

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

AMANDA PETRONILHA PEREIRA

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS AUSTENÍTICOS UTILIZADOS EM  
MEIO A GLICERINA ÁCIDA EM UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

BELO HORIZONTE- MINAS GERAIS

2013

AMANDA PETRONILHA PEREIRA

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS AUSTENÍTICOS UTILIZADOS EM  
MEIO A GLICERINA ÁCIDA EM UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

**Orientadora:** Maria das Mercês Reis de Castro

**Co-orientadora:** Vanessa de Freiras Cunha Lins

BELO HORIZONTE- MINAS GERAIS

2013

AMANDA PETRONILHA PEREIRA

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS AUSTENÍTICOS UTILIZADOS EM  
MEIO A GLICERINA ÁCIDA EM UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

---

Prof(a). Dr(a). Maria das Mercês Reis de Castro (Orientadora) - UFMG

---

Prof(a). Dr(a). Vanessa de Freitas Cunha Lins (Co-orientadora) – UFMG

---

Prof(a). Dr(a). Cíntia Gonçalves Fonseca Costa

---

Prof. Dr. Erica Marsalha Garcia

Belo Horizonte, 14 de março de 2013.

## **AGRADECIMENTOS**

### **AGRADEÇO....**

A Deus por estar sempre ao meu lado e ajudado a ter força e coragem para superar mais uma etapa na minha vida.

As orientadoras Vanessa Lins e Maria das Mercês pela confiança, disponibilidade, apoio, aprendizado e em especial a amizade que construímos ao longo dessa jornada. Desejo que a mesma se perpetue por longos anos.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão, em especial a Cíntia, Larissa, Layane, Carlos Eduardo e Eric. Aos alunos de iniciação científica, Raquel, Gabriela, Fernanda, Júnia e Marcos. Agradeço a todos pela ajuda constante, pois sem vocês o projeto não alcançaria o resultado que buscávamos.

Ao meu esposo Rafael pelo incentivo, companheirismo, por estar ao meu lado em todos os momentos e principalmente por me mostrar que nada é por acaso, que Deus tem um plano para cada um. Muito obrigada pelo aprendizado constante que tenho ao seu lado.

Aos meus pais, meu irmão, amigos, familiares e a família de Rafael que estiveram presente durante essa caminhada e torceram por mais essa conquista.

A CAPES e a Petrobrás pelo incentivo financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

## EPÍGRAFE

“Não ajunteis tesouros na terra, onde a traça e a ferrugem tudo consomem, e onde os  
ladrões minam e roubam;  
Mas ajuntai tesouros no céu, onde nem a traça nem a ferrugem consomem, e onde os  
ladrões não minam nem roubam.  
Porque onde estiver o vosso tesouro, aí estará também o vosso coração.”

Mateus 6:19-21

## RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as interações entre os aços inoxidáveis AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L e a glicerina A (carga 11000 Kg/h) e glicerina B (carga 6500 Kg/h), visando conhecer o material mais adequado para ser aplicado na planta de biodiesel da Petrobrás. Para tal utilizou-se o teste de potencial de circuito aberto (OCP), a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e o teste de polarização potenciodinâmica. A partir das medidas de OCP observou-se que o  $E_{\text{corr}}$  do aço AISI 904L foi o de maior valor, sendo este o aço que possui menor propensão de sofrer corrosão no meio de glicerina ácida. De acordo com os valores da resistência à polarização ( $R_p$ ) obtidos, verifica-se que os aços inoxidáveis AISI 317L e AISI 904L apresentam uma resistência à polarização uma ordem de grandeza maior que os demais, sendo estes os mais resistentes à corrosão em meio de glicerina ácida. Somente em meio de glicerina B foi possível visualizar o potencial de pite, possuindo maior valor para os aços AISI 317L e AISI 904L. Considerando a viabilidade técnica e econômica, o aço AISI 317L é o mais indicado para o uso a serviço, já que o mesmo se apresenta resistente à corrosão no meio de glicerina ácida e possui menor custo quando comparado ao aço AISI 904L.

Palavras-chaves: corrosão, aços inoxidáveis e glicerina.

## **ABSTRACT**

This study evaluated the interactions between the stainless steel AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L and AISI 904L and glycerin A (load 11,000 kg / h) and glycerin B (load 6500 kg / h), seeking to learn the material more suitable to be applied in biodiesel production plant of Petrobras. For this, the open circuit potential (OCP) test, the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization test are used. From tests of OCP, noted that  $E_{corr}$  the steel 904L stands out from the rest, this being the steel that has a lower propensity to corrode in middle of glycerin acidic. According to the values of the polarization resistance ( $R_p$ ) obtained, it appears that stainless steels AISI 317L and AISI 904L have a polarization resistance in an order of magnitude greater than the other, these being the most resistant to corrosion in middle acidic. Only in middle of glycerin B was able to see the pitting potential, possessing greater value for steels AISI 317L and AISI 904L. Considering the technical and economic feasibility, steel AISI 317L is the most appropriate for use in the service, since it presents corrosion resistance in middle acidic and has a lower cost when compared to steel AISI 904L.

**Keywords:** corrosion, stainless steel and glycerin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais. ....	15
Figura 2 - Reação de transesterificação. ....	17
Figura 3 - Reação de transesterificação em passos. ....	18
Figura 4 - Processo de produção do biodiesel a partir da transesterificação. ....	19
Figura 5 - Fluxograma simplificado para o processo para produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino. ....	21
Figura 6 – Efeito da temperatura sobre o potencial de formação de Pite para vários aços inoxidáveis em solução 0,6M de NaCl. ....	28
Figura 7: Família dos Aços Inoxidáveis. ....	30
Figura 8 – Classe dos Aços Inoxidáveis Austeníticos. ....	31
Figura 9 - Corrosão por pites em aço 304 provocada por uma solução ácida com presença de cloretos. Fonte: CARBÓ, 2001. ....	33
Figura 10 - Corrosão em frestas em um aço inoxidável. ....	33
Figura 11 - Corrosão sob tensão em uma autoclave de aço 304. ....	33
Figura 12 - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = Eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência. ....	39
Figura 13 - Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em 5% HNO <sub>3</sub> . Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: <i>idem</i> , por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas. ....	40
Figura 14 - Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio. ....	41
Figura 15 - Variação com o tempo do potencial de Corrosão E* e da fração da área anodicamente ativa $f_a$ de um corpo-de-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl. ....	42
Figura 16 - Diagrama de Nyquist para um Sistema Eletroquímico Simples. ....	44

Figura 17 - Diagrama de Bode para um Sistema Eletroquímico Simples. ....	44
Figura 18 - Curva potenciodinâmica para corrosão passiva. ....	46
Figura 19 - Montagem da célula eletroquímica. ....	47
Figura 20 - Amostra pronta para uso. ....	48
Figura 21 – Curvas de OCP em glicerina A e B, para os aços (a) 304L, (b) 316L, (c) 317L e (d) 904L. ....	53
Figura 22 – Curvas de OCP dos aços em Glicerina A (a) e Glicerina B (b). ....	53
Figura 23 – Diagrama de Nyquist para o aço 304L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b). ....	55
Figura 24 – Diagrama de Nyquist para o aço 316L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b). ....	55
Figura 25 – Diagrama de Nyquist para o aço 317L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b). ....	55
Figura 26 – Diagrama de Nyquist para o aço 317L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b). ....	56
Figura 27 – Diagrama de Bode para os aços estudados em meio a Glicerina A. ....	56
Figura 28 – Diagrama de Bode para os aços estudados em meio a Glicerina B. ....	56
Figura 29 – Circuito equivalente R(QR). ....	57
Figura 30 – Circuito equivalente R(QR(QR)). ....	57
Figura 31 – Circuito equivalente R(Q(RW)). ....	58
Figura 32 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 304L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b). ....	60
Figura 33 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 316L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b). ....	60
Figura 34 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 317L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b). ....	61
Figura 35 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 904L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b). ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Balanço de massa e energia para a produção de biodiesel. ....	20
Tabela 2 - PRE de alguns aços inoxidáveis. ....	24
Tabela 3 - Resumo da Composição dos Aços Inoxidáveis estudados no Projeto. ....	36
Tabela 4 - Análise fluido A. ....	50
Tabela 5 - Análise fluido B. ....	50
Tabela 6 – Potenciais médios de corrosão para cada amostra. ....	51
Tabela 7 – Valores de Rp para as amostras de aço estudadas. ....	58
Tabela 8 - Potencial de pite para os aços estudados. ....	62
Tabela 9 - Valores de PRE para os aços estudados. ....	62

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVO .....	13
2.1 Objetivo Geral .....	13
2.2 Objetivos específicos .....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
3.1 Biodiesel no Brasil e no Mundo .....	14
3.2 Processamentos do biodiesel .....	16
3.2.2 Tecnologia de Processamento do Biodiesel .....	17
3.3 Corrosão Metálica.....	21
3.3.1 Corrosão Associada à Presença de HCl.....	25
3.4 Materiais utilizados nas plantas de biodiesel.....	29
3.4.1 Aço inox 304L .....	32
3.4.2 Aço inox 316L .....	33
3.4.3 Aço inox 317L.....	34
3.4.4 Aço inox 904L .....	35
3.5 O efeito da composição do material na resistência a corrosão em meio ácido..	36
3.6 Testes eletroquímicos .....	38
3.6.1 Potencial de circuito aberto .....	38
3.6.2 Polarização potenciodinâmica .....	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Condições experimentais .....	47
4.2 Equipamentos .....	48
4.3 Preparo das amostras .....	48
4.4 Testes eletroquímicos .....	49
5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	50

5.1 Análise dos fluídos .....	50
5.2 Potencial de circuito aberto (OCP – Open Circuit Potential) .....	51
5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	54
5.4 Polarização Potenciodinâmica .....	59
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES .....	64
REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA.....	69
APÊNDICES .....	65

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, diversos fatores ambientais e econômicos, tais como problemas no abastecimento do petróleo, elevação dos preços dos combustíveis fósseis em virtude dos custos de produção e prospecção em áreas remotas e o aumento do impacto ambiental decorrente do uso de energias não renováveis, vêm tornando incessante a busca por fontes de energia renovável. Além disso, essas fontes não renováveis são limitadas na natureza, e com o aumento da demanda, a oferta dessas não será suficiente para suprir toda a população. Em meio a este cenário, surge o biodiesel como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo.

Segundo a Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.

Diante dessa nova alternativa, o desenvolvimento de tecnologias baseadas em fontes de energia renováveis e que possibilitem processos de síntese de produtos químicos mais baratos, mais eficientes e menos agressivos ao ambiente vem se tornando regra para a indústria química em todo o mundo (CAIXETA, 2009).

Desta forma, a Petrobrás criou a Petrobras Biocombustível, subsidiária integral que tem como objetivo desenvolver e gerir projetos de produção de biodiesel e etanol. Com estes projetos, a Petrobrás busca atender parte da demanda mundial crescente por biocombustíveis, que contribuem para diversificar a matriz energética, com impacto positivo sobre a redução do aquecimento global.

A produção do biodiesel em escala industrial ocorre geralmente por transesterificação de óleo vegetal via catálise química, gerando graves problemas de corrosão na planta dependendo do tipo de catalisador utilizado, que pode ser químico ou biológico. Com relação aos catalisadores químicos, a reação ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se também maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos reatores (ENCINAR et al., 2002; NOUREDDINI and MEDIKONDURU, 1997 apud FERRARI et al., 2005).

De acordo com as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis - ANP, o biodiesel para ser utilizado pelo consumidor, deve passar por um processo de separação da glicerina e, posteriormente, ser “lavado”. Esse processo de lavagem consiste na neutralização do catalisador, assim a reação de transesterificação se encerra e evita-se a formação de produtos indesejáveis, como o sabão, quando se utiliza catálise básica. Para lavagem, se utiliza uma solução de baixa concentração de ácido, se o catalisador for básico, e uma solução básica se o catalisador utilizado for ácido. Isto é feito para que o pH do biodiesel fique em torno de 7. O biodiesel que não passa pelo processo de lavagem apresenta uma maior propensão à corrosão dos reservatórios de aço inoxidável, utilizados no seu transporte e armazenamento, além do motor em que esse será utilizado. Isso pode ocorrer devido à presença do catalisador, água ou micro-organismos no biodiesel (GALLINA et al., 2010).

Observa-se que o problema da corrosão no processo produtivo não está relacionado ao biodiesel ou a glicerina em si, ou a adição do catalisador, quando se utiliza via básica. O histórico de falhas registra casos de corrosão em meio ácido nas tubulações de processo que conduzem a glicerina ou o biodiesel em neutralização.

O ácido utilizado no processo de lavagem, na Usina de Biocombustíveis da Petrobrás Darcy Ribeiro, é o ácido clorídrico e o processo ocorre à temperatura de 64 °C, condições extremamente favoráveis à corrosão do material. Os aços inoxidáveis são razoavelmente suscetíveis à corrosão em meio ácido contendo cloretos, contudo, a adição de aproximadamente 2% de molibdênio na composição do aço aumenta significativamente a resistência à corrosão (CALLISTER, 2002).

Verifica-se que a corrosão é um problema que atinge uma vasta gama de atividades, como nas indústrias químicas, petrolífera, automobilística, de construção civil. Estima-se que US\$ 30 bilhões por ano poderiam ser economizados, caso medidas economicamente viáveis de prevenção de corrosão fossem adotadas (SANDRES, 2004 apud AMBROZIN, 2009).

Dessa forma, pode-se concluir que a escolha correta dos materiais para equipamentos e linhas, levando em consideração os componentes do processo e a corrosividade desses, são de extrema importância para o bom funcionamento da planta, assim como redução de gastos com manutenção e substituição. Sabendo que existem poucos estudos relacionados à corrosão em plantas de biodiesel, um projeto de estudo deste tema é de grande importância tanto acadêmica quanto para aplicação tecnológica.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo estudar, sob a ótica da corrosão, as interações materiais x fluidos presentes no processo de produção de biodiesel, pela Petrobrás, avaliando as compatibilidades e propondo soluções, isto é, materiais mais adequados à aplicação em serviço.

### **2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos do presente trabalho consistem em:

- a) Caracterizar analiticamente as soluções de glicerina, com cargas de 6500 Kg/h e 11000 Kg/h;
- b) Obter informações acerca da resistência à corrosão e dos mecanismos do processo corrosivo dos aços inoxidáveis AISI 304L, 316L, 317L, 904L, nos meios de glicerina ácida através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- c) Avaliar o comportamento frente à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304L, 316L, 317L, 904L em glicerina ácida através de testes de polarização potenciodinâmica.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biodiesel no Brasil e no Mundo

O Brasil desenvolve pesquisas sobre biodiesel há aproximadamente 42 anos e foi um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção desse combustível, em 1980. Embora o país já disponha de conhecimento tecnológico suficiente para ter iniciado a produção de biodiesel em escala comercial, avanços nas pesquisas e testes sobre esse combustível devem ser contínuos de forma a ampliar a competitividade do produto (FOSCHIERA, 2008).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que foi lançado oficialmente em 06 de dezembro de 2004, é um programa interministerial do governo Federal que objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (FOSCHIERA, 2008).

De acordo com a ANP, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma capacidade total autorizada de 19.533 m<sup>3</sup>/dia, em junho de 2012. Desde 1º de dezembro de 2010, a venda de diesel BX – nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual (5%, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel.

O país se destaca em sua geografia por possuir grandes vantagens agrônomas, se situa em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável. Além das vantagens citadas anteriormente, o Brasil possui grande disponibilidade de áreas férteis (POTENCIALIDADE Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais, 2012). Há também grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como o dendê e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser a melhor opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa às demais região do país. A Figura 1 (POTENCIALIDADE Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais, 2012) mostra a distribuição descrita acima.



Figura 1 - Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais.  
 Fonte: POTENCIALIDADE Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais, 2012.

O estudo de biocombustíveis na Europa teve início na década de 70 do século XX, mesmo período do início dos estudos no Brasil, que se destacou na produção de bioetanol. No entanto, a redução dos preços do petróleo em meados da década de 80 do século passado, fez mais uma vez com que este combustível não tivesse uma forte introdução no mercado. Mesmo depois do início da comercialização de biodiesel a nível mundial, em 1990, a sua produção teve um crescimento gradual, mas não muito acentuado. A mudança na produção de biocombustíveis deu-se apenas em 2003, quando o preço do barril de petróleo começou a ultrapassar os US\$ 25. Os países, sobretudo da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – OCDE começaram, nesse momento, a considerar os biocombustíveis como uma verdadeira alternativa aos combustíveis fósseis e criaram diversos programas de incentivo à sua produção, o que resultou num aumento elevado da sua produção que continua a progredir (CASEIRO, 2011).

Atualmente o Brasil é o quarto maior produtor de biodiesel, ficando atrás da Alemanha, principal mercado de biodiesel do mundo, Estados Unidos e França, primeiro,

segundo e terceiro colocados, respectivamente. As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a eliminação do enxofre do óleo diesel pela adição do biodiesel, já que sua lubricidade é elevada. Em relação às matérias-primas utilizadas nos diferentes países produtores desse combustível, caracterizam-se pela utilização principal de óleo de soja na Argentina e EUA, de colza na União Européia-UE, Canadá, Suíça e Rússia e de óleo de palma na Malásia e na Indonésia(CAIXETA, 2009).

Com a assinatura do Protocolo de Kyoto, que propõe um calendário pelo qual os países desenvolvidos têm a obrigação de reduzir a quantidade de gases poluentes em, pelo menos, 5,2%, em relação aos níveis de 1990, o biodiesel tem o papel principal de colaborar para a redução da emissão de gases na atmosfera. O uso do biodiesel metílico em comparação com o diesel mineral reduz as emissões dos gases causadores do efeito estufa em 95%, no biodiesel etílico essa redução é de 96,2% o que demonstra uma redução pouco significativa entre a utilização de um ou outro. A vantagem deste combustível em termos ambientais refere-se à necessidade de redução das emissões de poluentes na atmosfera e à venda de créditos de carbono como “subproduto” da refinaria (CAIXETA, 2009).

### **3.2 Processamentos do biodiesel**

Os óleos vegetais apresentam várias vantagens para uso como combustível, possuem elevado poder calorífico, ausência de enxofre em suas composições e são de origem renovável. Porém, devido a sua alta viscosidade, sérios problemas operacionais ocorrem caso sejam usados como combustíveis na sua forma *in natura*. Os principais problemas são: (a) ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos e diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização dos mesmos (principalmente no caso de óleos insaturados); (b) obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores; (c) diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) comprometimento da durabilidade do motor e aumento em seus custos de manutenção; e (e) produção, durante a combustão, de acroleína durante a combustão, uma substância altamente tóxica e cancerígena, formada pela decomposição térmica do glicerol (CORDEIRO et al, 2011). Desta forma, se faz necessária a conversão dos óleos vegetais em biodiesel.

O biodiesel, sendo um substituto natural e renovável do diesel de petróleo, pode ser produzido por diferentes processos, tais como pirólise, craqueamento, esterificação ou a transesterificação, que pode ser realizada via rota etílica, mediante o uso do álcool comum

(etanol), ou metílica, com o emprego do metanol. Podem ser usados óleos vegetais e/ou gorduras animais na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático, durante a reação (CORDEIRO et al, 2011).

### 3.2.2 Tecnologia de Processamento do Biodiesel

Diante dos diferentes processos de produção de biodiesel, a Petrobrás Biocombustíveis utiliza o processo de transesterificação que será discutido a seguir.

#### 3.2.2.1 Transesterificação

A transesterificação é a reação de um lipídio (óleo vegetal, animal ou residual) com um álcool (geralmente metanol ou etanol) para formar ésteres e subprodutos, como a glicerina, como pode ser visto na Figura 2 (RINALDI, 2007). Um catalisador é normalmente usado para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. O hidróxido de sódio (base) é o catalisador mais utilizado, tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (CAIXETA, 2009).

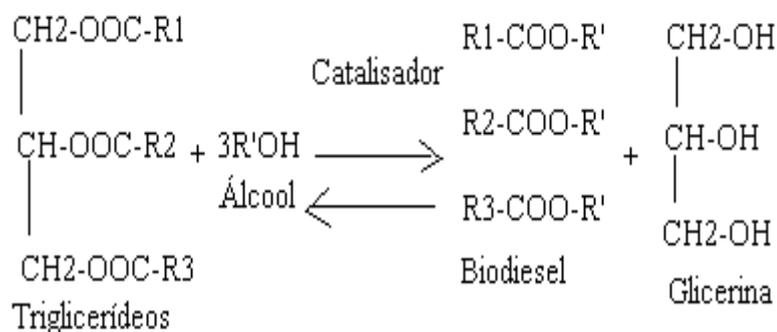


Figura 2 - Reação de transesterificação.  
Fonte: RINALDI, 2007.

O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Nesta reação são necessários três mols de álcool por cada mol de

triglicerídeo. Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres e permitir a separação da glicerina formada. Na Figura 3 (CAIXETA, 2011) é mostrada em etapas a transesterificação, na rota metílica, aplicada à obtenção do biodiesel (CAIXETA, 2011).

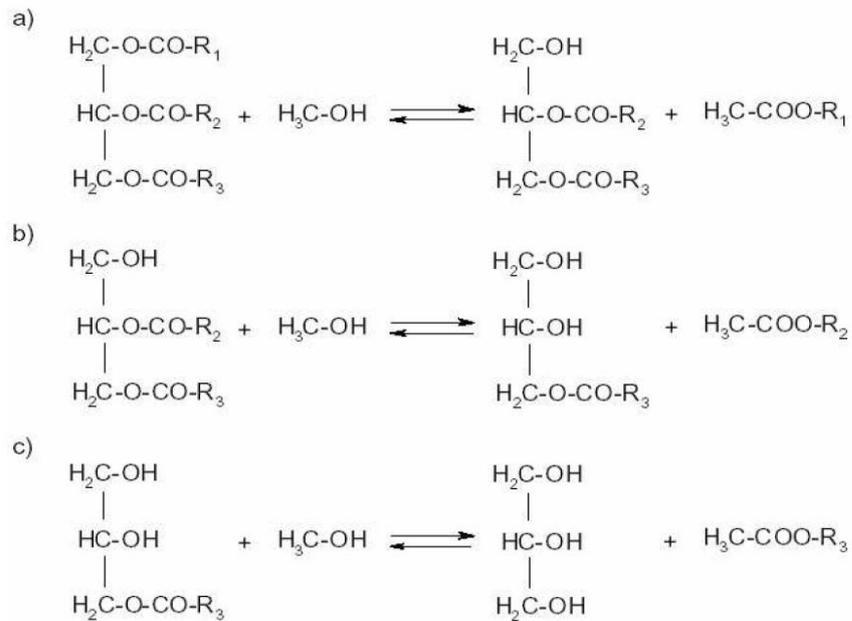


Figura 3 - Reação de transesterificação em passos.  
 Fonte: RABELO, 2001 apud CAIXETA, 2011.

A partir da reação do triglicerídeo com um álcool, o processo é separado em fase leve (ésteres metílicos ou etílicos) e fase pesada (glicerina). Em ambas as fases existe excesso de álcool e água, que serão recuperados através de desidratação, para que o álcool retorne à reação de transesterificação (CAIXETA, 2011).

A glicerina obtida é separada dos demais ésteres através de uma lavagem com água, e passa por um processo de neutralização e remoção de álcool residual, produzindo uma glicerina bruta (KNOTHE, 2006). Na fase pesada ocorre a destilação da glicerina, que é feita a vácuo, gerando o resíduo glicérico e a glicerina destilada, límpida e transparente. Desse modo a glicerina possui maior valor agregado (CAIXETA, 2011).

Atualmente, a glicerina tem grande diversidade de usos, principalmente na indústria química. Suas principais aplicações são (KNOTHE, 2006):

- Síntese de resinas, 18%
- Aplicações farmacêuticas 7%

- Uso em cosméticos 40%
- Uso alimentício 24%
- Outros 11%

A última etapa do processo é a purificação dos ésteres, que são lavados por centrifugação e desumidificados para que possam ser considerados biodieséis. A pureza do biodiesel deve ser alta, de acordo com as especificações, pois a presença de contaminantes pode ser prejudicial para os motores e para o meio ambiente (CAIXETA, 2011). O processo descrito acima é demonstrado na Figura 4 (PARENTE, 2003).

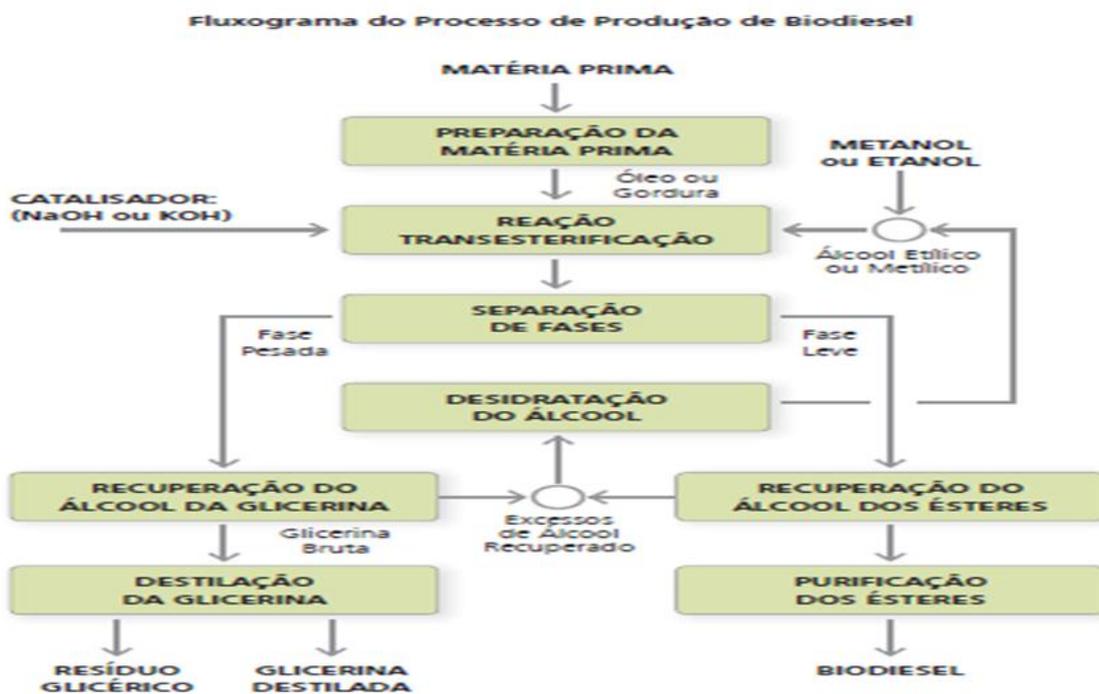


Figura 4 - Processo de produção do biodiesel a partir da transesterificação.  
Fonte: PARENTE, 2003.

Vale ressaltar que o balanço de massa e energia varia na produção do biodiesel, dependendo da rota tecnológica (etílica ou metílica) e do catalisador utilizado, conforme mostrado na Tabela 1. Pode-se perceber que o custo de produção do biodiesel pela rota etílica é maior que pela rota metílica. Desta forma, embora o etanol seja menos agressivo ambientalmente e o Brasil seja uma potência na produção da cana de açúcar, o metanol é preferencialmente utilizado tendo em vista o custo final da produção do biodiesel, a sua cadeia ser mais curta e sua maior polaridade, o que facilita a separação entre os ésteres e a glicerina (CAIXETA, 2009).

Tabela 1 - Balanço de massa e energia para a produção de biodiesel.

MATERIAIS E ENERGIAS		UNIDADE	QUANTIDADE			
			Rota metilica		Rota etilica	
			Catalisador		Catalisador	
			NaOH	KOH	NaOH	KOH
ENTRADA	Óleo de mamona	Kg	1.000	1.000	1.000	1.000
	Etanol	l	-	-	200	200
	Metanol	l	146	146	-	-
	Hidróxido de sódio	Kg	5,5	-	6,8	-
	Hidróxido de potássio	Kg	-	7,4	-	9,6
	Ácido fosfórico	Kg	12,9	12,9	16,7	16,7
	Água de processo	l	200	200	300	300
	Elettricidade	Kwh	70	70	80	80
	Calor	Kcal	360.000	360.000	600.000	600.000
SAÍDA	Biodiesel	l	1.000	1.000	1.000	1.000
	Glicerina bruta	Kg	130	130	130	130

Fonte: CAIXETA, 2009.

A Figura 5 (RAMOS, 2011) apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel a partir de oleaginosas como o girassol, o nabo forrageiro e o amendoim, ou seja, matérias-primas passíveis de extração do óleo por prensagem a frio. Trata-se de um procedimento clássico onde o óleo vegetal, após um tratamento prévio (filtração, neutralização e secagem), é enviado a um reator, geralmente batelada, onde, na presença de uma solução contendo o catalisador alcalino e um álcool como o metanol, é transesterificado com a subsequente produção de ésteres metílicos e co-produtos. A qualidade do produto final é assegurada pela realização de duas etapas sequenciais de reação (na qual há inclusão de dois reatores), ao que se segue uma série de operações de decantação, lavagem e secagem até a obtenção dos ésteres metílicos ou biodiesel. Vale ressaltar que este fluxograma não inclui nenhum tratamento complementar da glicerina bruta e que a reciclagem do metanol foi representada a partir dos decantadores, o que não necessariamente representa uma situação ideal de produção (RAMOS, 2011).

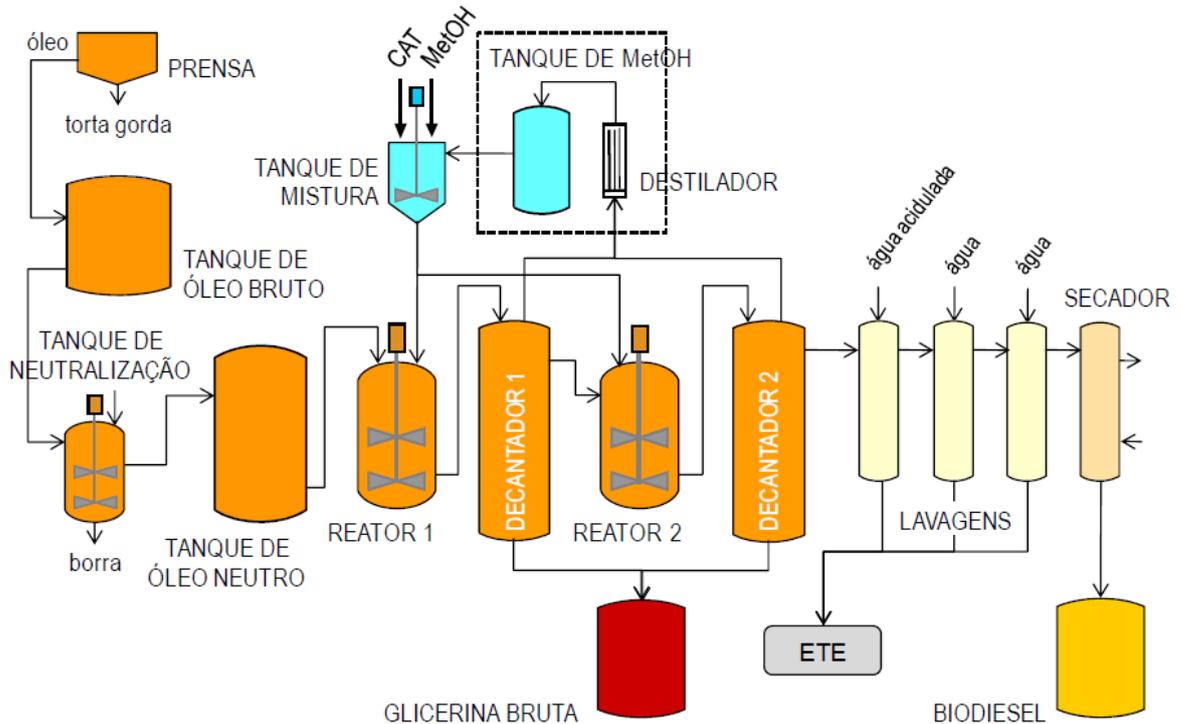


Figura 5 - Fluxograma simplificado para o processo para produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.

Fonte: RAMOS, 2011.

### 3.3 Corrosão Metálica

Corrosão metálica pode ser definida como sendo a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, aliada ou não a esforços mecânicos, resultando na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia. Uma vez iniciado o processo de corrosão, este tende a continuar progressivamente, levando à rápida destruição do metal. A corrosão química ocorre em altas temperaturas e em ausência de um eletrólito. O processo de corrosão eletroquímica é mais frequente na natureza, envolvendo necessariamente a presença de um eletrólito e a transferência de elétrons. Esse processo espontâneo ocorre devido à diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo a reação desses materiais com substâncias não metálicas ( $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ , etc) presentes no meio (SANDRES, 2004; GENTIL, 2007 apud AMBROZIN et al. 2009).

Em alguns casos, a própria película formada por reações de oxidação age como uma camada protetora, retardando o processo corrosivo. Nestes metais, a formação desta película

de óxido do próprio metal protege o substrato e impede a progressão do efeito corrosivo destrutivo. Esta película só será prejudicial caso a continuidade superficial do metal seja alterada ou rompida por agentes mecânicos, físicos ou químicos (SANDRES, 2004; GENTIL, 2007 apud AMBROZIN et al. 2009).

A corrosão dos metais provoca um grande prejuízo para as indústrias, uma vez que são necessárias substituições de peças danificadas, o que leva à parada na produção, e, conseqüentemente, menor rendimento e lucratividade. Estima-se que os países industrializados gastam em torno de 4% do PIB por ano em decorrência dos efeitos do processo de corrosão (NOGUEIRA et al, 2012).

A corrosão pode ocorrer em diferentes formas e através de diversos mecanismos. A caracterização da forma da corrosão auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. As características fundamentais das diferentes formas de corrosão são (GENTIL 2003):

- a) uniforme: a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, com perda uniforme de espessura;
- b) por placas: a corrosão se localiza em regiões de superfície metálica e não em toda a extensão, formando placas com escavações;
- c) alveolar: a corrosão se processa na superfície produzindo sulcos semelhantes a alvéolos, com a superfície arredondada e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro;
- d) puntiforme ou por pite na qual a corrosão se processa em ponto ou em pequenas áreas localizadas na superfície, produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro;
- e) intergranular (ou intercrystalina): a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas;
- f) intragranular (ou transgranular ou transcrystalina): a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual também perde suas propriedades mecânicas;
- g) filiforme: a corrosão se processa sob forma de finos filamentos, não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais;

- h) por esfoliação: a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados, criando condições para que inclusões ou segregações, presentes no material, sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas. O produto volumoso de corrosão ocasiona a separação das camadas e consequentemente ocorre a desintegração do material em forma de placas;
- i) grafítica: a corrosão se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão, restando a grafite intacta;
- j) dezincificação: a corrosão ocorre em ligas de cobre-zinco com o aparecimento de regiões com coloração avermelhada. Ocorre uma corrosão preferencial do zinco, restando o cobre;
- k) empolamento pelo hidrogênio: o hidrogênio atômico penetra no material metálico, difunde-se rapidamente, e se transforma em hidrogênio molecular, exercendo pressão e originando a formação de bolhas;
- l) em torno do cordão de solda: corrosão observada em torno do cordão de solda. Ocorre em aços inoxidáveis não-estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03%. A corrosão se processa intergranularmente (GENTIL, 2003).

Dentre, os tipos de corrosão citados acima, a corrosão por pite e a intergranular, devido ao processo de sensitização, são as mais comumente observadas em plantas de biodiesel, embora a corrosão generalizada também tenha sido observada em aços inoxidáveis da planta de biodiesel.

A **corrosão por pite** ou corrosão por pontos, resulta na formação de pequenas cavidades no metal. Estas cavidades podem ter diferentes formas as quais possuem seus diâmetros na superfície igual ou menor que a sua profundidade. Esse tipo de corrosão geralmente ocorre quando um metal ou liga, tal qual aço inoxidável, tem a capacidade de se passivar, ou seja, formar um filme de óxidos, também denominado camada passiva, que tem a função de proteger a superfície deste material. Quando o mesmo, por qualquer motivo é destruído, o material fica suscetível à corrosão. Esta forma de corrosão é uma das mais destrutivas e insidiosas, sendo difícil de ser detectada devido às suas pequenas dimensões e porque frequentemente os pites são escondidos pelo produto de corrosão. A corrosão por pite é uma das formas mais comuns de ataque, principalmente quando em contato com águas

contaminadas com halogenetos, principalmente cloreto, fluoreto e brometo, em condições estagnadas e elevadas temperaturas (MIRANDA, 2009).

A avaliação da resistência à corrosão por pite de um metal pode ser feita de diversas maneiras. No caso particular dos aços inoxidáveis, algumas expressões matemáticas relacionam a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão por pites. Os elementos de liga que ditam o comportamento são Cr, Mo e N. O equivalente de resistência a pite ou PRE (pitting resistance equivalent) é a fórmula mais usada industrialmente. Trata-se de uma expressão simples, apresentada na Equação 1, que permite comparar, de maneira genérica, a resistência à corrosão de diferentes aços inoxidáveis (SENATORE et al, 2007).

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

A Equação (1) é indicada para os aços inoxidáveis austeníticos e pode ser empregada na comparação entre eles. Evidencia-se que aços com altos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio apresentam boa resistência à corrosão (SENATORE et al, 2007).

Apesar da boa correlação entre as expressões do PRE e resultados de diversos ensaios de corrosão, tais expressões devem ser usadas qualitativamente, visando, somente, a estabelecer um ranking aproximado entre diferentes aços (SENATORE et al, 2007).

A Tabela 2 apresenta o PRE para alguns aços inoxidáveis.

Tabela 2 - PRE de alguns aços inoxidáveis.

Aço	PRE	Microestrutura
316L	25	Austenítico
317L	28	Austenítico
904L	34	Austenítico

Fonte: SENATORE et al, 2007.

Analisando-se qualitativamente espera-se, portanto, que o aço austenítico 904L apresente melhor resistência à corrosão por pite.

Quando os aços inoxidáveis são submetidos a temperaturas entre 425 e 850 °C, o carbono e o cromo se combinam e se precipitam como carboneto de cromo ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). Esta precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão do material, o que provoca um empobrecimento de cromo no grão, com teores abaixo do mínimo (12%) para produzir a passividade, nas regiões adjacentes aos contornos de grão. O fenômeno descrito acima é conhecido como sensitização e um material sensitizado (dependendo da intensidade da

precipitação de carbonetos de cromo) não será tão resistente quanto o esperado para os aços inoxidáveis. Os materiais sensibilizados, quando estão em contato com determinados meios, em particular meios ácidos, terão uma tendência maior à corrosão. A sensibilização pode ser reduzida com a adição de elementos estabilizadores tais como titânio, nióbio e zircônio. Esses elementos formam carbonetos de titânio ou nióbio, reduzindo, assim, esse processo corrosivo pela inibição da precipitação de carbonetos de cromo. Como o empobrecimento do cromo ocorre nas adjacências dos contornos de grão, esse tipo de corrosão, que acaba destacando os grãos do material, é conhecida como **corrosão intergranular** (CARBÓ, 2001; MIRANDA, 2009).

### ***3.3.1 Corrosão Associada à Presença de HCl***

Em virtude de o biodiesel ser relativamente inerte e imiscível em 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 30 vezes mais higroscópico do que o diesel. A água absorvida contribui para a corrosão dos materiais, pode causar reações de hidrólise do biodiesel, aumentando, por consequência, a corrosão metálica; e, promover o crescimento microbiano e, conseqüentemente, a corrosão microbiana (AMBROZIN, 2009).

Resultados descritos na literatura indicam que aços inoxidáveis e alumínio são materiais compatíveis com biodiesel, enquanto que bronze, latão, cobre, chumbo, estanho, zinco, ferro e níquel são incompatíveis, diminuindo a estabilidade do biodiesel e aumentando o seu poder corrosivo. Além disso, determinou-se que a corrosividade do biodiesel está associada com o seu grau de insaturação e com a quantidade de metanol e água presentes, podendo também estar relacionada com sua degradação microbiana, analogamente ao diesel (DÍAZ-BALLOTE, 2009 apud AMBROZIN, 2009).

Em meios com maior concentração de íons cloretos e mais ácidos geralmente ocorre dissolução de cloretos o que não permite a passivação do material. Portanto, os halogenetos, particularmente, os íons cloretos tendem a desestabilizar o filme passivo em aços inoxidáveis, não permitindo a passivação do material. A estabilidade de filmes passivos é avaliada através de ensaios eletroquímicos de polarização. Sua estabilidade depende fortemente dos elementos

de liga presentes no aço. O principal deles é o molibdênio, que tem correlação direta com a maior homogeneidade do filme (DIAS, 2008).

A corrosão do aço em presença de cloretos é resultante de reações de oxirredução, como mostrado a seguir nas Equações 2 a 6.



Reação REDOX:



A presença de cloreto no meio corrosivo acelera a formação de pites no aço inoxidável. Os mecanismos propostos para explicar o início da formação do pite admitem (GENTIL, 2003):

- o íon, no caso o cloreto, penetrando na película de passivação, existente na superfície do material metálico, aumenta a condutividade iônica da película e ocasiona ataque anódico localizado com formação de pite;
- o íon é adsorvido na interface “película de passivação-solução”, diminuindo a energia interfacial, ocasionando fraturas da película ou deslocamento da mesma.

No início, a formação de pite é lenta, mas uma vez formado, há um processo autocatalítico que produz condições para um contínuo crescimento do pite. Admitindo-se aço em presença de cloreto (advindo do ácido clorídrico), a ação autocatalítica pode ser explicada considerando-se as possíveis reações no interior do pite (GENTIL, 2003):

- na área anódica, dentro do pite ocorre a oxidação do aço com formação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Tem-se, então, um excesso de cargas positivas nessa área, ocasionando a migração, para dentro do pite, de íons cloreto, que tem maior mobilidade do que os íons  $\text{OH}^-$  (vindos da autoprotólise da água), para que a compensação de cargas seja mantida. Forma-se

o sal  $\text{FeCl}_2$  que será hidrolisado, formando-se novamente ácido clorídrico,  $\text{HCl}$  ( $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ) (GENTIL, 2003):



- o aumento na concentração de íons  $\text{H}^+$ , isto é, decréscimo de pH, acelera o processo corrosivo, pois têm-se o ataque do material metálico pelo  $\text{HCl}$  formado (GENTIL, 2003):



- dessa forma, haverá novamente a formação de  $\text{FeCl}_2$ , que voltará a sofrer hidrólise, mantendo-se a continuidade do processo corrosivo (GENTIL, 2003).

Apesar do extenso trabalho técnico e científico desenvolvido, a corrosão localizada em aços inox é uma das principais razões para seu fracasso em plantas industriais. Ainda não há consenso total sobre os mecanismos da corrosão localizada de aços inox e ainda há muita incerteza sobre os métodos a serem adotados para uma classificação rápida e confiável dos materiais de acordo com a sua resistência a esse tipo de corrosão. Sendo assim, são de grande importância o estudo do material metálico, meio corrosivo e condições operacionais a fim de prevenir os danos causados pelos processos de corrosão.

Existem diversas técnicas eletroquímicas que possibilitam uma maior compreensão acerca do processo de corrosão do aço inox em meio de ácido clorídrico, tais como medida do potencial de corrosão ou cronopotenciometria, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, que serão discutidas posteriormente.

### **3.3.1.1 Influência da Temperatura e do pH no Processo Corrosivo em Meio Contendo HCl**

Segundo GENTIL (2003), os efeitos da temperatura no processo corrosivo são vários, dentre os quais se podem citar:

- as reações de corrosão são usualmente mais rápidas em temperaturas elevadas;
- mudanças de temperatura podem afetar a solubilidade dos produtos de corrosão;

- os gases são menos solúveis em líquidos com a elevação da temperatura.

Segundo NETTO (2009) em seu estudo relativo ao efeito da temperatura e do tratamento térmico em aços 304 e 316 em solução 0,6 M de cloreto de sódio, o aumento da temperatura provocou a diminuição do potencial de formação de pite (E<sub>pite</sub>), mostrando que com o aumento da temperatura o material ficou mais suscetível à corrosão (Figura 6).

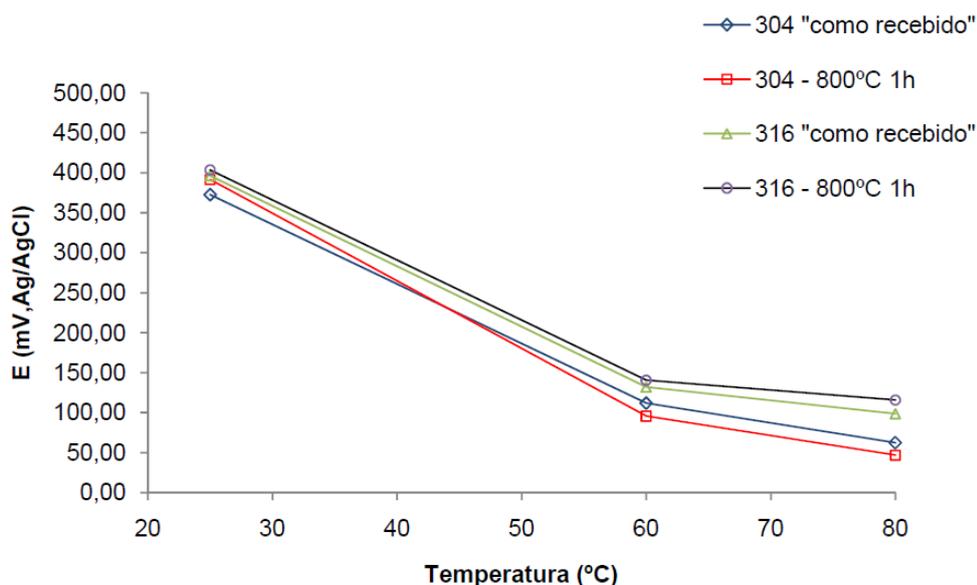


Figura 6 – Efeito da temperatura sobre o potencial de formação de Pite para vários aços inoxidáveis em solução 0,6M de NaCl.  
Fonte: NETTO, 2009.

NETTO (2009) citando LAYCOCK e NEWMAN (1998), explica que a temperatura aumenta o coeficiente de difusão dos íons metálicos, favorecendo a cinética da corrosão. Pode-se explicar o aumento da corrosão localizada ou propriamente a facilidade de sua ocorrência em virtude do aumento da “mobilidade” dos íons envolvidos nas reações eletroquímicas. O aumento da temperatura, em especial, resulta no aumento da mobilidade dos íons cloreto, facilitando as reações da interface da película passivadora, o que permite a quebra desta “barreira” de forma facilitada.

O aumento da temperatura leva a outro efeito: a diminuição da solubilidade do oxigênio na solução, o que ocasionaria a “redução” da corrosão em aços comuns, porém, no caso de aços inoxidáveis, é esperado que a diminuição do teor de oxigênio ocasionasse o aumento da corrosão localizada, pois diminui a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que tem por efeito minimizar o pite, repassivando o material (GENTIL, 2003 apud NETTO, 2009).

Com relação à influência do pH no processo corrosivo, segundo GENTIL (2003), quando se estuda a ação corrosiva da água, a presença de ácidos ou bases alteram o pH da solução afetando diretamente o processo corrosivo. Com relação aos aços inoxidáveis, eles podem resistir ao ácido nítrico, mas não resistem ao ácido clorídrico, ficando mais vulneráveis a corrosão em meios com HCl.

EL OUAFI et al (2001) estudou a influência da concentração de HCl na corrosão de amostras de aço com a seguinte composição (percentual em peso): Fe 99,62%, C 0,138%, Si 0,01%, P 0,0135%, Mn 0,0237%, Ni 0,022%, Cr 0,023%, Mo 0,044%, V 0,044%, S 0,0139%, Cu 0,0134%, W 0,036%, Ti 0,0003%, Sn 0,016%, Co 0,0037%, Al 0,0098%, Pb 0,0034% e Nb 0,005%. Segundo EL OUAFI et al (2001), foi observado, utilizando testes de imersão, um aumento na taxa de corrosão do aço com o aumento da concentração da solução de HCl, como consequência um menor pH. Essa aceleração deve-se à grande solubilidade do sal formado (cloreto ferroso). Foram feitos testes eletroquímicos, e também foi observado um aumento no poder corrosivo com o aumento da concentração.

Visto o exposto a cima, o pH e a temperatura da solução devem ser levados em consideração ao se estudar o processo corrosivo de determinado meio em um certo material.

### **3.4 Materiais utilizados nas plantas de biodiesel**

Os aços inoxidáveis são os principais materiais utilizados em plantas de biodiesel. São ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr) com um mínimo de 10,50% de Cr. Outros elementos metálicos, tais como: níquel, manganês, nitrogênio, molibdênio, vanádio, silício e tungstênio, também integram estas ligas, mas o Cr é considerado o elemento mais importante porque é o que dá aos aços inoxidáveis uma elevada resistência à corrosão (CARBÓ, 2001).

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a fase cristalina dominante da liga. Existem cinco classes principais: os austeníticos, os ferríticos, os duplex (contém aproximadamente 50% de austenita e 50% de ferrita), os martensíticos e os endurecidos por precipitação (GENTIL, 2003). A Figura 7 (ATLAS SPECIALTY METALS, 2012) mostra uma comparação da composição dos tipos de aços inox.

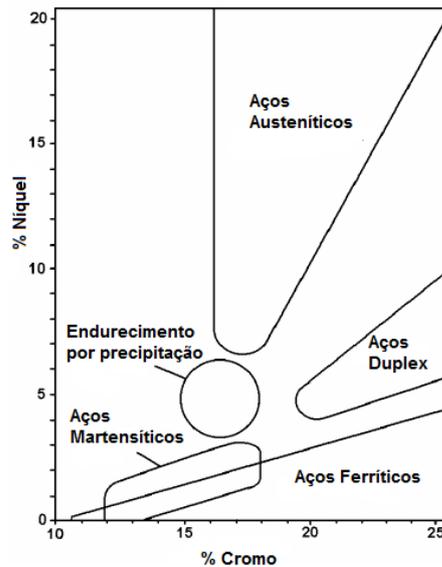


Figura 7: Família dos Aços Inoxidáveis.  
Fonte: ATLAS SPECIALTY METALS, 2012.

As características que devem ser consideradas na escolha do tipo mais adequado de aço inoxidável para uma aplicação específica são (CARBÓ, 2011):

- resistência à corrosão;
- resistência à oxidação;
- ductilidade à temperatura ambiente e de serviço;
- adequação às técnicas de fabricação de destino;
- adequação aos procedimentos de limpeza de destino;
- estabilidade das propriedades em serviço;
- dureza;
- resistência à abrasão e à erosão;
- acabamento da superfície;
- propriedades magnéticas;
- condutividade térmica;
- resistividade elétrica e
- rigidez.

A resistência à corrosão é frequentemente a característica mais importante de um aço inoxidável, mas, muitas vezes também, é a mais difícil de ser avaliada para uma aplicação específica (CARBÓ, 2011)

Os aços inoxidáveis austeníticos têm uma estrutura cristalina cúbica de face centrada e são conhecidos pela sua excelente resistência à corrosão em muitos meios agressivos. Dentre esses aços o AISI 304 (18%Cr-8%Ni) é o mais popular, têm excelente resistência à corrosão,

excelente ductilidade (existe aqui uma grande mudança nas propriedades mecânicas se os comparamos com os ferríticos) e excelente soldabilidade. A austenita é uma fase estável a altas temperaturas, sendo estabilizada pela adição de níquel, manganês e nitrogênio. Devido à presença da austenita, as características destes materiais são bastante diferentes dos aços carbono comuns. Eles não são magnéticos e combinam baixo limite de escoamento com alta resistência à tração e bom alongamento, oferecendo as melhores propriedades para trabalho a frio. Os inoxidáveis austeníticos são utilizados em aplicações em temperatura ambiente, em altas temperaturas (até 1.150°C) e em baixíssimas temperaturas (CARBÓ, 2011).

A Figura 8 (SPECIALTY METALS, 2012) mostra um resumo da classe dos aços inoxidáveis austeníticos e as principais vantagens de alguns membros desse grupo.

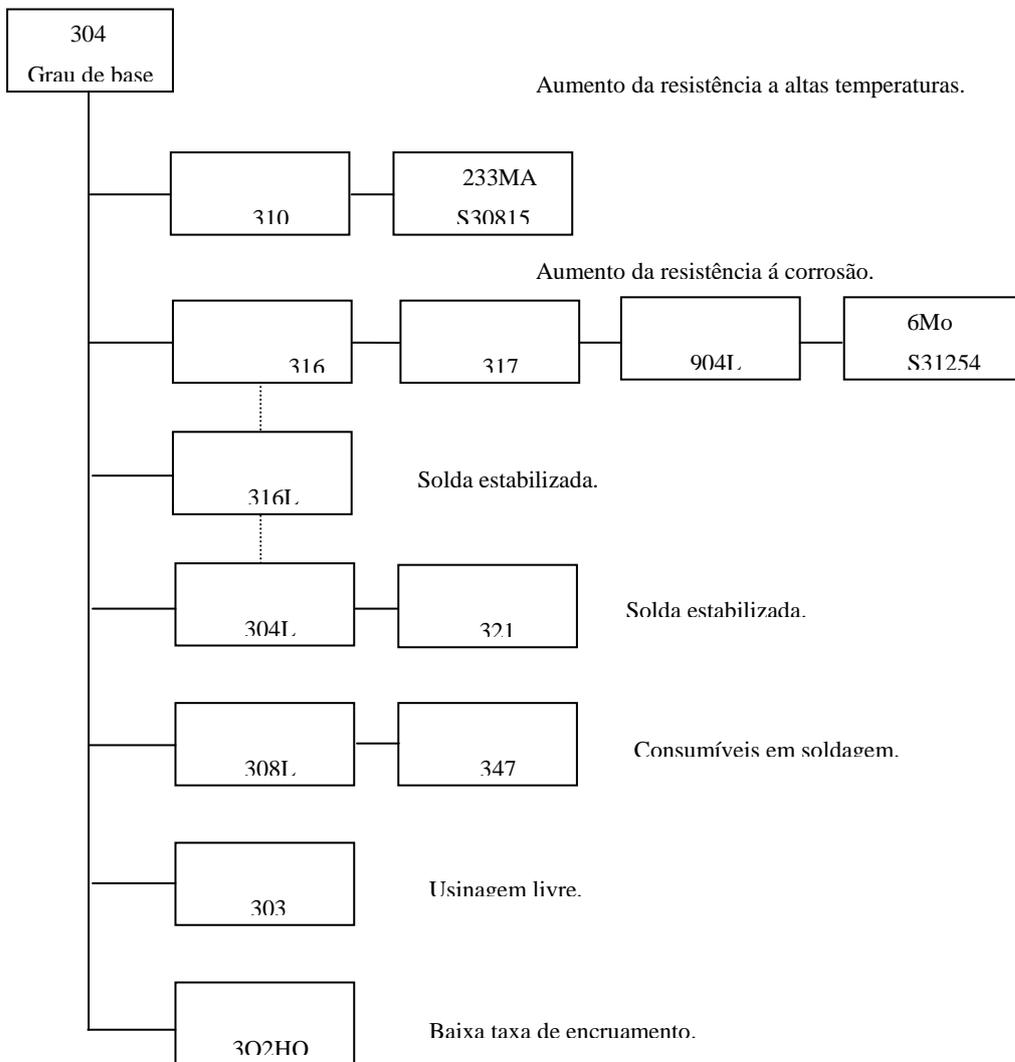


Figura 8 – Classe dos Aços Inoxidáveis Austeníticos.  
Fonte: Figura baseada em ATLAS SPECIALTY METALS, 2012.

Como o cromo precipita como carboneto, uma solução para evitar a precipitação de carbonetos, é reduzir a quantidade de carbono nestes materiais. Os aços inoxidáveis AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L com carbono máximo de 0,03% são as versões com baixo teor de carbono para os aços AISI 304, AISI 316, AISI 317 e AISI 904 (teor de carbono igual a 0,08%) e são utilizados na fabricação de equipamentos que trabalham com meios capazes de provocar corrosão em materiais sensibilizados (CARBÓ, 2001). Estes materiais foram utilizados no projeto e são detalhados a seguir.

### **3.4.1 Aço inox AISI 304L**

A composição química do aço inox AISI 304L é de 0,03% (máximo) de carbono, 18,0-20,0% de cromo, 8,0-11,0% de níquel, 2,0% (máximo) de manganês e 1,0% (máximo) de silício (GENTIL, 2003). Suas aplicações mais comuns são quando se faz necessário um menor teor de carbono para restringir a precipitação de carbonetos resultantes da soldagem, particularmente quando as peças não podem ser tratadas termicamente após a solda. Alguns exemplos são: revestimento para tremoelas de carvão; tanques de pulverização de fertilizantes líquidos; tanques para estoque de massa de tomate; carros ferroviários (GENTIL, 2003).

Um dos problemas enfrentado pelo aço AISI 304L (e o mesmo ocorre com outros aços inoxidáveis) é o da ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto,  $Cl^-$ . Dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do pH, três formas de corrosão podem ocorrer: **por pites** (Figura 9 (CARBÓ, 2001)), **em frestas** (Figura 10 (CARBÓ, 2001)) e **sob tensão** (Figura 11 (CARBÓ, 2001)). Destas três formas de corrosão, os ferríticos também são propensos às duas primeiras e podemos dizer que, em geral, os austeníticos possuem melhor resistência que os ferríticos às corrosões por pites e em frestas, devido à ação do níquel, que favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme passivo foi quebrado por estas formas de corrosão (CARBÓ, 2001).

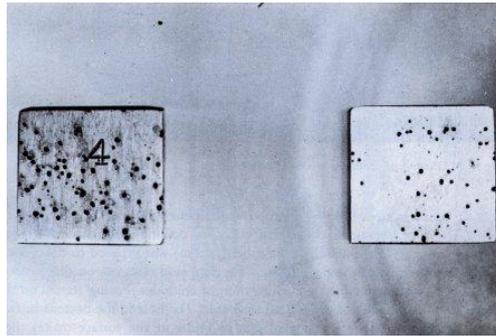


Figura 9 - Corrosão por pites em aço AISI 304 provocada por uma solução ácida com presença de cloretos. Fonte: CARBÓ, 2001.

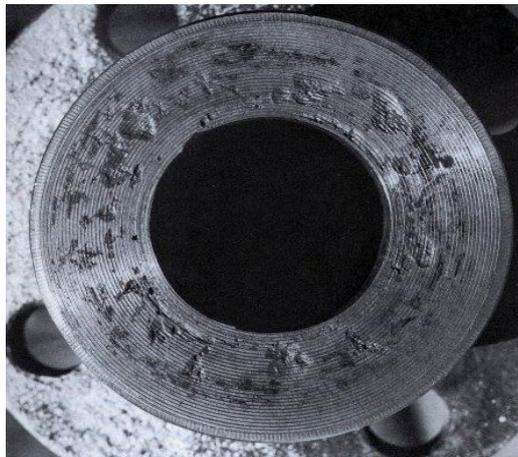


Figura 10 - Corrosão em frestas em um aço inoxidável. Fonte: CARBÓ, 2001.

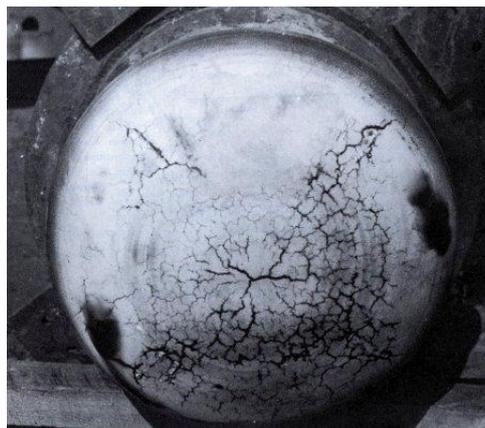


Figura 11 - Corrosão sob tensão em uma autoclave de aço AISI 304. Fonte: CARBÓ, 2001.

### ***3.4.2 Aço inox AISI 316L***

A adição de molibdênio (2%, aproximadamente) transforma o aço AISI 304 no aço inoxidável AISI 316, um material muito mais resistente à corrosão por pites e à corrosão em

frestas. Pode-se mencionar, como exemplo, que o aço AISI 304 é recomendado para trabalhar, em temperatura ambiente, com águas que contêm, no máximo, 200 ppm (partes por milhão) de cloreto. O aço AISI 316, nas mesmas condições, é recomendado em águas que contenham até 800 ppm de cloreto. É um pouco melhor que o aço AISI 304 na corrosão sob tensão (corrosão que envolve normalmente três fatores: meio agressivo, em nosso caso, cloretos, temperatura e, como o nome indica, tensões, sejam estas aplicadas ou residuais do processo de fabricação). Mas as vantagens do aço AISI 316 sobre o aço AISI 304 nesta forma de corrosão são muito limitadas (CARBÓ, 2001).

A composição química do aço AISI 316L é de 0,03% (máximo) de carbono, 16,0-18,0% de cromo, 10,0-14,0% de níquel, 2,0-3,0% de molibdênio, 2,0% (máximo) de manganês e 1,0% (máximo) de silício. É empregado para evitar sensitização e corrosão em torno da solda. Suas aplicações mais comuns são em peças que exigem alta resistência à corrosão localizada, como: equipamentos da indústria naval, petrolífera, química, farmacêutica, têxtil, papel e celulose, borracha, nylon, tintas; cubas de fermentação; peças de válvulas; tanques; evaporadores e agitadores; condensadores; peças expostas a atmosfera marítima; peças de válvulas e bombas; revestimento para fornos de calcinação (GENTIL, 2003).

### **3.4.3 Aço inox AISI 317L**

O aço inoxidável austenítico AISI 317L tem em sua composição 0,03% (máximo) de carbono 18,0-20,0% de cromo, 11,0-15,0% de níquel 3,0-4,0% de molibdênio, 2,0% (máximo) de Mn e 1,0% (máximo) de Si (GENTIL, 2003). O emprego de um maior teor de molibdênio nessa liga garante uma maior resistência à corrosão por ataque químico, quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais de cromo-níquel, como o AISI 304L e AISI 316L. Outras vantagens do aço AISI 317L, quando comparado aos aços AISI 304L AISI 316L, é uma maior resistência à corrosão atmosférica, por pite e por frestas em meios contendo ácidos, cloretos e compostos com enxofre, em altas temperaturas (CARBÓ, 2001).

A demanda por esse aço, em detrimento dos aços AISI 304L e do aço AISI 316L, tem aumentado na medida em que seu preço e sua disponibilidade se tornam mais vantajosos no mercado. O aço inoxidável AISI 317L tem sua aplicação em equipamentos de indústrias

químicas e petroquímicas, na produção de polpas, papel e celulose e em condensadores em plantas energéticas a base de combustíveis fósseis e nucleares (CARBÓ, 2001).

#### **3.4.4 Aço inox AISI 904L**

O aço inoxidável super austenítico AISI 904L tem em sua composição 0,02% (máximo) de carbono, 19,0-23,0% de cromo, 23,0-28,0% de níquel, 4,0-5,0% de molibdênio, 1,0-2,0% de cobre, 2,0% (máximo) de manganês e 1,0% (máximo) de silício. Possui tal composição química por motivos definidos, para ser utilizado em aplicações específicas, em condições muito agressivas (GENTIL, 2003). Através da composição química deste material podemos esperar: garantia de que o material não será sensibilizado em um processo de soldagem (baixos valores de carbono), ótima resistência à corrosão por pites e em frestas (altos valores de cromo e principalmente de molibdênio), melhor resistência à corrosão sob tensão que os aços 304 e 316 (alto conteúdo de níquel). Além disso, os valores elevados de níquel e molibdênio (e também a presença de cobre) melhoram a resistência à corrosão em meios ácidos (CARBÓ, 2001).

O aço AISI 904L é muito empregado na indústria devido a sua alta resistência a corrosão em meios contendo ácido sulfúrico, principalmente devido à presença do cobre em sua liga, e alta resistência à corrosão em meios contendo cloreto. As altas quantidades de níquel e molibdênio na composição deste aço tem como consequência um alto custo para o aço AISI 904L, levando à sua substituição, em algumas finalidades, por aços inoxidáveis duplex, como o 2205 que possui melhor preço (CARBÓ, 2001).

Suas principais aplicações são em plantas que processam ácido sulfúrico, fosfórico e acético, indústrias de polpas, papel e celulose, como material componente de colunas de absorção de gases, em equipamentos de resfriamento de água marinha, como componente de equipamentos em refinarias de petróleo e como fiação em filtros eletroestáticos (CARBÓ, 2001).

A Tabela 3 resume a composição dos aços vistos acima que foram utilizados no trabalho em questão.

Tabela 3 - Resumo da Composição dos Aços Inoxidáveis estudados no Projeto.

Nome Comum	UNS	Composição Típica [%]						
		C <sub>máx</sub>	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn <sub>máx</sub>	Si
304L	S30403	0,03	18,0 – 20,0	8,0 – 11,0	-	-	2	1
316L	S31603	0,03	16,0 – 18,0	10,0 – 14,0	2,0 – 3,0	-	2	1
317L	S31703	0,03	18,0 – 20,0	11,0 – 15,0	3,0 – 4,0	-	2	1
904L	NO8904	0,02	19,0 - 23,0	23,0 - 28,0	4,0 - 5,0	1,0 - 2,0	2	1

Fonte: GENTIL, 2003; OUTOKUMPU, 2012.

### 3.5 O efeito da composição do material na resistência a corrosão em meio ácido

O cromo é considerado o elemento mais importante dos aços inoxidáveis. O cromo em contato com o oxigênio permite a formação de uma película finíssima de óxido de cromo sobre a superfície do aço, que é impermeável e insolúvel nos meios corrosivos usuais. Mesmo quando rompido, este filme passivo pode se regenerar em atmosfera oxidante e assim manter a capacidade de proteção contra corrosão (SEDRIKS, 1996 apud DIAS, 2008).

A adição de outros elementos permite formar um extenso conjunto de materiais. Nos aços inoxidáveis, dois elementos se destacam: o cromo, sempre presente, por seu importante papel na resistência à corrosão, e o níquel, por sua contribuição na melhoria das propriedades mecânicas e por favorecer a repassivação do material nas regiões onde o filme passivo foi quebrado. Em todos os aços inoxidáveis estão também sempre presentes o carbono e outros elementos que se encontram presentes em todos os aços, como o silício (Si), manganês (Mn), fósforo (P) e enxofre (S) (TIPOS de corrosão, 2012).

Elementos estabilizadores, como titânio e nióbio, podem ser adicionados com o objetivo de evitar a sensitização, devido ao fato de estes elementos terem uma afinidade química com o carbono superior àquela que tem o cromo. Carbonetos desses metais são precipitados, impedindo, desta maneira, a precipitação de carbonetos de cromo e conseqüentemente a sensitização do material que poderia levar à corrosão intergranular do mesmo (TIPOS de corrosão, 2012).

Segue abaixo a contribuição de alguns elementos comumente adicionados nos materiais estudados (TIPOS de corrosão, 2012; MODENESI, 2001):

- **Cromo (Cr):**

É o principal elemento de liga nos aços inoxidáveis, pois é o elemento essencial na formação da camada passiva. Outros elementos podem melhorar a efetividade do Cr na formação e manutenção da camada, mas nenhum pode substituí-lo. Quanto maior o teor de Cr maior a resistência à corrosão.

- **Níquel (Ni):**

Segundo elemento mais importante dos aços inoxidáveis. Efetivo quanto à regeneração da camada passiva (repassivação). Estabiliza a austenita à temperatura ambiente, o que favorece a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas, potencializando a trabalhabilidade do aço inoxidável.

- **Molibdênio (Mo):**

Combinado com o cromo é efetivo na estabilização da camada passiva na presença de cloretos. Adições de Mo aumentam a resistência à corrosão em geral, por pite e por fresta.

- **Manganês (Mn):**

Quando em quantidades moderadas, promovem na liga os mesmos efeitos do níquel. O manganês substitui parcialmente o níquel com a finalidade de redução de custo de produção. Para melhorar a plasticidade a quente, o Mn combina-se com S (Enxofre) formando sulfetos de manganês.

- **Carbono(C):**

Teores da ordem de 0,03% de C proporcionam maior resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. É um elemento que confere a temperabilidade por tratamento térmico dos aços martensíticos, além de promover resistência mecânica em aplicações a altas temperaturas. O C é prejudicial à resistência à corrosão devido a sua reação com o Cr (Cromo), no caso de outras aplicações. Nos aços ferríticos, o aumento do teor de C causa queda da tenacidade.

- **Titânio (Ti), Nióbio (Nb) e Tântalo (Ta):**

Todos esses elementos são adicionados aos aços inoxidáveis por apresentarem maior afinidade com o C, o que evita a precipitação e a formação de carbonetos de cromo, aumentando assim a resistência à corrosão intergranular.

- **Nitrogênio (N):**

Nos aços austeníticos, o N aumenta a resistência mecânica e resistência à corrosão por pites. No entanto, esse elemento é prejudicial às propriedades mecânicas dos aços ferríticos.

- **Enxofre (S):**

Pode ser adicionado aos aços inoxidáveis com a finalidade de melhorar a usinabilidade dos mesmos.

- **Cobre (Cu):**

Este elemento potencializa a resistência à corrosão geral em ambientes que contenham ácido fosfórico ou sulfúrico.

- **Alumínio (Al):**

O alumínio aumenta a resistência à oxidação em temperaturas elevadas.

### **3.6 Testes eletroquímicos**

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

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

Um metal imerso em um meio de baixa resistividade elétrica sofrendo corrosão assume um potencial elétrico característico, denominado Potencial de Corrosão. Este potencial é obtido pela interseção das curvas de polarização anódica e catódica (WOLYNEC, 2003).

Por se tratar de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Devido a isso, é um dos parâmetros de mais fácil determinação. O potencial de corrosão é o valor do Potencial de Circuito Aberto após estabilização. A Figura 12 (WOLYNEC, 2003) mostra o arranjo para a medição do potencial de corrosão.

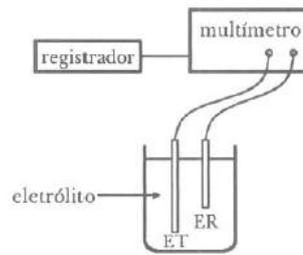


Figura 12 - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = Eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência.

Fonte: WOLYNEC, 2003.

O conhecimento do potencial de corrosão pode trazer informações importantes em aplicação de técnicas de proteção contra a corrosão e também em investigações de processos corrosivos.

Em estágios iniciais do ensaio, o acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado, quando as seguintes situações podem levar a variações acentuadas em seu valor:

**a) Dissolução da película de óxido:** A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando ocorre a imersão do metal em um meio corrosivo, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Em geral, esta etapa é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. Essa variação é muito dependente da forma como a superfície é preparada para realização do ensaio e do tempo de início do ensaio após a preparação. A Figura 13 (FENILI, 1973) indica a variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão do aço inoxidável austenítico AISI 304 em solução 5% ácido nítrico, para três diferentes condições de preparo da superfície dos corpos-de-prova (FENILI, 1973)

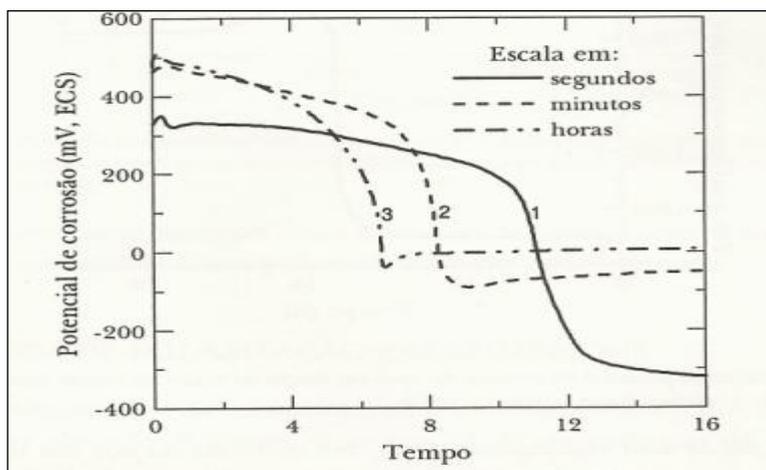


Figura 13 - Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em 5% HNO<sub>3</sub>. Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: *idem*, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas.

Fonte: FENILI, 1973.

Pode-se observar que, no início, o potencial de circuito aberto se mantém alto e que com o passar do tempo, o mesmo cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de *dissolução redutiva* (FENILI, 1973).

**b) Formação de película de óxido por precipitação:** O mecanismo de precipitação pode levar à formação de uma película passiva em alguns metais. A formação dessa película, apesar de acontecer quase instantaneamente, ocorre apenas após um dado tempo de imersão. Durante o processo de precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, conforme apresentado na Figura 14 (CHAVES, R.; WOLYNEC, 1989), na qual está apresentada a variação do potencial de corrosão de zinco em solução saturada de hidróxido de cálcio. Inicialmente, pode-se observar que o potencial de corrosão se mantém estável em cerca de -600 mV (ECS). Após essa variação de potencial, a superfície do zinco fica recoberta por uma camada de  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , constituída por plaquetas que se orientam ao acaso (CHAVES e WOLYNEC, 1989).

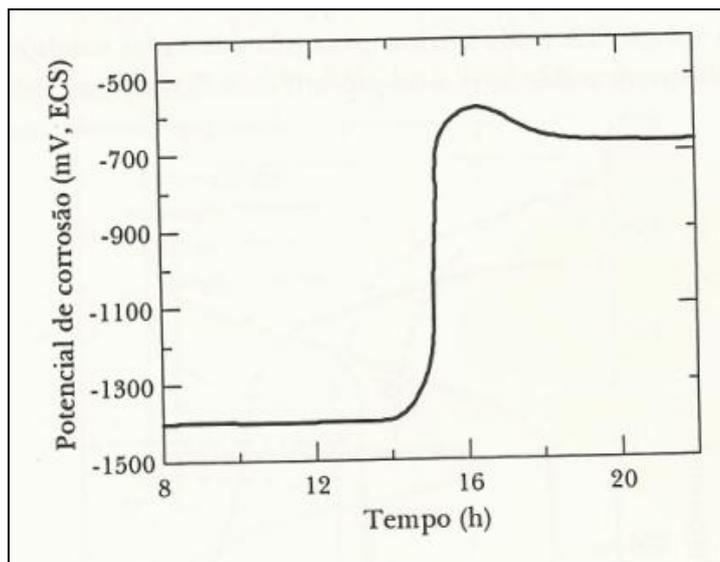


Figura 14 - Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio.

Fonte: CHAVES, R.; WOLYNEC, 1989.

c) **Varição da área anodicamente ativa:** A reação catódica de redução do oxigênio em soluções aeradas e estagnadas de 4% NaCl, provoca passivação da parte da superfície. Dessa forma, a área anodicamente ativa é diminuída. Além disso, como o transporte de  $\text{OH}^-$  é determinado por difusão e convecção, a localização e extensão dessa área variam de forma arbitrária. Dessa forma, o potencial de corrosão também varia com o tempo, sendo relacionado com a área anodicamente ativa, conforme Figura 15 (CHAVES, R.; WOLYNEC, 1989). Segundo Chaves e Wolynech (2003), observa-se que, para uma fração de área menor, corresponde um potencial de corrosão maior e vice-versa. Conhecendo-se a área anódica efetiva é possível determinar a densidade de corrente de corrosão real e mostrar que a relação entre o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão obedece à equação de Tafel, com inclinação de Tafel de 0.059 mV (CHAVES e WOLYNEC, 1989).

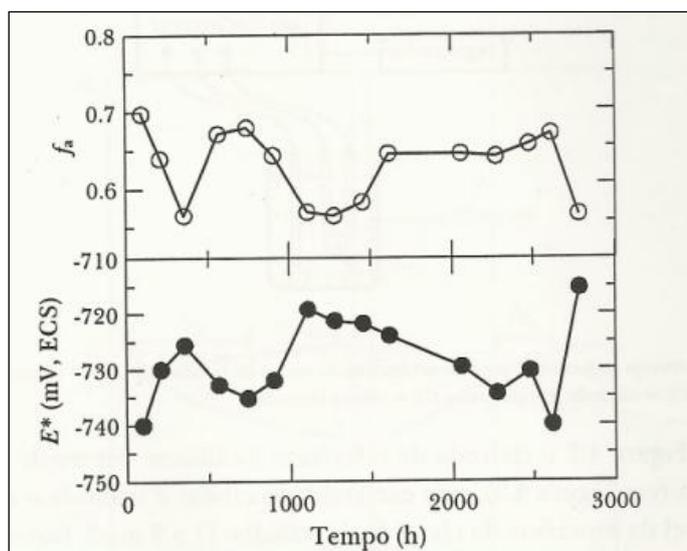


Figura 15 - Variação com o tempo do potencial de Corrosão  $E^*$  e da fração da área anodicamente ativa  $f_a$  de um corpo-de-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl.

Fonte: CHAVES; WOLYNEC, 1989.

### 3.6.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Este método é conhecido como método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC, sendo conhecido também pelo nome de espectroscopia de impedância eletroquímica. Neste método, aplica-se um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência.

Entre as diversas vantagens deste método em relação aos de corrente contínua, destacam-se:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência à polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida (WOLYNEC, 2003).

Entretanto este método determina somente a resistência à polarização (WOLYNEC, 2003).

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, com a utilização de corrente alternada permite a aplicação de pequenos sinais não alterando as propriedades do sistema em estudo e evitando mudanças irreversíveis no mesmo. Além disso, permite o estudo em potenciais próximos do potencial de corrosão. Outras técnicas, como as técnicas de corrente contínua para a medida da resistência de polarização e corrente de corrosão, não são

totalmente adequadas para metais revestidos, devido à alta resistividade apresentada por alguns revestimentos. Além disso, polarizações muito altas podem causar danos ao revestimento orgânico mascarando os resultados (WOLYNEC, 2003).

O método de impedância consiste na aplicação de um sinal senoidal de pequena amplitude (em geral de 10 a 20 mV) em um amplo intervalo de frequências, analisando-se a resposta do sistema a esta perturbação. A aplicação do sinal senoidal pode ser efetuada a partir de uma célula convencional constituída pelo eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência, com um analisador de resposta de frequência acoplado a um potenciostato. Esta resposta é caracterizada não só por sua amplitude, mas também por sua fase (orientação) (APPLICATION NOTE AC1. 1989).

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico ( $\Delta E$ ) varia com o tempo  $t$  de acordo com a expressão (APPLICATION NOTE AC1. 1989):

$$\Delta E = E_0 \cdot \text{sen } \omega \cdot t \quad (9)$$

Onde  $E_0$  é a amplitude máxima do sinal de potencial elétrico e  $\omega = 2\pi f$ ; sendo  $\omega$  a frequência angular expressa em radianos e  $f$  a frequência de oscilação do sinal, que normalmente é expressa em Hertz (Hz). A resposta da corrente ( $\Delta I$ ) a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$\Delta I = I_0 \cdot \text{sen } (\omega t + \phi) \quad (10)$$

Onde  $I_0$  é a amplitude máxima do sinal de corrente e  $\phi$  é a defasagem da corrente em relação ao potencial (entre a perturbação e a resposta), também conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial ( $\Delta E$ ) e a corrente ( $\Delta I$ ) pode ser expressa pela equação:

$$\Delta E = Z \cdot \Delta I \quad (11)$$

Onde:  $Z$  é chamado de impedância = fator de proporcionalidade entre  $\Delta E$  e  $\Delta I$ .

A impedância ( $Z$ ), por ser um vetor, possui um módulo  $|Z|$  e um ângulo de fase  $\phi$ . Este vetor pode ser representado em um plano complexo em função de sua componente real ( $Z'$ ) e de sua componente imaginária ( $Z''$ ) como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (12)$$

Onde:

$$j = \sqrt{-1} \quad (13)$$

A variação de  $Z$  em função da frequência pode ser traçada em um plano complexo em termos de sua parte real ( $Z'$ ) e parte imaginária ( $Z''$ ) como o Diagrama de *Nyquist* apresentado na Figura 16 (APPLICATION NOTE AC1. 1989), ou em termos do ângulo de fase e do logaritmo do módulo de impedância  $|Z|$  em função da frequência ( $\omega$ ) como no Diagrama de Bode apresentado na Figura 17 (APPLICATION NOTE AC1. 1989).

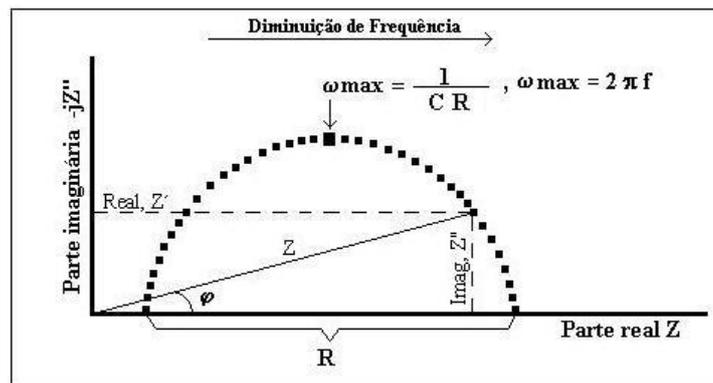


Figura 16 - Diagrama de *Nyquist* para um Sistema Eletroquímico Simples.  
Fonte: APPLICATION NOTE AC1. 1989.

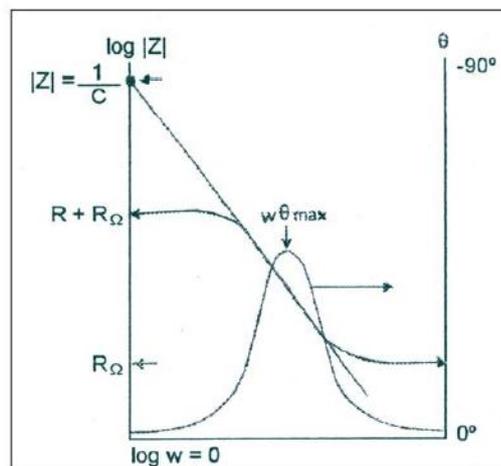


Figura 17 - Diagrama de Bode para um Sistema Eletroquímico Simples.  
Fonte: APPLICATION NOTE AC1. 1989.

O diagrama de *Nyquist* permite que o valor de impedância (**Z**) a uma determinada frequência possa ser extraído diretamente do diagrama, utilizando a seguinte fórmula (APPLICATION NOTE AC1. 1989):

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (14)$$

Para obter os valores do ângulo de fase ( $\Phi$ ) a uma determinada frequência diretamente do diagrama de *Nyquist*, pode-se utilizar a fórmula (APPLICATION NOTE AC1. 1989):

$$\Phi = \arctg = Z''/Z' \quad (15)$$

Os valores de capacitâncias são calculados através da fórmula:

$$C = 1/(R \cdot \omega_{\max}) = 1/(2 \cdot \Pi \cdot R \cdot f_{\max}) \quad (16)$$

### 3.6.2 Polarização potenciodinâmica

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (SEDRIKS, 1986).

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial à taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de

potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (SEDRIKS, 1986).

A Figura 18 (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1977) contém um exemplo de curva potenciodinâmica, de onde podem ser retiradas algumas informações: o potencial de passivação primário ( $E_{pp}$ ) é o potencial após o qual ocorre ou decréscimo de corrente ou então esta se torna constante até um determinado potencial; o potencial de ruptura  $E_b$ , é o potencial onde ocorre aumento da corrente devido ao aumento do potencial; a região passiva é a região entre o potencial de passivação primário ( $E_{pp}$ ) e o potencial de ruptura  $E_b$ ; a região ativa é a região da curva onde os potenciais são menores que o potencial de passivação primário ( $E_{pp}$ ); já a porção da curva onde os potenciais são maiores que o potencial de ruptura  $E_b$  é denominado como sendo a região transpassiva (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1977).

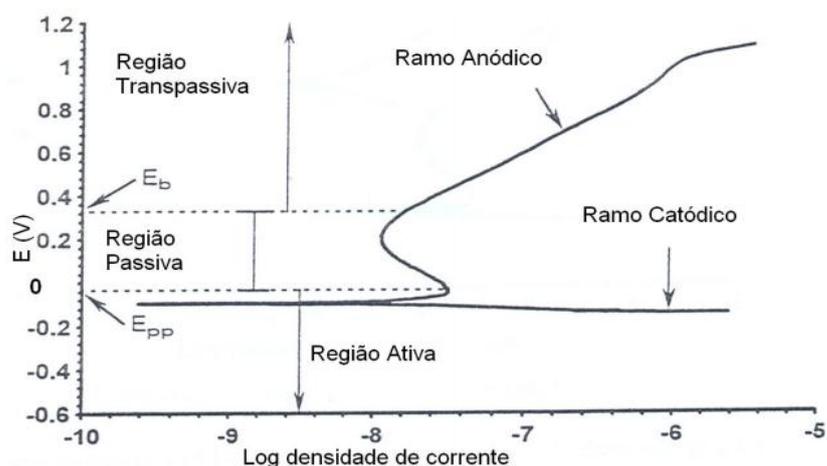


Figura 18 - Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.  
Fonte: PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1977.

Todas as regiões e pontos característicos da curva podem ser utilizados para caracterizar o comportamento no processo de corrosão, avaliando o quão eficientemente a camada passiva protege o material. Corrosões generalizada e eventualmente puntiformes ocorrem na região ativa; na região passiva ocorre pouca ou nenhuma corrosão e corrosão puntiforme pode ocorrer na região transpassiva. Os parâmetros de avaliação da resistência à corrosão são: corrente de passivação, faixa de passivação e potencial de transpassivação. (WOLYNEC, 2003).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Condições experimentais

A fim de se aproximar das condições em que o fluido se encontra no processo, os experimentos foram conduzidos à temperatura de  $64 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e agitação constante. Para tal, utilizou-se chapa de aquecimento, com temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ , para aquecer a glicerina. Além disso, para reduzir perdas de calor para o ambiente, utilizou-se uma manta de algodão, garantindo-se assim manutenção da temperatura adequada para realização dos experimentos. A montagem da célula eletroquímica é mostrada na Figura 19.



Figura 19 - Montagem da célula eletroquímica.

A glicerina utilizada para realização dos testes, fornecida pela Petrobras Biocombustível, localizada em Montes Claros, foi retirada da planta após passar pelo processo de acidificação com ácido clorídrico. Duas cargas presentes no processo foram utilizadas: 11000 kg/h (fluido A) e 6500 kg/h (fluido B). A análise das gliceras foi fornecida pela Petrobrás e constituiu das seguintes características: pH (Potencial Hidrogeniônico), índice de acidez total, umidade e condutividade em águas. Os aços estudados foram o 304L, o 316L, o 317L e o 904L.

## 4.2 Equipamentos

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado o potenciostato VersaSTAT 3 da Princeton Applied Research acoplado a um computador com o *software* VersaSTUDIO. O eletrodo de referência utilizado foi o de prata/cloreto de prata, cuja extremidade deve ficar próxima ao eletrodo de trabalho a fim de minimizar a diferença de potencial devida à alta contribuição da resistência à queda ôhmica. Como contra-eletrodo utilizou-se um eletrodo de platina.

A análise das curvas da espectroscopia de impedância eletroquímica foi feita utilizando o *software* ZSimpwin da EchemSoftware. As curvas de polarização foram construídas com o auxílio do *software* Origin 8.

## 4.3 Preparo das amostras

As amostras analisadas foram provenientes de tubos de aço AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L. A preparação das amostras foi feita no Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG.

Os tubos foram previamente cortados de forma a se obter amostras quadradas com pequenas áreas de aproximadamente  $1,5 \text{ cm}^2$ . Essas amostras foram embutidas a quente, usando-se resina baquelite, em seguida lixadas com lixas números 120, 320, 600 e 1500. Posteriormente, foi feito um pequeno orifício na baquelite e neste uma solda de descarga capacitiva de um fio condutor, como mostra a Figura 20. Para garantir a fixação do fio, reforçou-se a solda com adesivo instantâneo universal Super Bonder e para tampar o orifício utilizou-se adesivo vedante de silicone Flexite Cascola. Por fim, as amostras foram devidamente identificadas.

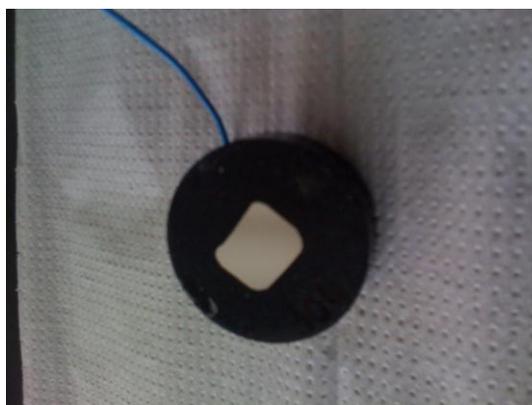


Figura 20 - Amostra pronta para uso.

Antes do início dos testes, as amostras foram limpas com algodão seco a fim de se retirar algum resíduo depositado sobre a mostra.

#### **4.4 Testes eletroquímicos**

Primeiramente, os potenciais de circuito aberto (OCP) foram medidos por um período de 3300 segundos, de acordo com a norma ASTM G 5- 74. A partir dos testes de OCP é possível determinar o potencial de corrosão, que deve ser usado nos testes de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica realizados em seguida. O valor do potencial de circuito aberto ao final dos 3300 s é o valor do potencial de corrosão do aço no eletrólito em questão.

Uma vez concluídos os testes de OCP, foram realizados os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Utilizou-se um intervalo de frequência das medidas de 100.000 Hz a 1 mHz, com uma amplitude de 10 mV em torno do potencial de corrosão obtido no OCP, conforme a norma ASTM G-106.

Em seguida, foram realizados os testes de polarização potenciodinâmica. Estes devem ser feitos por último, uma vez que o ensaio de polarização potenciodinâmica é método destrutivo, para todas as amostras. A polarização potenciodinâmica foi feita utilizando-se uma taxa de 0,167 mV/s, conforme a norma ASTM – G5-74 e um intervalo de potencial de 100 mV abaixo do potencial de corrosão e até +1,6V, tendo em vista a obtenção do ramo catódico e anódico.

Os experimentos foram realizados no potenciostato PRINCETON, modelo VersaSTAT 3. As curvas de impedância e polarização foram obtidas com auxílio do software VersaSTUDIO. Os resultados de impedância eletroquímica foram analisados com o auxílio do software Zsimpwir da Echem Software, de modo a se obter informações a respeito da resistência à polarização e da resistência do meio analisado. As curvas de polarização potenciodinâmica foram tratadas no software Origin 8, obtendo-se, a partir delas, o potencial de pite.

## 5 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise dos fluídos

As Tabelas 4 e 5 mostram os resultados das análises da glicerina, carga 11000 kg/h (fluido A) e 6500 Kg/h (fluido B), utilizadas nos testes eletroquímicos. As análises foram realizadas pela Unidade de Produção de Biodiesel de Montes Claros (UPBMC), Petrobrás Biocombustíveis.

Tabela 4 - Análise do fluido A.

Característica	Método	Resultado	Unidade
pH	STD 4500H+	2,0	
Índice de acidez total	D 664	2,30	mg KOH/g
Umidade	E 203	19,75	% (kg de vapor de água/kg de ar úmido)
Condutividade águas	em STD 2510	6500	μS/cm

Fluido A: Glicerina carga 11000 Kg/h.

Fonte: UPBMC, 2012.

Tabela 5 – Análise do fluido B.

Característica	Método	Resultado	Unidade
Ph	STD 4500H+	5,0	
Índice de acidez total	D 664	3,47	mg KOH/g
Umidade	E 203	13,24	% (kg de vapor de água/kg de ar úmido)
Condutividade águas	em STD 2510	5200	uS/cm

Fluido B: Glicerina carga 6500 Kg/h.

Fonte: UPBMC, 2012.

A glicerina A possui maior carga, como consequência um menor pH e maior condutividade decorrentes da maior quantidade de HCl utilizado no processo de lavagem do fluido. Desta forma, essa glicerina se torna um meio mais agressivo quando comparada com a glicerina B que possui uma carga menor.

## 5.2 Potencial de circuito aberto (OCP – Open Circuit Potential)

Os potenciais de corrosão médios foram obtidos a partir da média aritmética dos potenciais de cada aço, sendo que todos os testes foram realizados em triplicada. Na Tabela 6 estão dispostos os potenciais de corrosão médios obtidos.

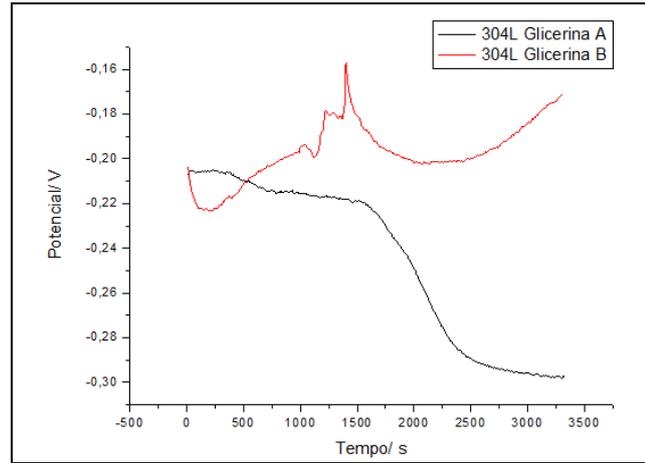
Tabela 6 – Potenciais médios de corrosão para cada amostra.

<b>Glicerina A</b>			<b>Glicerina B</b>		
<b>Material</b>	<b>Ecorr,médio (V)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Material</b>	<b>Ecorr,médio (V)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Aço AISI 304L</b>	-0,308	0,015	<b>Aço 304L</b>	-0,17	0,007
<b>Aço AISI 316L</b>	-0,218	0,031	<b>Aço 316L</b>	-0,209	0,049
<b>Aço AISI 317L</b>	-0,192	0,091	<b>Aço 317L</b>	-0,128	0,022
<b>Aço AISI 904L</b>	-0,119	0,042	<b>Aço 904L</b>	-0,127	0,032

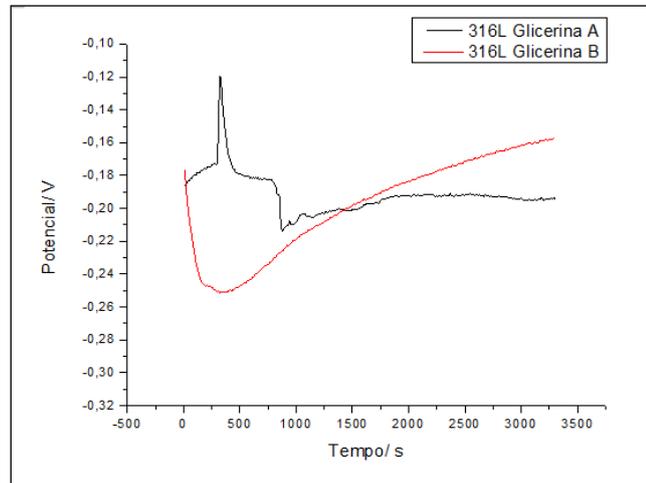
De acordo com os valores apresentados na Tabela 6, pode-se inferir que, em princípio, os aços em glicerina A apresentaram os valores mais negativos para o potencial de circuito aberto. Isto indica que este meio é realmente mais corrosivo para os aços analisados (exceção para o aço AISI 904L).

Por definição, OCP é o potencial assumido pelo eletrodo de trabalho quando a única reação influente sobre a dupla camada elétrica em sua superfície é a de oxidação do metal com consequente redução dos componentes do meio de imersão (WOLYNEC, 2003). Assim, o potencial estabilizado pode ser considerado uma aproximação do potencial de corrosão.

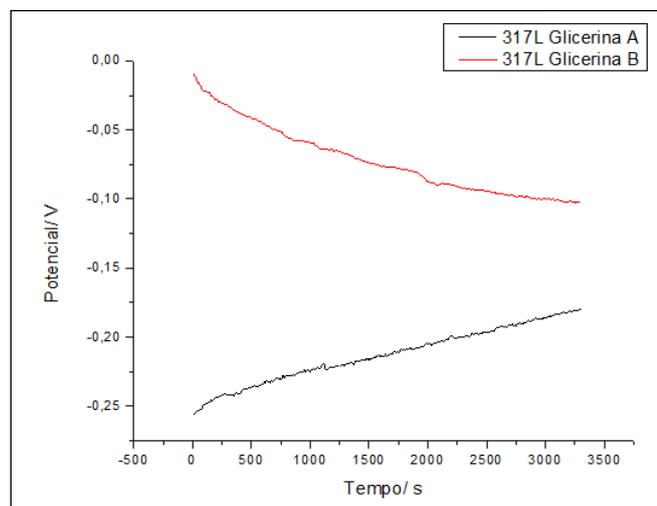
As curvas de OCP para os materiais utilizados são exemplificadas a seguir na Figura 21, sendo que os demais se encontram no Apêndice A.



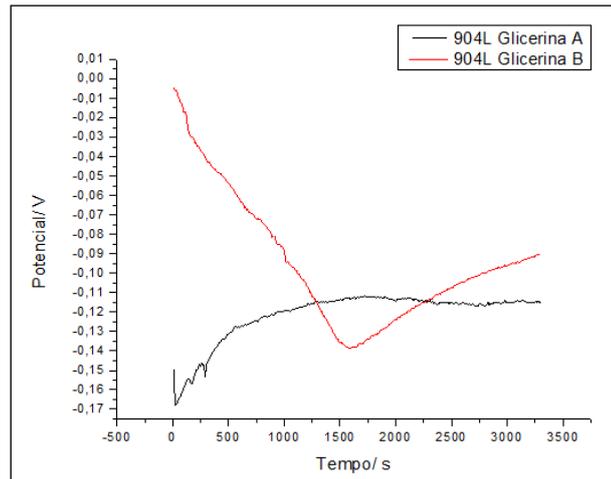
(a)



(b)



(c)



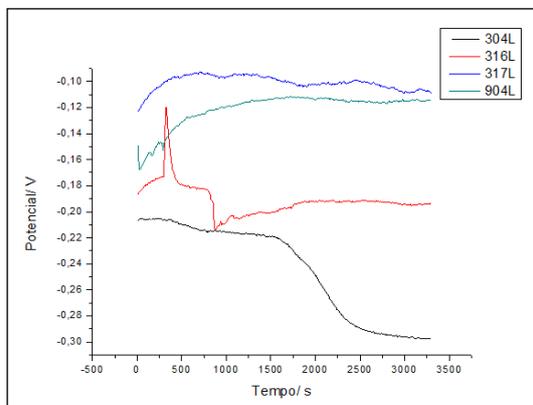
(d)

Figura 21 – Curvas de OCP em glicerina A e B, para os aços (a) AISI 304L, (b) AISI 316L, (c) AISI 317L e (d) 904L.

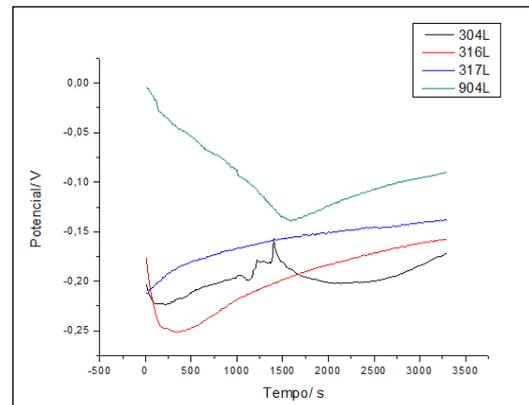
Observa-se, nas curvas das amostras dos aços AISI 304L Glicerina A, AISI 316L Glicerina A, AISI 317L Glicerina B e AISI 904L Glicerina B, que inicialmente o potencial de corrosão se encontra num valor mais elevado e posteriormente cai bruscamente. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva. Nas demais amostras, há formação na superfície do produto de corrosão, o que justifica o aumento do potencial de corrosão.

Nota-se também que o potencial varia aleatoriamente com o tempo nas amostras dos aços AISI 304L Glicerina B e AISI 316L Glicerina A. Isto ocorre devido à reação catódica de redução do oxigênio, que pode provocar a passivação de parte da superfície. O produto de corrosão pode se dissolver e voltar a ser formado.

As curvas da Figura 22 (a) e (b) comparam as curvas de OCP dos aços em Glicerina A e B.



(a)



(b)

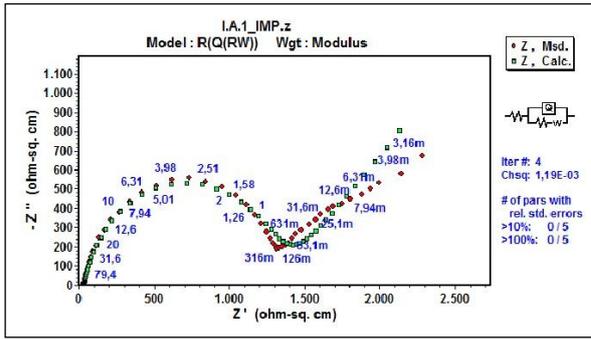
Figura 22 – Curvas de OCP dos aços em Glicerina A (a) e Glicerina B

Pelos resultados mostrados na Tabela 6 e na Figura 22, percebe-se que o potencial de corrosão obtido para amostras dos aços AISI 317L e AISI 904L são maiores que o potencial de corrosão dos aços AISI 316L e AISI 304L. Isso mostra que os primeiros são aços mais nobres, no aspecto termodinâmico, que os demais, ou seja, tem menor propensão de sofrer corrosão no meio de glicerina ácida. De acordo com os valores do potencial de corrosão obtidos, pode-se inferir que, entre os materiais estudados, o aço AISI 904L é o mais nobre e o AISI 304L o mais susceptível a sofrer corrosão. Ressalva-se porém que a diferença entre o potencial de circuito aberto do aço AISI 904L para o AISI 317L é pouco significativa.

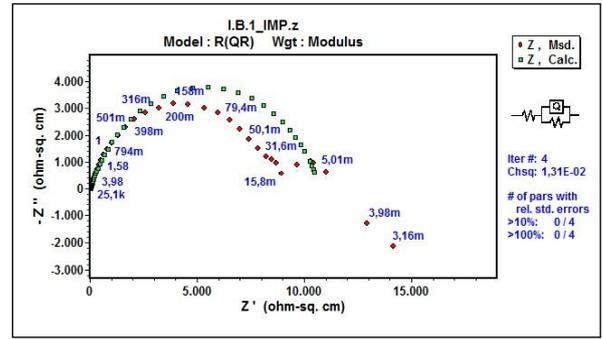
De acordo com a Tabela 6 e as curvas apresentadas, observa-se também que, para o fluido A (glicerina carga 11000 Kg/h), os valores de potencial de corrosão dos aços são menores que os valores encontrados para o fluido B (glicerina carga 6500 Kg/h). Isto pode ser justificado pelo fato do fluido A possuir menor pH e uma carga maior, o que favorece o processo corrosivo. Por possuir uma carga maior, o fluido A possui maior concentração de íons  $\text{Cl}^-$  advindos do processo de lavagem durante a produção de biodiesel.

### **5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

A medida de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta poderosa para a separação de diversos componentes presentes na interface eletrificada, diferentemente dos métodos DC (Corrente Direta) onde os componentes são observados simultaneamente. Desta forma, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para a obtenção, principalmente, da resistência à polarização dos aços nos meios estudados. Os dados obtidos neste teste eletroquímico foram tratados no software ZSimpwin da Echem Software, obtendo-se para cada um dos aços os diagramas apresentados nas Figuras 23 a 26. As curvas das demais amostras se encontram no Apêndice B.

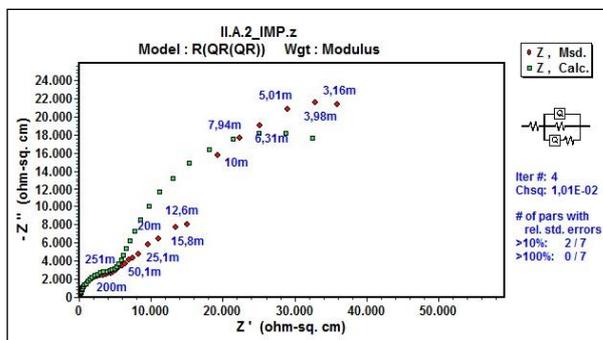


(a)

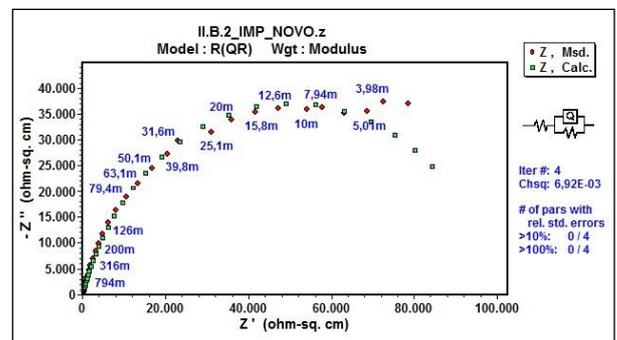


(b)

Figura 23 – Diagrama de Nyquist para o aço 304L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b).

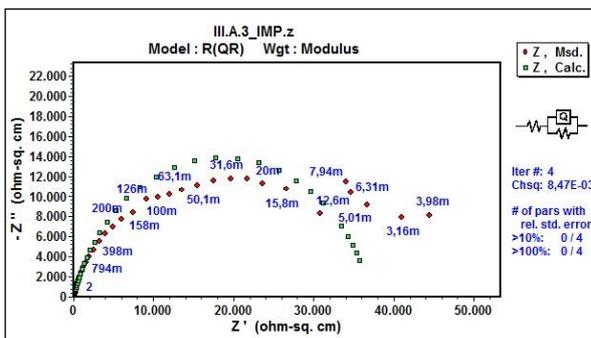


(a)

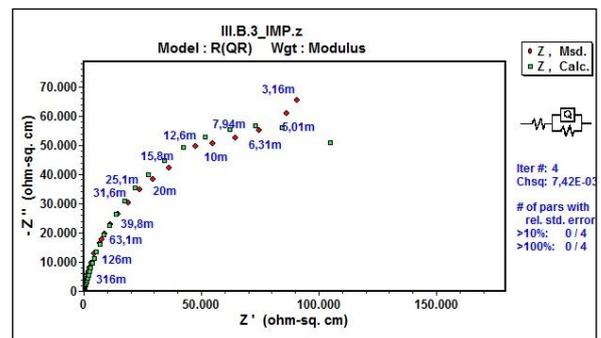


(b)

Figura 24 – Diagrama de Nyquist para o aço 316L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b).



(a)



(b)

Figura 25 – Diagrama de Nyquist para o aço 317L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b).

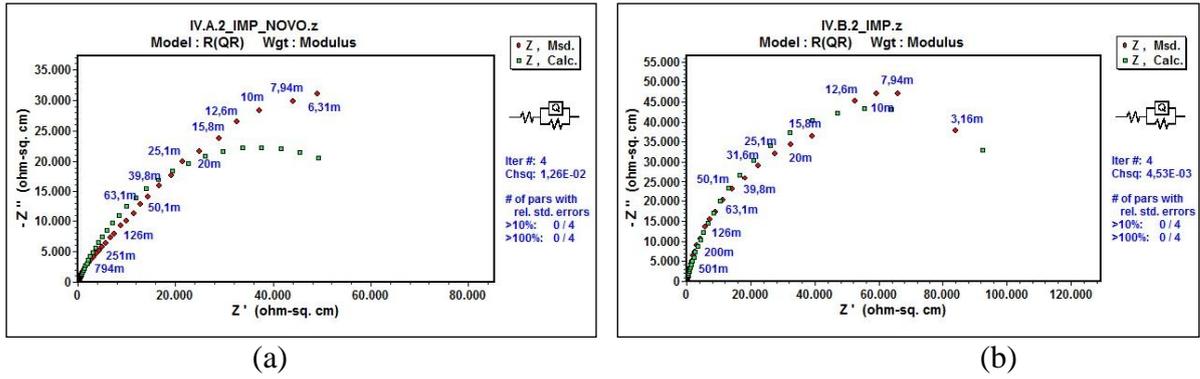


Figura 26 – Diagrama de Nyquist para o aço 317L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b).

As Figuras 27 e 28, a seguir, apresentam o Diagrama de Bode para os aços estudados em meio a Glicerina A e B.

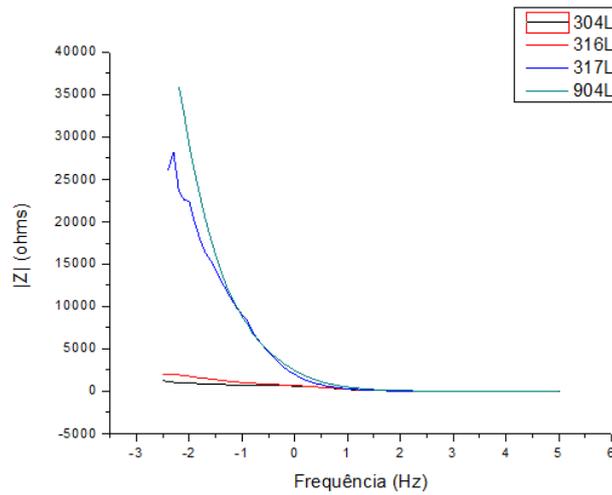


Figura 27 – Diagrama de Bode para os aços estudados em meio a Glicerina A.

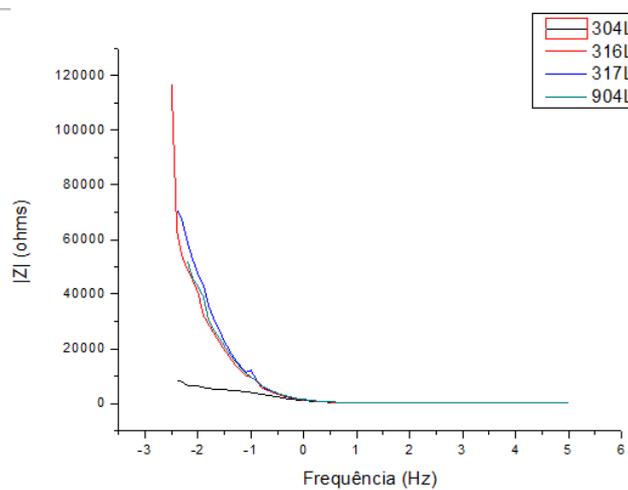


Figura 28 – Diagrama de Bode para os aços estudados em meio a Glicerina B.

Os circuitos equivalentes utilizados no tratamento de dados foram  $R(QR)$ ,  $R(QR(QR))$  e  $R(Q(RW))$ .

O circuito equivalente  $R(QR)$ , Figura 29, compõem-se de um elemento resistivo, em série com um elemento resistivo em paralelo com um elemento capacitivo. Nos casos mais simples, este circuito pode representar a interface eletrificada formada pelo eletrodo de trabalho e o eletrólito estudado. A primeira resistência é a resistência oferecida pelo eletrólito para transportar os íons. A segunda resistência é a resistência oferecida pela barreira energética para a transferência de elétrons através da interface. Esta resistência é, em muitos casos, chamada de resistência à polarização ou, no caso em que a reação estudada é a corrosão, resistência à corrosão. A dupla camada elétrica é representada, neste circuito, pelo elemento de constante de fase (Q). Este foi usado já que não se trata de um capacitor puro.



Figura 29 – Circuito equivalente  $R(QR)$ .

A resistência do eletrólito ( $R_e$ ) está em série com o elemento de constante de fase (Q), que está em paralelo com a resistência à polarização ( $R_p$ ). O elemento de constante de fase foi usado já que não se trata de um capacitor puro. Este circuito foi utilizado para representar os dados das amostras dos aços AISI 304L em glicerina A e B, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L em glicerina B.

Para as amostras dos aços AISI 316L, AISI 317L, AISI 904L em glicerina A foi utilizado o circuito equivalente  $R(QR(QR))$ , demonstrado na Figura 30.

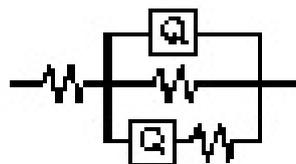


Figura 30 – Circuito equivalente  $R(QR(QR))$ .

Este circuito representa uma reação eletroquímica que apresenta duas etapas. Se a taxa de uma das reações difere muito da outra, uma delas poderá não aparecer nítida na representação de Nyquist. Neste circuito, a resistência do eletrólito ( $R_e$ ) está em série com o elemento de constante de fase ( $Q$ ), que está em paralelo com a resistência à polarização ( $R_p$ ).

Para o caso específico da amostra do aço 304L em meio glicerina A (Figura 23 (a)), utilizou-se o circuito equivalente  $R(Q(RW))$ , representado na Figura 31. Utilizou-se este circuito já que a curva apresentada no Diagrama de Nyquist possui uma reta com um ângulo de  $45^\circ$  em relação ao eixo x, o que é representado pelo elemento de Warburg ( $W$ ).

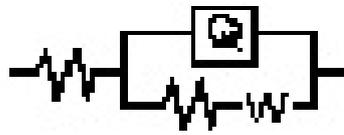


Figura 31 – Circuito equivalente  $R(Q(RW))$ .

A resistência do eletrólito ( $R_e$ ) está em série com o elemento de constante de fase ( $Q$ ), que está em paralelo com a resistência à polarização ( $R_p$ ) e com o elemento de Warburg ( $W$ ). Da mesma forma que nos circuitos anteriores, o elemento de constante de fase foi usado já que não se trata de um capacitor puro. A presença do elemento de Warburg indica a existência de difusão linear semi-infinita, ou seja, o processo corrosivo está sob controle parcial de transporte da massa por difusão.

Os valores médios obtidos para a resistência  $R_p$  nos testes de impedância são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de  $R_p$  para as amostras de aço estudadas.

Material	Glicerina A			Glicerina B		
	$R_{pmed}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	Erro <sub>médio</sub> %	W	$R_{pmed}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	Erro <sub>médio</sub> %	W
Aço AISI 304L	3,22E+03	1,13	6,26E-03	4,39E+04	3,07	-
Aço AISI 316L	4,55E+03	5,09	-	5,55E+04	2,59	-
Aço AISI 317L	1,51E+04	5,44	-	1,20E+05	4,59	-
Aço AISI 904L	5,28E+04	4,98	-	8,74E+04	3,14	-

Os aços inoxidáveis AISI 904L e AISI 317L se diferenciam dos demais, apresentando uma resistência à polarização uma ordem de grandeza maior que os aços AISI 304L e AISI

316L nos dois meios estudados. Assim, pode-se prever que os aços AISI 904L e AISI 317L são os mais resistentes à corrosão nos meios estudados. Para o aço AISI 316L, os valores são maiores que os encontrados para o aço AISI 304L, mas ainda são menores que as resistências dos aços AISI 317L e AISI 904L.

Os resultados obtidos para os valores de resistência a corrosão podem ser explicados pela composição química dos aços. A presença de cromo nos aços estudados garante a formação de um filme de óxido/hidróxido de cromo, favorecendo a formação da camada passiva. Observa-se que o teor de cromo é similar para os aços AISI 304L, AISI 316L e AISI 317L. O aço AISI 904L apresenta um maior teor de cromo, o que contribui para o melhor desempenho frente à corrosão deste aço em meio de glicerina ácida. A maior diferença entre eles é o teor de níquel e molibdênio. Um maior teor de molibdênio contribui para uma maior resistência à corrosão, principalmente em meios contendo cloretos, pois a presença do Mo estabiliza a camada passiva diminuindo a probabilidade de o aço corroer (MIRANDA, LEBRÃO, MOREIRA, [20?]). Por isso, os aços AISI 904L (4,0% – 5,0% Mo) e AISI 317L (3,0% - 4,0% Mo) são mais resistentes à corrosão que os aços AISI 316L (2,0% - 3,0% Mo) e AISI 304L (não possui Mo) no meio de glicerina contendo íons cloreto.

A adição de níquel, elemento gamagênico, aumenta a faixa de existência da fase austenita no diagrama de equilíbrio Fe-Ni. Sua presença favorece a ductilidade, a resistência mecânica, a soldabilidade e a tenacidade do material e, em associação ao cromo, melhora a resistência à corrosão dos aços. É efetivo quanto à regeneração da camada passiva. Estabiliza a austenita à temperatura ambiente, o que favorece a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas, potencializando a usinabilidade do aço inox. Em contrapartida, a adição de níquel aumenta o custo da liga (TIPOS de corrosão, 2012). Assim, as propriedades mecânicas do aço 904L e o custo desta liga, que possui maior teor de níquel, são superiores aos dos demais aços.

#### **5.4 Polarização Potenciodinâmica**

Os dados dos testes de polarização potenciodinâmica foram tratados utilizando-se os programas Excel e Origin 8. As curvas de polarização obtidas para as amostras dos aços estão representadas nas Figuras 32 a 35 e as demais no Apêndice C. As curvas obtidas são de potencial (V) em função do logaritmo da densidade de corrente ( $A/cm^2$ ).

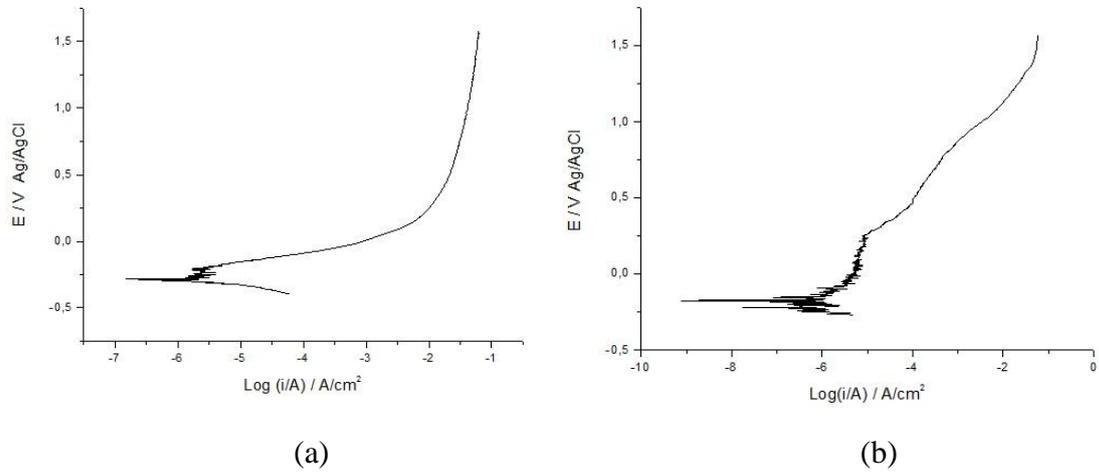


Figura 32 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 304L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b).

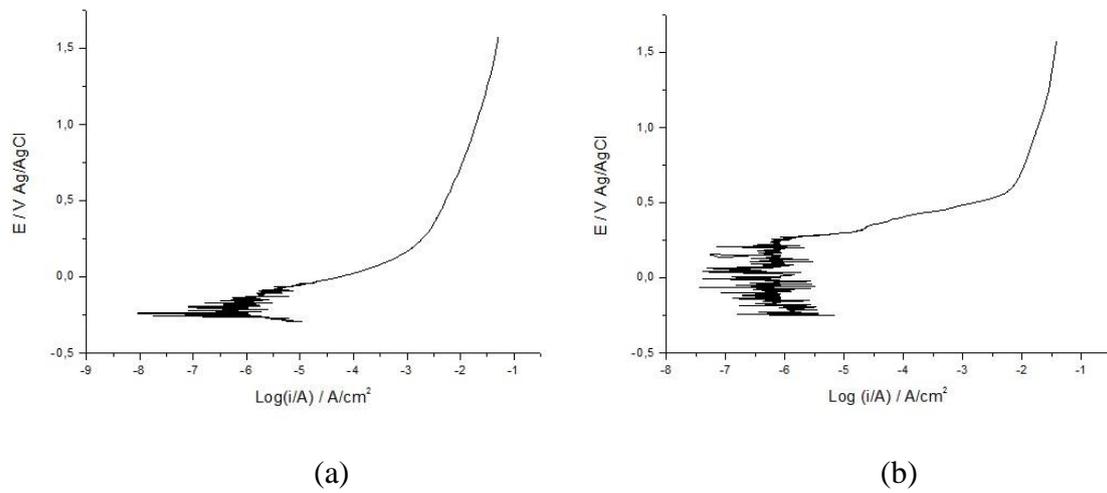


Figura 33 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 316L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b).

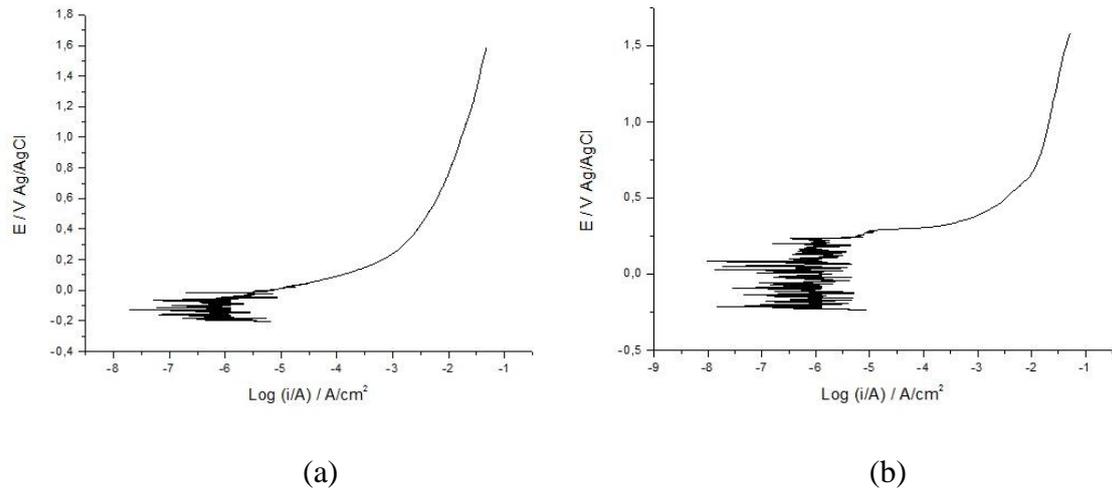


Figura 34 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 317L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b).

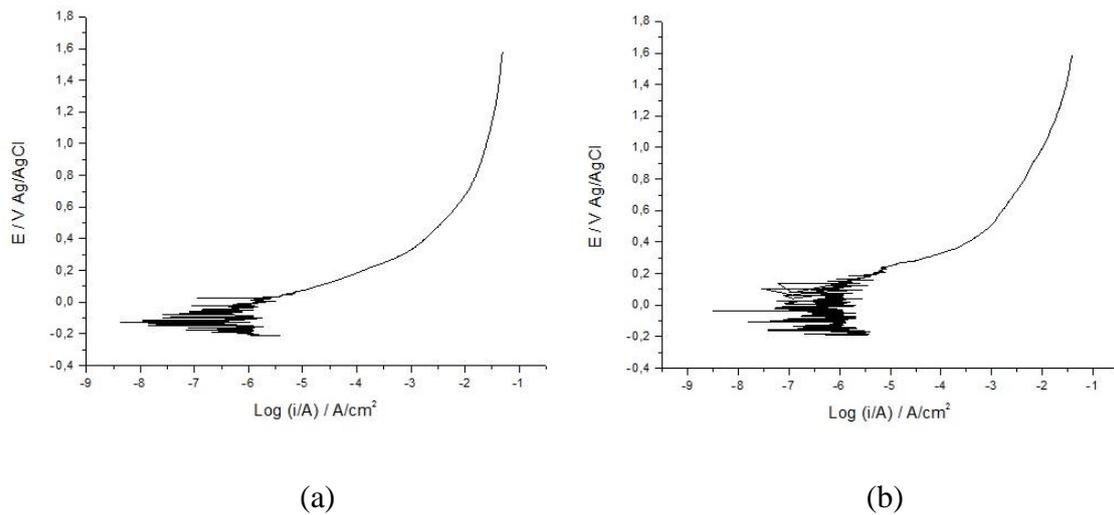


Figura 35 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 904L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b).

A partir das curvas obtidas pode-se inferir que no meio mais agressivo, glicerina A, não há formação visível da região passiva, não sendo possível localizar o potencial de pite para os aços estudados. Os testes foram realizados com agitação, o que favorece os ruídos observados nas curvas.

Nas curvas de polarização potenciodinâmica dos aços estudados em meio de glicerina B, é possível observar a região de passivação, mesmo que pequena em alguns casos, e identificar o potencial de pite. A corrente de passivação para todos os aços se encontra em uma faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$ , sendo em geral mais próxima de  $10^{-5}$  para os aços 304L e 316L e mais próxima de  $10^{-6}$  para os aços 317L e 904L.

A Tabela 8 apresenta os valores dos potenciais de pite (Epite) obtidos a partir da média dos valores encontrados para cada aço.

Tabela 8 - Potencial de pite para os aços estudados.

Aço	Glicerina B	
	Epite,médio V (Ag/AgCl)	Desvio Padrão
Aço AISI 304L	0,1	0,100
Aço AISI 316L	0,2	0,153
Aço AISI 317L	0,3	0,100
Aço AISI 904L	0,3	0,058

Pelos resultados obtidos na polarização potenciodinâmica, percebe-se que os aços AISI 904L e AISI 317L se apresentaram mais resistentes à corrosão por pite, já que o potencial de pite é mais alto do que nos outros aços, sendo que os valores do potencial de pite apresentam menor desvio para o aço AISI 904L. O aço AISI 304L apresenta um potencial de pite mais baixo que os demais, o que demonstra que o mesmo tem uma tendência maior de corroer por pite em meios contendo cloretos. O aço AISI 316L, comumente usado na indústria, apresenta um potencial de pite relativamente mais alto que o aço AISI 304L, porém, como observado nas curvas do aço AISI 304L, há uma rápida passivação com continuação do processo corrosivo posteriormente.

O parâmetro PRE (*pitting resistance equivalent*), também chamado índice de pite, permite comparar de maneira genérica a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis em função da porcentagem dos elementos Cr, Mo e N, cuja fórmula mais usada industrialmente, é dada por (SILVA, 2011):

$$\text{PRE ou PREN} = (\% \text{Cr} + 3,3.\% \text{Mo} + 16.\% \text{N}) \quad (17)$$

Considerando a composição dos aços inoxidáveis apresentada na Tabela 9, tem-se os seguintes valores de PRE:

Tabela 9 - Valores de PRE para os aços estudados.

Aços	PRE
AISI 304L	20
AISI 316L	27,9
AISI 317L	33,2
AISI 904L	39,5

De acordo com a Tabela 9, o aço ISI 304L é o que possui menor resistência à corrosão por pite. Enquanto o PRE do aço AISI 904L é de 39,5, evidenciando a maior resistência à corrosão localizada em relação aos demais. Isto também é evidenciado pelos valores de potencial de pite obtidos no teste de polarização potenciodinâmica.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As informações obtidas indicam que os aços AISI 317L e AISI 904L são os que possuem maior potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), ou seja, são mais nobres do ponto de vista termodinâmico, de acordo com as medidas de potencial de circuito aberto. No meio mais agressivo, glicerina A, o  $E_{\text{corr}}$  do aço AISI 904L foi superior aos demais, sendo este o aço que possui menor propensão de sofrer corrosão no meio de glicerina ácida.

De acordo com as curvas e os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, observou-se o elemento de Warburg apenas em uma amostra do aço 304L no meio de glicerina A. Isto quer dizer que o processo corrosivo estava sob controle parcial de transporte de massa por difusão. Este comportamento não era esperado, já que os testes foram realizados com presença de agitação. De acordo com os valores da resistência à polarização ( $R_p$ ) obtidos, verifica-se que os aços inoxidáveis AISI 317L e AISI 904L apresentaram uma resistência à polarização uma ordem de grandeza maior que os demais, sendo estes os mais resistentes à corrosão.

As curvas resultantes do teste de polarização potenciodinâmica, no meio de glicerina B, mostraram que o potencial de pite é maior para os aços AISI 317L e AISI 904L, o que significa maior resistência à corrosão por pite, relativamente. Em meio de glicerina A, não houve formação visível da camada passiva e, desta forma, não foi possível identificar o potencial de pite nesse meio.

Embora os três testes utilizados, para o estudo do processo de corrosão dos aços nos meios Glicerina A e B, tenham princípios e metodologia diferentes, os resultados obtidos por esses testes são concordantes.

A partir dos resultados obtidos, pode-se avaliar qual aço é mais apropriado para substituir o aço AISI 304L usados em plantas de produção de biodiesel. Outro fator de grande relevância é que o custo do aço AISI 904L é maior, devido ao seu alto teor de níquel, cujo preço é elevado (R\$36/Kg, segundo o INDEX Mundi 2013). Desta maneira, considerando a viabilidade técnica e econômica dos aços AISI 317L e AISI 904L, é mais indicado o uso do aço AISI 317L na usinas de biodiesel que utilizam a reação de transesterificação com catalisador básico e dosagem de HCl no processo.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E. **Corrosão Metálica Associada ao Uso de Combustíveis Minerais e Biocombustíveis**. Revista Química Nova, vol. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.

ANP- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal de biodiesel**, set. 2011. Disponível em [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acesso em 15 de outubro de 2011.

APPLICATION NOTE AC1. 1989.

ASM HANDBOOK, Vol. 01 **Properties and Selection: Iron Steels and High Performance Alloys**, ASM International The Materials Information Company, 1991.

ATLAS SPECIALTY METALS. **The Atlas Specialty Metals Technical Handbook of Stainless Steels**. Disponível em: < <http://www.atlassteels.com.au/>>. Acesso em 18 de abril de 2012.

BABOIAN, R. **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**. 2<sup>nd</sup> Edition. Baltimore: ASTM International, 2005.

BRASIL. **Lei 11.097 de 13 de Janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Diário Oficial da União - Seção 1 - 14/01/2005, Página 8.

CAIXETA, G.; **Estudo do Cenário de Produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), 134f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 401p.

CASEIRO, C.; **A. Produção e o Consumo de Biocombustíveis no Mundo Atual: Questões – Chave para Analisar a sua Sustentabilidade**. Revista de Geografia Agrária, Lisboa, v.6, n. 12, p. 6 – 31, ago. 2011.

CARBÓ, H. M.; **Aço Inoxidável: Aplicações e especificações**. Núcleo Inox, Acesita, Belo Horizonte, 2011. Disponível em [www.nucleoinox.org.br](http://www.nucleoinox.org.br). Acesso em 18 de maio de 2012..

CATÁLOGO ARCELOR MITTAL **-Soluções Sustentáveis em Aço Inoxidável para toda a cadeia de Óleo e Gás**. Disponível em < [http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/Catalogo\\_Oil\\_e\\_Gas.pdf](http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/port/arquivos/Catalogo_Oil_e_Gas.pdf)>. Acesso em: 8 de junho de 2012.

CHAVES, R.; WOLYNEC, S. **Comportamento do Zinco em Soluções Saturadas de Hidróxido de Cálcio**. 1989, p.78.

CORDEIRO, C. S et al. **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (biodiesel)**. Revista Química Nova, Paraná, v. 34, n.3, p. 477 – 486, 2011.

DAVIDSON, R. M.; REDMOND, J.D. **Guide to using duplex stainless steels**. Materials & Design; Volume 12, Issue 4, August 1991, Pages 187–192 Disponível em: <<http://ac.els-cdn.com>. Acesso em: 28/07/2012 às 12:50.

EL OUAFI, A., ABED, Y., HAMMOUTI, B., KERTIT, S. **Effect of acidity level Ro(H) on the corrosion of steel in concentrated HCl solutions**. Ann. Chim. Sci. Mat. v. 26, n. 5, p. 79-84, 2001.

FENILI, C.; WOLYNEC, S. **Possibilidade de Utilização de Curvas Potencial de Corrosão vs. Tempo na Avaliação do Estado de Superfície do Aço Inoxidável Austenítico**. 1973. p.77.

FERREIRA, L.A.; COSTACURTA, R.F.; ALBERTI, S.M.; ZDEBSKY, S.R. **Curso de formação de operadores de refinaria: Química aplicada – Corrosão**. Curitiba. 2002. Disponível em: <<http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/corosao.pdf>>. Acesso em 18 de Abril de 2012.

FOSCHIERA, I. P.; **O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel: Impactos e Perspectivas**. Projeto de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciências Sociais. Departamento de Ciências Políticas – Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Revista Química Nova. Ponta Grossa, v. 28, n.1, p. 19-23, nov. 2009.

GALLINA, A. L.; STROPARO, E. C.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. **A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel**. Revista Escola de Minas. Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 71-75, jan. mar. 2010.

GENTIL, V.; **Corrosão**. 4. ed. LTC Livros técnicos e Científicos S.A.: Rio de Janeiro, 2003.

**INDEX Mundi**. Disponível em: <<http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=niquel>>. Acesso em 27 de fevereiro de 2013 às 23h25min.

MANTEL, M.; CHAUVEAU, E.; VIANA, A. S.; PEULTIER, J.; JACQUES, S. **Desenvolvimento de uma nova linha de aços inoxidáveis Duplex ou como o nitrogênio pode reduzir o teor de níquel, melhorando simultaneamente a resistência à corrosão e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis.** Disponível em: <[http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg\\_255-261.pdf](http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox08/pg_255-261.pdf)>. Acesso em 24/07/2012 às 15h18min.

MIRANDA, E. F. **Comportamento Quanto à Corrosão de Aços Inoxidáveis na Produção de Biodiesel.** Dissertação (Pós-graduação em Análise e Controle de Processos Químicos). Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário, Escola de Engenharia Mauá, São Caetano do Sul, 2009.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. **Co – produtos da Produção de Biodiesel.** Revista Virtual de Química, 2011, v. 3, n. XX, Disponível em [www.uff.br/rvq](http://www.uff.br/rvq). Acesso em : 14 de maio de 2012.

MODESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis.** SENAI, Osasco, São Paulo, 2001.

NETTO, H. V. C. **Influência da temperatura de ensaio e de tratamento térmico na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316.** Projeto de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Engenheiro Mecânico. Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

NOGUEIRA, N. T.; INÁCIO, S. G., LIMA, T. S. **Corrosão de linhas.** Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 323-328, 2012.

PARENTE, E.J. S.; **Biodiesel: uma Aventura Tecnológica em um País Engraçado.** Fortaleza, 2003. Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2012.

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

**POTENCIALIDADE Brasileira para Produção e Consumo de Combustíveis Vegetais.** Disponível em <http://www.biodieselbr.com>. Acesso em 12 de novembro de 2012.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S.; **Tecnologias de Produção de Biodiesel.** Revista Virtual de Química, v. 3, n. XX, 2011. Disponível em [www.uff.br/rvq](http://www.uff.br/rvq). Acesso em 3 de abril de 2012.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK; ROSSI, A. V.; SCHUSCHARDT, V.R. **Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral.** Revista Química Nova, São Paulo, v. 30. n. 5, p. 1374 – 1380, Nov. 2006.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** Rev. Esc. Minas vol.60 no.1 Ouro Preto Jan./Mar. 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672007000100027&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672007000100027&script=sci_arttext)>. Acesso em: 24/07/2012 às 11h43min.

SEDRIKS, A. J. **Effect of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steel.** Corrosion, v. 42, n. 7, p. 376 – 389. 1986.

SILVA, S. C. **Mecanismos de Trincamento de aço de microestrutura austeno-ferrítica em meio corrosivo – Estudo de caso.** Projeto de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico. Escola Politécnica – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

**TIPOS de Corrosão.** Disponível em <<http://www.elinox.com.br>>. Acesso em 21 de maio de 2012, às 20:00h.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. **Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial.** Revista Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 757 – 767, mar. 2009.

WANG, J.; UGGOWITZER, P. J.; MAGDOWSKI, R.; SPEIDEL, M. O. **Nickel-free duplex stainless steels.** Scripta materialia [1359-6462] Wang; v. 40, n.1 p.123 -129. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646298003960>>. Acesso em: 28/07/2012 às 12h31min.

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

## APÊNDICES

## Apêndice A – Gráficos de OCP

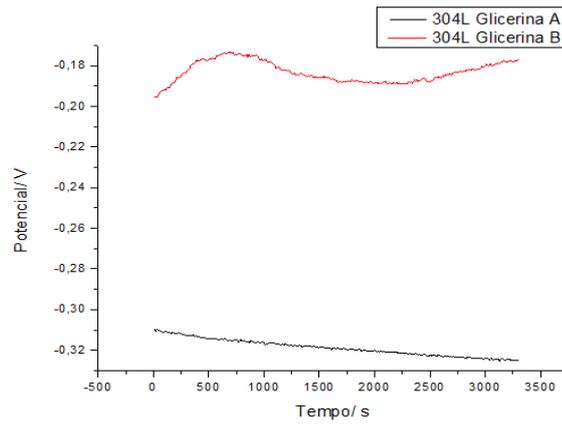


Figura 36 - Curvas de OCP para o aço 304L em glicerina A e B, amostra 2.

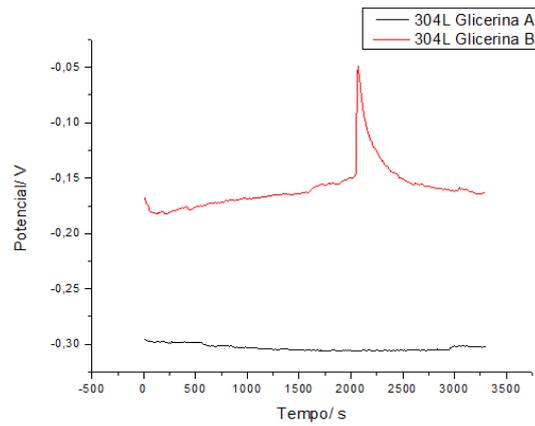


Figura 37 - Curvas de OCP para o aço 304L em glicerina A e B, amostra 3.

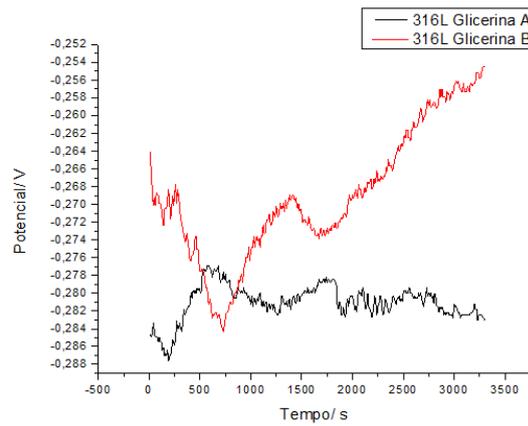


Figura 38 - Curvas de OCP para o aço 316L em glicerina A e B, amostra 1.

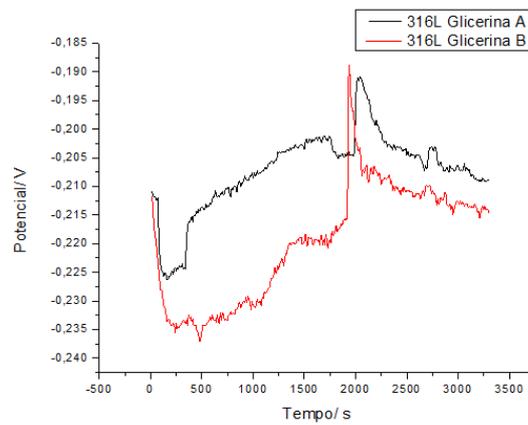


Figura 39 - Curvas de OCP para o aço 316L em glicerina A e B, amostra 3.

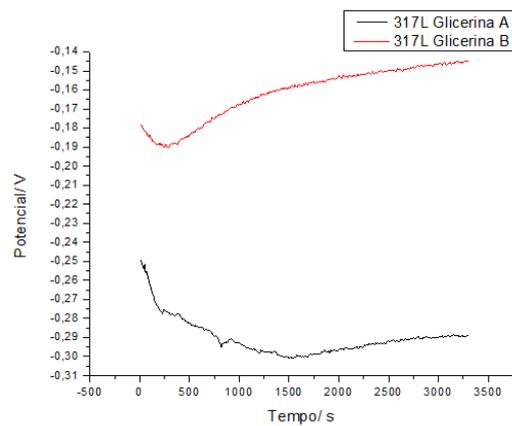


Figura 40 - Curvas de OCP para o aço 317L em glicerina A e B, amostra 1.

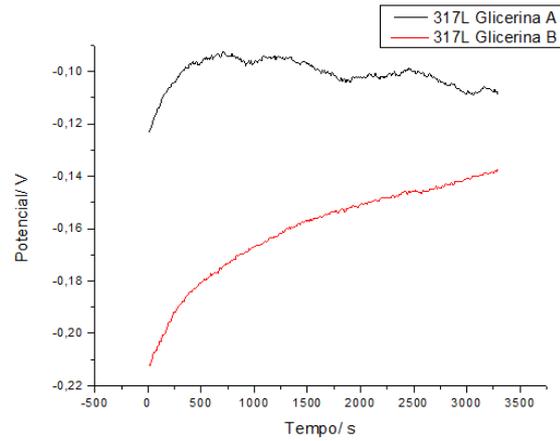


Figura 41 - Curvas de OCP para o aço 317L em glicerina A e B, amostra 3.

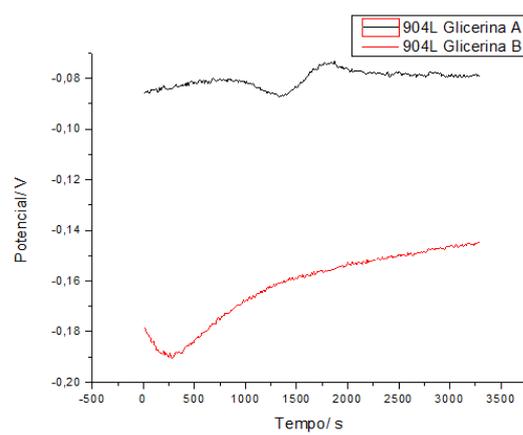


Figura 42 - Curvas de OCP para o aço 904L em glicerina A e B, amostra 1.

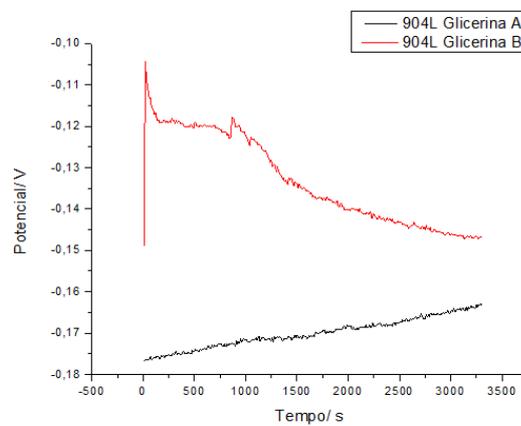


Figura 43 - Curvas de OCP para o aço 904L em glicerina A e B, amostra 3.

Apêndice B – Gráficos de Impedância

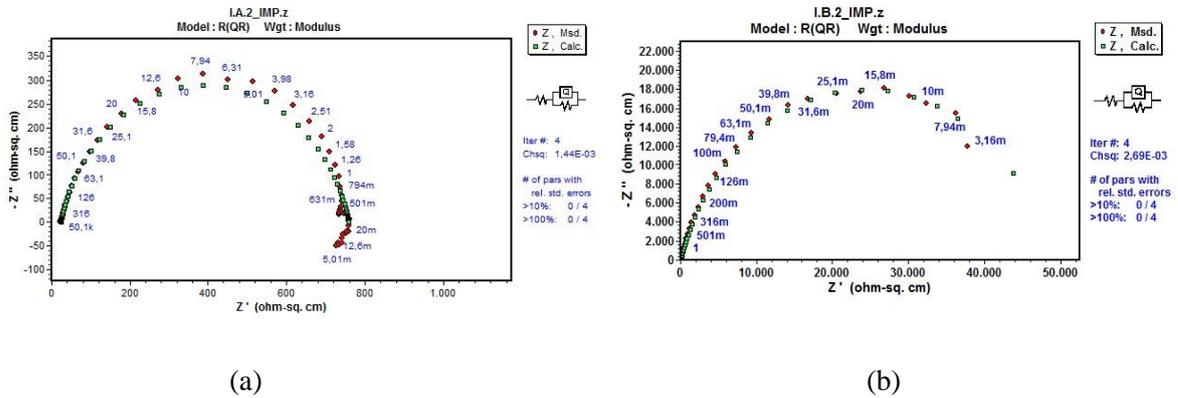


Figura 44 – Diagrama de Nyquist aço 304L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b), amostra 1.

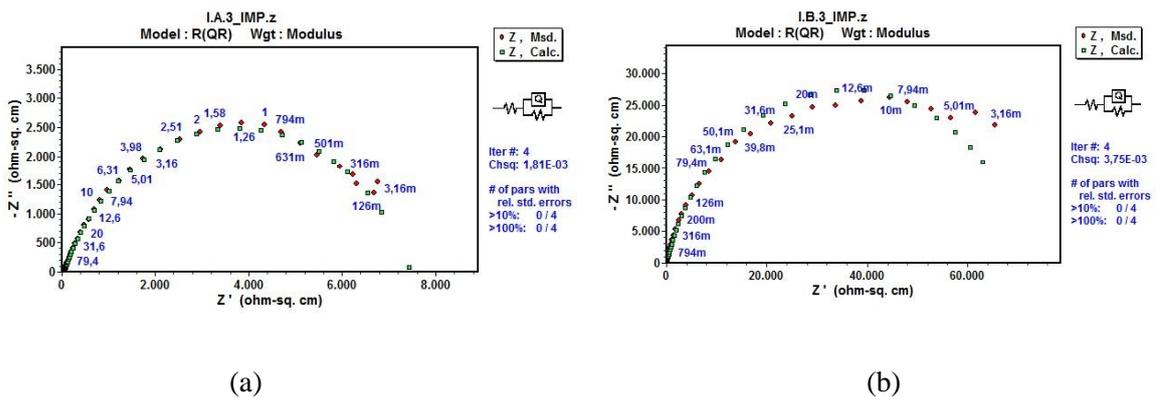


Figura 45 – Diagrama de Nyquist aço 304L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b), amostra 1.

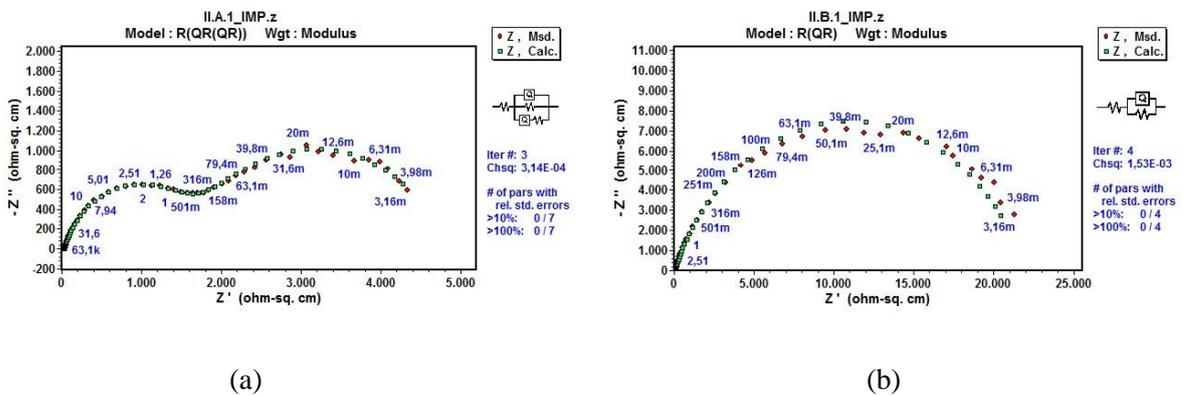
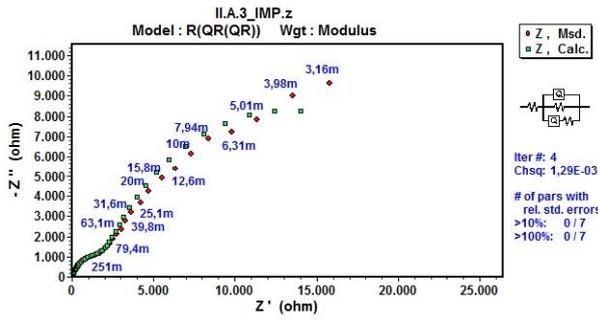
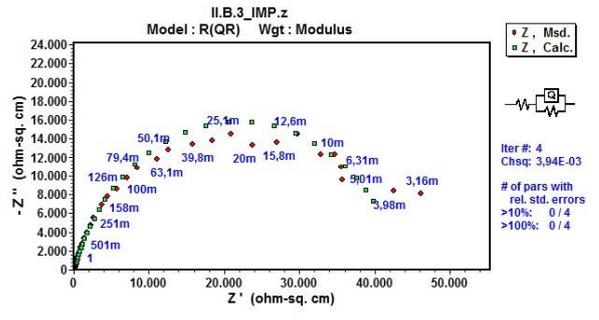


Figura 46 – Diagrama de Nyquist aço 316L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b), amostra 1.

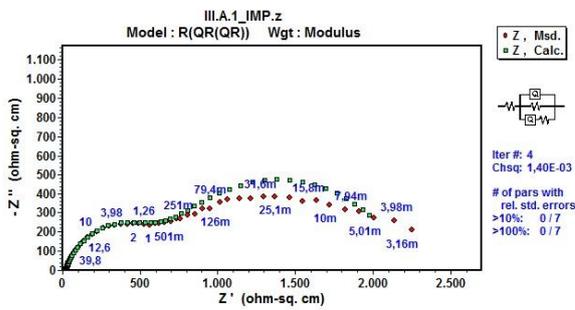


(a)

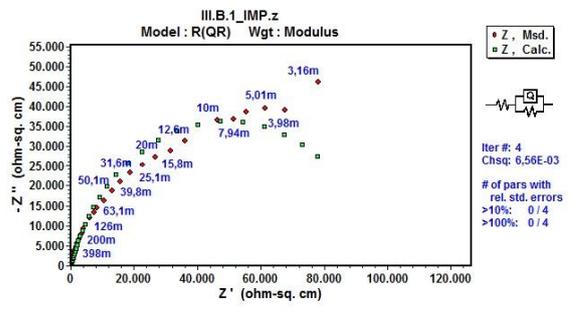


(b)

Figura 47 – Diagrama de Nyquist aço 316L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b), amostra 3.

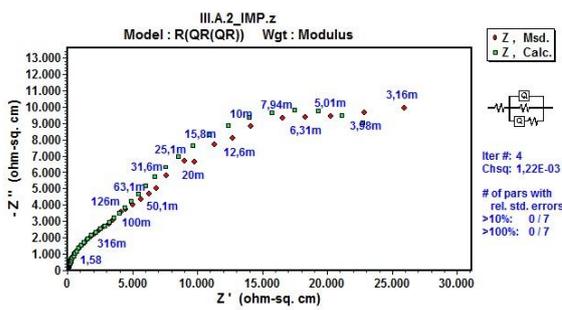


(a)

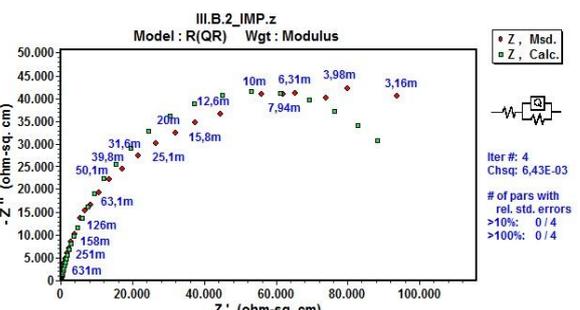


(b)

Figura 48 – Diagrama de Nyquist aço 317L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b), amostra 1.

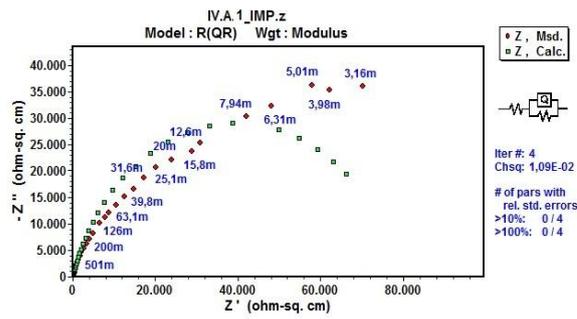


(a)

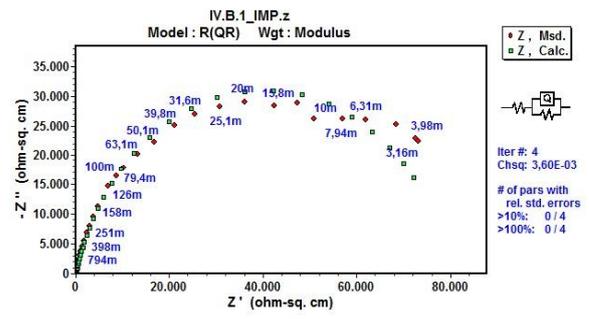


(b)

Figura 49 – Diagrama de Nyquist aço 317L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b), amostra 2.

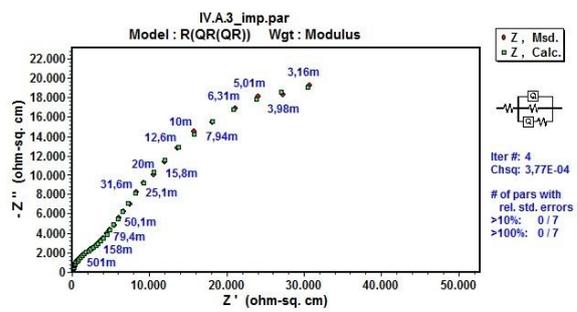


(a)

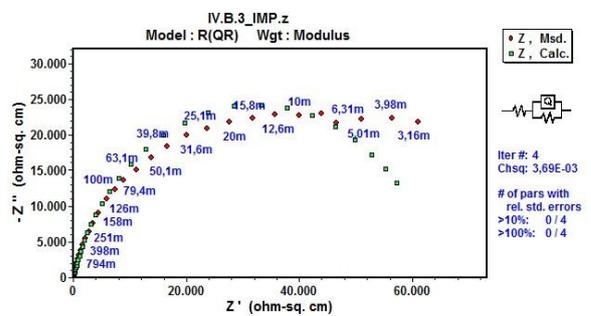


(b)

Figura 50 – Diagrama de Nyquist aço 904L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b), amostra 1.



(a)



(b)

Figura 51 – Diagrama de Nyquist aço 904L em Glicerina A (a) e em Glicerina B (b), amostra 3.

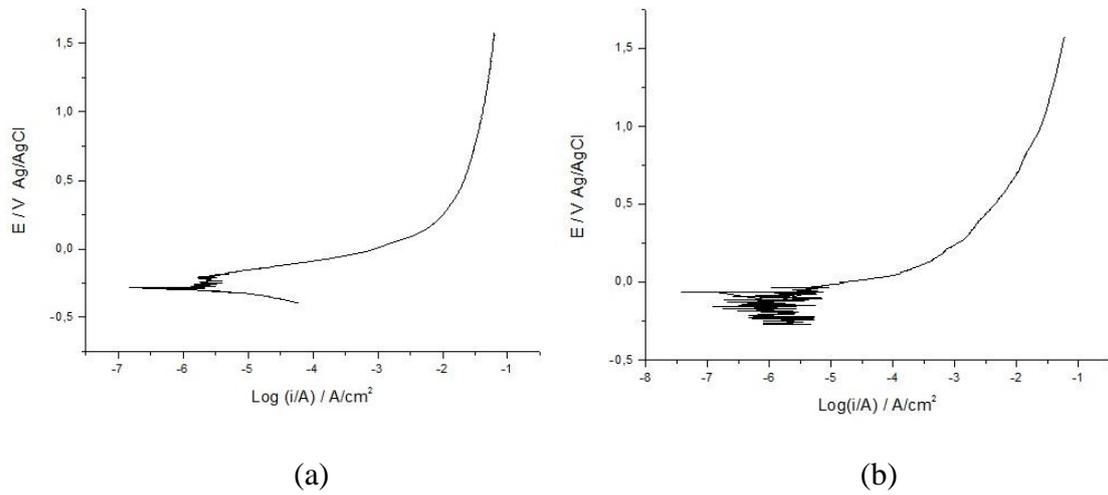
**Apêndice C – Gráficos de Polarização Potenciodinâmica**

Figura 52 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 304L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b), amostra 2.

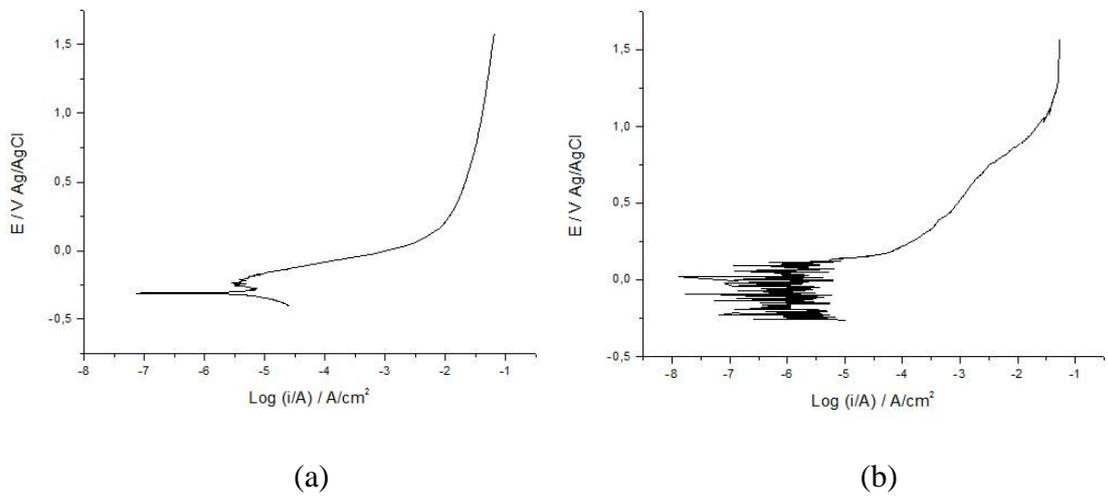


Figura 53 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 304L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b), amostra 3.

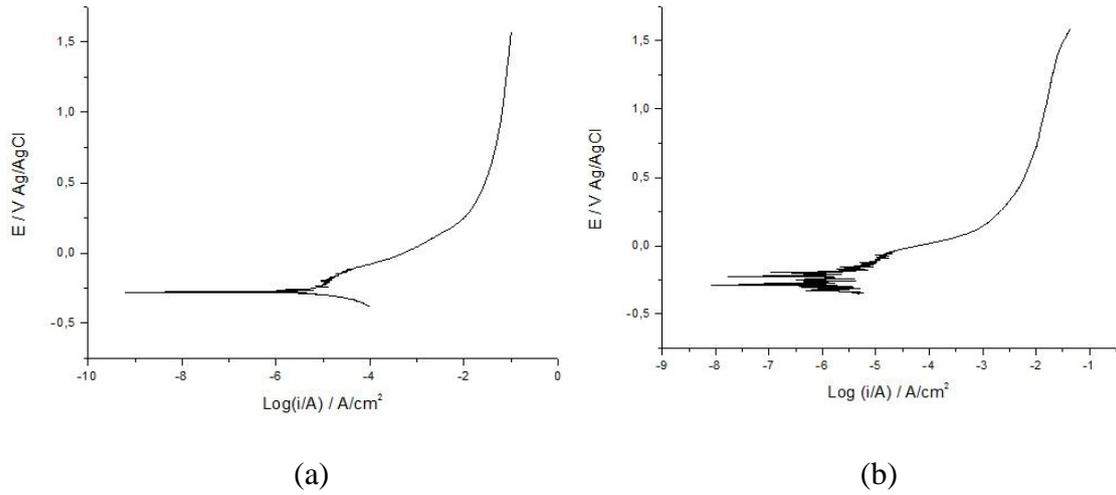


Figura 54 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 316L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b), amostra 1.

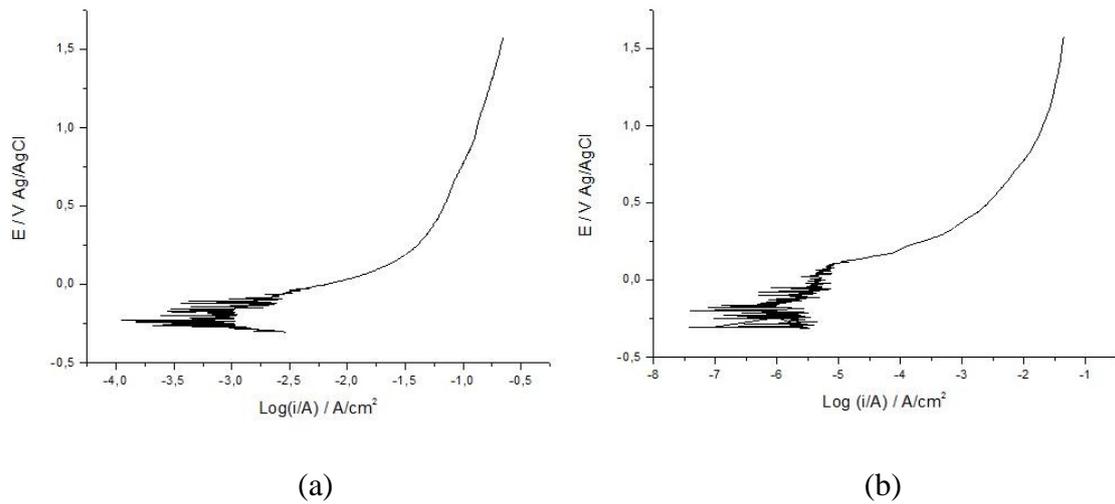


Figura 55 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 316L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b), amostra 3.

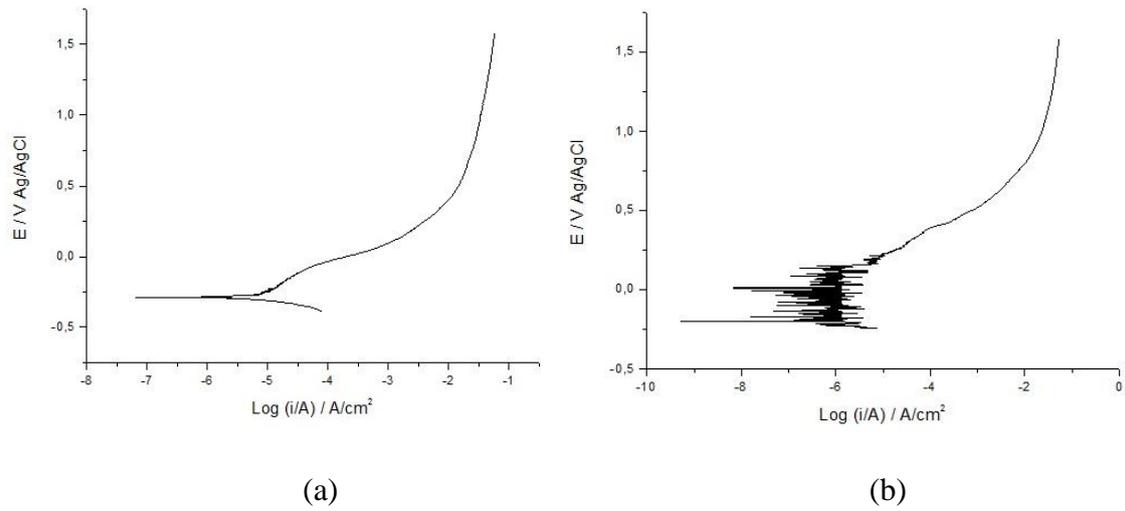


Figura 56 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 317L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b), amostra 1.

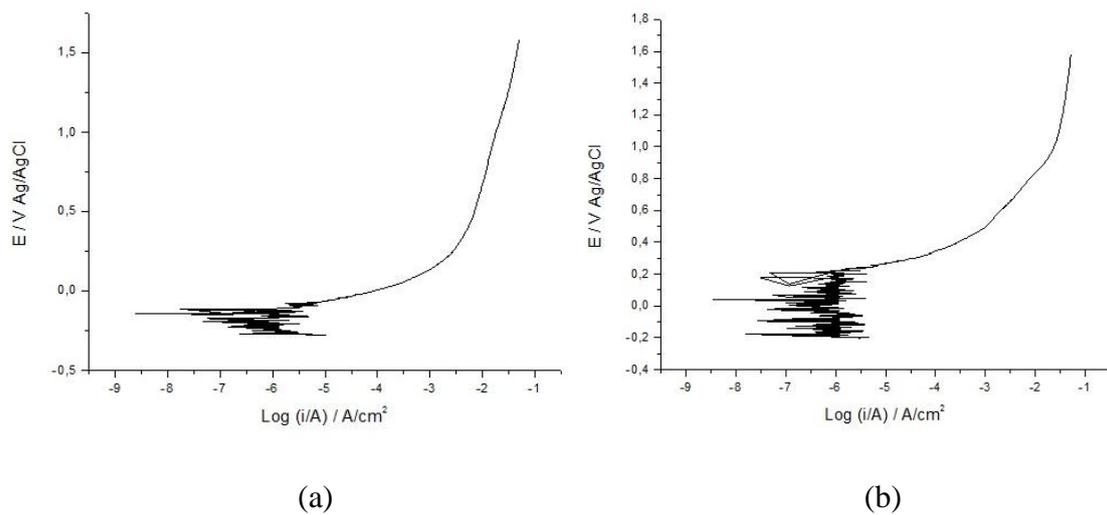


Figura 57 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 317L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b), amostra 2.

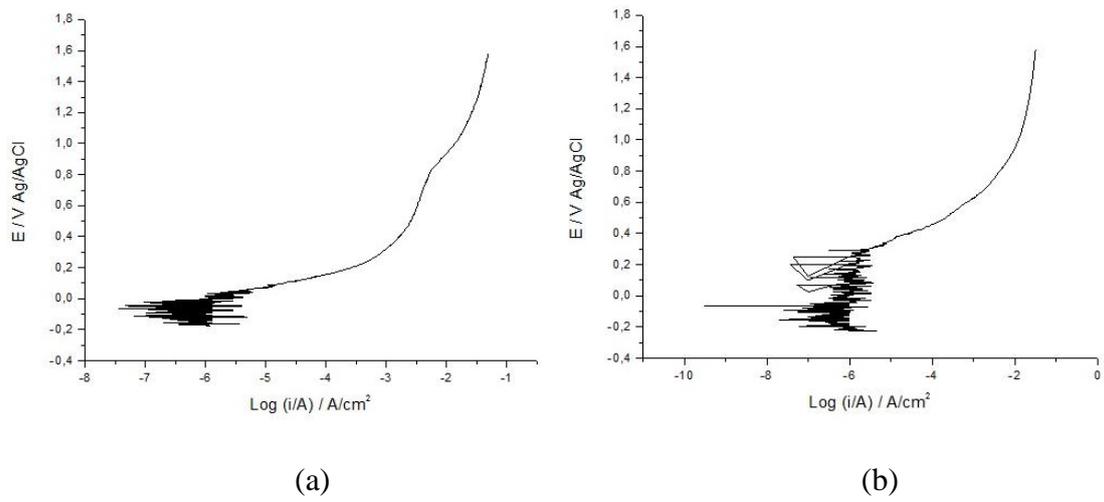


Figura 58 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 904L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b), amostra 1.

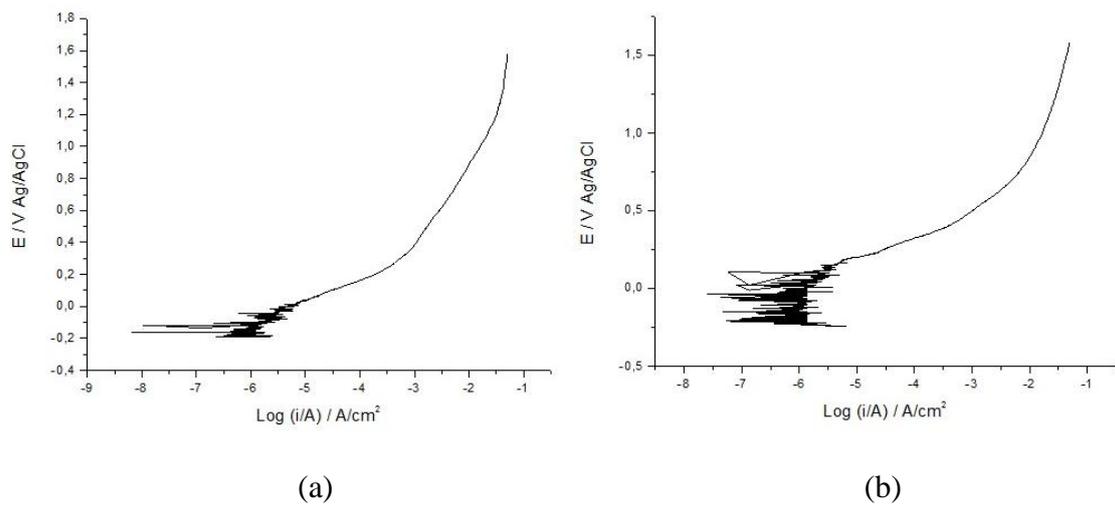


Figura 59 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço 904L em meio a Glicerina A (a) e Glicerina B (b), amostra 3.