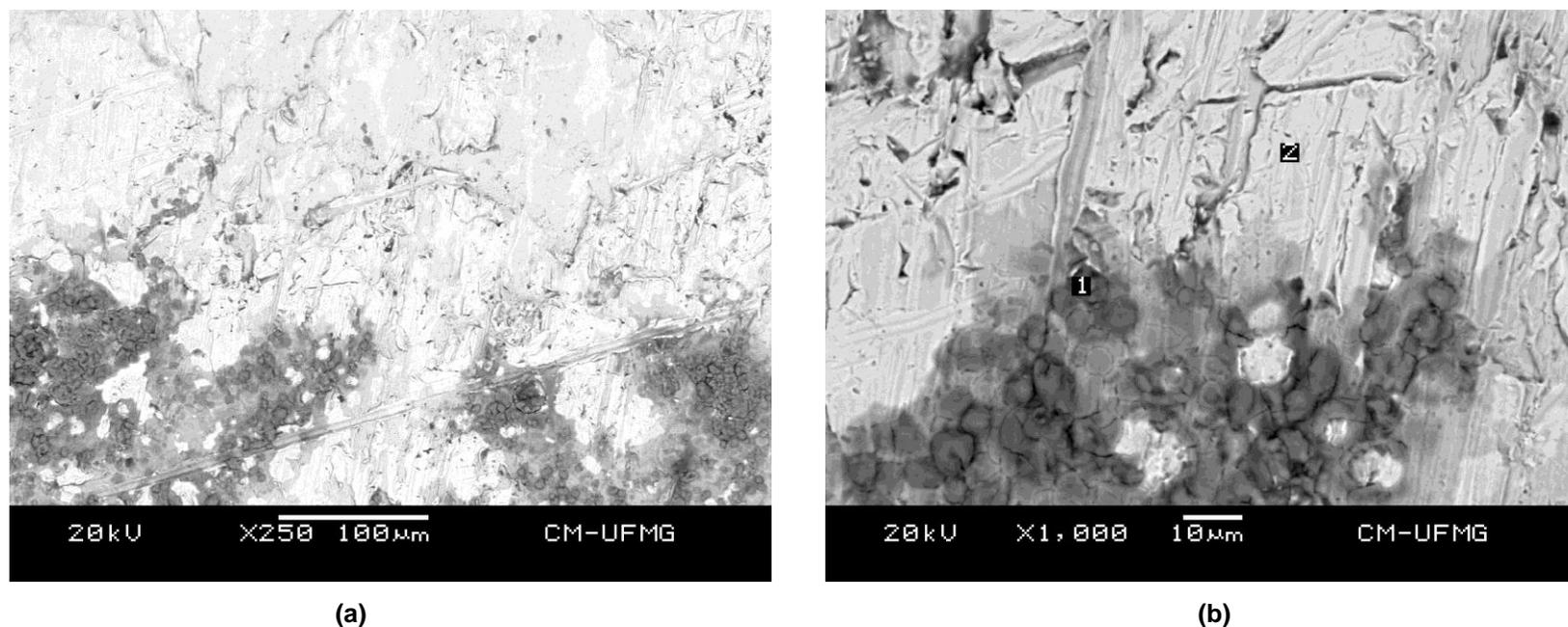
As Figuras 28 a 32 representam as imagens obtidas pelo MEV, com ampliação de 250 e 1000 vezes, da amostra C, após a imersão parcial na mistura gasolina/etanol juntamente com uma tabela contendo os elementos encontrados através da análise de EDS, e suas respectivas porcentagens em massa. Os espectros destes EDS encontram-se no Anexo III, Figuras AIII.1 a AIII.10.



**Figura 28** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 16:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E0 e suas porcentagens em massa

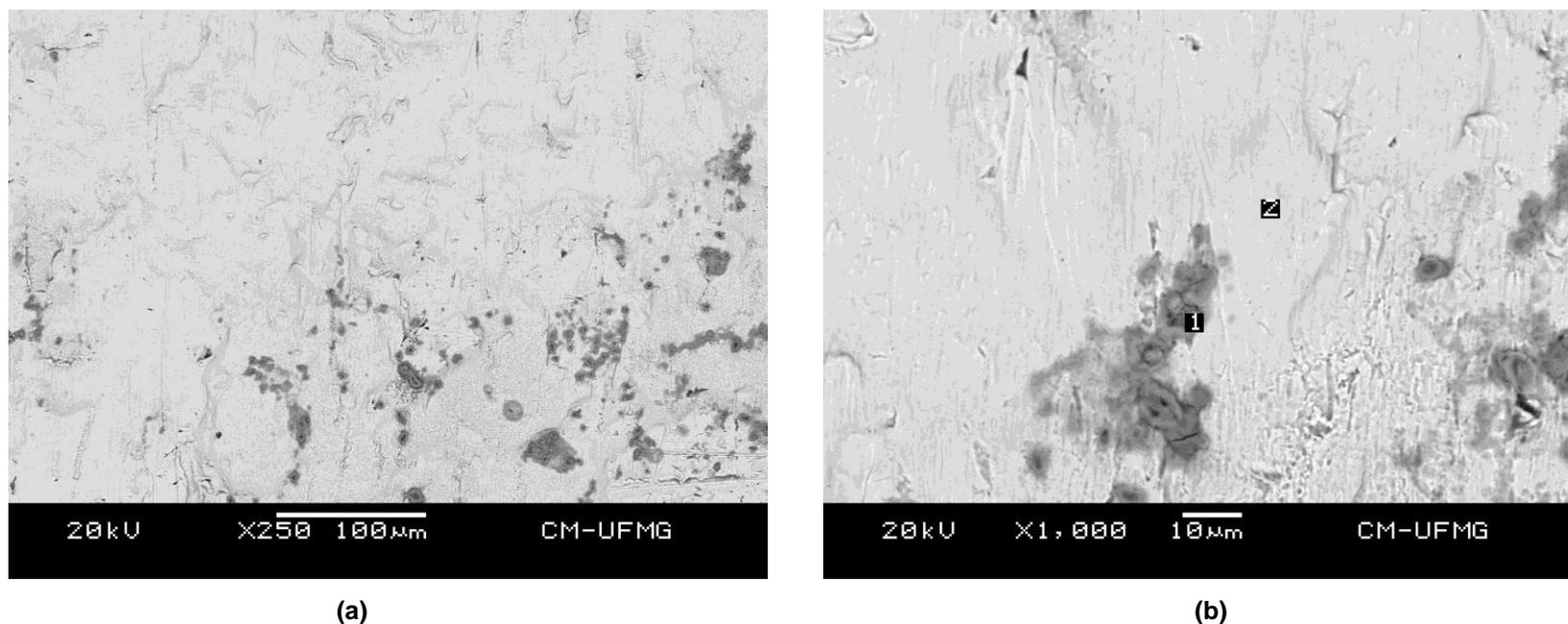
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	17,20	4,71
<b>O</b>	9,51	-
<b>S</b>	0,39	-
<b>Fe</b>	72,90	95,29



**Figura 29** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E20. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 17:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E20 e suas porcentagens em massa

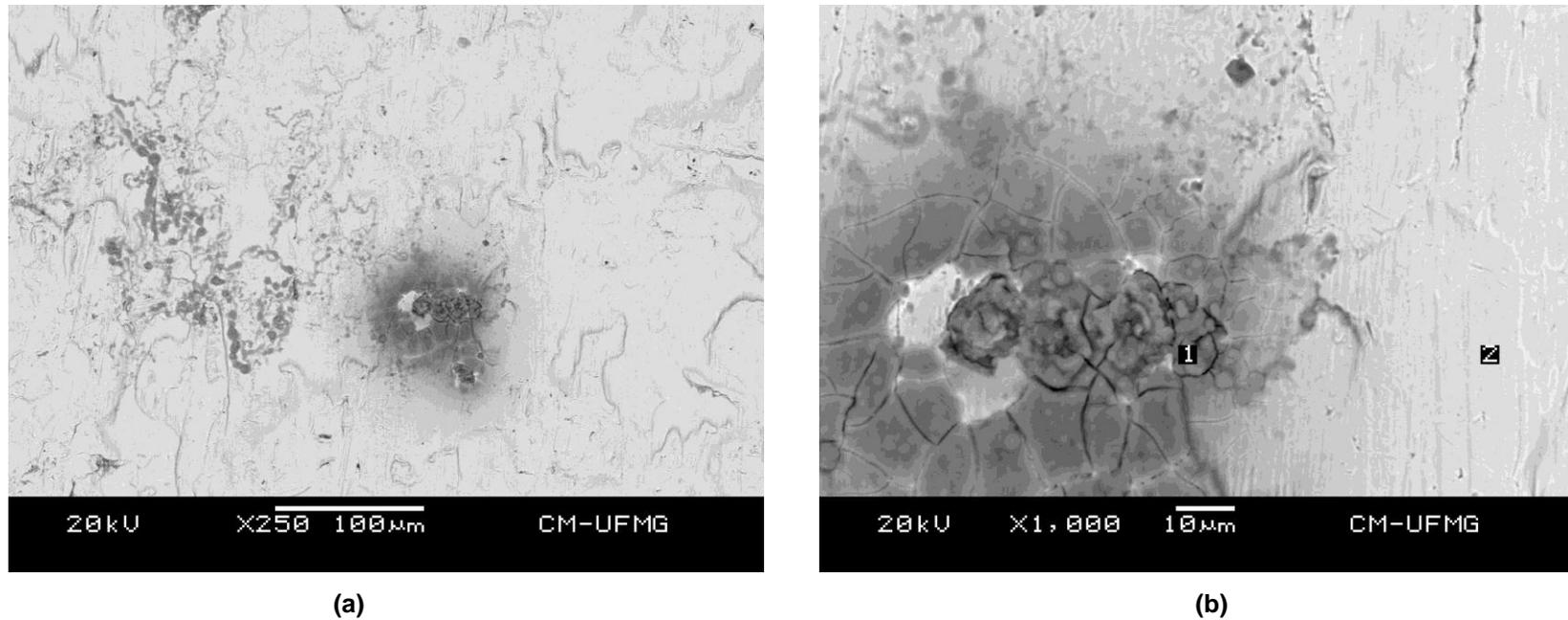
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	18,15	3,51
<b>O</b>	8,93	-
<b>Si</b>	0,31	-
<b>S</b>	0,65	-
<b>Ca</b>	0,67	-
<b>Fe</b>	71,29	96,49



**Figura 30** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E50. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 18:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E50 e suas porcentagens em massa

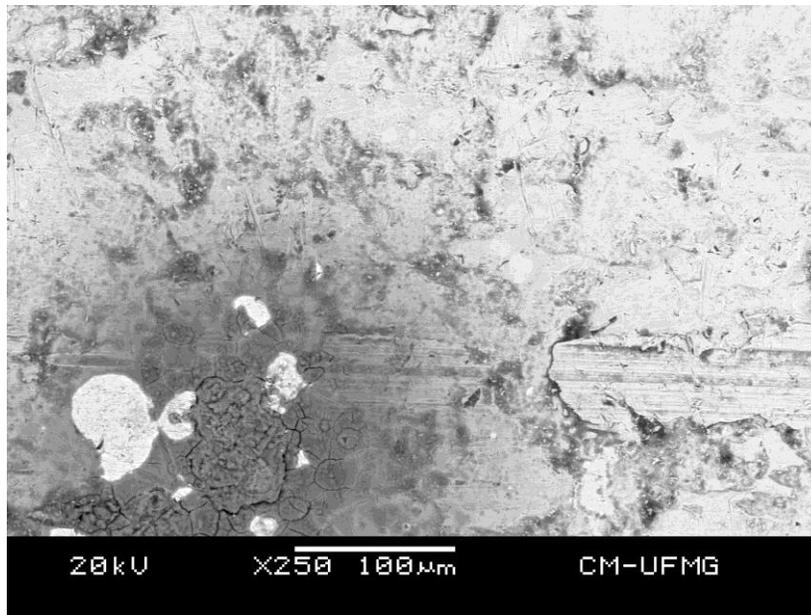
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
C	10,81	4,46
O	16,27	-
S	1,46	-
Ca	0,61	-
Mn	0,32	-
Fe	70,53	95,54



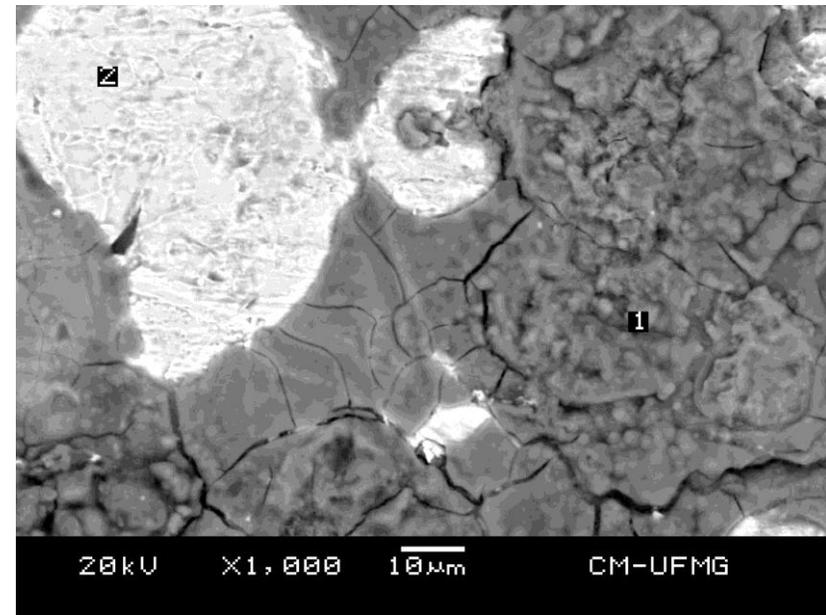
**Figura 31** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E75. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 19:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E75 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
C	25,04	3,37
O	14,42	-
Si	0,65	-
S	0,62	-
Ca	0,95	-
Fe	58,32	96,63



(a)



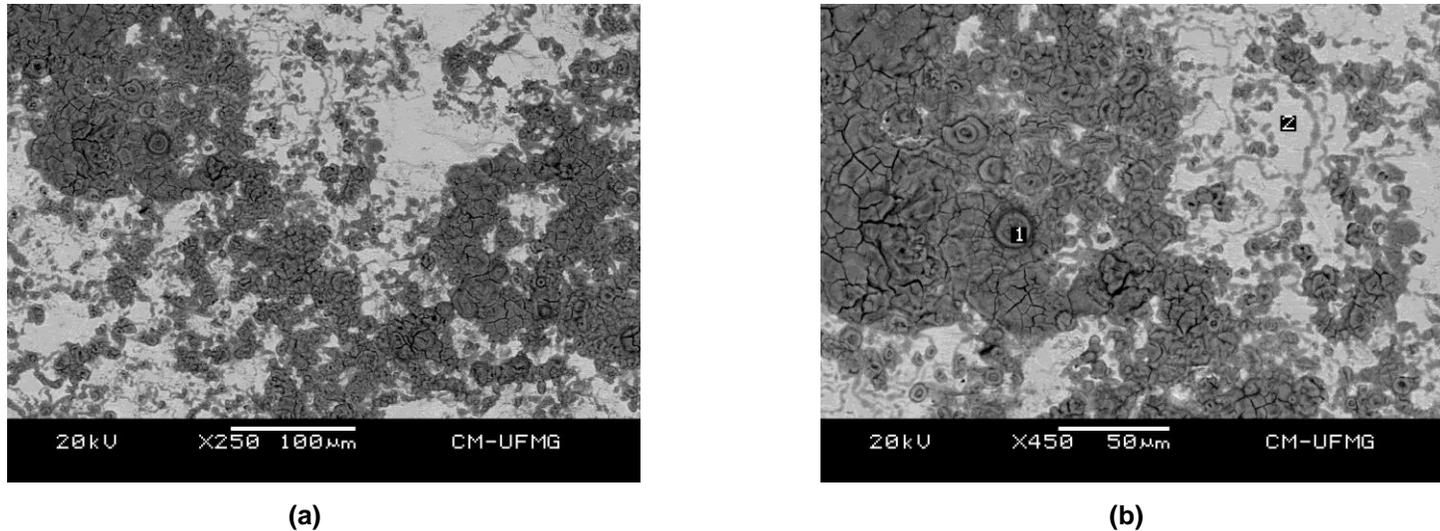
(b)

Figura 32 – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em E100. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

Tabela 20: Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial E100 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
C	18,32	4,29
O	9,25	-
Si	0,34	-
S	0,80	-
Fe	71,29	95,71

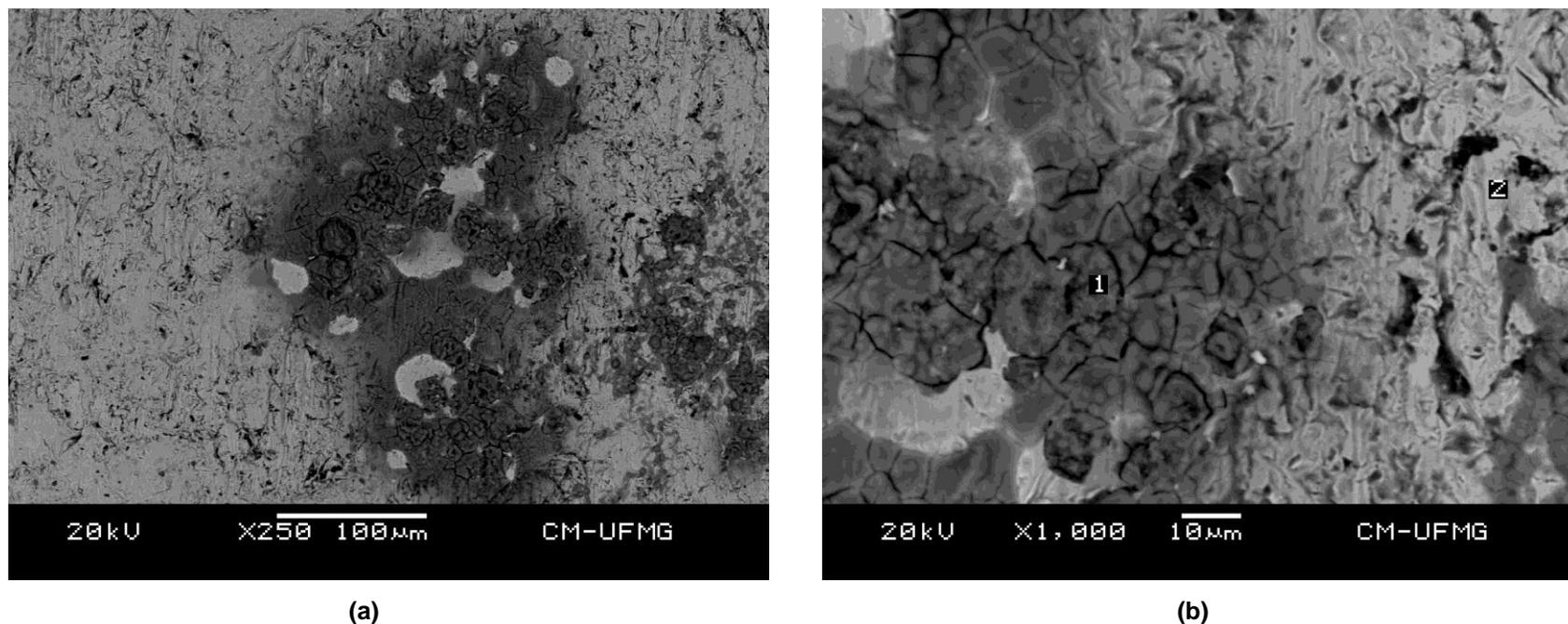
As Figuras 33 a 37 representam as imagens obtidas pelo MEV, com ampliação de 250 e 1000 vezes, da superfície da amostra C, após a imersão total de 6.552 horas na mistura gasolina/etanol juntamente com uma tabela contendo os elementos encontrados através da análise de EDS, e suas respectivas porcentagens em massa. Os espectros destes EDS encontram-se no Anexo III, Figuras AIII.11 a AIII.20.



**Figura 33** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 21:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E0 e suas porcentagens em massa

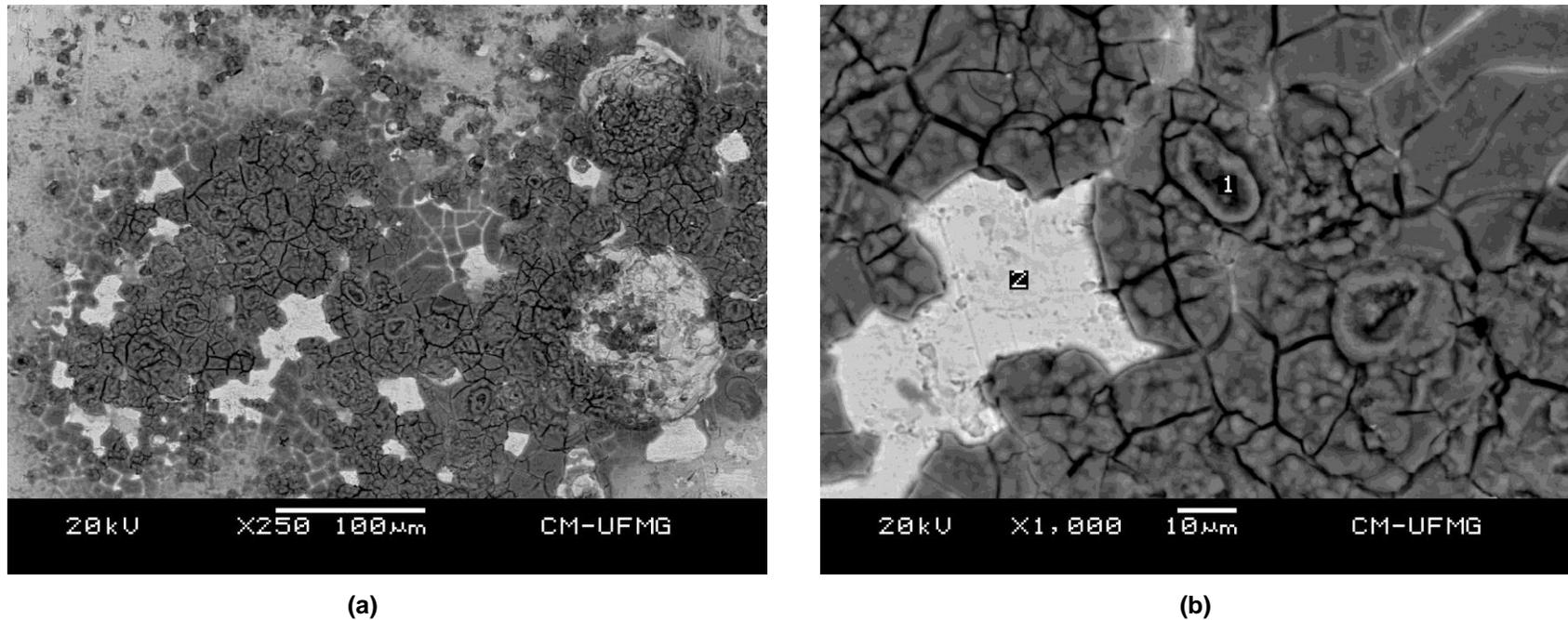
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	7,46	-
<b>O</b>	9,94	-
<b>Fe</b>	82,60	100,00



**Figura 34** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E20. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 22:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E20 e suas porcentagens em massa

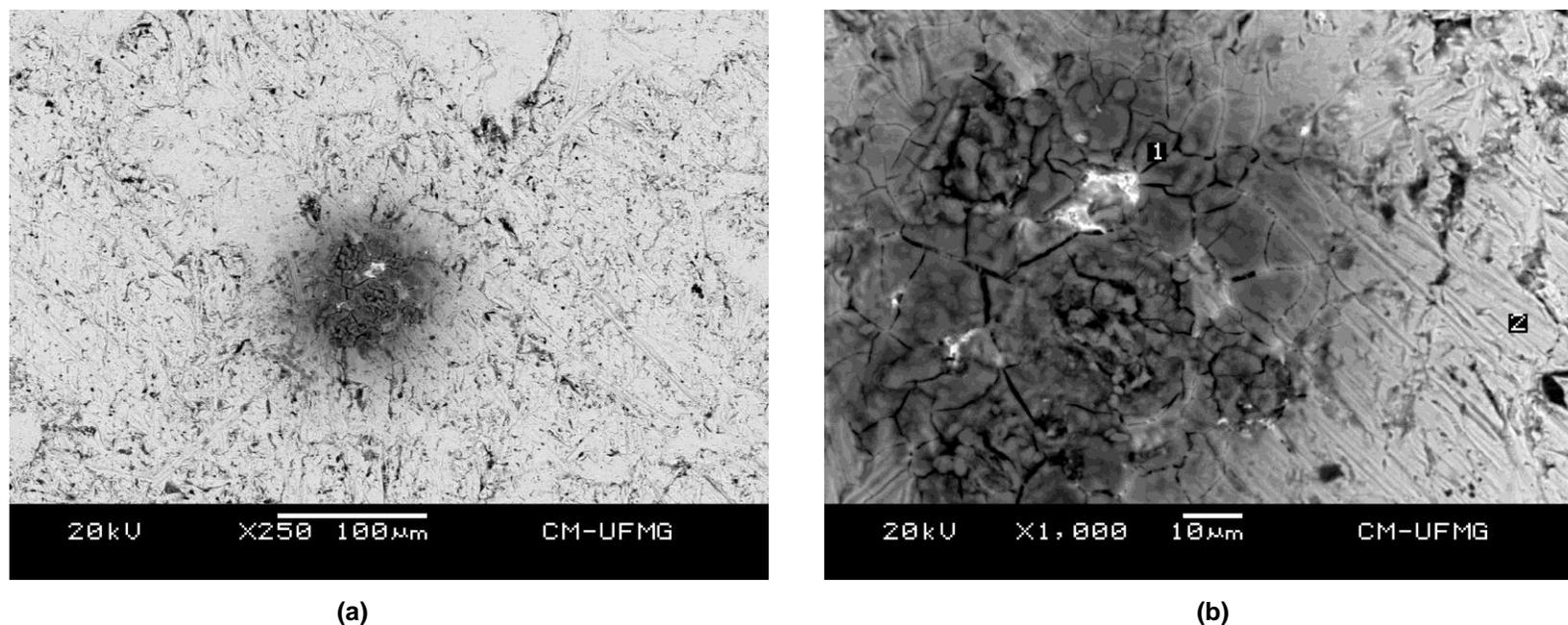
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	10,73	-
<b>O</b>	5,40	-
<b>S</b>	0,73	-
<b>Ca</b>	0,95	-
<b>Fe</b>	82,19	100,00



**Figura 35** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E50. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 23:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E50 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
C	12,37	3,57
O	6,34	-
S	1,04	-
Cl	1,38	-
Fe	78,87	96,43



**Figura 36** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E75. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 24:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E75 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
C	25,54	6,43
O	13,03	-
Si	0,44	-
S	0,77	-
Ca	0,59	-
Fe	59,63	93,57

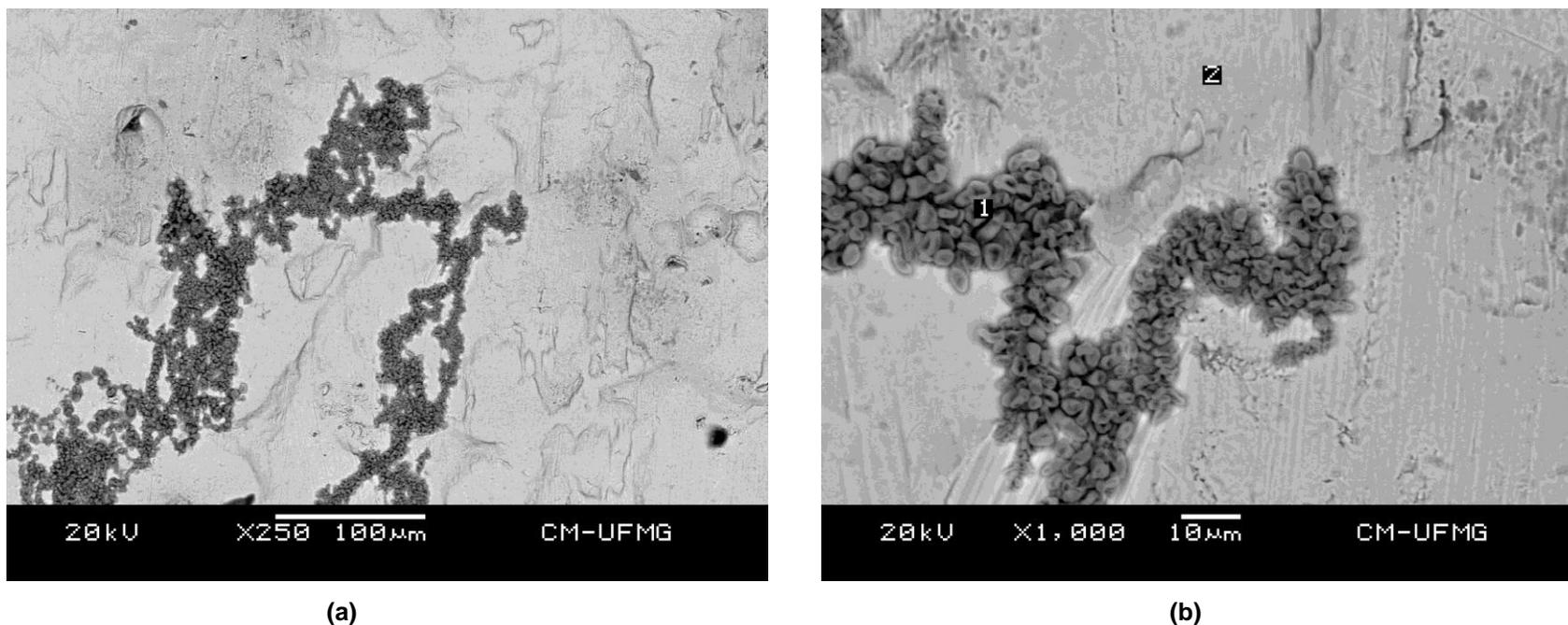
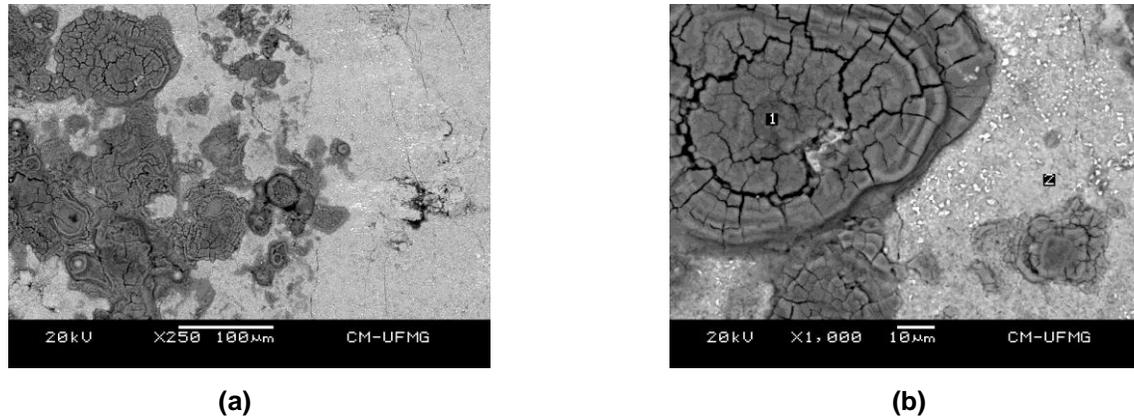


Figura 37 – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em E100. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

Tabela 25: Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total E100 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
C	9,23	4,27
O	12,84	-
Fe	77,93	95,73

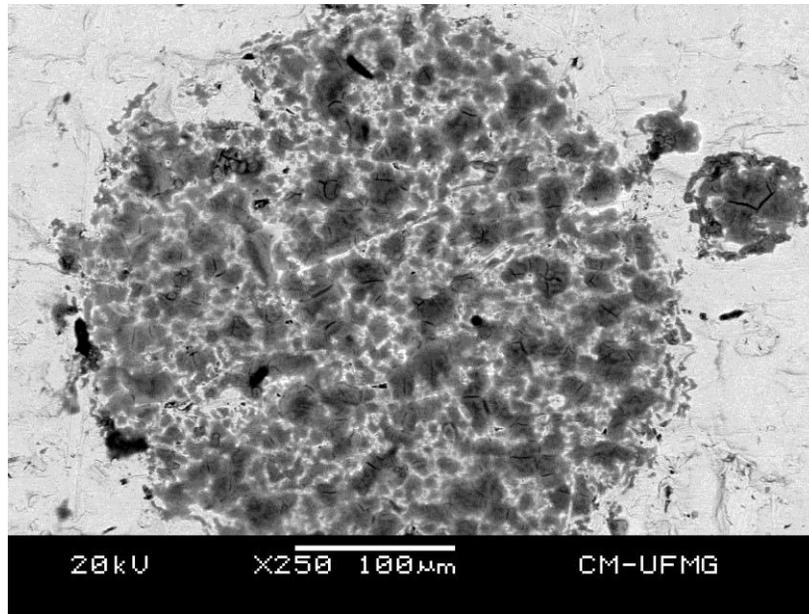
As Figuras 38 a 42 representam as imagens obtidas pelo MEV, com ampliação de 250 e 1000 vezes, da amostra C, após a imersão parcial de 6.552 horas na mistura diesel/biodiesel juntamente com uma tabela contendo os elementos encontrados através da análise de EDS (espectros no Anexo IV, Figuras AIV.1 a AIV.10), e suas respectivas porcentagens em massa.



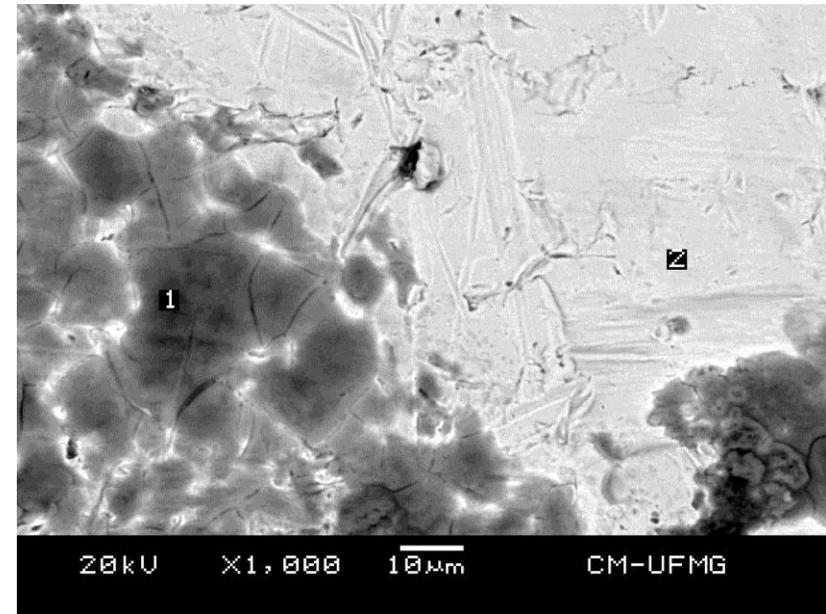
**Figura 38** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 26:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B0 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	15,23	9,22
<b>O</b>	12,34	6,83
<b>Cl</b>	0,94	-
<b>Mn</b>	0,23	-
<b>Fe</b>	71,26	83,82
<b>Si</b>	-	0,13



(a)

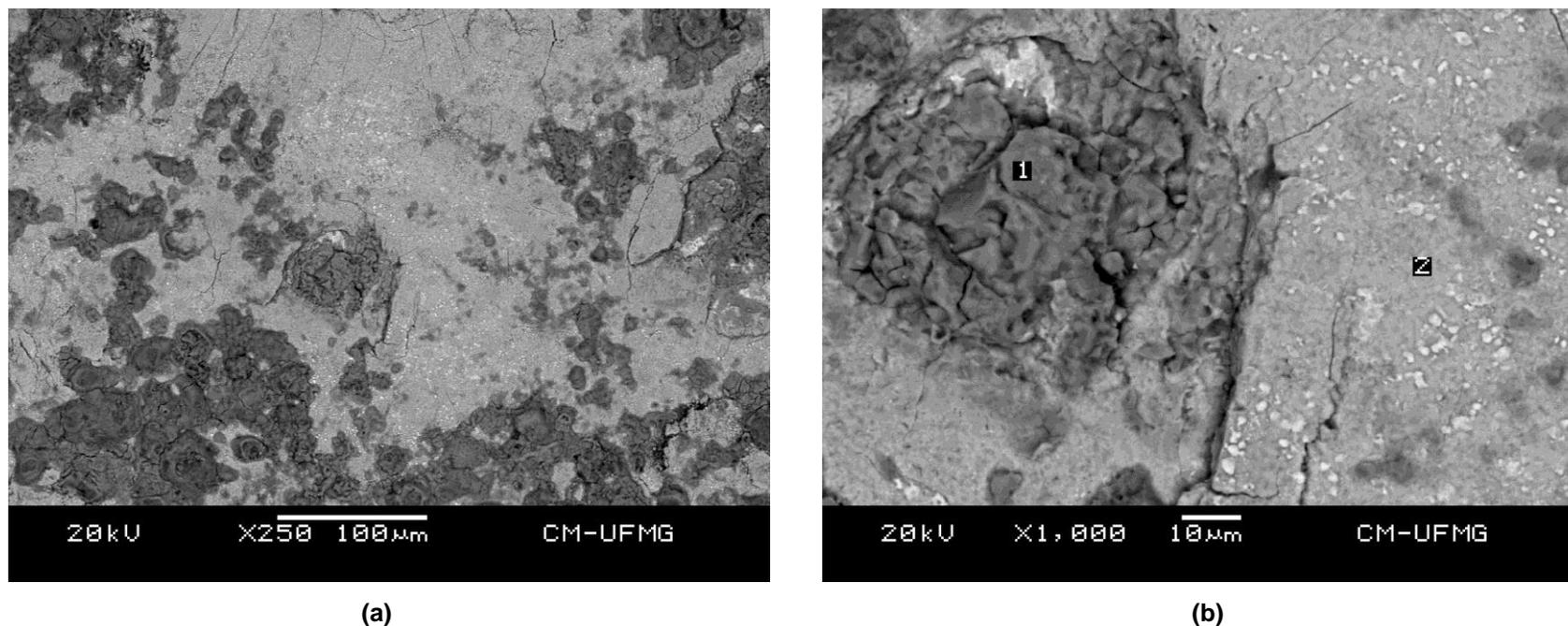


(b)

Figura 39 – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B25. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

Tabela 27: Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B25 e suas porcentagens em massa

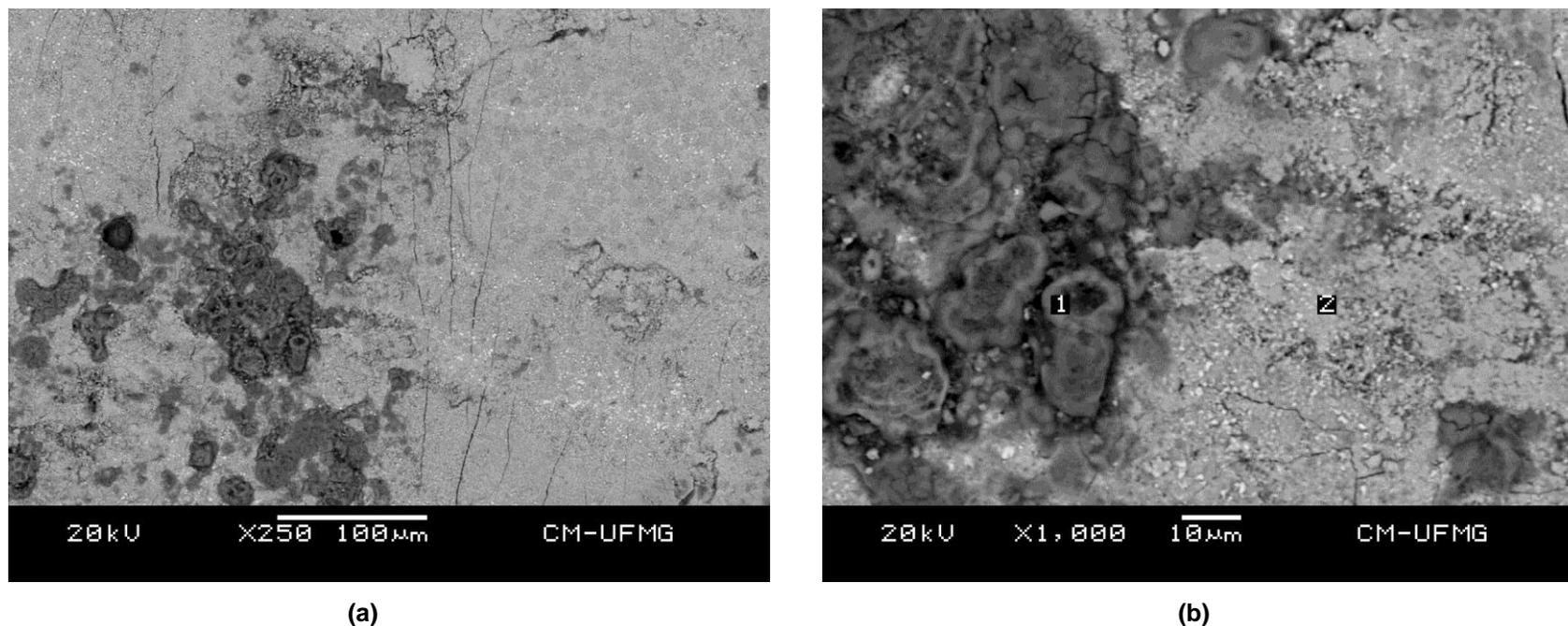
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
C	10,71	9,42
O	8,85	-
S	0,39	-
Fe	80,05	90,58



**Figura 40** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B50. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 28:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B50 e suas porcentagens em massa

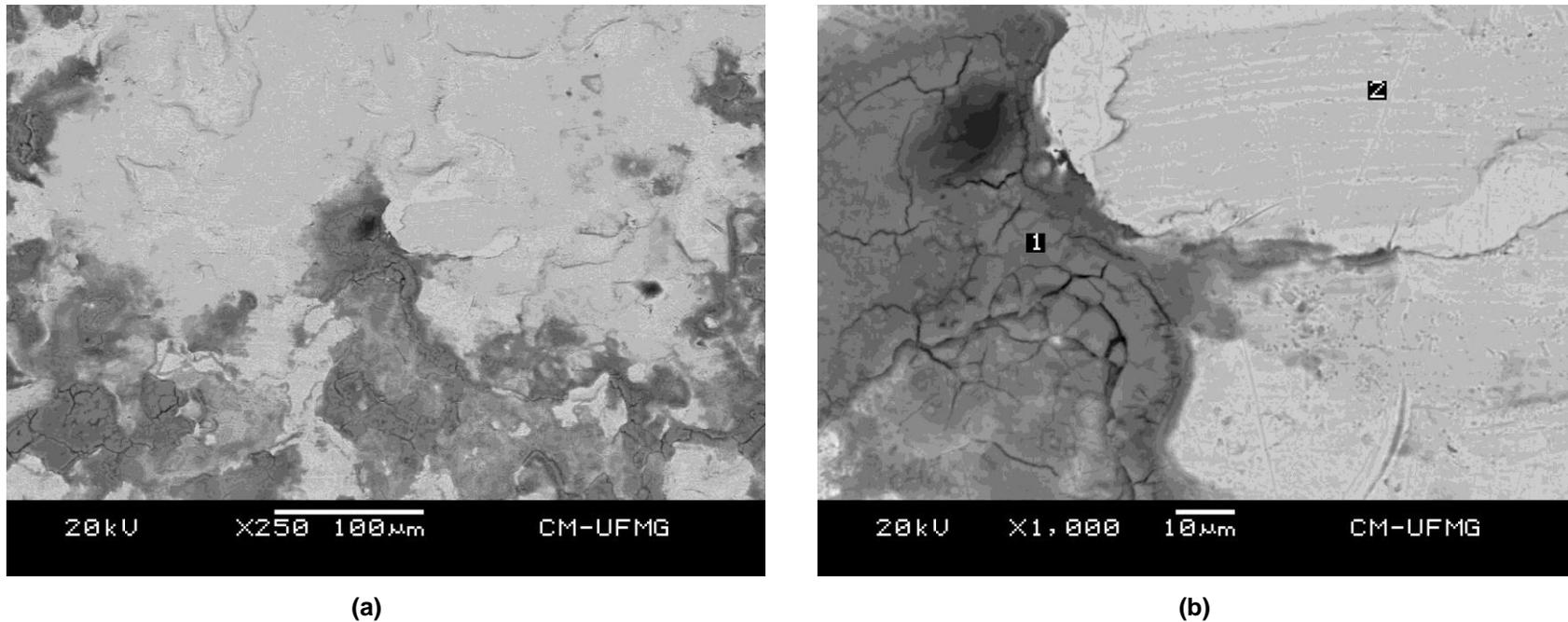
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	19,73	12,13
<b>O</b>	10,80	7,54
<b>S</b>	0,40	-
<b>Fe</b>	69,08	80,33



**Figura 41** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B75. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 29:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B75 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	21,99	15,53
<b>O</b>	12,27	7,20
<b>S</b>	0,35	-
<b>Cl</b>	0,93	-
<b>Fe</b>	64,46	77,28

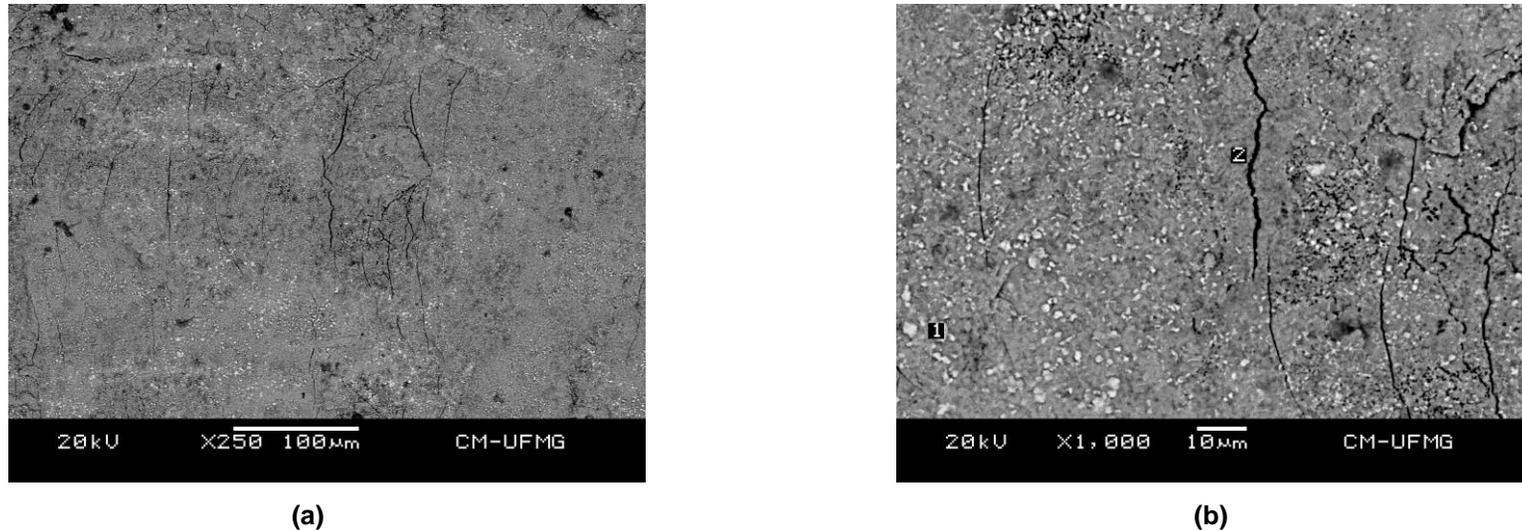


**Figura 42** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão parcial de 6.552 horas em B100. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 30:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão parcial B100 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	5,92	3,55
<b>O</b>	9,17	-
<b>Fe</b>	84,91	96,45

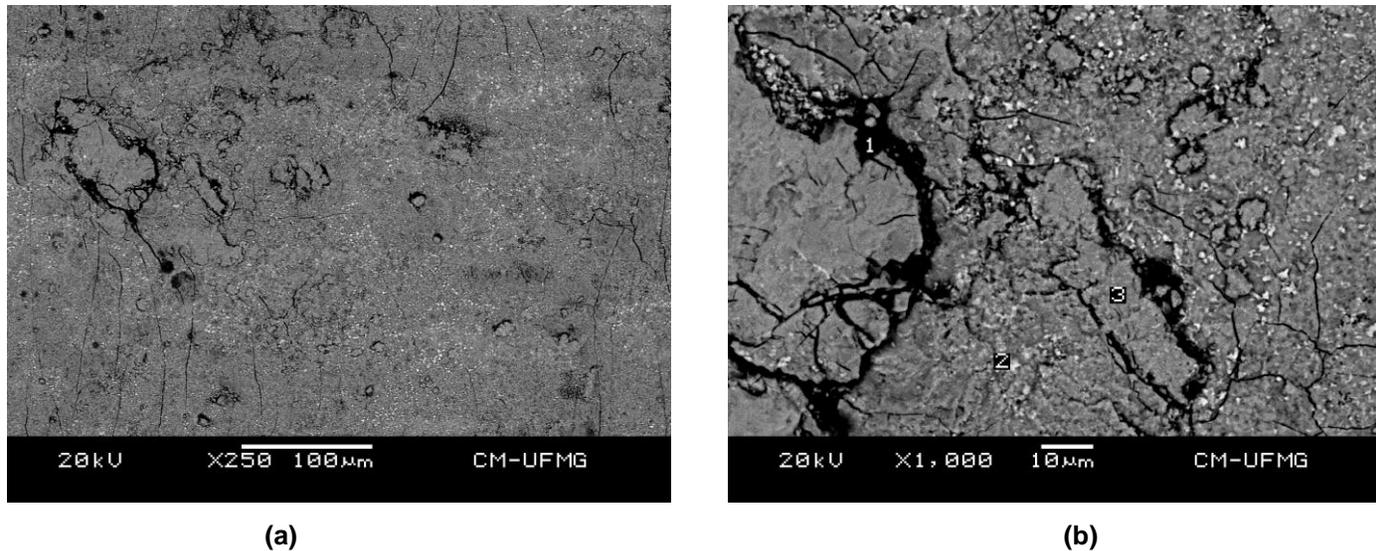
As Figuras 43 a 47 representam as imagens obtidas pelo MEV, com ampliação de 250 e 1000 vezes, da amostra C, após a imersão total de 6.552 horas na mistura diesel/biodiesel juntamente com uma tabela contendo os elementos encontrados através da análise de EDS (espectros no Anexo IV, Fig. AIV.11 a AIV.22), e suas respectivas porcentagens em massa.



**Figura 43** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B0. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 31:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B0 e suas porcentagens em massa

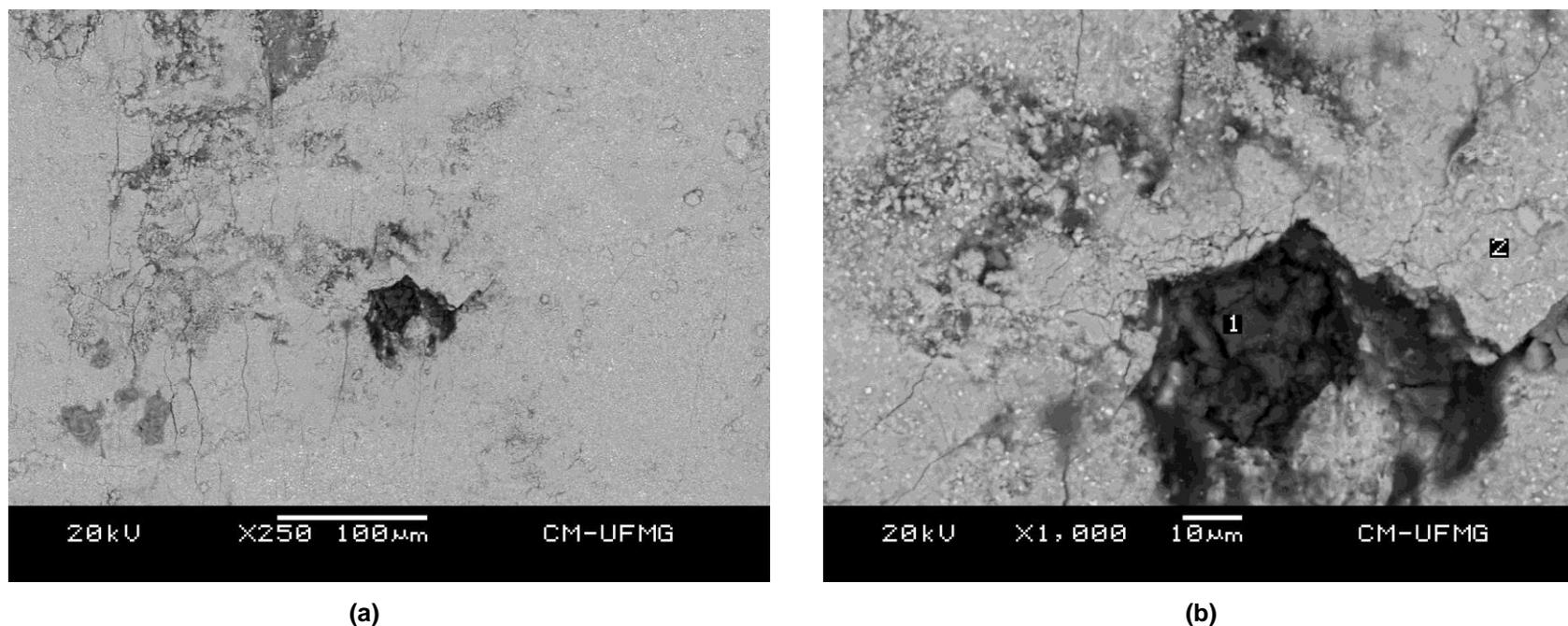
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	19,89	17,70
<b>O</b>	4,15	8,56
<b>Fe</b>	75,97	73,73



**Figura 44** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B25. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 32:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B25 e suas porcentagens em massa

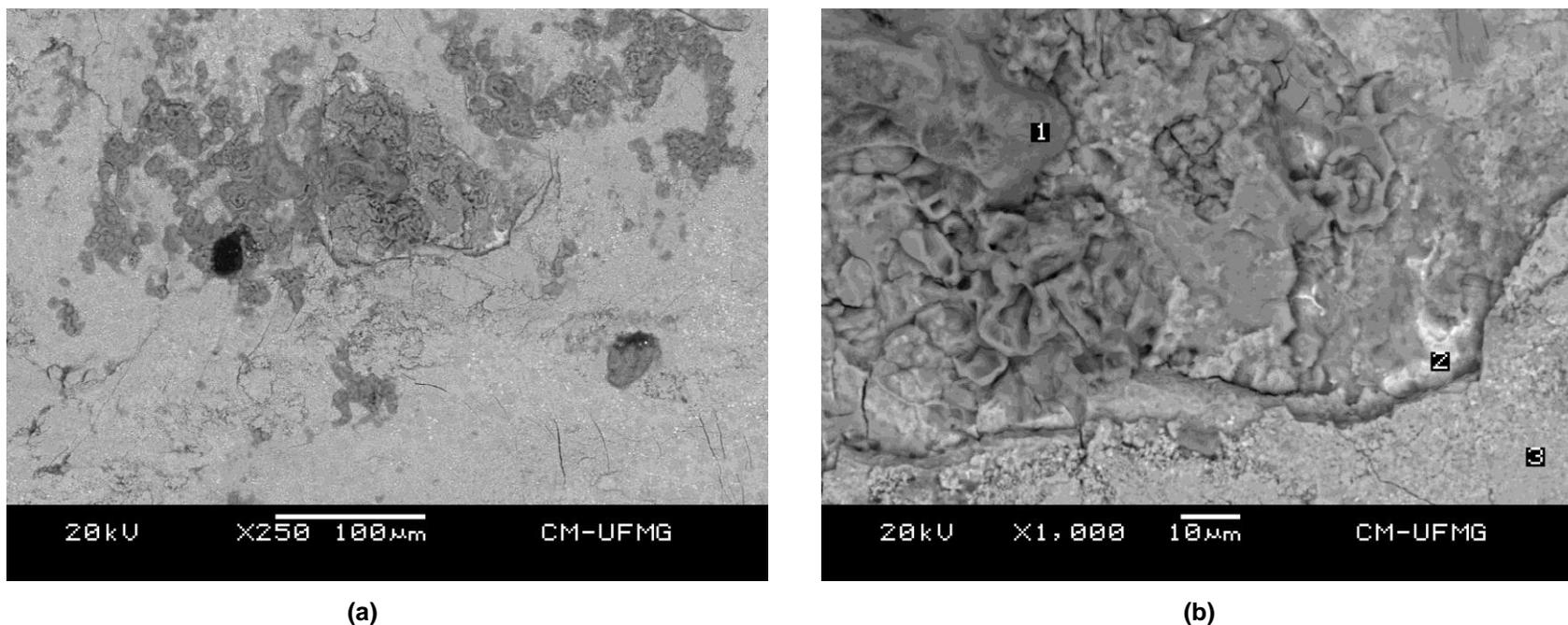
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2	ÁREA 3
	W(%)		
C	30,20	15,21	13,50
O	7,96	3,60	7,70
Al	0,51	-	-
Si	0,98	-	-
S	0,72	-	-
Ca	2,86	-	-
Fe	56,78	81,19	76,58
Mn	-	-	2,21



**Figura 45** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B50. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 33:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B50 e suas porcentagens em massa

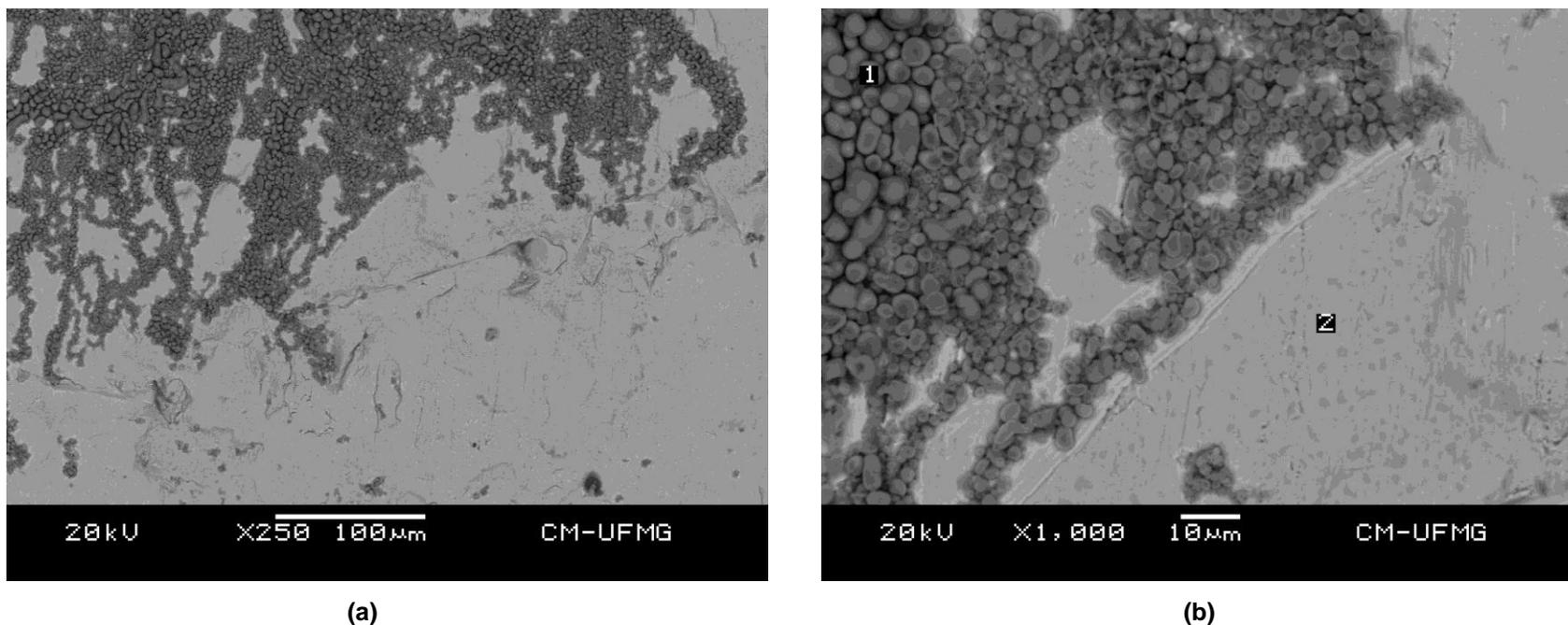
Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	47,96	24,97
<b>O</b>	12,18	9,58
<b>S</b>	0,56	-
<b>Fe</b>	39,31	65,45



**Figura 46** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B75. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 34:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B75 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2	ÁREA 3
	W(%)		
<b>C</b>	15,68	12,88	17,57
<b>O</b>	15,54	1,51	9,11
<b>S</b>	0,61	-	-
<b>K</b>	0,28	-	-
<b>Fe</b>	67,88	85,61	73,31



**Figura 47** – Micrografia da superfície da amostra C após a imersão total de 6.552 horas em B100. (a): ampliação de 250 vezes; (b): ampliação de 1000 vezes.

**Tabela 35:** Elementos encontrados pelo EDS na superfície da amostra C após a imersão total B100 e suas porcentagens em massa

Elementos	ÁREA 1	ÁREA 2
	W(%)	
<b>C</b>	12,53	14,52
<b>O</b>	10,58	-
<b>Fe</b>	76,89	85,48

Quando se analisa as Figuras 28 a 37, que correspondem à imersão no combustível gasolina/etanol num período de 6.552 horas observa-se, independente da imersão ser parcial ou total, que em todas as regiões escuras houve a predominância dos elementos carbono, oxigênio e ferro e nas regiões claras os elementos carbono e ferro. Resultados em concordância com as características da chapa de aço carbono A-36.

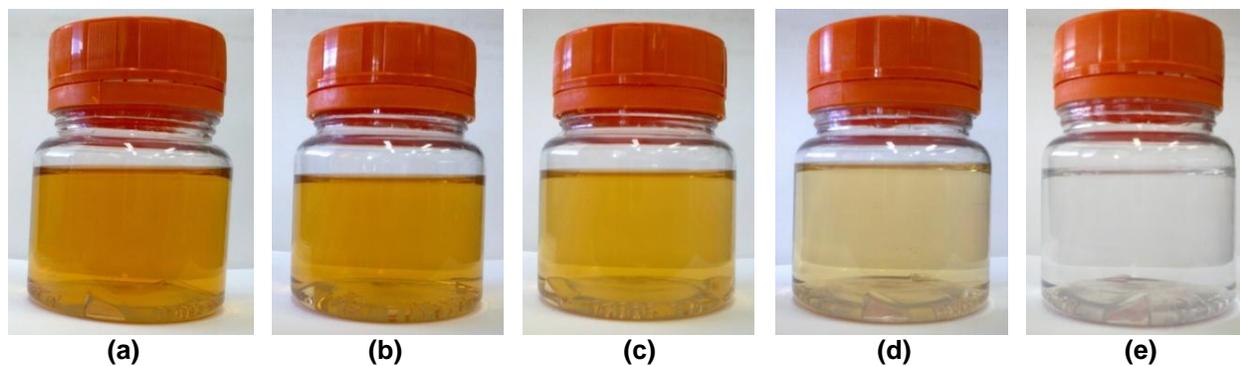
Nas Figuras 38 a 47, que correspondem à imersão no combustível diesel/biodiesel, observa-se, também independente do tipo de imersão, que em todas as regiões claras e escuras houve a predominância dos elementos carbono, oxigênio e ferro com exceção das Figuras 39, 42 e 47 que não apresentaram oxigênio em sua região clara. Este fato ocorreu devido à camada escura de óxido que estas amostras possuíam inicialmente.

É visível que todas as amostras sem revestimento sofreram corrosão, mostrando, mais uma vez a importância do revestimento organometálico para as chapas de aço.

A prevenção contra a corrosão é um fator importante de desempenho a ser considerado. Em alguns casos, a resistência à corrosão pode ser o fator dominante na seleção do material ou do processo. Isto significa que a prevenção ou retardamento da corrosão em tanques de combustível pode ser um importante ponto de partida para garantir o correto funcionamento do componente, o tempo de vida, a produção e a manutenção de sua aparência.

### **5.5 Aspecto e Cor**

A seguir são apresentadas as imagens da mistura dos combustíveis gasolina/etanol (Figura 48) retiradas antes da imersão das chapas de aço carbono com e sem revestimento.



**Figura 48** – Imagens das misturas do combustível gasolina/etanol antes da imersão. (a): mistura E0; (b): mistura E20; (c): mistura E50; (d): mistura E75; (e): mistura E100.

As Figuras 49 a 53 representam os combustíveis após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente, nas diferentes diluições E0, E20, E50, E75 e E100.



**Figura 49** – Imagem da solução E0 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.



**Figura 50** – Imagem da solução E20 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.



**Figura 51** – Imagem da solução E50 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.



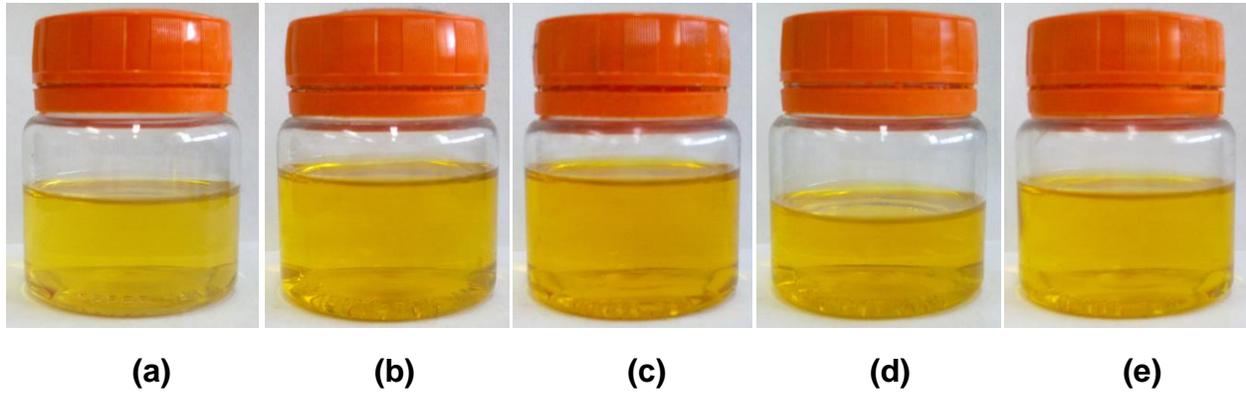
**Figura 52** – Imagem da solução E75 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.



**Figura 53** – Imagem da solução E100 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.

Nas Figuras 51 e 52, percebe-se que houve um leve escurecimento na solução em que a amostra sem revestimento estava imersa, ou seja, possivelmente, este fato aconteceu devido ao processo de corrosão onde alguns elementos da chapa migraram para a solução.

As imagens a seguir, representadas pela Figura 54, se referem às misturas diesel/biodiesel antes da imersão.



**Figura 54** – Imagens das misturas do combustível diesel/biodiesel antes da imersão. (a): mistura B0; (b): mistura B25; (c): mistura B50; (d): mistura B75; (e): mistura B100.

As Figuras 55 a 59 se referem às misturas B0, B25, B50, B75 e B100 após a imersão nas chapas de aço carbono A, B e C respectivamente.



**Figura 55** – Imagem da solução B0 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.



**Figura 56** – Imagem da solução B25 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.



**Figura 57** – Imagem da solução B50 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.



**Figura 58** – Imagem da solução B75 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.



**Figura 59** – Imagem da solução B100 após a imersão das chapas A, B e C, respectivamente.

Ao analisarmos as Figuras 55 a 59, pode-se notar, que, as soluções, onde as chapas A e B ficaram imersas, praticamente não existem variação de cor, o que não ocorre, em alguns casos, na solução onde a amostra C ficou imersa.

Assim, pode-se afirmar que na chapa onde não havia revestimento organometálico houve migração de alguns de seus elementos para o combustível, visivelmente observado na Figura 60.



**Figura 60** – Imagem da solução B100 após a imersão da chapa C no período de 6.552 horas.

## **6. CONCLUSÃO**

O fato da variação percentual das massas das chapas de aço carbono não ter sido significativa em nenhum dos ensaios de imersão nos diferentes combustíveis, sugere que não foi possível detectar corrosão generalizada em nenhuma das amostras nas diversas soluções, no período de 6.552 horas. Embora, para a amostra C, sem revestimento, tenha sido observado corrosão localizada por pite.

Da mesma forma, não foi possível identificar, nas medidas de pH, um fator determinante no processo corrosivo estudado, uma vez que os valores obtidos foram praticamente de pHs neutros e não variaram muito durante os testes. Observou-se também que, apesar da mistura diesel/biodiesel ter sido um pouco mais ácida do que a mistura gasolina/etanol, não foi possível diferenciar em qual solução os cupons sofreram mais corrosão.

As imagens da lupa estereoscópica, juntamente com as imagens obtidas no MEV associadas aos dados químicos semiquantitativos do EDS, possibilitaram uma melhor compreensão e descrição do processo corrosivo estudado, principalmente na caracterização dos elementos presentes na superfície do aço carbono e no revestimento organometálico.

Pode-se concluir, também, que a amostra C possui basicamente ferro e carbono, composição típica do aço ASTM A-36, na qual foi observado pites de corrosão. Sobre o revestimento organometálico das amostras A e B pode-se dizer que eles são muito similares possuindo praticamente alumínio, sendo que, em algumas, existe a presença de níquel. E não se observou nenhum tipo de corrosão.

Dessa maneira, as imagens do MEV corroboram com as observações visuais já verificadas, onde se comprovou que as amostras sem revestimento organometálico (amostra C) foram propícias ao ataque corrosivo enquanto as amostras que possuíam este revestimento (amostras A e B) não sofreram corrosão.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Executar testes de imersão com agitação para simular o movimento dos combustíveis no tanque.
- Executar testes de imersão com variação de temperaturas (ciclados).
- Executar testes de imersão variando os combustíveis (álcool e gasolina), simulando o carro flex.
- Estudar, através de infravermelho ou outra técnica, os recobrimentos organometálicos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACRES, G. J. K. Em *Perspective in Catalysis*; THOMAS, J. M.; ZAMARAEV, K. I., eds.; Blackwell Scientific Publications; Oxford, 1992, p. 242 apud RANGEL, M. C. e CARVALHO, M. F. A., Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. **Química Nova**, vol. 26, nº 2, p. 265-277, 2003.
2. **ALTMANN e CIA LTDA.** Disponível em <[http://www.altmann.ind.br/chapa\\_astm.html](http://www.altmann.ind.br/chapa_astm.html)>. Acesso em 12 de out. 2011.
3. AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E. e MONTEIRO, M. R., Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. **Química Nova**, vol. 32, nº 7, p. 1910 – 1916, 2009.
4. **ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores.** Disponível em: <<http://www.virapagina.com.br/anfavea2011/>>. Acesso em 22 de set. 2011.
5. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 7, de 09/02/2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14/04/2011.** Disponível em:<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml)>. Acesso em 10 de jul. 2012.
6. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 14, de 11.05.2012 – DOU 18.05.2012.** Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)>. Acesso em 04 de nov. 2012.
7. **ANP – Agência Nacional de Petróleo.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=8330>>. Acesso em 12 de out. 2011.
8. **ASTM G31** – Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
9. **AUTOVINYLE.** Disponível em: <[www.autovinyte.com](http://www.autovinyte.com)>. Acesso em 19 de set. 2011.

10. BABOIAN, R. (ed.) Corrosion Testing and Standards: Applications and Interpretations. Fredericksburg, VA, ASTM Manual Series – American Society for Testing and Materials Publication, 1995, 764p apud CASTRO, M. M. R., **Desenvolvimento e Avaliação de Filmes Cerâmicos Obtidos Via Método Sol-Gel para Modificação da Reatividade Química de Substratos Metálicos**. 2000. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2000.
11. BARBAROTO, P. R., **Microscópio Eletrônico de Varredura. Medidas Para Caracterização e Análise de Materiais**. DSIF – Departamento de Semicondutores Instrumentos e Fotônica. FEEC – Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/IE607A.html>>. Acesso em 30 de out. 2011.
12. BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P., **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**. Embrapa. Campina Grande – PB. 2008.
13. BETHON, A. Cartographie des compétences externes et internes dans le domaine des plastiques nécessaires au recyclage en Europe. Guyancourt, 2005 apud FORTES, R. G., **Identificação e Avaliação dos Principais Aspectos Relacionados à Reciclagem dos Plásticos mais Utilizados no Setor Automobilístico Brasileiro e o seu Atendimento à Regulamentação Ambiental**. 2008. 142 f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba. 2008.
14. BORSATO, D.; MOREIRA, I.; NOBREGA, M. M.; MOREIRA, M. B.; DIAS, G. H.; SILVA, R. S. S. F. e BONA, E., Aplicação de Redes Neurais Artificiais na Identificação de Gasolinas Adulteradas Comercializadas na Região de Londrina – Paraná. **Química Nova**, Vol. 32, nº 9, p. 2328-2332, 2009.

15. BRIGGS, W.S. Em *Applied Industrial Catalysis*; Leach, B. E., ed.; Academic Press: Orlando, 1984 apud RANGEL, M. C. e CARVALHO, M. F. A., Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. **Química Nova**, vol. 26, nº 2, p. 265-277, 2003.
16. CANDEIA, R. A., **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 150 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2008.
17. **CARRO ANTIGO**. Disponível em: <[http://www.carroantigo.com/portugues/conteudo/curio\\_primordios\\_industria.htm](http://www.carroantigo.com/portugues/conteudo/curio_primordios_industria.htm)>. Acesso em 19 de set. 2011.
18. CASTRO, M. M. R., **Desenvolvimento e Avaliação de Filmes Cerâmicos Obtidos Via Método Sol-Gel para Modificação da Reatividade Química de Substratos Metálicos**. 2000. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2000.
19. CASTRO. **Corrosão em Estruturas Metálicas**. Disponível em: <[http://www.arq.ufsc.br/arq5661/trabalhos\\_2002-1/Estruturas\\_Metalicas/corrosao.htm](http://www.arq.ufsc.br/arq5661/trabalhos_2002-1/Estruturas_Metalicas/corrosao.htm)>. Acesso em 19 de set. 2011.
20. CEMAÇO – Centro Manufactureiro de Aço Ltda. **Tabela A36 e A283**. Disponível em <[http://www.cemacobr.com.br/\\_midia/pdf/a36.pdf](http://www.cemacobr.com.br/_midia/pdf/a36.pdf)>. Acesso em 07 de jan. 2013.
21. CLARK, K. B.; FUJIMOTO, T. "Product development performance: strategy, organization and management in the world auto industry." Boston: Harvard Business, School Press, 1991 apud SUZUKI, C. E. T., **Estudo Comparativo de Alternativas Para o Desenvolvimento, Projeto e Fabricação de Tanques de Combustível de Passageiros Dentro da General Motors do Brasil**. 2007. 136 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Automotiva) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.

22. CRAWSHAW, E. H.; LILLEY, L. C.; VAN SLUIS, B.; *EP pat.* 1,674,553, 2006 apud AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E. e MONTEIRO, M. R., Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. **Química Nova**, vol. 32, nº 7, p. 1910 – 1916, 2009.
23. DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I. e MACHADO, G., **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Ed. do CEMM. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
24. DESHMUKH, G. M.; RANDIVE, S. N.; SHEKH, M. M.; *Chem. Eng. World* 2003, 38, 75 apud AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E. e MONTEIRO, M. R., Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. **Química Nova**, vol. 32, nº 7, p. 1910 – 1916, 2009.
25. FACCINI, C. S., **Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja**. 2008. 81f. Dissertação (mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2008.
26. FARIA, J. A., **Corrosão**. Centro Universitário Padre Anchieta. Controle de Processos Químicos. Ciência dos Materiais. [200-]. Disponível em: <<http://xa.yimg.com/kq/groups/21784460/905781708/name/CORROSAO.pdf>>. Acesso em 10 de set. 2011.
27. **FENABRAVE - Federação Nacional da Distribuição de Veículos Automotores**. 2010 Disponível em: <[http://www.fenabrave.org.br/principal/home/?sistema=conteudos|conteudo&id\\_conteudo=2835#conteudo](http://www.fenabrave.org.br/principal/home/?sistema=conteudos|conteudo&id_conteudo=2835#conteudo)>. Acesso em 22 de set. 2011.
28. FERREIRA, H. C., **Geração de Referências para as Malhas de Controle de um Laminador de Tiras a Frio**. 2004. 80 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004.
29. FONTANA, M. G. Corrosion Engineering. 3<sup>rd</sup> ed., New York, McGraw-Hill, 1986, 566p; Metals Handbook; Volume 13 – Corrosion. 9<sup>th</sup> Ed. Metals Park, Ohio ASM International 1987, 1415p apud CASTRO, M. M. R., **Desenvolvimento e Avaliação**

- de Filmes Cerâmicos Obtidos Via Método Sol-Gel para Modificação da Reatividade Química de Substratos Metálicos.** 2000. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2000.
30. FORTES, R. G., **Identificação e Avaliação dos Principais Aspectos Relacionados à Reciclagem dos Plásticos mais Utilizados no Setor Automobilístico Brasileiro e o seu Atendimento à Regulamentação Ambiental.** 2008. 142 f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba. 2008.
31. FOULKES, F. R.; KALIA, R. K.; KIRK, D. W.; *Can. J. Chem. Eng.* 1980, 58, 654 apud AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E. e MONTEIRO, M. R., **Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. Química Nova**, vol. 32, nº 7, p. 1910 – 1916, 2009.
32. GEMELLI, E., **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2001. v. 1. 197 p.
33. GENTIL, V. **Corrosão.** 3ª ed., Rio de Janeiro. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996, 345p apud CASTRO, M. M. R., **Desenvolvimento e Avaliação de Filmes Cerâmicos Obtidos Via Método Sol-Gel para Modificação da Reatividade Química de Substratos Metálicos.** 2000. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2000.
34. GENTIL, V., **Corrosão.** 5ª ed., Rio de Janeiro. LTC Livros técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2007.
35. GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M., **Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. Química Nova**, vol. 30, nº 5, p. 1369-1373, 2007.

36. GESTORG. Disponível em: <[www.gestaoorg.dca.ufpe.br](http://www.gestaoorg.dca.ufpe.br)>, v.1, n.2, jul./dez. 2003. Acesso em: 04 nov. 2008 apud FORTES, R. G., **Identificação e Avaliação dos Principais Aspectos Relacionados à Reciclagem dos Plásticos mais Utilizados no Setor Automobilístico Brasileiro e o seu Atendimento à Regulamentação Ambiental**. 2008. 142 f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba. 2008.
37. GOLDENSTEIN, H., **Microscopia Ótica**. Disponível em: <[www.angelfire.com/.../1\\_multipart\\_xF8FF\\_6\\_Microscopia\\_otica.pdf](http://www.angelfire.com/.../1_multipart_xF8FF_6_Microscopia_otica.pdf)>. Acesso em 12 de dez. de 2012.
38. GNECCO, C., **Corrosão x Pintura na Manutenção Industrial**. Sherwin – Williams do Brasil, divisão Sumaré. 1999. Disponível em <<http://www.chuman.com.br/catalogos/corrosao.pdf>>. Acesso em 19 de set. 2011.
39. HEYWOOD, J. B.; *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill: New York, 1988; GUIBET, J.; FAURE-BIRCHEM, E.; *Fuels and Engines*, Ed. Technip: Paris, 1999.; GIACOSA, D.; *Motores Endotérmicos*, 3a ed., Ed. Científico-Médico: Barcelona, 1986; CAMPOS, A. C.; LEONTSIINIS, E.; *Petróleo & Derivados-Obtenção-Especificações-Requisitos de Desempenho*, Ed. Técnica Ltda: Rio de Janeiro, 1990; NEECOMB, T. P.; SPURR, R. T.; *A technical history of the motor car*, Ed. Adam Hilger: Bristol and New York, 1988; NEWHALL, H. K.; IBRAHIM, A. E.; *A combustion chamber concept for control of engine exhaust air pollutant emissions, combustion and flame*, 1970 apud CATALUÑA, R. e SILVA, R., Desenvolvimento de um Equipamento para Avaliação do Efeito do Etanol na Pressão de Vapor e Entalpia de Vaporização em Gasolinas Automotivas. **Química Nova**. Vol. 29, nº 3, p. 580-585, 2006
40. **IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.ibp.org.br/main.asp>>. Acesso em 12 de set. 2011.
41. KERMANSHAHI, A.; KARAMANEV, D.; MARGARITIS, A.; *Biochem. Eng. J.* 2006, 27, 204 apud ZAMORA, P. P.; TIBURTIUS, E. R. e EMMEL, A., Degradação de

- Benzeno, Tolueno e Xilenos em Águas Contaminadas por Gasolina, Utilizando-se Processos Foto-Fenton. **Química Nova**. Vol. 32, nº 8, p. 2058-2063, 2009.
42. KIPERSTOK, A., 2000, “Tendências Ambientais do setor automotivo: prevenção da poluição e oportunidades de negócio”, Revista Nexos Econômicos, v.2 – n.1 (março), pp 123-145 apud NETO, J. F.; FREITAS, T. P. R.; HATSCHBACH, M. H. e MARIZ, A. S., **Tendências da reciclagem de materiais na indústria automobilística**. Série Estudos e Documentos. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. 2006.
43. KIRK - Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, Volume 15; John Wiley & Sons: New York 1981, 398 apud PEREIRA, P. A. P. e ANDRADE, J. B. Fontes, Reatividade e Quantificação de Metanol e Etanol na Atmosfera. **Química Nova**, vol. 21, nº 6, p. 744-754, 1998.
44. KIRK - Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, Volume 9; John Wiley & Sons: New York 1980, 338 apud PEREIRA, P. A. P. e ANDRADE, J. B. Fontes, Reatividade e Quantificação de Metanol e Etanol na Atmosfera. **Química Nova**, vol. 21, nº 6, p. 744-754, 1998.
45. KLOKOVA, I. V.; KLIMOVA, T. A.; EMEL'YANOV, V. E.; KRYLOV, I. F.; *Chem. Tech. Fuels Oils* 2005, 41, 319 apud AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E. e MONTEIRO, M. R., Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. **Química Nova**, vol. 32, nº 7, p. 1910 – 1916, 2009.
46. KREAMER, D. K., STETZENBACH, K. J. (1990) Development of a standard. Pure compound base gasoline mixture for use as a reference in field and laboratory experiments. *Groundwater Monitoring Review*. p. 135 – 145 apud DUARTE, K. S. **Avaliação do risco relacionado à contaminação dos solos por hidrocarbonetos no Distrito Federal**. 2003. 285 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília. 2003.

47. LANGWALDT, J. H.; PUHAKKA, J. A.; *Environ. Pollut.* 2000, 107, 187 apud ZAMORA, P. P.; TIBURTIUS, E. R. e EMMEL, A., Degradação de Benzeno, Tolueno e Xilenos em Águas Contaminadas por Gasolina, Utilizando-se Processos Foto-Fenton. **Química Nova**. Vol. 32, nº 8, p. 2058-2063, 2009.
48. LEE, K.Y.; *Environ. Pollut.* 2008, 154, 320 apud ZAMORA, P. P.; TIBURTIUS, E. R. e EMMEL, A., Degradação de Benzeno, Tolueno e Xilenos em Águas Contaminadas por Gasolina, Utilizando-se Processos Foto-Fenton. **Química Nova**. Vol. 32, nº 8, p. 2058-2063, 2009.
49. LEITE, S. G. F. e CUNHA, C. D., Gasoline Biodegradation in Different Soil Microcosms. **Brazilian Journal of Microbiology**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Departamento de Engenharia Bioquímica, Rio de Janeiro, Brasil. Jan. 2000. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-83822000000100011](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-83822000000100011)>. Acesso em 12 de ago. 2011.
50. LIMA, A. C. F., **Um Enfoque sobre a Gestão dos Riscos no Trabalho em Prensas do Ponto de Vista da Atividade**. 2008. 155 f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.
51. LISBOA, H. Riscos ambientais relacionados à indústria automobilística no aglomerado metropolitano de Curitiba. 2008. 101p. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal do Paraná, Centro de Ciências da Terra, Curitiba. 2008 apud FORTES, R. G., **Identificação e Avaliação dos Principais Aspectos Relacionados à Reciclagem dos Plásticos mais Utilizados no Setor Automobilístico Brasileiro e o seu Atendimento à Regulamentação Ambiental**. 2008. 142 f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba. 2008.
52. LUTTERBACH, M. T. S.; de Oliveira, A. L. C.; Cavalcanti, E. H. S.; Anais do 24º Congresso Brasileiro de Corrosão, Rio de Janeiro, Brasil, 2004 apud AMBROZIN,

- A. R. P., KURI, S. E. e MONTEIRO, M. R., Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. **Química Nova**, vol. 32, nº 7, p. 1910 – 1916, 2009.
53. MAINIER, F. B., **Corrosão e Inibidores de Corrosão**. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAJAIAD/inibidores-corrosao>>. Acesso em 10 de set. 2011.
54. MALISKA, A. M., **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. LCM – Laboratório de Caracterização Microestrutural. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/lcm/>>. Acesso em 30 de out. 2011.
55. MARQUES, R. J. A.; **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços IF Revestidos com Zinco e Ligas de Zinco-Ferro Destinados à Indústria Automobilística**. 2008. 132 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.
56. MEANS, J. C., WOOD, S. G., HASSET, J. J., BANWART, W. L. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environmental Science Technology*, 12:1524 – 1528, 1980 apud SANDRES, G. C. **Contaminação dos Solos de Águas Subterrâneas Provocada por Vazamentos de Gasolina nos Postos de Combustíveis Devido à Corrosão em Tanques Enterrados**. 2004. 132 f. Dissertação (mestrado profissional em Sistemas de Gestão) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2004.
57. MEDINA, H. V. Inovação em Materiais na Indústria Automobilística. Série Estudos e Documentos. Rio de Janeiro: CETEM, 2001 apud FORTES, R. G., **Identificação e Avaliação dos Principais Aspectos Relacionados à Reciclagem dos Plásticos mais Utilizados no Setor Automobilístico Brasileiro e o seu Atendimento à Regulamentação Ambiental**. 2008. 142 f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba. 2008.

58. **MEGA AÇO – Comércio de Ferro e Aço.** Disponível em: <[http://www.megaaco.com.br/aco\\_laminado\\_a\\_frio/acos\\_laminados\\_a\\_frio\\_para\\_estampagem.php](http://www.megaaco.com.br/aco_laminado_a_frio/acos_laminados_a_frio_para_estampagem.php)>. Acesso em 12 de fev. de 2012.
59. MERÇON, F.; GUIMARÃES, P.I. C. e MAINIER, F. B., Corrosão: Um Exemplo Usual de Fenômeno Químico. **Química Nova na Escola**, Vol. 19, p. 11-14, 2004.
60. Metals Handbook; Volume 13 – Corrosion. 9<sup>th</sup> Ed. Metals Park, Ohio ASM International 1987, 1415p apud CASTRO, M. M. R., **Desenvolvimento e Avaliação de Filmes Cerâmicos Obtidos Via Método Sol-Gel para Modificação da Reatividade Química de Substratos Metálicos.** 2000. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2000.
61. MIGUEL, A. H.; ANDRADE, J. B. de; *J. Braz. Chem. Soc.* 1990, 1, 124 apud RANGEL, M. C. e CARVALHO, M. F. A., Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar. **Química Nova**, vol. 26, n<sup>o</sup> 2, p. 265-277, 2003.
62. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. **Álcool Combustível.** 2011. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=999>>. Acesso em 10 de ago. 2011.
63. MONTEIRO, M. R.; Kuri, S. E.; *Anais da 30<sup>a</sup> Reunião da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, 2007; MONTEIRO, M. R.; BATOCCHIO, M. R.; COPETE, E.; KURI, S. E.; *Anais da 29<sup>a</sup> Reunião da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Brasil, 2006 apud AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E. e MONTEIRO, M. R., Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. **Química Nova**, vol. 32, n<sup>o</sup> 7, p. 1910 – 1916, 2009.
64. MOREIRA, A. J. J. e BOTTA, W. J. F., **Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise.** LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural. Escola de Microscopia e Microanálise – UFSCAR. 2005.

65. MOREIRA, M. F., *Materiais de Construção Mecânica. Siderurgia 3*. Disponível em: <<http://www.dalmolim.com.br/>>. Acesso em 12 de fev. de 2012.
66. **NBR 5915** – Chapas Finas a Frio de Aço Carbono para Estampagem. Jul. de 2003.
67. NETO, J. F.; FREITAS, T. P. R.; HATSCHBACH, M. H. e MARIZ, A. S., Tendências da reciclagem de materiais na indústria automobilística. **Série Estudos e Documentos**. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. 2006.
68. NIMMO, B. e HINDS, G., **Beginners Guide to Corrosion**. National Physical Laboratory (NPL). Fev. 2003. p.1-10. Disponível em: <[http://www.npl.co.uk/upload/pdf/beginners\\_guide\\_to\\_corrosion.pdf](http://www.npl.co.uk/upload/pdf/beginners_guide_to_corrosion.pdf)>. Acesso em 10 de set. 2011.
69. NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva. Ed. Interciência. 2ª ed. 1998. 250p apud SOUZA, P. R., **Avaliação do Desempenho de Pré-Tratamentos à Base de Bissilanos Sobre Aço Carbono e Aço Galvanizado Utilizados na Indústria Automotiva**. 2010. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.
70. PACHECO, T. F., **Produção de Etanol: primeira ou segunda geração?**. Abr. 2011. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2011/producao-de-etanol-primeira-ou-segunda-geracao/>>. Acesso em 10 de ago. 2011.
71. PANNONI, F. D., Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio. Perfis Gerdau Aço Minas. **Coletânea do Uso do Aço**. 4ª Ed. 2007.
72. PARAMONOV, V. A.; FILATOVA, N. G.; *Prot. Met.* 2004, 40, 82 apud AMBROZIN, A. R. P., KURI, S. E. e MONTEIRO, M. R., Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis. **Química Nova**, vol. 32, nº 7, p. 1910 – 1916, 2009.

73. PARISOTTO, I. G. B., **Projeto de uma unidade de destilação batelada de vidro para o processamento de petróleo leve brasileiro**. Relatório submetido para a avaliação da disciplina EQA 5615 – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
74. PENNER, G. C. **Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detector de Fotoionização**. 2000. 109 f. Dissertação (mestrado em hidráulica e saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2000.
75. PENNER, G. C. Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detector de Fotoionização. 2000. 109 f. Dissertação (mestrado em hidráulica e saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2000 apud SANDRES, G. C. **Contaminação dos Solos de Águas Subterrâneas Provocada por Vazamentos de Gasolina nos Postos de Combustíveis Devido à Corrosão em Tanques Enterrados**. 2004. 132 f. Dissertação (mestrado profissional em Sistemas de Gestão) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2004.
76. PEREIRA, P. A. P. e ANDRADE, J. B. Fontes, Reatividade e Quantificação de Metanol e Etanol na Atmosfera. **Química Nova**, vol. 21, nº 6, p. 744-754, 1998.
77. PETRAGLIA, J.; GOZZI, S.; TOLEDO, L. A. e PERROTTA, K., **Infraestrutura Logística Sob o Prisma da Exportação de Etanol Brasileiro**. *Gestão & Regionalidade*. Universidade Municipal de São Caetano do Sul. Vol. 25 , nº 74, p. 106 – 118, mai./ago. 2009.
78. **PETROBRÁS**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/>>. Acesso em 12 de ago. 2011.
79. **PETROBRÁS**. **Petrobrás Prevê Petróleo acima dos US\$ 100**. Ago. 2011. Disponível em: <<http://portosenavios.com.br/site/noticiario/geral/11153-petrobras-preve-petroleo-acima-dos-us-100>>. Acesso em 12 de ago. 2011.

80. PETROBRÁS. Relatório anual. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em 12 de out. 2011 apud PENNER, G. C. **Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detector de Fotoionização**. 2000. 109 f. Dissertação (mestrado em hidráulica e saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2000.
81. PIMENTA, G. S., Corrosão. **IOPE**. [200-]. Disponível em: <[http://www.iope.com.br/3i\\_corrosao.htm](http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm)>. Acesso em 10 de set. 2011.
82. PONTE, H. A., **Fundamentos da Corrosão**. Universidade Federal do Paraná. Setor de Tecnologia, departamento de Engenharia Química. 2003. Disponível em: <<http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Apostila%20Corrosao.pdf>>. Acesso em 10 de set. 2011.
83. PORTAL BRASIL. **Matriz energética – etanol**. Out. 2010. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/matriz-energetica/etanol>>. Acesso em 10 de ago. 2011.
84. PUGH, S. "Creating innovative products using total design: the living legacy of Stuart Pugh." Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1996 apud SUZUKI, C. E. T., **Estudo Comparativo de Alternativas Para o Desenvolvimento, Projeto e Fabricação de Tanques de Combustível de Passageiros Dentro da General Motors do Brasil**. 2007. 136 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Automotiva) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.
85. QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F., Obtenção de Biodiesel a partir de Óleo de Soja e Milho Utilizando Catalisadores Básicos e Catalisador Ácido. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer – Goiânia, vol.6, nº 11, p. 1-25, 2010.
86. RIOINOX – **Soluções em Aço Inox, Aços Carbonos**. Disponível em <<http://www.rioinox.com/A%C3%A7o%20Carbono.pdf>>. Acesso em 19 de set. de 2011.
87. **SAE J1681** – Gasoline, Alcohol, and Diesel Fuel Surrogates for Materials Testing.

88. SALIBA, P. A., **Caracterização e Resistência à Corrosão Atmosférica de Chapas Planas de Aço Galvanizado com Revestimento Organometálico Usadas na Fabricação de Tanques de Combustível Automotivos**. 2013. 132 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2013.
89. SCAVARDA, Luiz Felipe; BARBOSA, Tiago Peixoto Wermelinger; HAMACHER, Sílvio. Comparação entre as tendências e estratégias da indústria automotiva no Brasil e na Europa. *Gest. Prod.*, Rio de Janeiro, v. 12. n. 3, p.361-375, set./dez. 2005. ISSN 0104-530X apud LIMA, A. C. F., **Um Enfoque sobre a Gestão dos Riscos no Trabalho em Prensas do Ponto de Vista da Atividade**. 2008. 155 f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.
90. SCHNEIDER, J. Mobilidade exige Políticas Integradas. *Gazeta Mercantil*, edição de 23 set. 2008 apud FORTES, R. G., **Identificação e Avaliação dos Principais Aspectos Relacionados à Reciclagem dos Plásticos mais Utilizados no Setor Automobilístico Brasileiro e o seu Atendimento à Regulamentação Ambiental**. 2008. 142 f. Dissertação (mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, Curitiba. 2008.
91. SILVEIRA, V. H. M. e SCHAEFFER, L., **Estampagem de Chapas de Alta Resistência Para Uso Automotivo – Uma Revisão**. **12ª Conferência Nacional de Conformação de Chapas**, Porto Alegre, out. 2009.
92. SIMÕES, M.; ASSIS, O. B. G.; AVACA, L. A.; BERNARDES-FILHO, R. Análise morfológica e do caráter passivador de revestimentos de SiO<sub>2</sub> obtidos por sol-gel, sobre aços inoxidáveis sinterizados 304 e 316. *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, vol. 1, p. 651 – 660, Curitiba, PR, dezembro de 1998; CASTRO, M. M. R.; BOUÇAS, C. H. S.; VASCONCELOS, W. L. Avaliação do processo de corrosão em recobrimentos de sílica tratados termicamente. *Anais*

- do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, vol. 1, p. 3396 – 3402, Curitiba, PR, dezembro de 1998 apud CASTRO, M. M. R., **Desenvolvimento e Avaliação de Filmes Cerâmicos Obtidos Via Método Sol-Gel para Modificação da Reatividade Química de Substratos Metálicos**. 2000. 164 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2000.
93. SOUZA, A. M. **Estudo de Emissões de Vapores Orgânicos no Carregamento de Gasolina em Caminhões-Tanque**. 2004. 141f. Dissertação (Mestrado Profissional Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Bahia. 2004.
94. SOUZA, P. R., **Avaliação do Desempenho de Pré-Tratamentos à Base de Bissilanos Sobre Aço Carbono e Aço Galvanizado Utilizados na Indústria Automotiva**. 2010. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.
95. SUZUKI, C. E. T., **Estudo Comparativo de Alternativas Para o Desenvolvimento, Projeto e Fabricação de Tanques de Combustível de Passageiros Dentro da General Motors do Brasil**. 2007. 136 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Automotiva) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.
96. UOL – **Cotidiano**. Disponível em: <<http://www2.uol.com.br/omossoroense/120602/cotidiano.htm>>. Acesso em 09 de nov. de 2012.
97. VIEIRA, E., **Cuidados no Transporte, armazenamento e uso do Biodiesel B5**. III Encontro Anual da Equipe Técnica do Despoluir, Rio de Janeiro, nov., 2010.
98. WOMACK, J. P. *et al.* **A máquina que mudou o mundo**: baseado no estudo do Massachusetts Institute of Technology sobre o futuro do automóvel. Rio de Janeiro: Elsevier, 2004. p. 1-60 apud LIMA, A. C. F., **Um Enfoque sobre a Gestão dos**

- Riscos no Trabalho em Prensas do Ponto de Vista da Atividade.** 2008. 155 f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008.
99. ZAMIAN, J., **Introdução a Organometálicos.** Universidade Federal do Pará. Aula de Licenciatura em Química – Modalidade a Distância. 2011.
100. ZAMORA, P. P.; TIBURTIUS, E. R. e EMMEL, A., Degradação de Benzeno, Tolueno e Xilenos em Águas Contaminadas por Gasolina, Utilizando-se Processos Foto-Fenton. **Química Nova.** Vol. 32, nº 8, p. 2058-2063, 2009.

## **ANEXOS**

1. Resultados das massas dos cupons, antes e após as imersões no período de 6.552 horas nos combustíveis, e suas respectivas variações percentuais;
2. Resultados das análises de EDS, das amostras A e B, após a imersão nos combustíveis no período de 6.552 horas;
3. Resultados das análises de EDS, da amostra C, após a imersão em gasolina/etanol no período de 6.552 horas;
4. Resultados das análises de EDS, da amostra C, após a imersão em diesel/biodiesel no período de 6.552 horas.

**ANEXO I – Resultados das massas dos cupons, antes e após as imersões nos combustíveis no período de 6.552 horas, e suas respectivas variações percentuais**

**Tabela AI.1:** Valores das massas dos cupons, antes e após a imersão parcial na mistura gasolina/etanol, e suas respectivas variações percentuais

<b>IMERSÃO PARCIAL</b>									
<b>Mistura</b>	<b>A (g)</b>			<b>B (g)</b>			<b>C (g)</b>		
	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b><math>\Delta</math> (%)</b>	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b><math>\Delta</math> (%)</b>	<b>Antes</b>	<b>Depois</b>	<b><math>\Delta</math> (%)</b>
<b>E0</b>	7,10596	7,10811	0,03026	6,89720	6,89959	0,03465	4,38071	4,38124	0,01210
	6,71698	6,71859	0,02397	7,08962	7,09122	0,02257	4,01518	4,01551	0,00822
	7,37002	7,37189	0,02537	7,12696	7,1283	0,01880	4,42502	4,4252	0,00407
<b>E20</b>	7,68330	7,68290	-0,00521	6,71101	6,71071	-0,00447	7,31115	7,31306	0,02612
	7,27725	7,27671	-0,00742	7,25988	7,25852	-0,01873	7,36608	7,36896	0,03910
	7,42515	7,42420	-0,01279	6,54984	6,54858	-0,01924	6,84560	6,84604	0,00643
<b>E50</b>	7,40744	7,40472	-0,03672	6,70024	6,69789	-0,03507	7,40136	7,40211	0,01013
	7,64463	7,64222	-0,03153	6,88908	6,88663	-0,03556	6,92511	6,92628	0,01690
	7,19060	7,18984	-0,01057	7,21612	7,21295	-0,04393	6,95840	6,95934	0,01351
<b>E75</b>	7,27958	7,27701	-0,03530	7,18443	7,18135	-0,04287	7,28751	7,28856	0,01441
	7,18407	7,18149	-0,03591	7,43925	7,43725	-0,02688	7,20249	7,20292	0,00597
	7,24842	7,24596	-0,03394	6,61711	6,61387	-0,04896	7,10164	7,10248	0,01183
<b>E100</b>	6,83469	6,83209	-0,03804	6,86145	6,85798	-0,05057	6,97247	6,97234	-0,00186
	6,97961	6,97654	-0,04399	7,37776	7,37309	-0,06330	7,01307	7,01294	-0,00185
	7,00280	6,99979	-0,04298	7,17346	7,1697	-0,05242	7,33467	7,33482	0,00205

Tabela AI.2: Valores das massas dos cupons, antes e após a imersão total na mistura gasolina/etanol, e suas respectivas variações percentuais

IMERSÃO TOTAL									
Mistura	A (g)			B (g)			C (g)		
	Antes	Depois	$\Delta$ (%)	Antes	Depois	$\Delta$ (%)	Antes	Depois	$\Delta$ (%)
E0	7,79825	7,79925	0,01282	7,15357	7,1547	0,01580	3,71061	3,70981	-0,02156
	6,86975	6,87118	0,02082	7,12999	7,13077	0,01094	4,11337	4,11240	-0,02358
	8,52432	8,52581	0,01748	7,31451	7,31582	0,01791	4,51562	4,51575	0,00288
E20	7,4364	7,43496	-0,01936	6,54065	6,53826	-0,03654	7,02096	7,02084	-0,00171
	6,97312	6,97273	-0,00559	7,09717	7,09691	-0,00366	6,98134	6,98237	0,01475
	7,67465	7,67361	-0,01355	7,47685	7,47612	-0,00976	7,02208	7,02520	0,04443
E50	6,98733	6,98521	-0,03034	7,05955	7,05623	-0,04703	6,90175	6,90289	0,01652
	7,96193	7,95954	-0,03002	6,83010	6,82645	-0,05344	7,27464	7,27637	0,02378
	7,25660	7,25375	-0,03927	7,08791	7,08416	-0,05291	7,04805	7,05021	0,03065
E75	7,38860	7,38600	-0,03519	7,44962	7,44541	-0,05651	6,92385	6,92482	0,01401
	6,85396	6,85168	-0,03327	6,94209	6,93746	-0,06669	6,89379	6,89485	0,01538
	6,82929	6,82784	-0,02123	7,14764	7,14357	-0,05694	6,93116	6,93216	0,01443
E100	7,49657	7,49200	-0,06096	7,10916	7,10372	-0,07652	7,25183	7,25180	-0,00041
	7,61253	7,60793	-0,06043	6,80617	6,80116	-0,07361	6,97549	6,97504	-0,00645
	6,65318	6,64975	-0,05155	7,13873	7,13324	-0,07690	7,07038	7,07024	-0,00198

**Tabela AI.3:** Valores das massas dos cupons, antes e após a imersão parcial na mistura diesel/biodiesel, e suas respectivas variações percentuais

IMERSÃO PARCIAL									
Mistura	A (g)			B (g)			C (g)		
	Antes	Depois	$\Delta$ (%)	Antes	Depois	$\Delta$ (%)	Antes	Depois	$\Delta$ (%)
<b>B0</b>	8,01243	8,01123	-0,01498	6,99362	6,99174	-0,02688	19,38255	19,37842	-0,02131
	8,11429	8,11319	-0,01356	7,06519	7,06360	-0,02250	20,26748	20,26322	-0,02102
	7,36645	7,36510	-0,01833	6,99390	6,99253	-0,01959	20,17044	20,16789	-0,01264
<b>B25</b>	7,51259	7,51204	-0,00732	7,18869	7,18653	-0,03005	7,15642	7,15514	-0,01789
	7,08600	7,08520	-0,01129	6,60150	6,59989	-0,02439	6,97709	6,97583	-0,01806
	8,13581	8,13422	-0,01954	6,96368	6,96067	-0,04322	7,02258	7,02286	0,00399
<b>B50</b>	8,40226	8,40108	-0,01404	6,55466	6,57339	0,28575	20,51186	20,51286	0,00488
	8,02958	8,02880	-0,00971	6,54525	6,56148	0,24797	20,21304	20,21205	-0,00490
	7,82041	7,82024	-0,00217	6,32944	6,32766	-0,02812	19,96484	19,96308	-0,00882
<b>B75</b>	8,01478	8,01342	-0,01697	7,22454	7,22171	-0,03917	20,05310	20,05152	-0,00788
	7,45826	7,45734	-0,01234	7,32406	7,32312	-0,01283	20,25310	20,24968	-0,01689
	8,39733	8,39645	-0,01048	6,78051	6,77840	-0,03112	19,69537	19,69532	-0,00025
<b>B100</b>	8,10193	8,10088	-0,01296	7,16706	7,16642	-0,00893	6,91008	6,90919	-0,01288
	7,44150	7,44006	-0,01935	6,64282	6,64115	-0,02514	6,94026	6,93986	-0,00576
	6,53403	6,53340	-0,00964	7,32946	7,32813	-0,01815	6,85858	6,85837	-0,00306

**Tabela AI.4:** Valores das massas dos cupons, antes e após a imersão total na mistura diesel/biodiesel, e suas respectivas variações percentuais

IMERSÃO TOTAL									
Mistura	A (g)			B (g)			C (g)		
	Antes	Depois	$\Delta$ (%)	Antes	Depois	$\Delta$ (%)	Antes	Depois	$\Delta$ (%)
<b>B0</b>	7,26574	7,26424	-0,02064	7,08088	7,07795	-0,04138	19,10827	19,10499	-0,01717
	5,95316	5,95193	-0,02066	7,06045	7,05821	-0,03173	19,54094	19,53832	-0,01341
	6,70485	6,70371	-0,01700	6,67569	6,67320	-0,03730	20,46670	20,46262	-0,01993
<b>B25</b>	7,69998	7,69811	-0,02429	6,88259	6,87967	-0,04243	20,14568	20,14223	-0,01713
	8,78470	8,78231	-0,02721	7,19720	7,19467	-0,03515	19,95066	19,94764	-0,01514
	8,50677	8,50504	-0,02034	6,56964	6,56669	-0,04490	19,03543	19,03271	-0,01429
<b>B50</b>	8,37615	8,37484	-0,01564	6,93419	6,93235	-0,02654	19,66806	19,66657	-0,00758
	7,25523	7,25385	-0,01902	6,54746	6,55579	0,12722	20,27441	20,27282	-0,00784
	7,32654	7,32506	-0,02020	6,75721	6,75502	-0,03241	19,78822	19,78573	-0,01258
<b>B75</b>	8,97136	8,96985	-0,01683	6,94612	6,94432	-0,02591	20,41523	20,41198	-0,01592
	7,58326	7,58141	-0,02440	6,84022	6,83819	-0,02968	19,69924	19,69639	-0,01447
	7,75961	7,75758	-0,02616	7,37865	7,37649	-0,02927	20,16672	20,16472	-0,00992
<b>B100</b>	5,80553	5,80460	-0,01602	6,81822	6,81674	-0,02171	4,41733	4,41650	-0,01879
	7,81379	7,81221	-0,02022	7,15071	7,14926	-0,02028	4,25883	4,25778	-0,02465
	7,46624	7,46492	-0,01768	6,89039	6,88853	-0,02699	4,45201	4,44965	-0,05301

ANEXO II – Resultados das análises de EDS, das amostras A e B, após a imersão nos combustíveis no período de 6.552 horas

AMOSTRA A

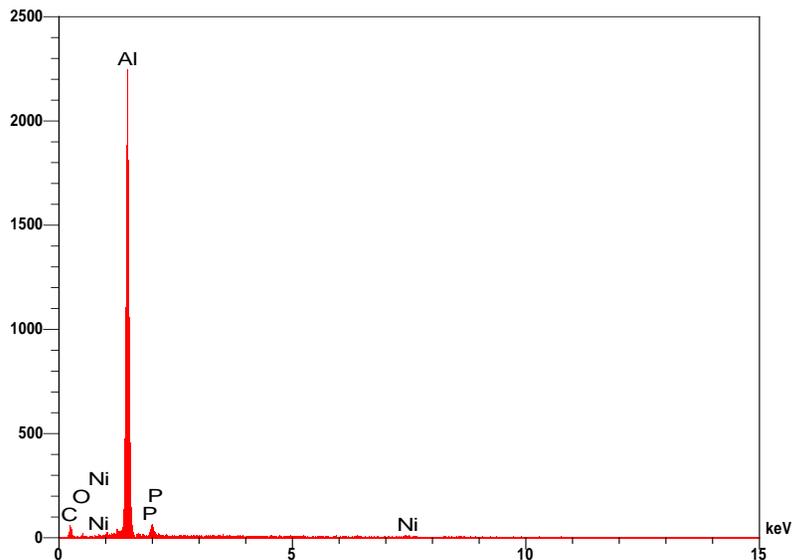


Figura AII.1 – EDS da área 1, da superfície da amostra A após imersão nos combustíveis.

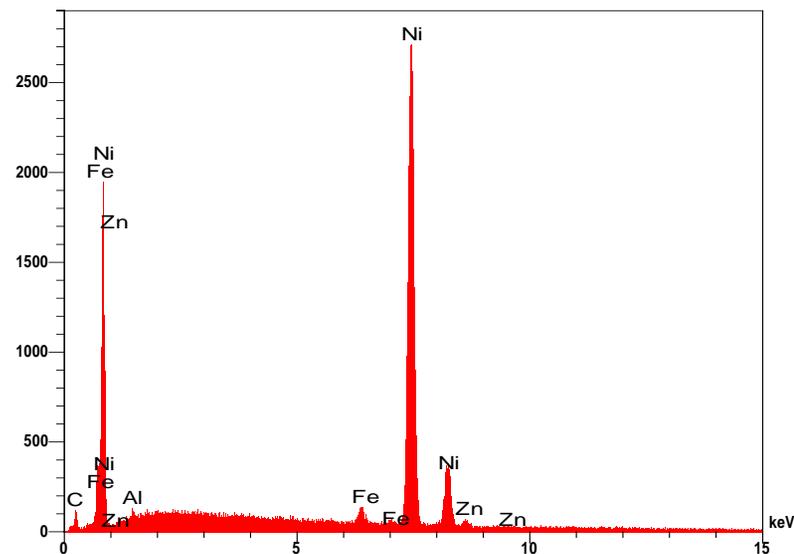


Figura AII.2 – EDS da área 2, da superfície da amostra A após imersão nos combustíveis.

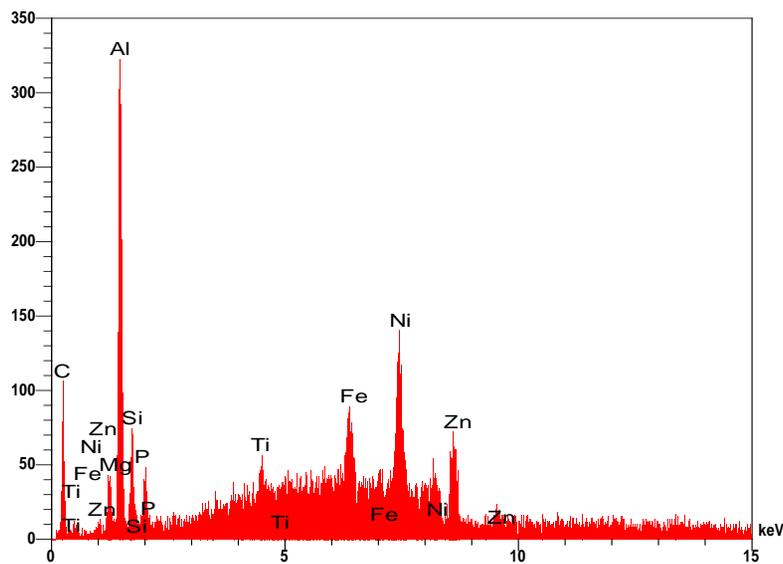
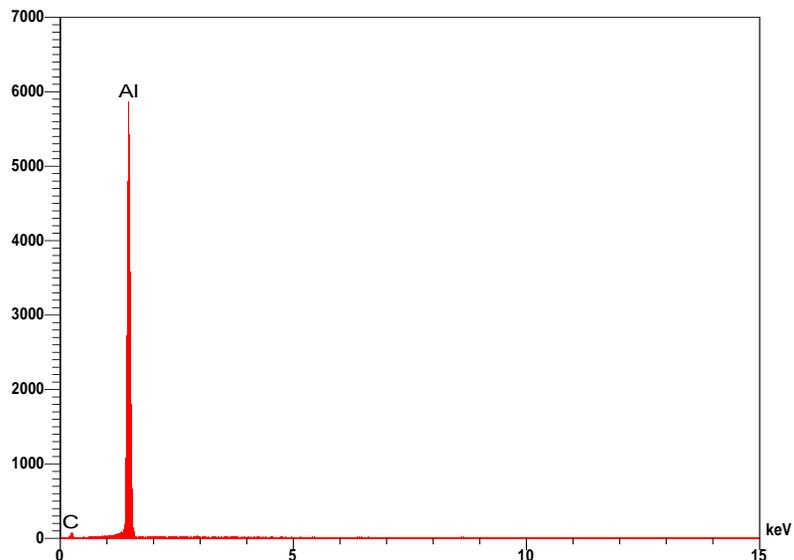
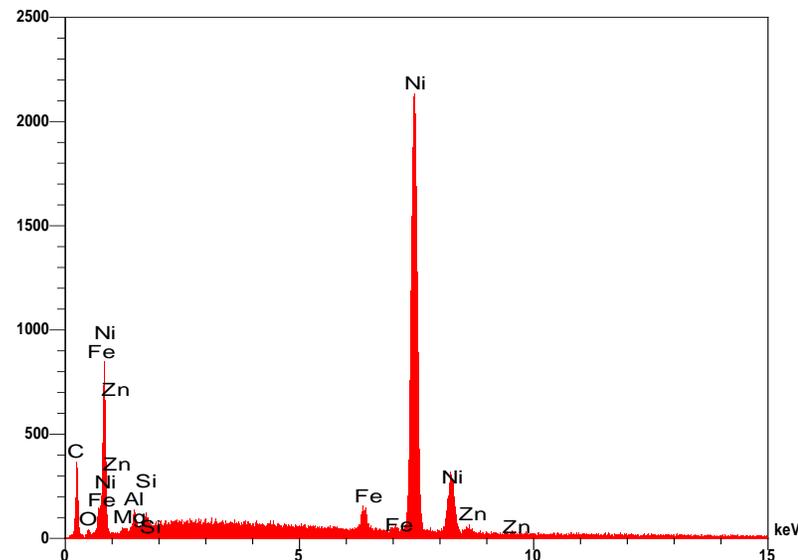


Figura AII.3 – EDS da área 3, da superfície da amostra A após imersão nos combustíveis.

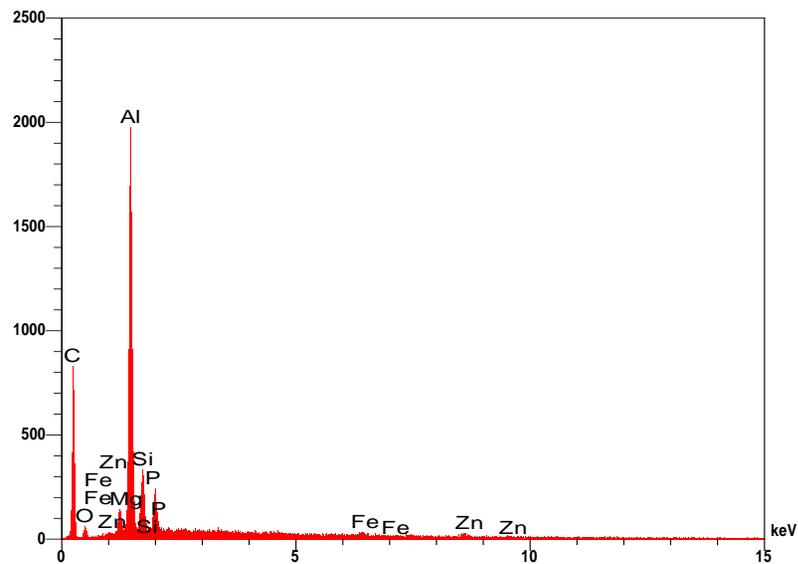
**AMOSTRA B**



**Figura AII.4** – EDS da área 1, da superfície da amostra B após imersão nos combustíveis.



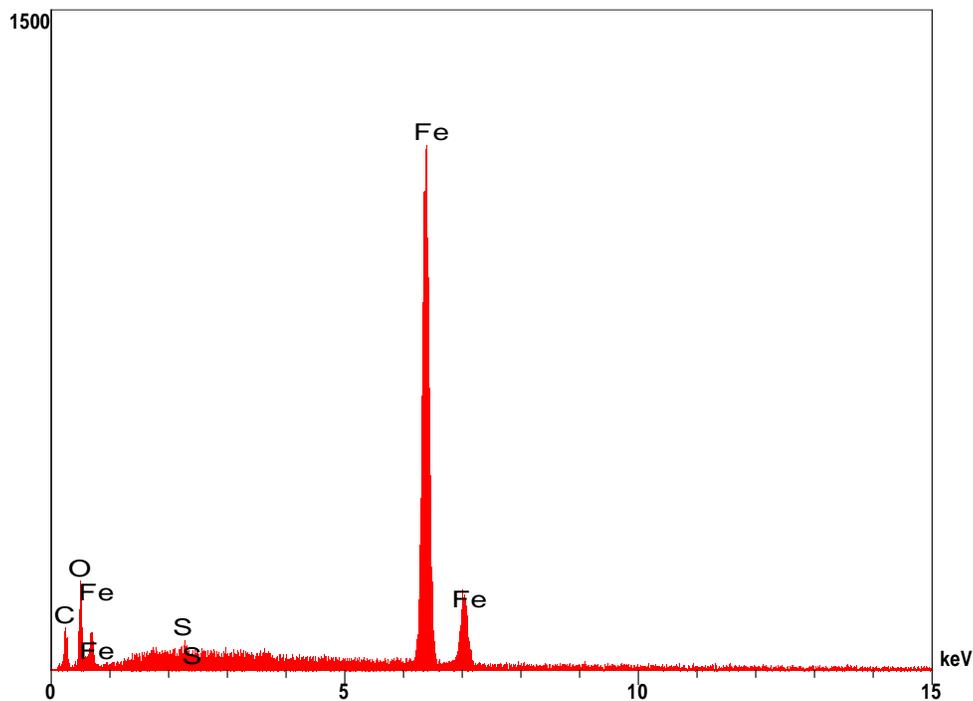
**Figura AII.5** – EDS da área 2, da superfície da amostra B após imersão nos combustíveis.



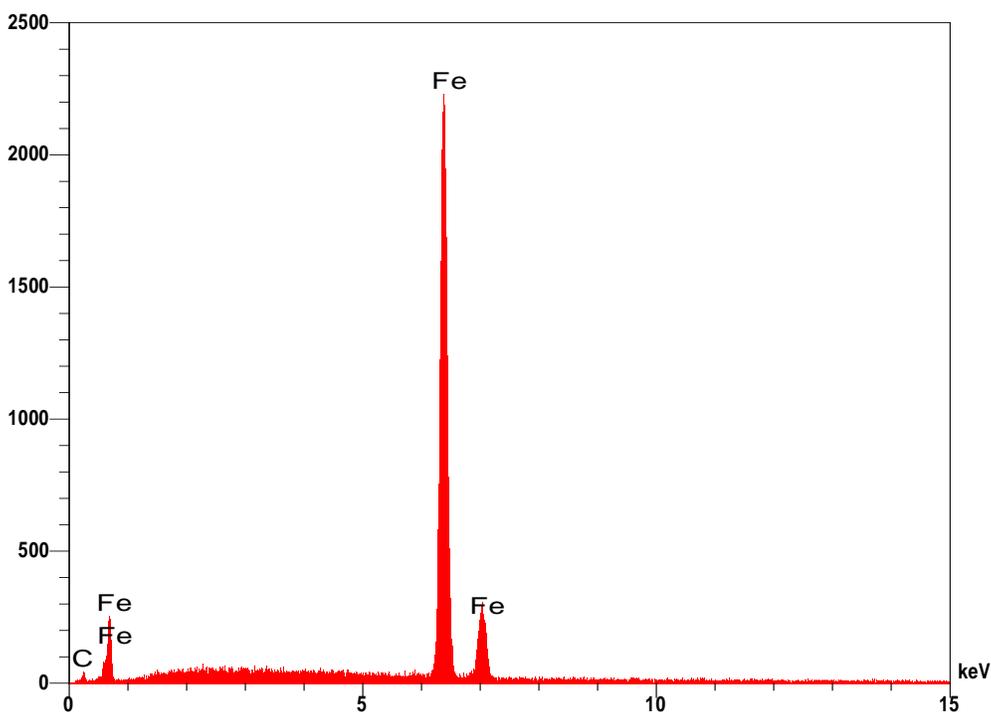
**Figura AII.6** – EDS da área 3, da superfície da amostra B após imersão nos combustíveis.

**ANEXO III – Resultados das análises de EDS, da amostra C, após a imersão em gasolina/etanol no período de 6.552 horas**

**AMOSTRA C – IMERSÃO PARCIAL (E0)**



**Figura AIII.1 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial E0.**



**Figura AIII.2 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial E100.**

AMOSTRA C – IMERSÃO PARCIAL (E20)

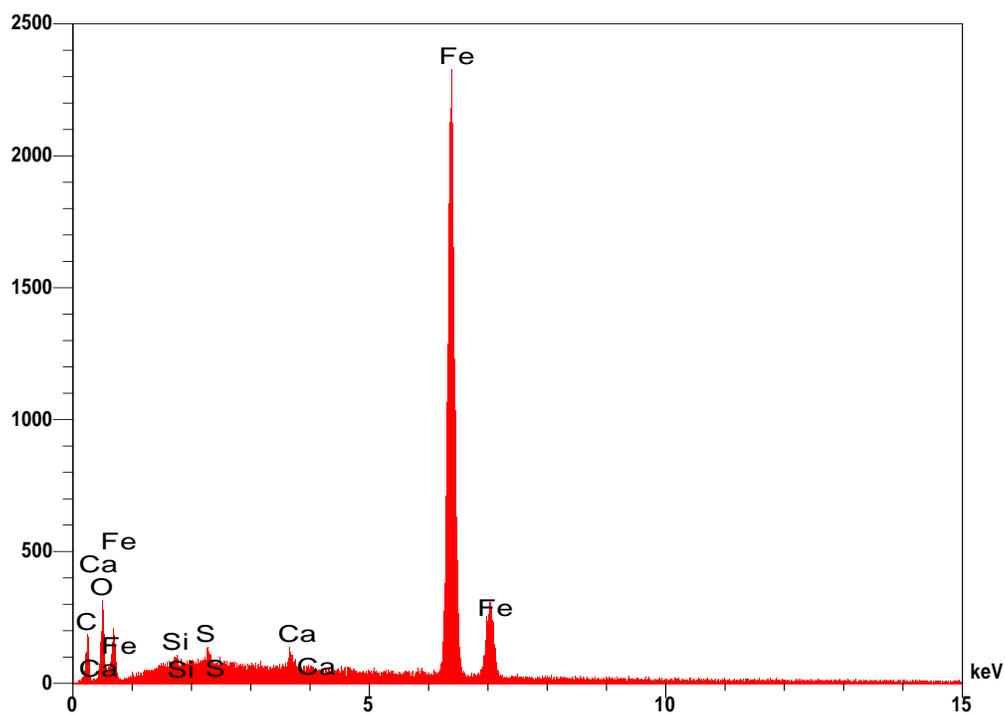


Figura AIII.3 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial E20.

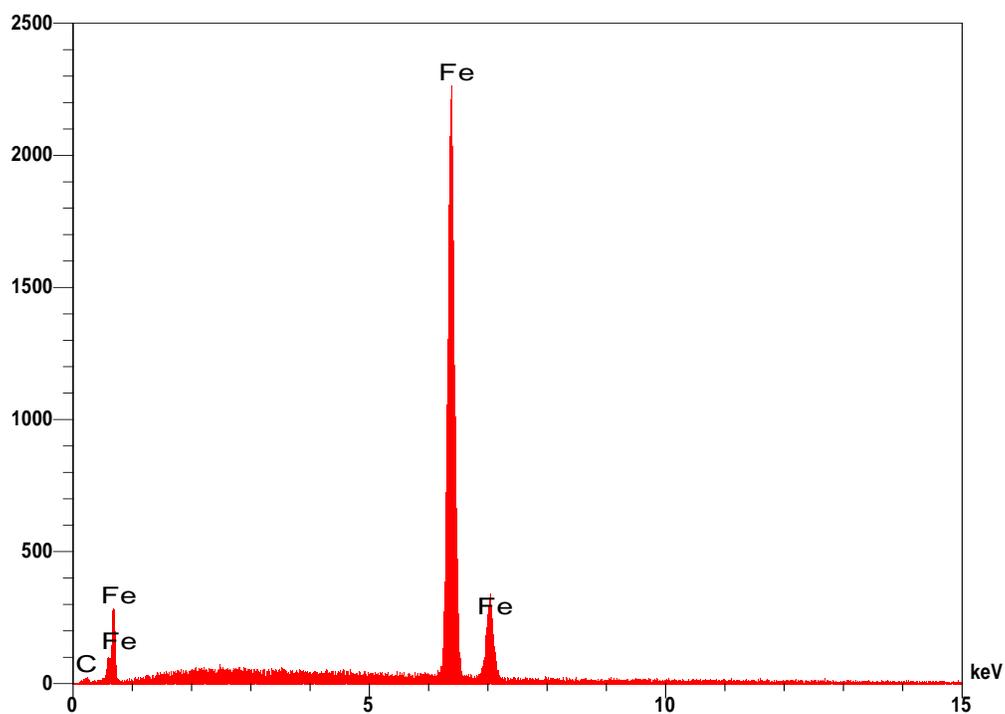


Figura AIII.4 – EDS da superfície da área 2, da amostra C, na imersão parcial E20.

AMOSTRA C – IMERSÃO PARCIAL (E50)

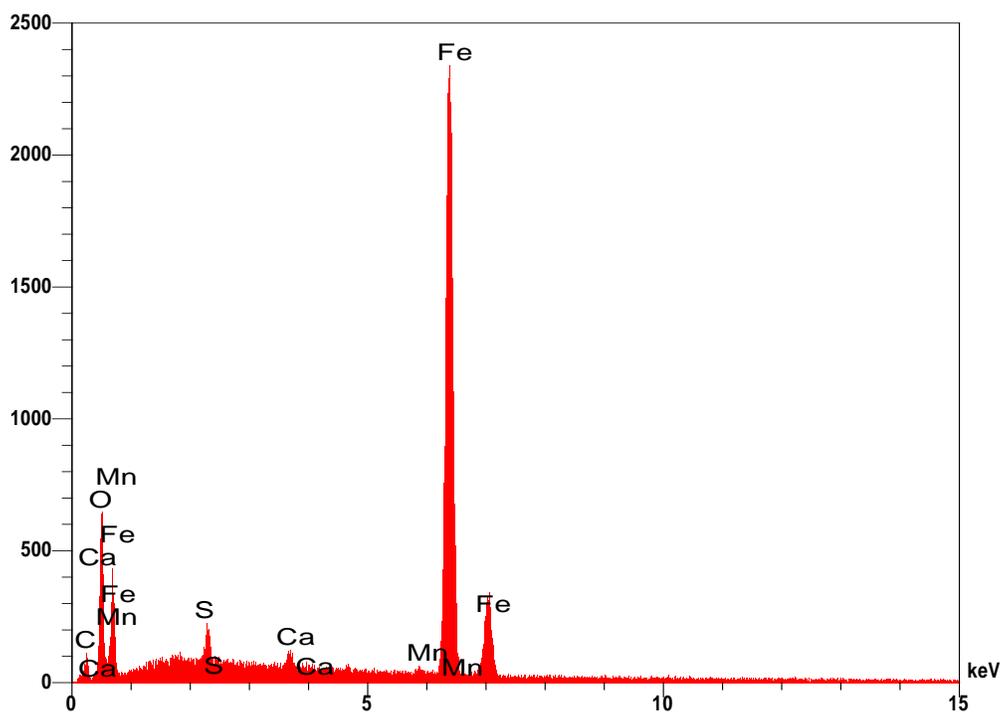


Figura AIII.5 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial E50.

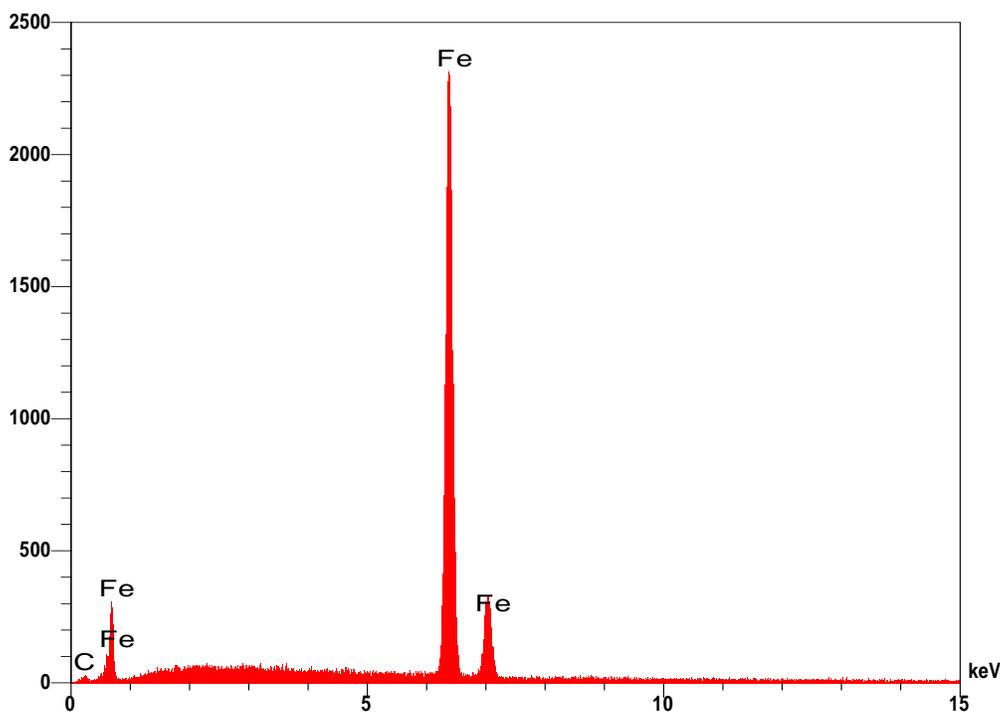


Figura AIII.6 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial E50.

AMOSTRA C – IMERSÃO PARCIAL (E75)

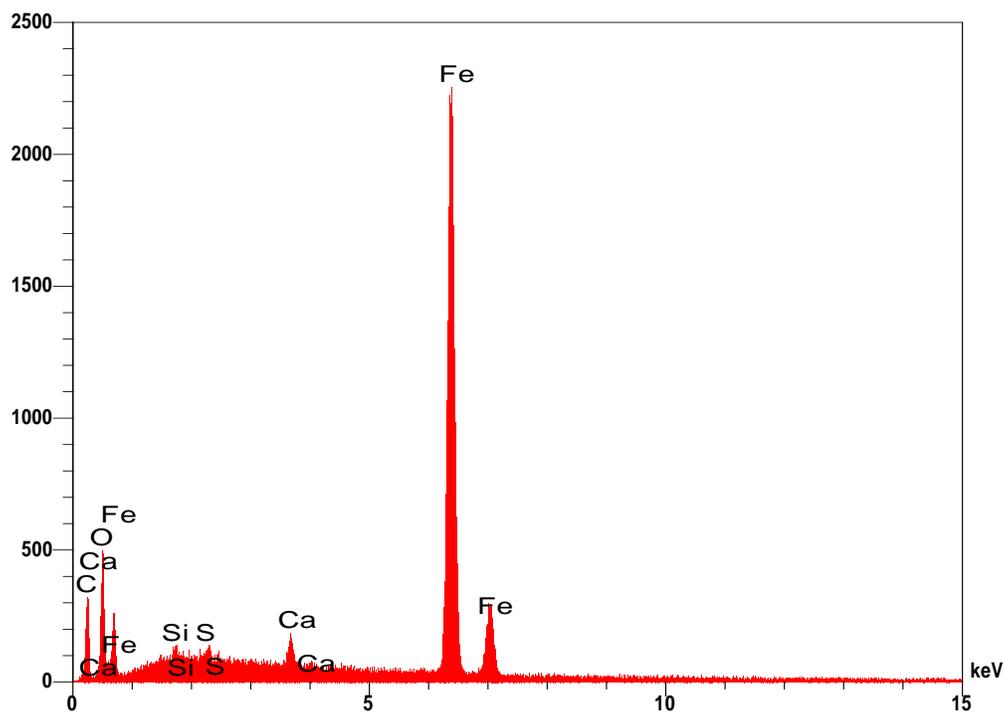


Figura AIII.7 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial E75.

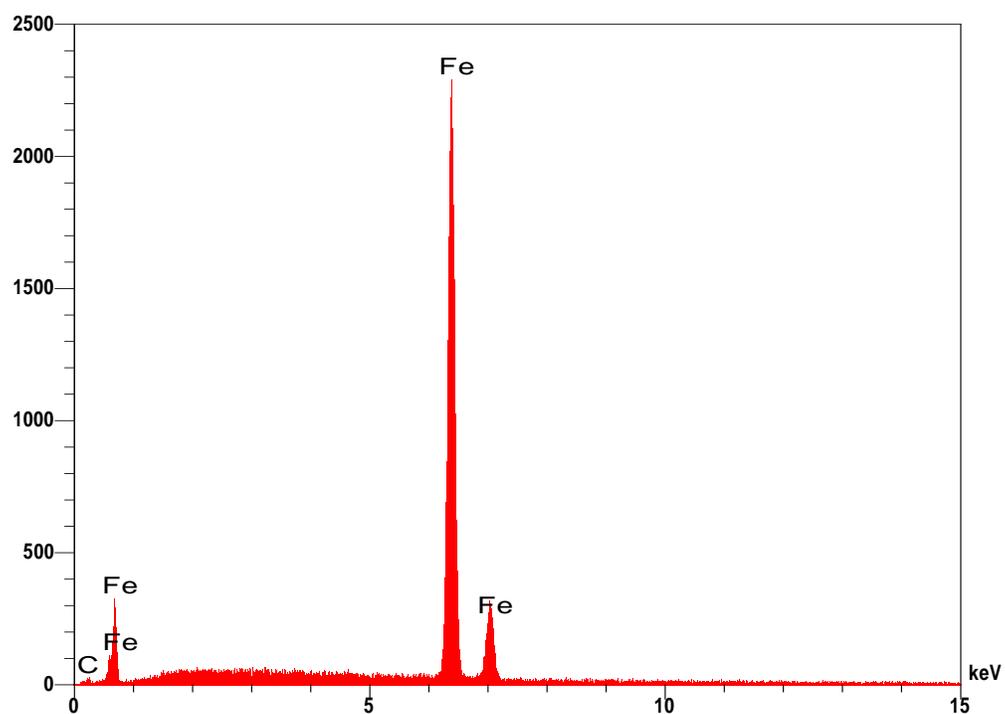


Figura AIII.8 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial E75.

AMOSTRA C – IMERSÃO PARCIAL (E100)

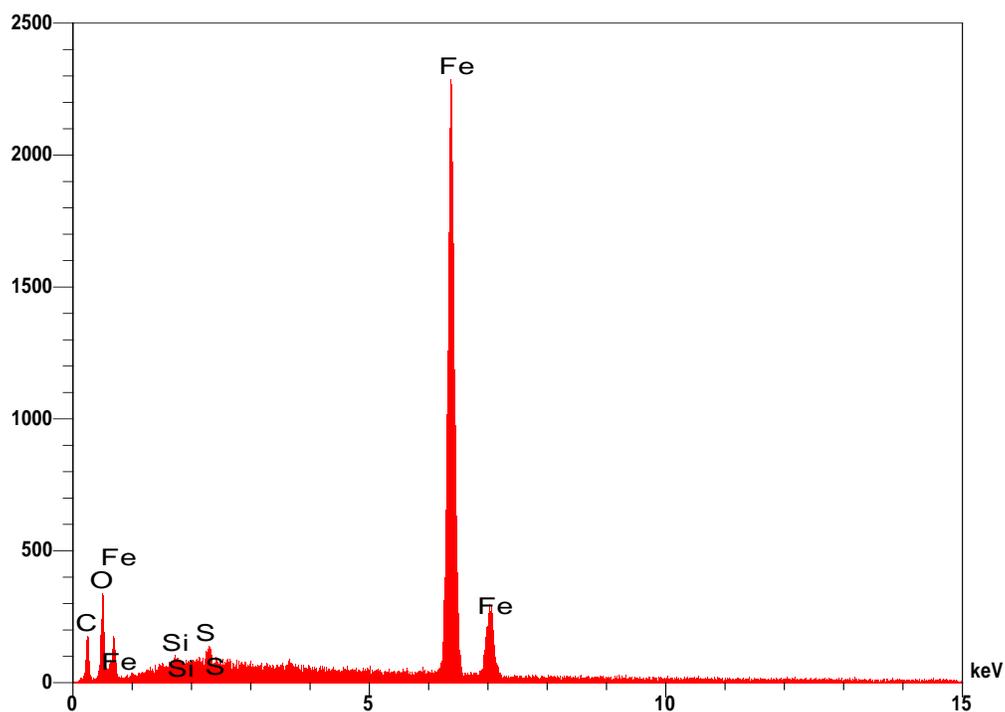


Figura AIII.9 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial E100.

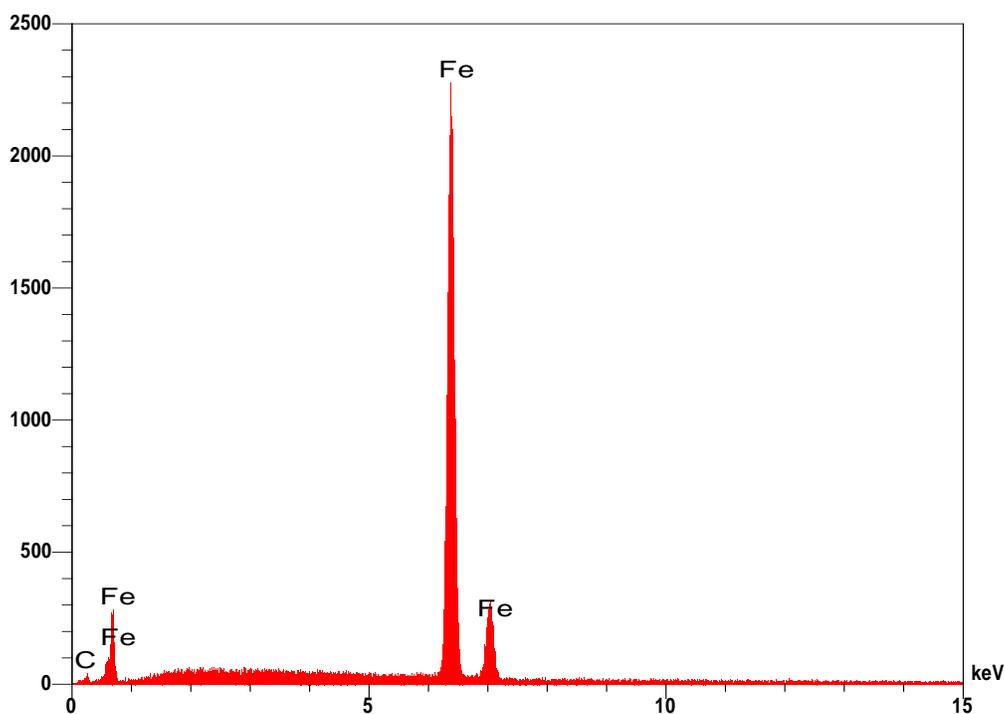


Figura AIII.10 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial E100.

## AMOSTRA C – IMERSÃO TOTAL (E0)

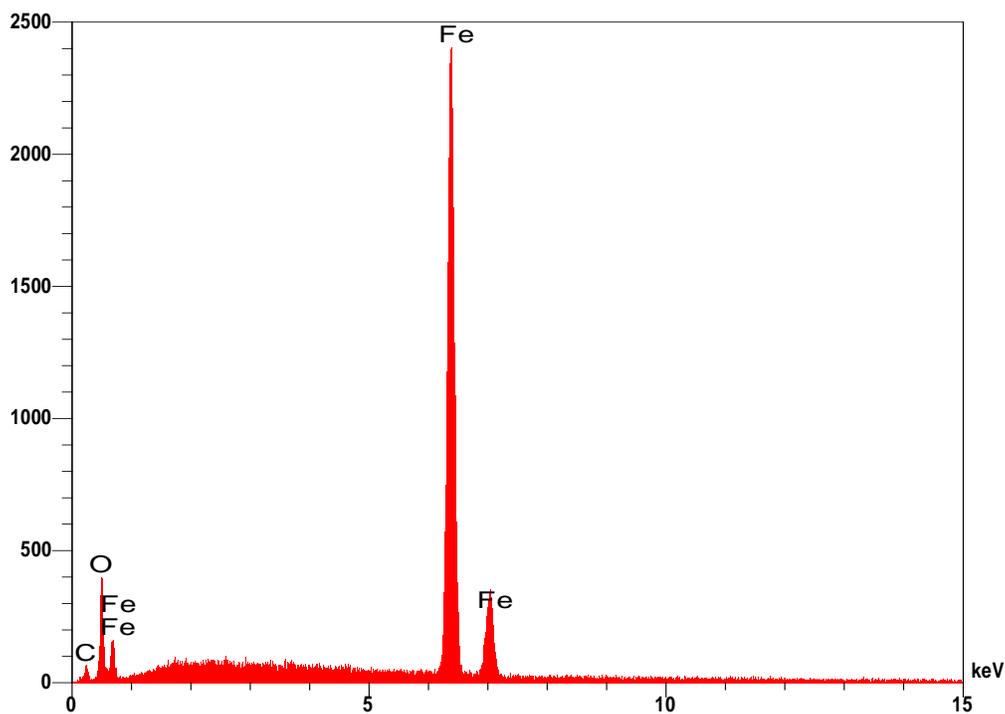


Figura AIII.11 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total E0.

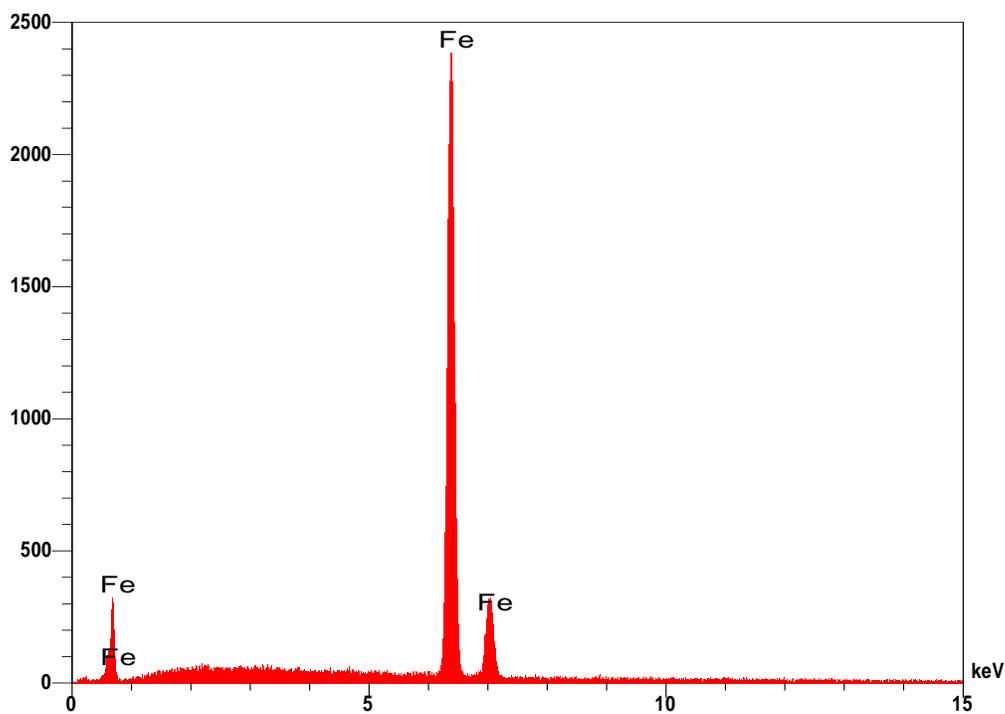


Figura AIII.12 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total E0.

## AMOSTRA C – IMERSÃO TOTAL (E20)

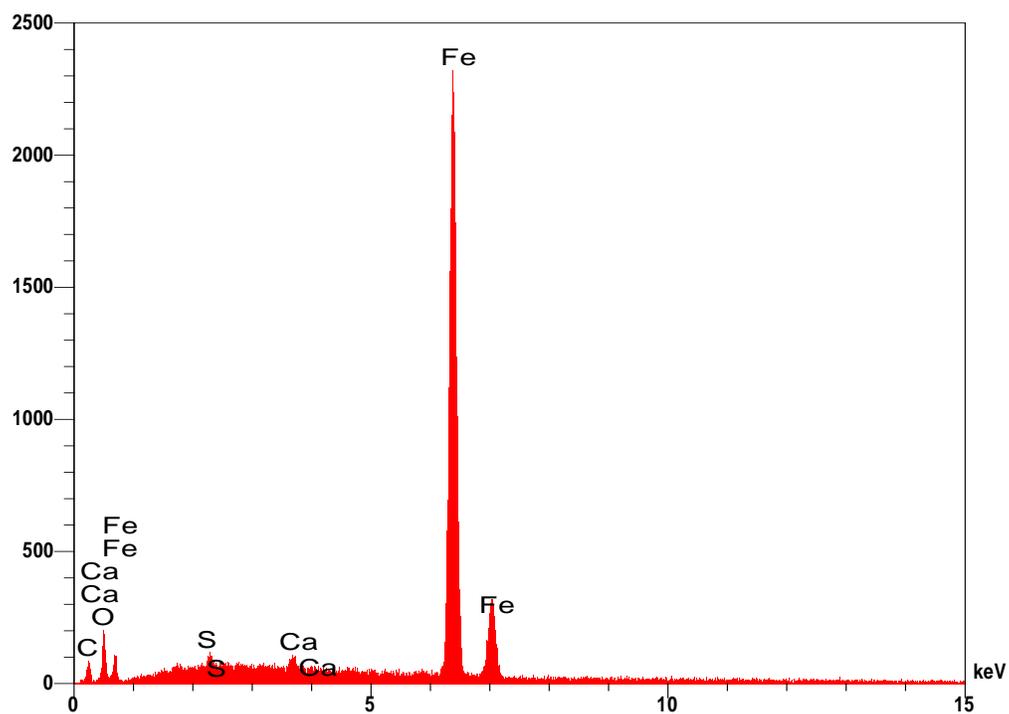


Figura AIII.13 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total E20.

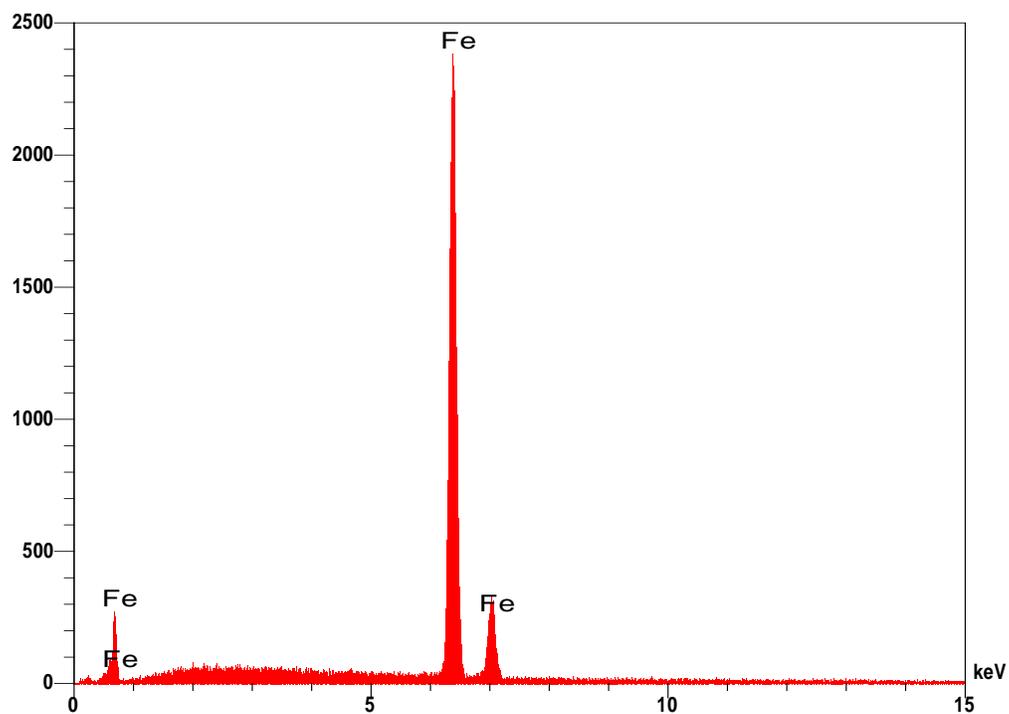


Figura AIII.14 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total E20.

AMOSTRA C – IMERSÃO TOTAL (E50)

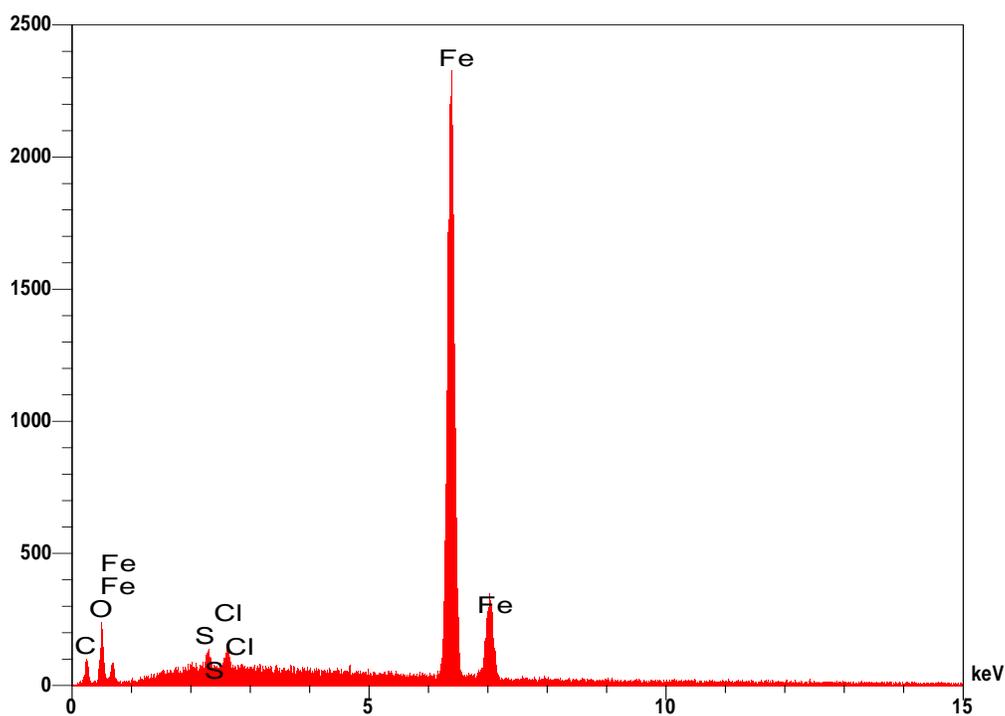


Figura AIII.15 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total E50.

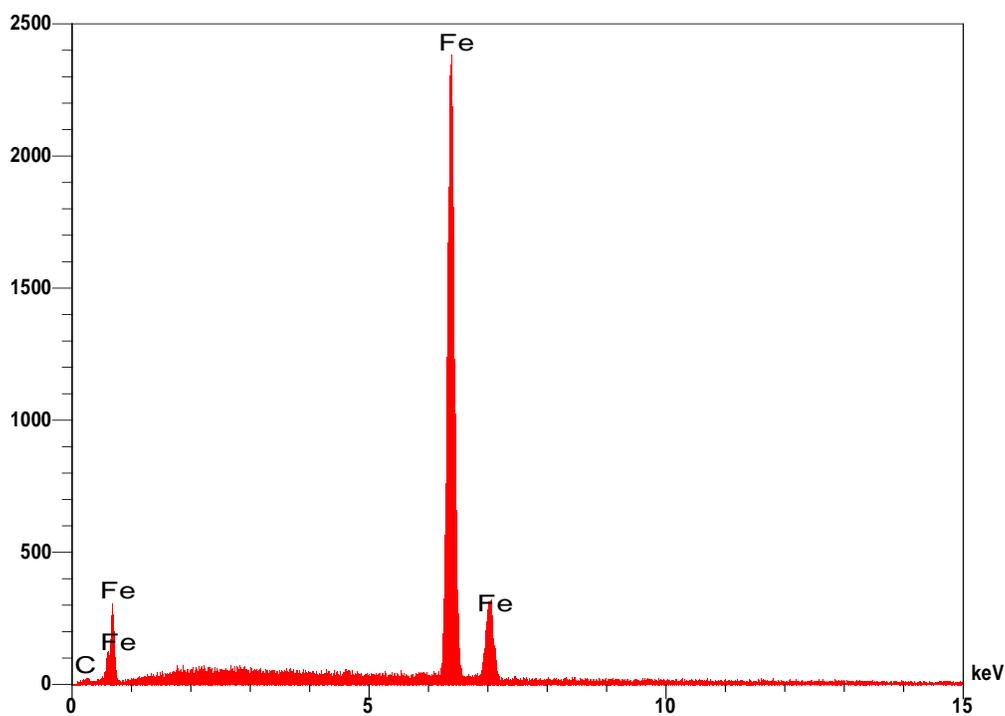


Figura AIII.16 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total E50.

AMOSTRA C – IMERSÃO TOTAL (E75)

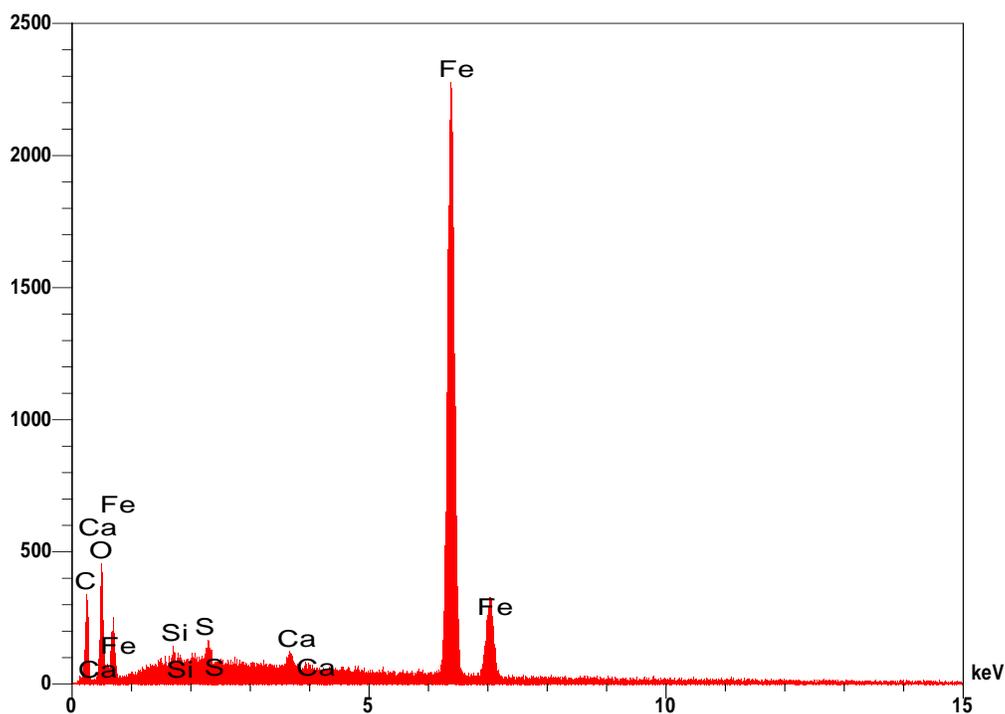


Figura AIII.17 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total E75.

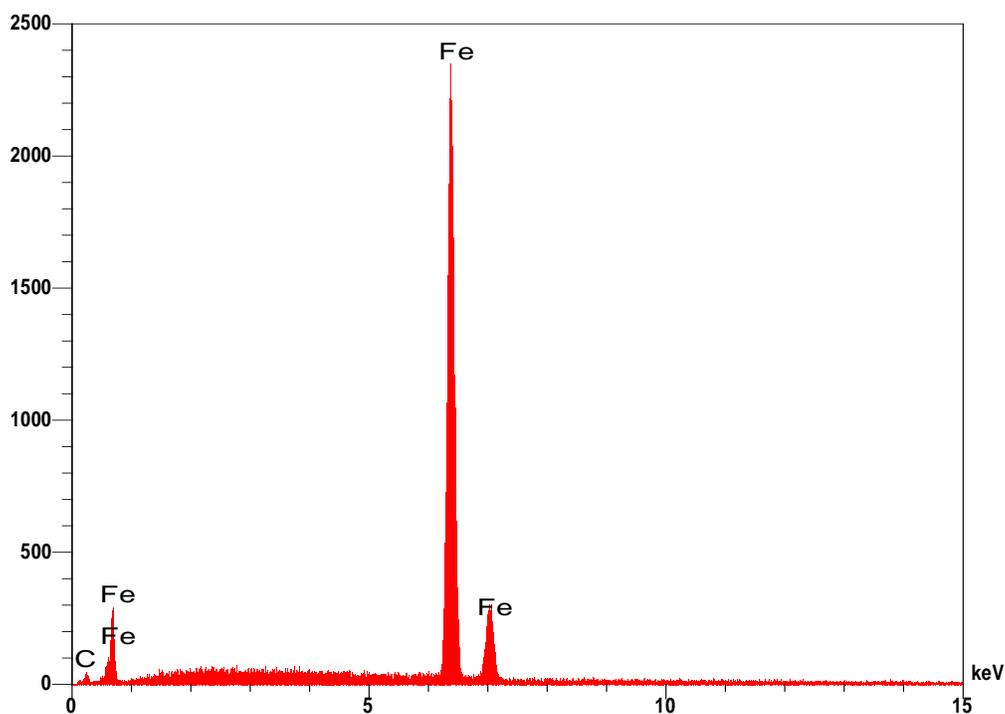


Figura AIII.18 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total E75.

## AMOSTRA C – IMERSÃO TOTAL (E100)

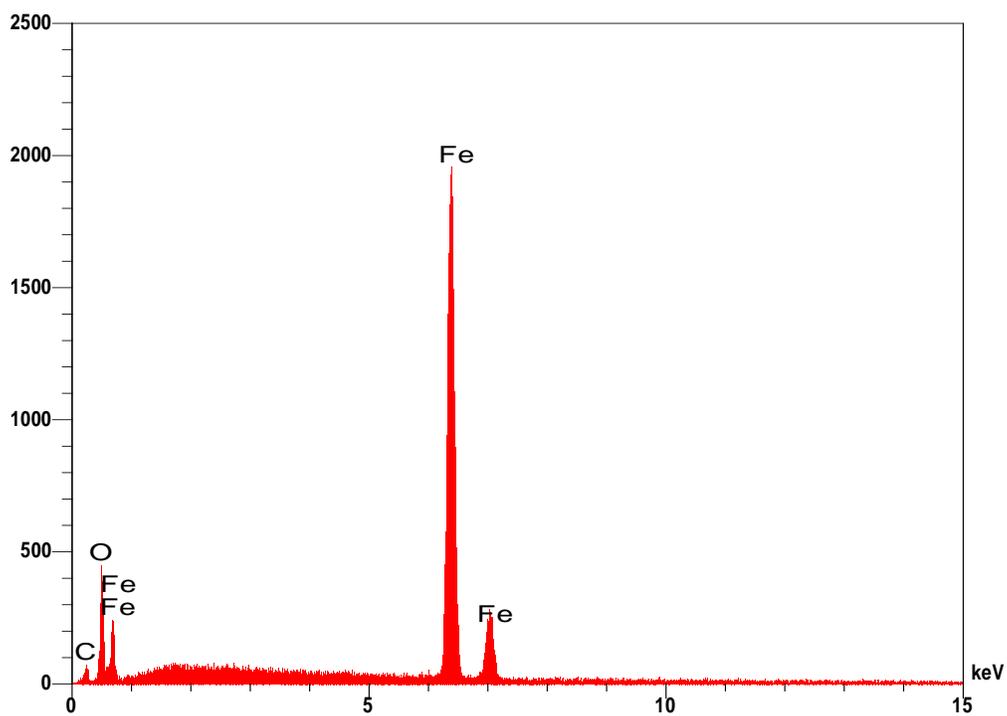


Figura AIII.19 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total E100.

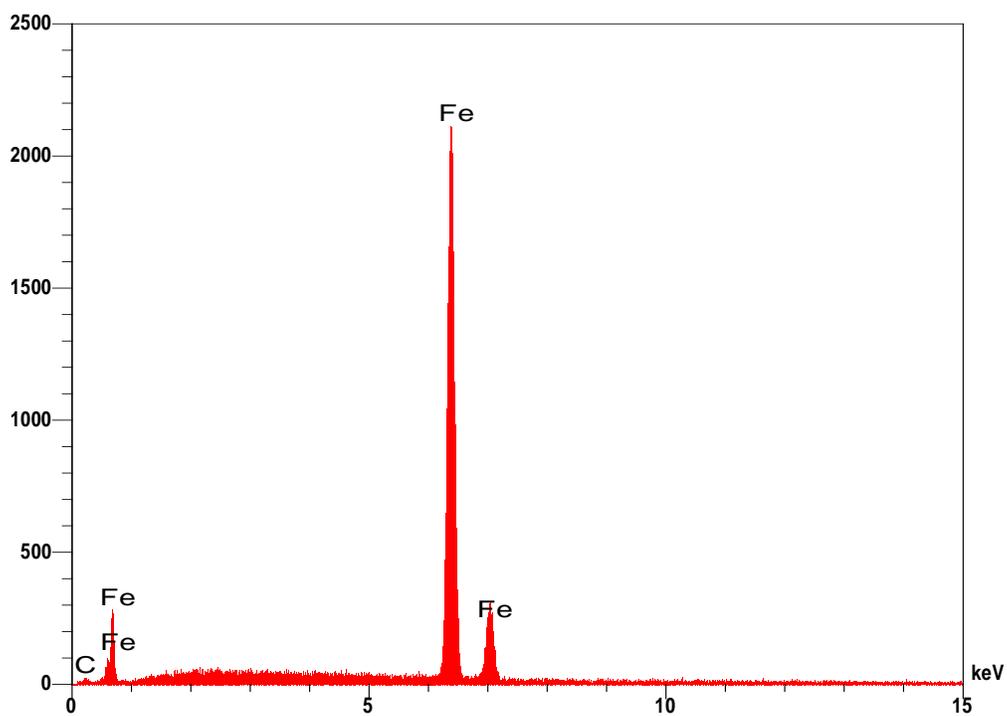
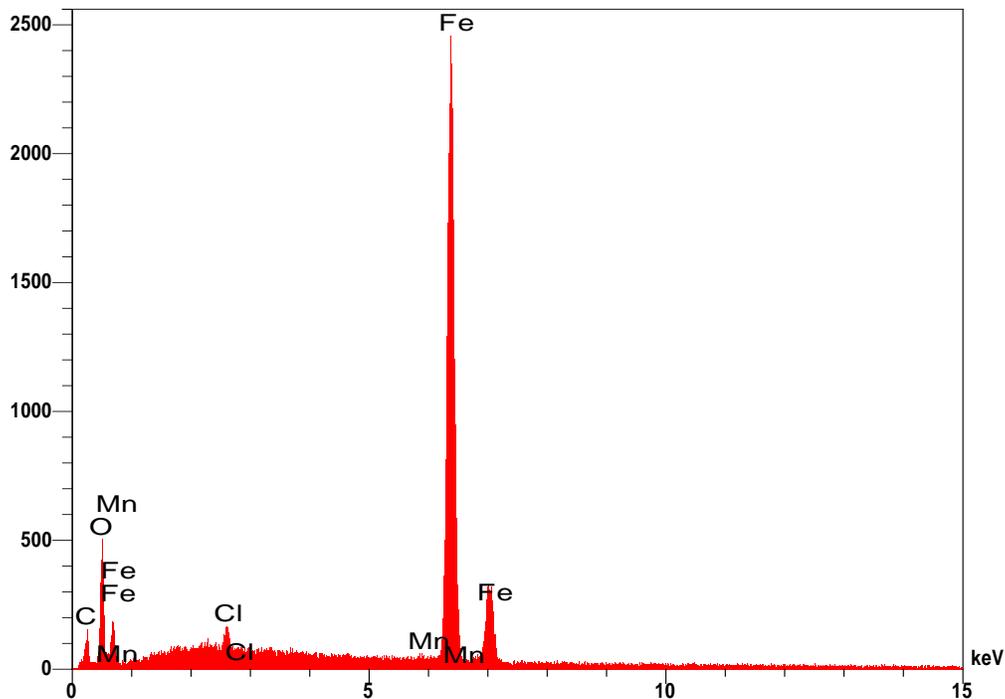


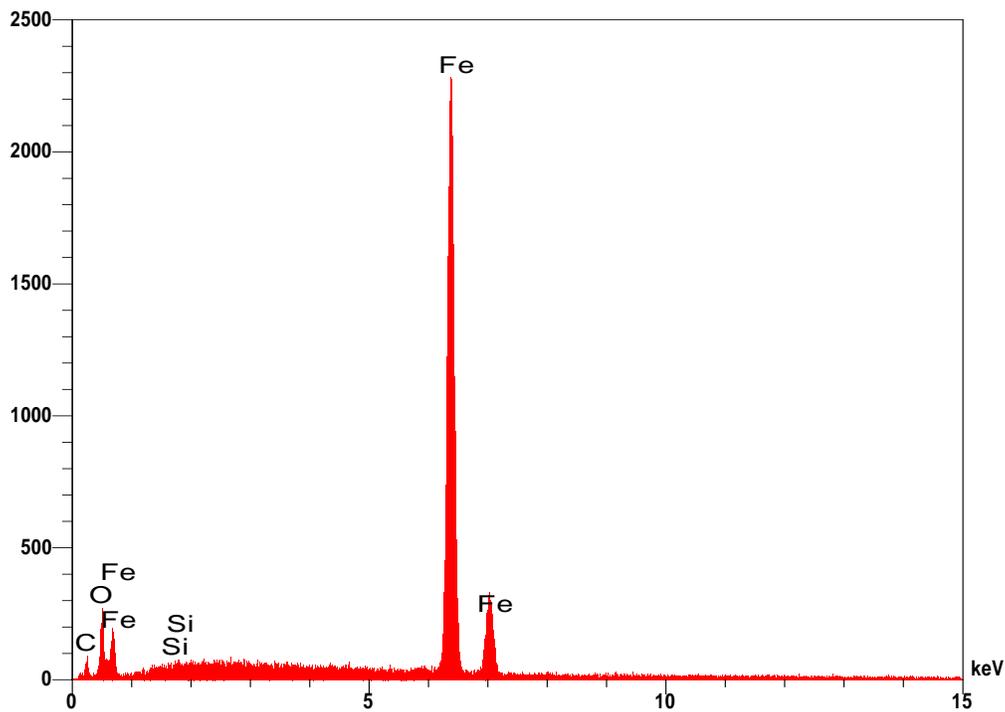
Figura AIII.20 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total E100.

**ANEXO IV – Resultados das análises de EDS, da amostra C, após a imersão em diesel/biodiesel no período de 6.552 horas**

**IMERSÃO PARCIAL (B0)**



**Figura AIV.1 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial B0.**



**Figura AIV.2 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial B0.**

IMERSÃO PARCIAL (B25)

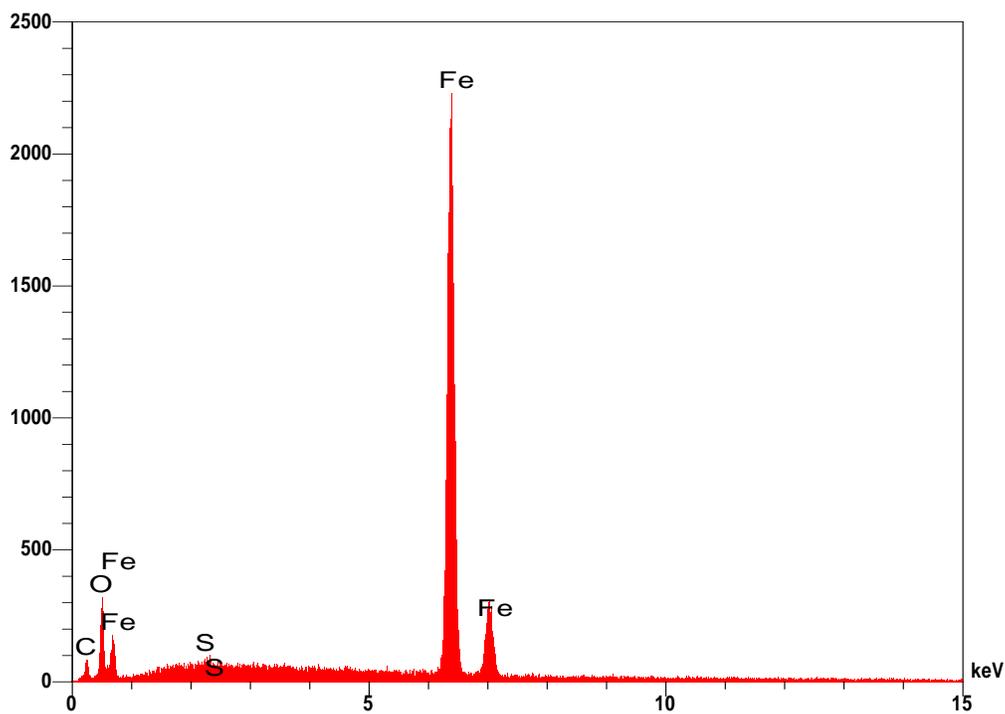


Figura AIV.3 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial B25.

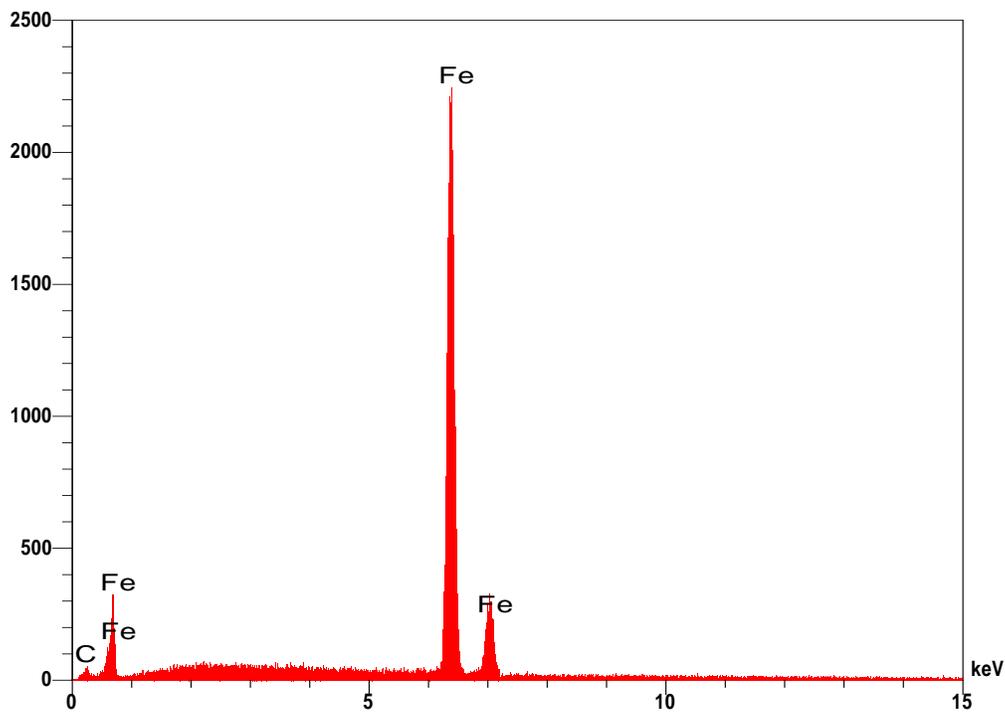


Figura AIV.4 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial B25.

IMERSÃO PARCIAL (B50)

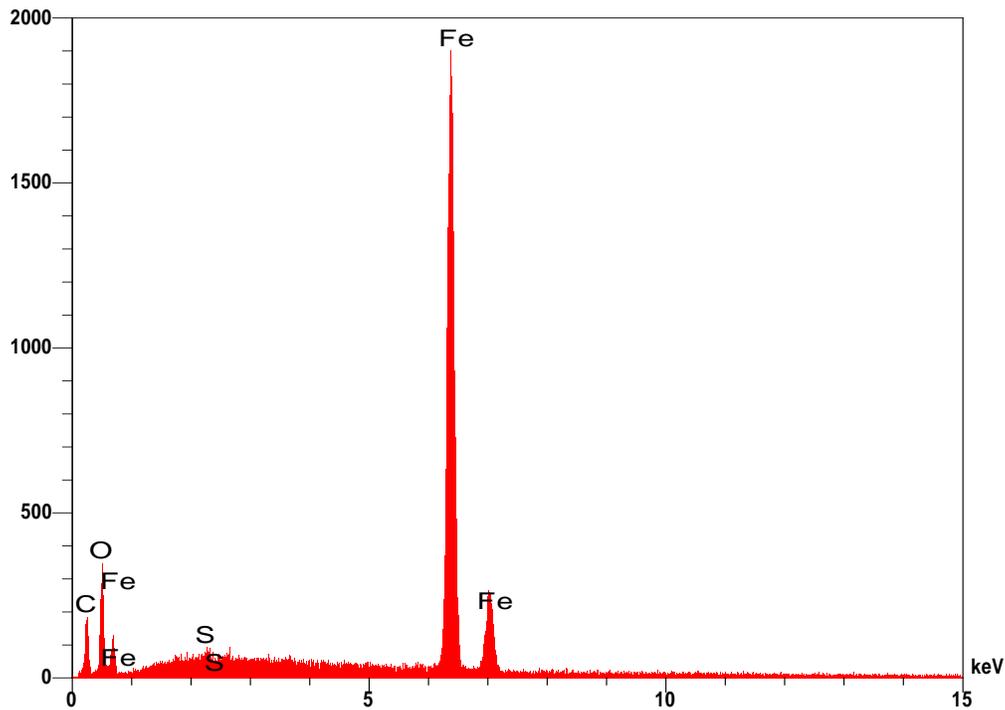


Figura AIV.5 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial B50.

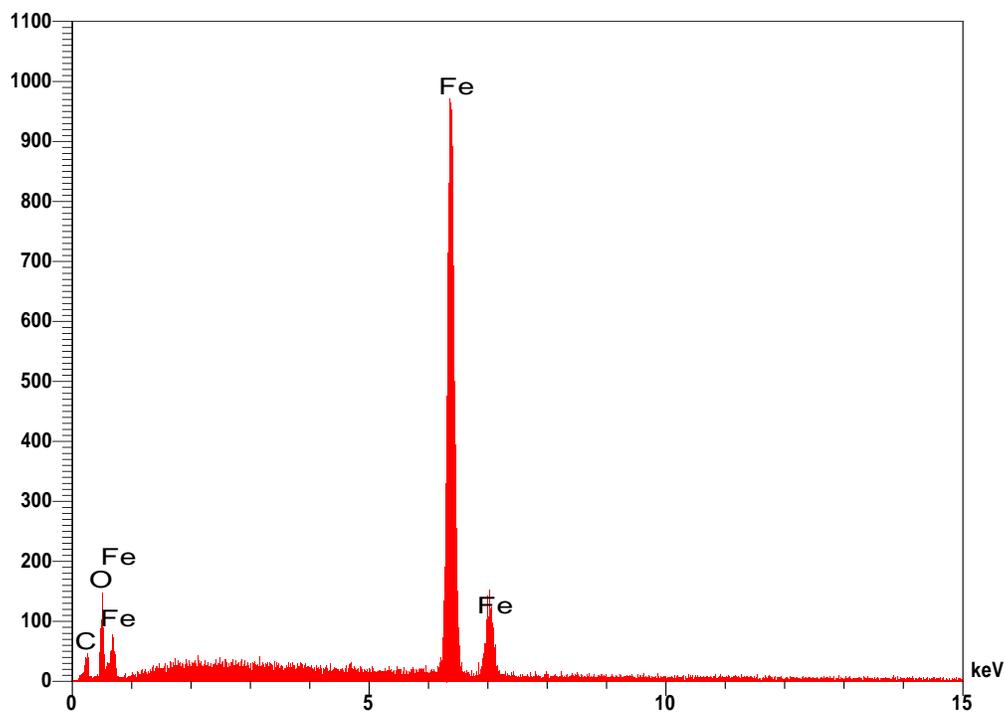


Figura AIV.6 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial B50.

IMERSÃO PARCIAL (B75)

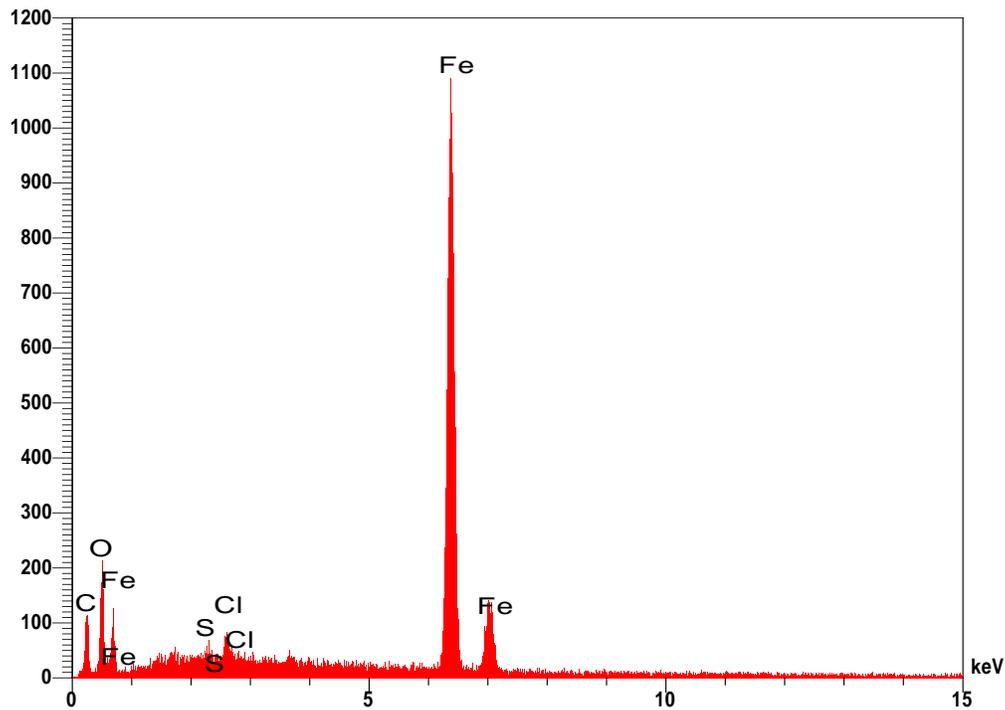


Figura AIV.7 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial B75.

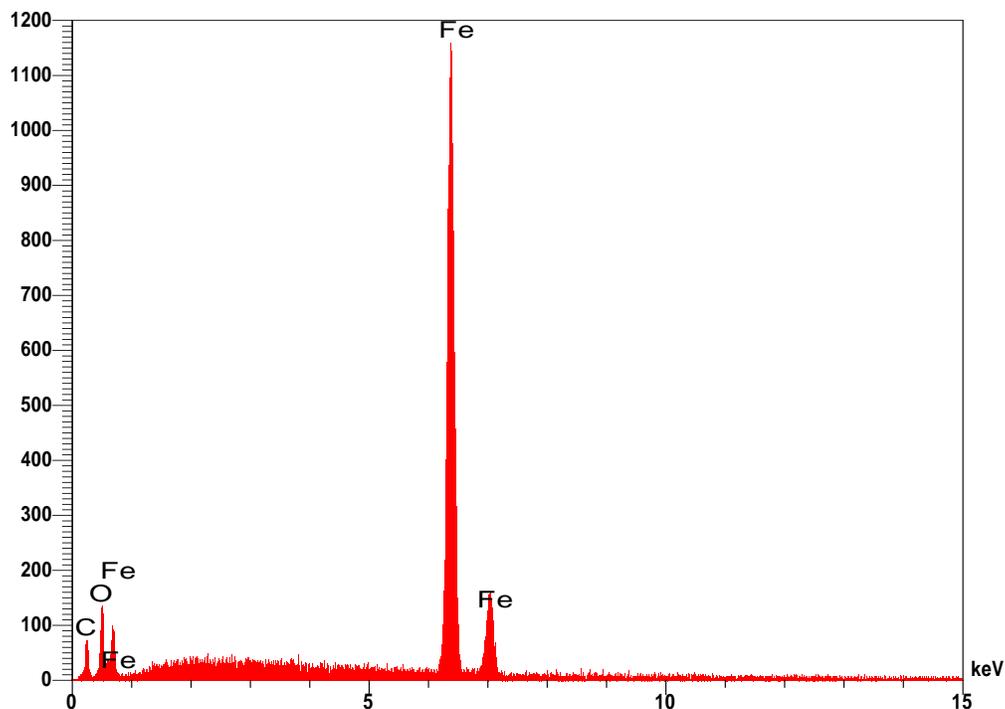


Figura AIV.8 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial B75.

## IMERSÃO PARCIAL (B100)

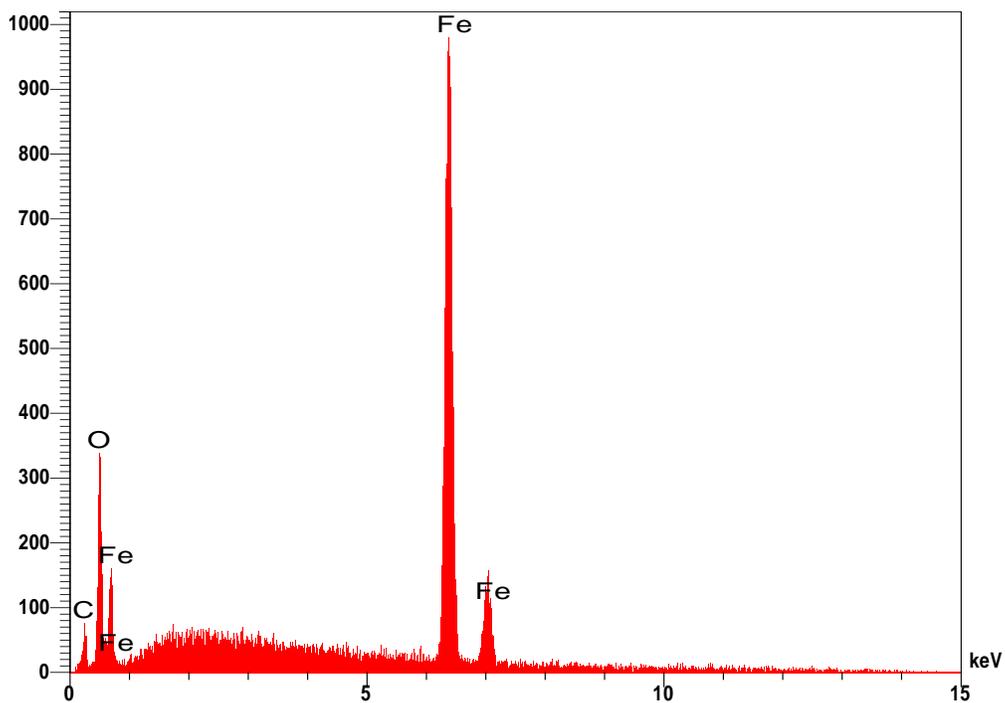


Figura AIV.9 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão parcial B100.

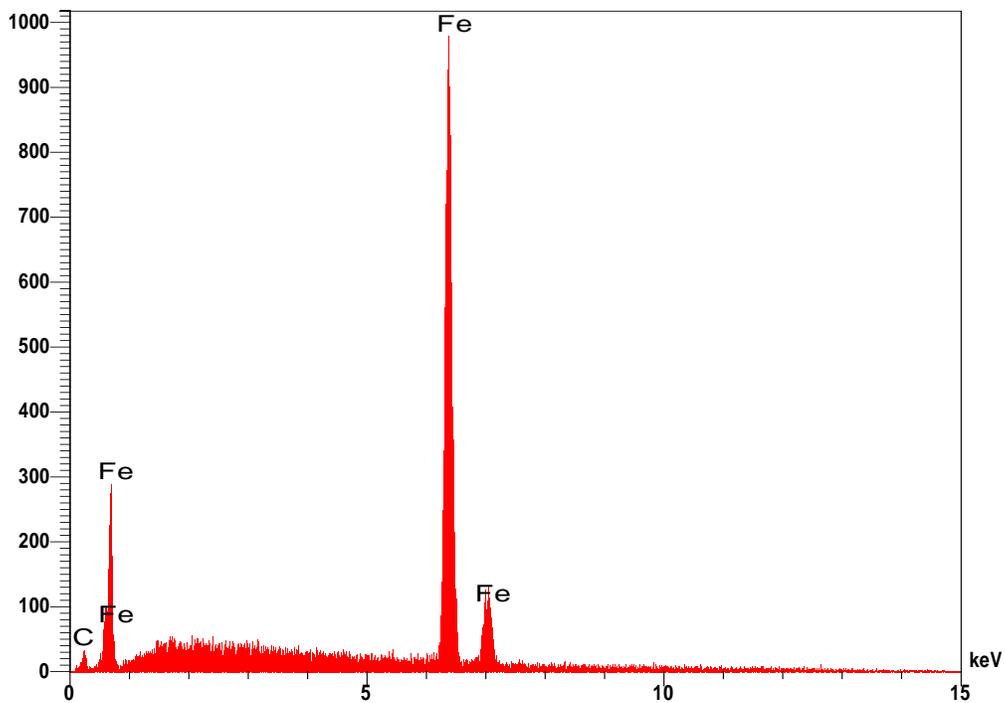


Figura AIV.10 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão parcial B100.

## IMERSÃO TOTAL (B0)

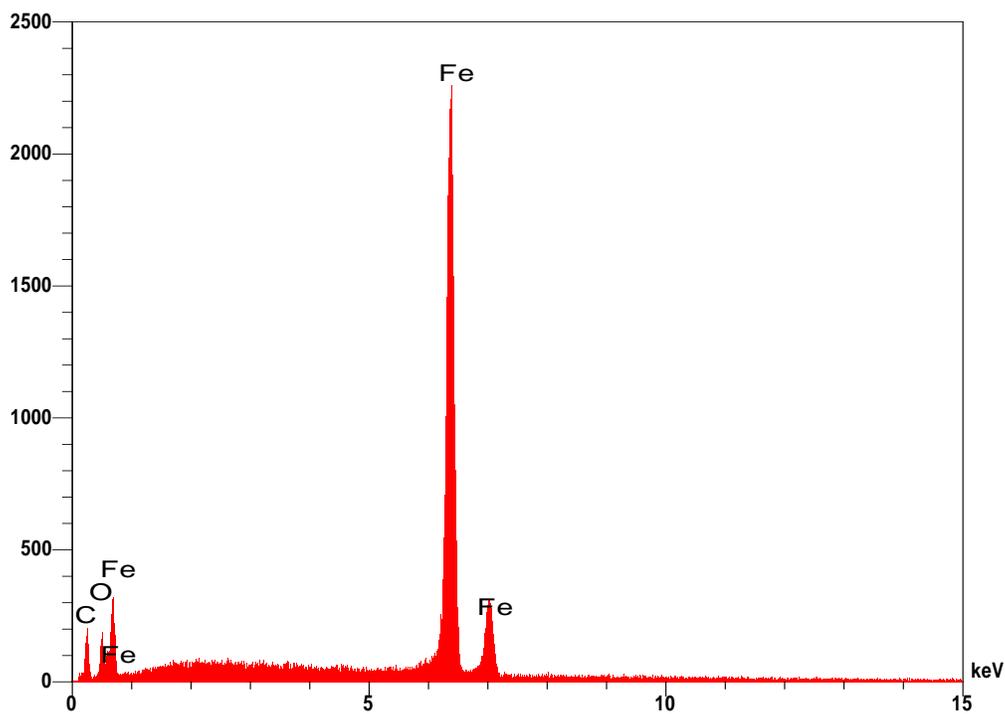


Figura AIV.11 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total B0.

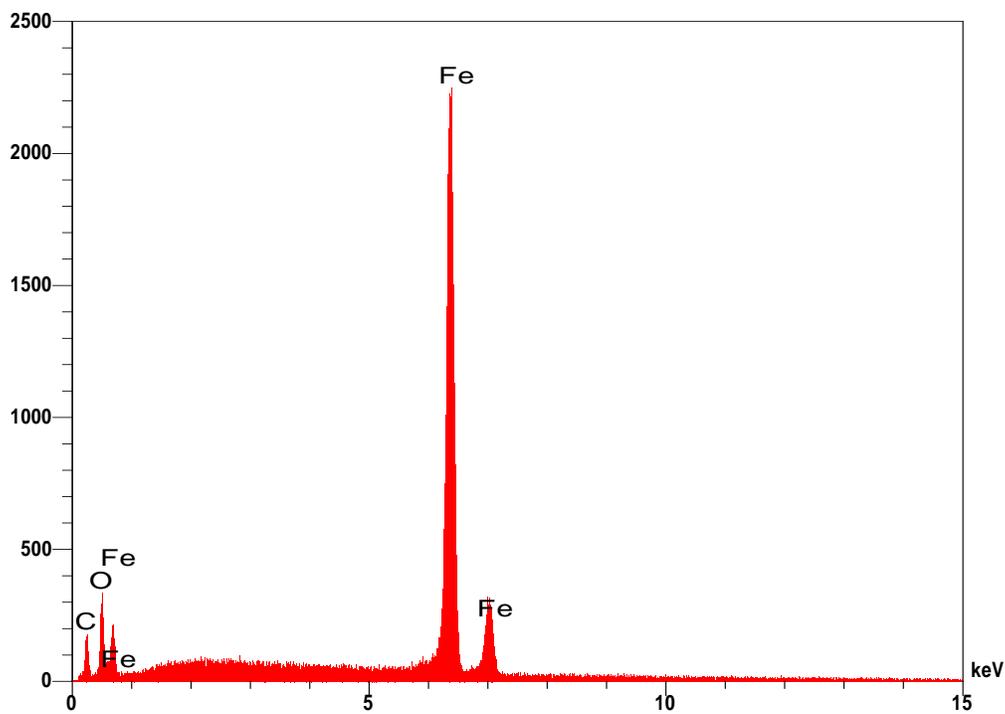


Figura AIV.12 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total B0.

IMERSÃO TOTAL (B25)

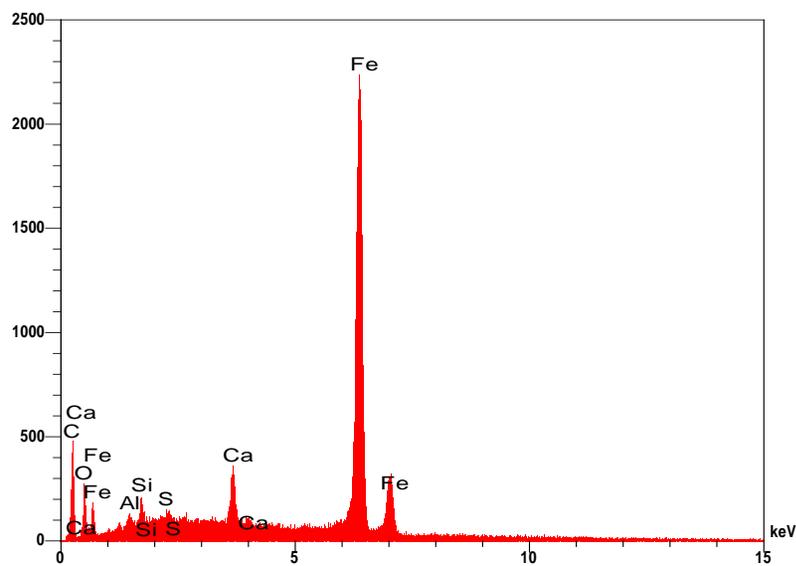


Figura AIV.13 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total B25.

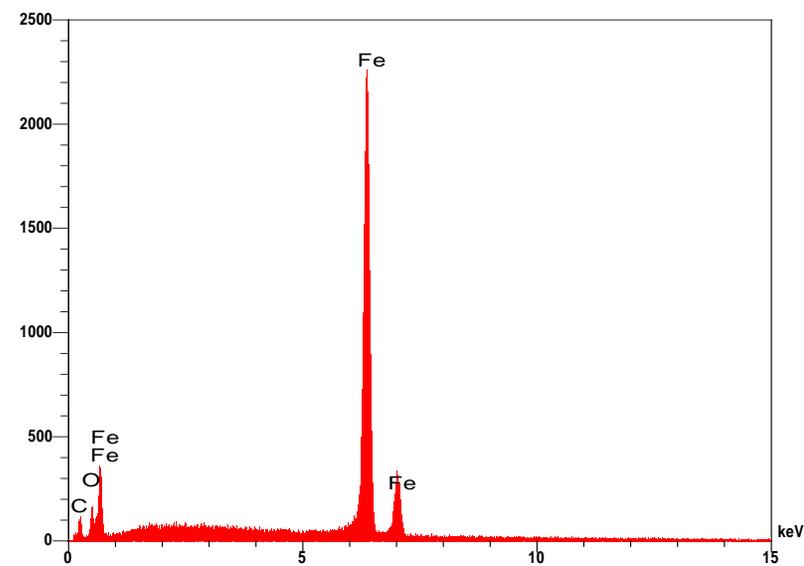


Figura AIV.14 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total B25.

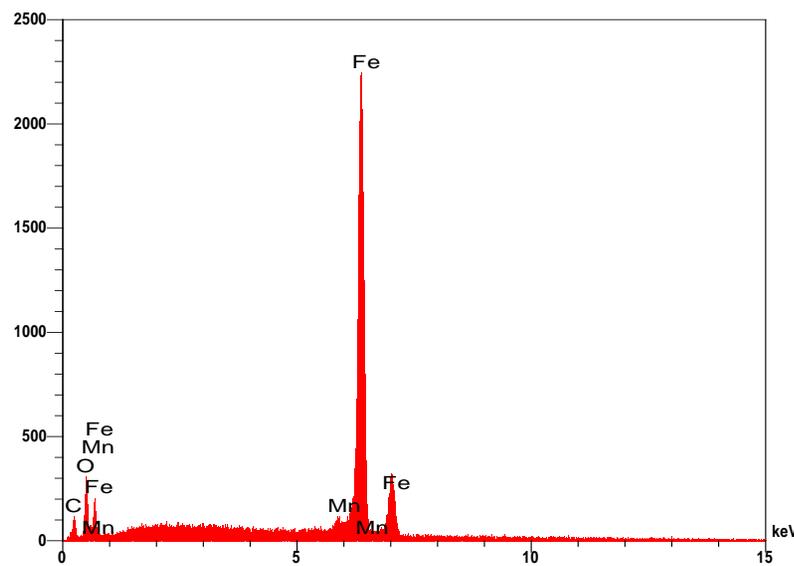


Figura AIV.15 – EDS da área 3, da superfície da amostra C, na imersão total B25.

IMERSÃO TOTAL (B50)

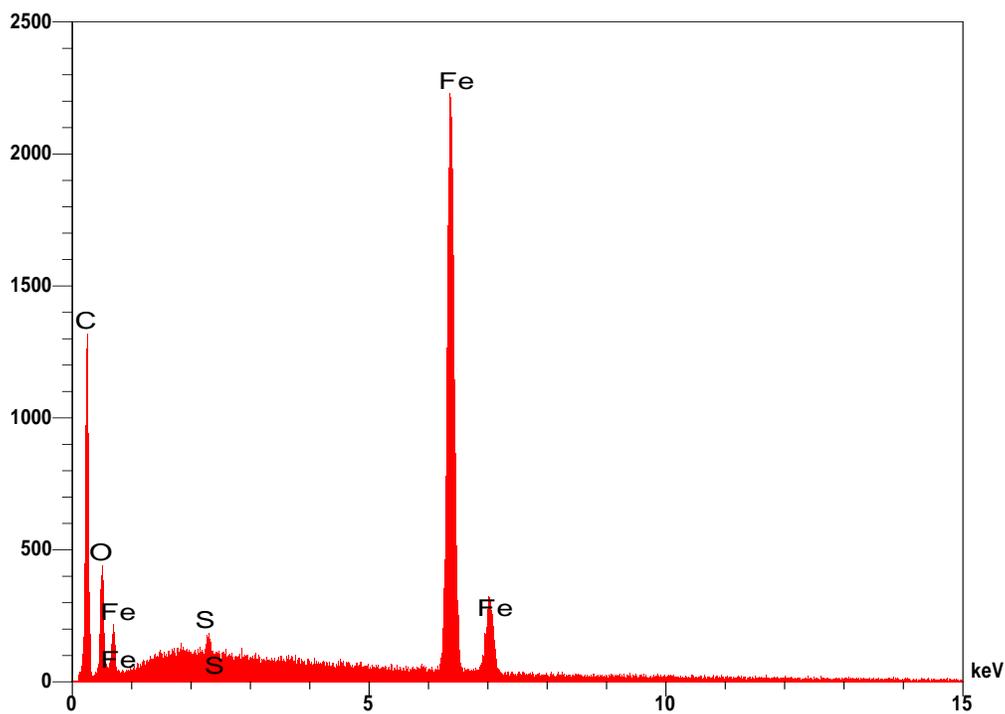


Figura AIV.16 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total B50.

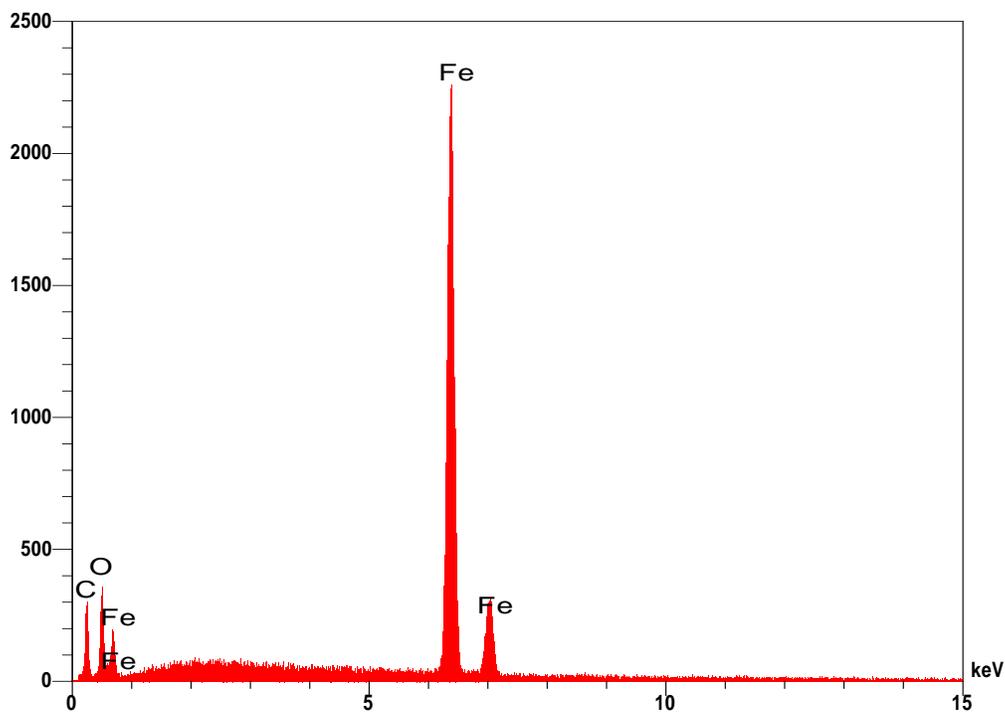


Figura AIV.17 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total B50.

IMERSÃO TOTAL (B75)

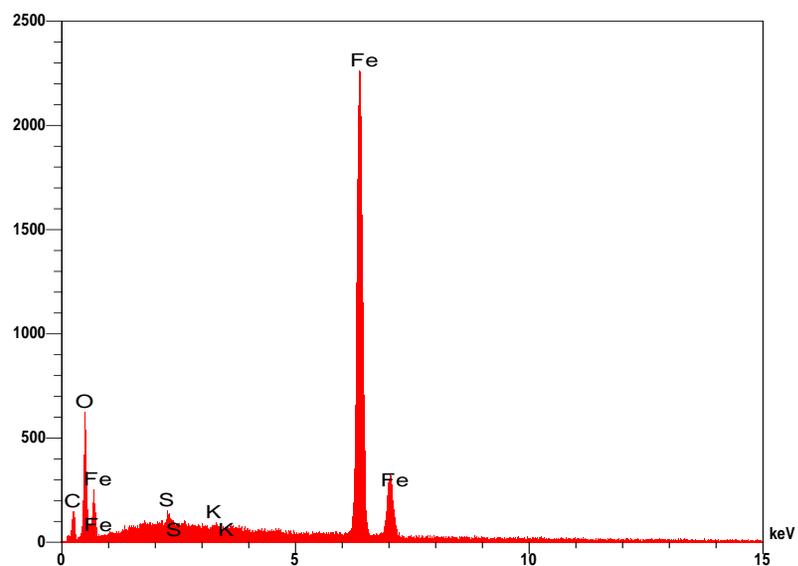


Figura AIV.18 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total B75.

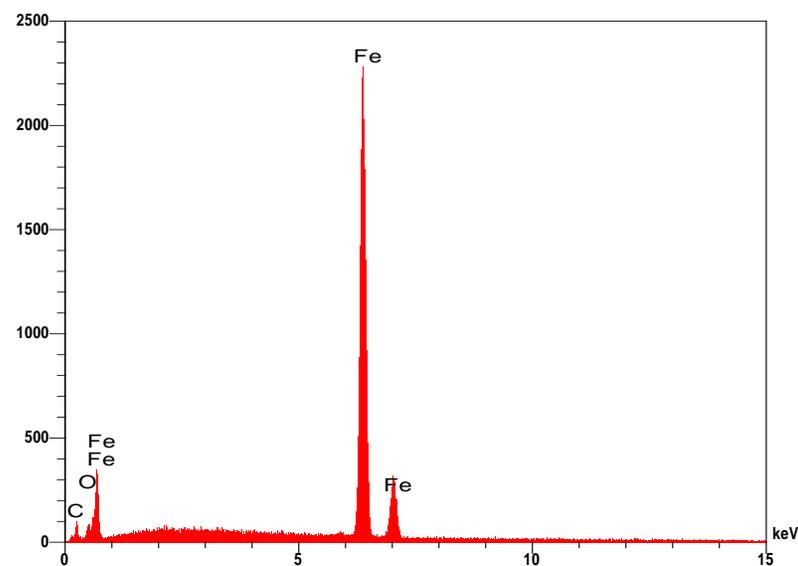


Figura AIV.19 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total B75.

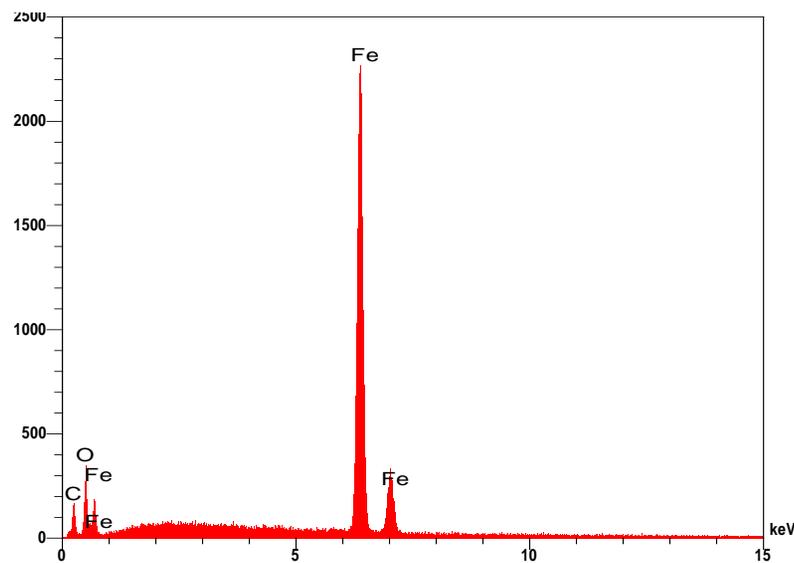


Figura AIV.20 – EDS da área 3, da superfície da amostra C, na imersão total B75.

IMERSÃO TOTAL (B100)

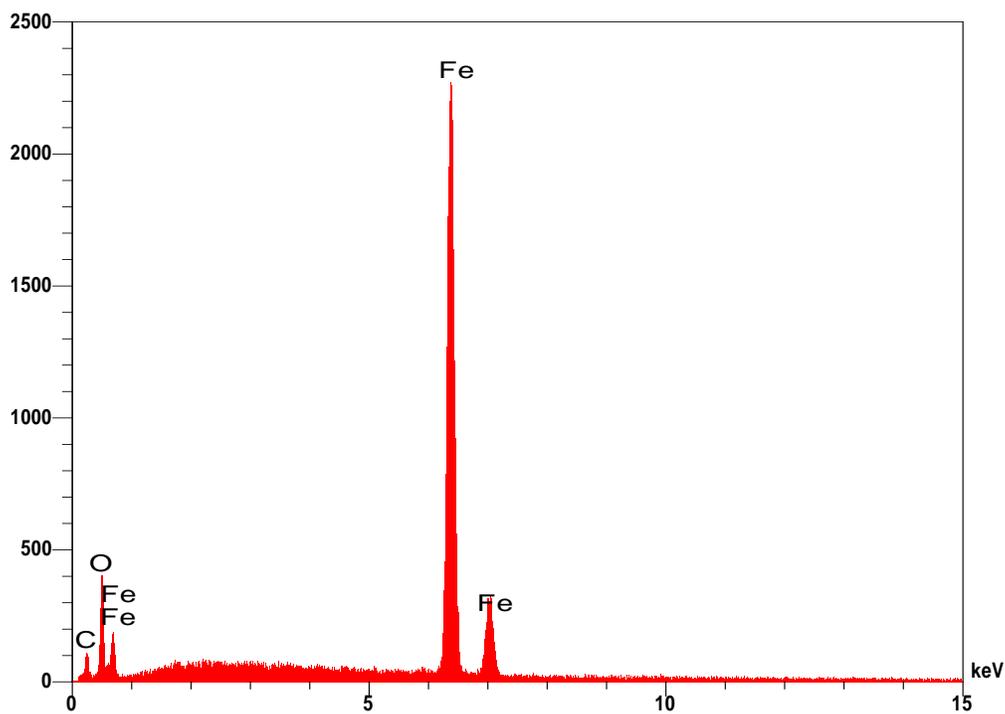


Figura AIV.21 – EDS da área 1, da superfície da amostra C, na imersão total B100.

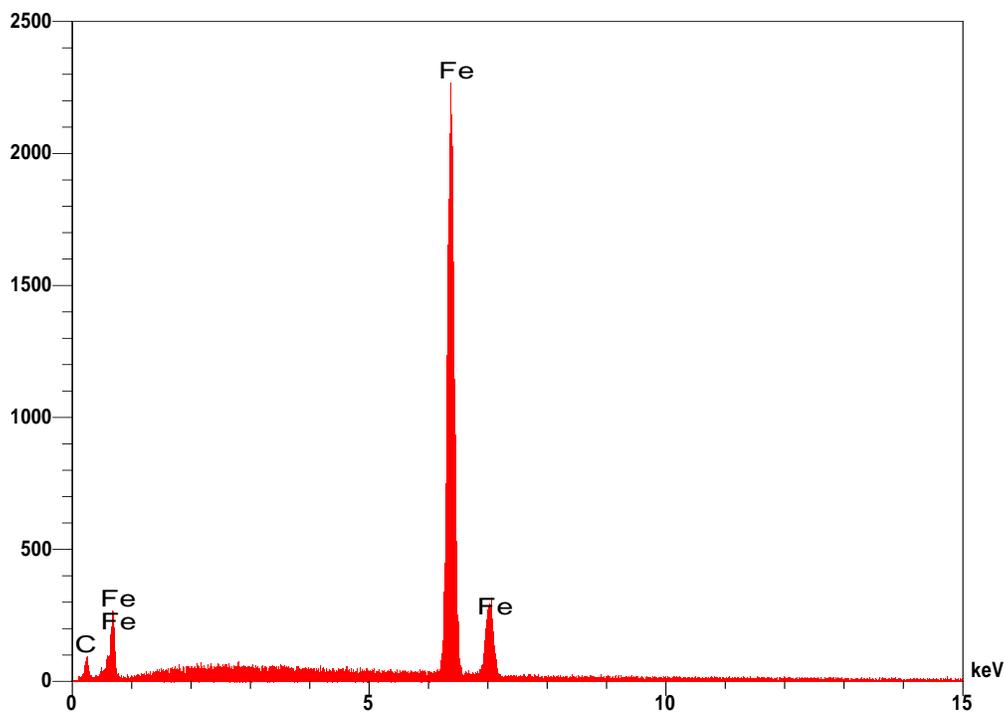


Figura AIV.22 – EDS da área 2, da superfície da amostra C, na imersão total B100.