

CARLOS EDUARDO DE ALMEIDA SOUZA TORRES

**ANÁLISE DE FALHAS, MONITORAMENTO E CONTROLE DA CORROSÃO EM
PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Belo Horizonte (MG)

2017

CARLOS EDUARDO DE ALMEIDA SOUZA TORRES

**ANÁLISE DE FALHAS, MONITORAMENTO E CONTROLE DA CORROSÃO EM
PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora:
Prof(a). Dr(a). Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte (MG)

2017

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo discernimento, pela paciência, pela perseverança, pela vontade, por tudo, especialmente por colocar no curso deste trabalho pessoas tão inteligentes e generosas, que tornaram o fardo mais leve e viável. A Ele, toda honra e toda a glória.

Aos meus filhos João Eduardo, Elisa e Maria Sophie, e a minha linda esposa Leandra, pelo amor que inspira, motiva e faz tudo acontecer. Amo vocês!

Ao meu pai José Silvério, por me ensinar os verdadeiros valores da vida.

A minha mãe Ana Maria, por me ensinar a lutar pelos meus sonhos.

Aos meus irmãos Marcelo, Silvério e Silvana, familiares e amigos, pelo apoio e pela torcida.

A minha orientadora Vanessa, pessoa iluminada com quem aprendi o poder da sutileza. Sem o seu apoio não seria possível. Obrigado!

A todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa, especialmente aos colegas de empresa e do laboratório de corrosão. Foram muitas as colaborações. Sou grato a todos.

A PETROBRAS, pelas inúmeras oportunidades. É motivo de muito orgulho fazer parte desta empresa.

*“Tal como a ciência está para a tecnologia,
a pesquisa está para o desenvolvimento: método e resultado.”*

Carlos Eduardo de Almeida Souza Torres

“Não quero faca, nem queijo. Quero a fome.”

Adélia Prado

“Quem bebe desta água vai ter sede de novo. Mas aquele que beber a água que eu vou dar, esse nunca mais terá sede. E a água que lhe darei, vai se tornar dentro dele uma fonte de água que jorra para a vida eterna.”

Jesus Cristo (Jo 4:13s)

RESUMO

A utilização de combustíveis derivados de biomassa tem sido apontada como uma alternativa técnica capaz de minimizar a dependência mundial por combustíveis fósseis, bem como os danos ambientais causados pela sua queima. Alinhada a um movimento mundial das empresas de Óleo & Gás na busca por fontes alternativas de energia, a PETROBRAS criou em 2008 a subsidiária integral PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEL – PBIO, hoje entre as maiores produtoras de biodiesel do Brasil. A tecnologia de processamento implantada nas unidades da companhia se baseia na reação de transesterificação via rota metílica com catálise homogênea básica. Nesse processo, a neutralização das correntes de biodiesel e glicerina é realizada com a dosagem em linha de solução de ácido clorídrico. Considerando que a corrosão figura-se como um importante mecanismo de degradação atuante nas Usinas de biodiesel da empresa, com o intuito de desenvolver e implementar meios adequados para sua prevenção, este trabalho contempla avaliações de campo, ensaios em serviço e em laboratório, envolvendo técnicas eletroquímicas e analíticas para avaliação dos mecanismos de corrosão atuantes no processo. Diferentes materiais foram avaliados, em diferentes níveis de aprofundamento. Os aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L foram testados na condição soldada, com análise individual das principais regiões da junta. Os resultados sugerem que o aço AISI 904L é mais adequado técnica e economicamente do que o AISI 316L para os pontos mais críticos do processo. Foi verificado que em determinadas condições a performance do aço AISI 317L é similar a performance do AISI 904L. Os ensaios eletroquímicos demonstraram que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L pode ser sensivelmente deteriorada por procedimentos de soldagem, mesmo sem a ocorrência da sensitização, possivelmente pela influência de pilhas galvânicas na região da solda. A correlação da análise CFD com a morfologia da corrosão numa peça avariada em serviço no processo industrial de produção do biodiesel indica que a mistura em linha, contínua, de dois fluidos com baixa miscibilidade, desenvolvida em escoamento multifásico, e com elevados gradientes de condutividade e teor de cloreto entre fases, é propensa a ocorrência de severo ataque corrosivo localizado. Os resultados práticos gerados por essa pesquisa confirmam a elevada capacidade que o monitoramento e controle da corrosão tem de agregar valor a unidades industriais de produção.

Palavras-chave: biodiesel, ácido clorídrico, aço inoxidável, soldagem, corrosão.

ABSTRACT

The use of biomass derived fuels has been identified as a technical alternative capable of minimizing the world's dependence on fossil fuels as well as the environmental damage caused by its burning. In line with a worldwide movement of the Oil & Gas companies in the search for alternative sources of energy, in 2008 PETROBRAS created the integral subsidiary PETROBRAS BIOCMBUSTÍVEL - PBIO, today among the largest biodiesel producers in Brazil. The processing technology deployed in the company's units is based on the reaction of transesterification via the methyl route with basic homogeneous catalysis. In this process, the neutralization of the biodiesel and glycerine streams is carried out with the in-line dosage of hydrochloric acid solution. Considering that corrosion is an important degradation mechanism in the company's biodiesel plants, in order to develop and implement adequate means for its prevention, this work includes field evaluations, in-service and laboratory tests, involving techniques electrochemical and analytical methods to evaluate the corrosion mechanisms in the process. Different materials were evaluated at different levels of deepening. AISI 316L and AISI 904L stainless steels were tested in the welded condition, with individual analysis of the major regions of the joint. The results suggest that AISI 904L steel is more suited technically and economically than AISI 316L for the most critical points in the process. It was verified that under certain conditions the performance of the AISI 317L steel is similar to the performance of the AISI 904L. The electrochemical tests demonstrated that the corrosion resistance of AISI 316L and AISI 904L stainless steels can be significantly deteriorated by welding procedures, even without the occurrence of sensitization, possibly due to the influence of galvanic cells in the region of the weld. The correlation of CFD analysis with corrosion morphology in a failed part in service in the industrial biodiesel production process indicates that continuous in-line mixing of two low miscibility fluids developed in multiphase flow and with high conductivity gradients and chloride content between phases, it is prone to the occurrence of severe localized corrosive attack. The practical results generated by this research confirm the high capacity that the monitoring and control of corrosion has to add value to the industrial units of production.

Keywords: biodiesel, hydrochloric acid, stainless steel, welding, corrosion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVO.....	21
2.1. OBJETIVO GERAL	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1. PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO BIODIESEL.....	22
3.1.1. Biodiesel	22
3.1.2. Transesterificação	26
3.1.3. Usinas de Biodiesel da Petrobras Biocombustível.....	27
3.1.4. Etapas do Processamento Industrial do Biodiesel.....	28
3.2. AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	33
3.3. CORROSÃO EM AÇOS INOXIDÁVEIS.....	37
3.4. SOLDAGEM DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	49
3.5. TÉCNICAS DE MONITORAÇÃO E ANÁLISE DA CORROSÃO.....	60
3.5.1. Sondas de Resistência Elétrica	62
3.5.2. Cupons de Corrosão	63
3.5.3. Medida do Potencial em Circuito Aberto	64
3.5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	66
3.5.5. Polarização Potenciodinâmica Cíclica.....	70
3.5.6. Determinação do Grau de Sensitização.....	73
3.5.7. Análise Fluidodinâmica Computacional	76
3.6. ANÁLISE DE FALHAS	77
4. MATERIAIS E MÉTODOS	80
4.1. AVALIAÇÕES DE CAMPO	81
4.2. ENSAIOS EM SERVIÇO.....	81
4.2.1. Cupons de Corrosão	85
4.2.2. Sondas de Resistência Elétrica	88
4.3. ENSAIOS EM LABORATÓRIO.....	90
4.3.1. Confecção e Preparação dos Corpos-de-prova	90
4.3.2. Técnicas Eletroquímicas	95
4.3.2.1. <i>Medida do Potencial em Circuito Aberto.....</i>	<i>97</i>
4.3.2.2. <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....</i>	<i>97</i>

4.3.2.3. Polarização Potenciodinâmica Cíclica.....	97
4.3.2.4. Reativação Potenciocinética de Duplo Loop.....	97
4.3.3. Técnicas Analíticas.....	98
4.3.3.1. Análises Metalográficas	98
4.3.3.2. Identificação de Elementos de Liga por Fluorescência de Raio X	99
4.3.3.3. Análise Fluidodinâmica Computacional	99
5. RESULTADOS E ANÁLISES	104
5.1. AVALIAÇÕES DE CAMPO	104
5.1.1. Análise do Histórico de Falhas.....	104
5.1.2. Estudo de Casos de Falhas.....	107
5.2. ENSAIOS EM SERVIÇO	130
5.2.1. Cupons de Corrosão	130
5.2.2. Sondas de Resistência Elétrica	140
5.3. ENSAIOS EM LABORATÓRIO	146
5.3.1. Técnicas Eletroquímicas	146
5.3.1.1. Caracterização da Solução	146
5.3.1.2. Medida do Potencial em Circuito Aberto.....	147
5.3.1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	150
5.3.1.4. Polarização Potenciodinâmica Cíclica.....	156
5.3.1.5. Reativação Potenciocinética de Duplo Loop.....	161
5.3.2. Técnicas Analíticas.....	162
5.3.2.1. Análises Metalográficas	162
5.3.2.2. Identificação de Elementos de Liga por Fluorescência de Raio X	166
5.3.2.3. Análise Fluidodinâmica Computacional.....	167
5.4. AVALIAÇÃO DA ADEQUABILIDADE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AO PROCESSO	172
5.5. RESULTADOS SOB A PERSPECTIVA INDUSTRIAL	174
6. CONCLUSÕES	177
6.1. NATUREZA CIENTÍFICA.....	177
6.2. NATUREZA TECNOLÓGICA	179
7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DA PESQUISA	181
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	182

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da produção anual de biodiesel no Brasil	23
Figura 2. Redução nas emissões em função do percentual de biodiesel na mistura com diesel	26
Figura 3. Representação da transesterificação de triglicerídeo com álcool	26
Figura 4: Unidade de Transesterificação da Usina de biodiesel de Montes Claros	27
Figura 5. Fluxograma simplificado de uma unidade de transesterificação	29
Figura 6. Aços Inoxidáveis da série 300	34
Figura 7. Diagrama de <i>Pourbaix</i> com os domínios de comportamento do sistema Fe-H ₂ O	41
Figura 8. Polarização dos eletrodos de Cu e Zn	42
Figura 9. Tendência de evolução da taxa de corrosão do aço carbono com o pH	43
Figura 10. Potencial de formação de pite do 316L em função da concentração de NaCl	43
Figura 11. Representação da secção transversal das principais formas de pite	45
Figura 12. Curva ilustrando as regiões de atividade, passividade e de transpassividade do aço inoxidável.....	45
Figura 13. Ilustração do mecanismo de formação do pite	46
Figura 14. Ábaco com faixas de aplicação dos aços inoxidáveis em meio contendo HCl	47
Figura15. Ciclo térmico de soldagem	50
Figura 16. Repartição térmica de uma solda	50
Figura 17. Regiões de uma solda por fusão	51
Figura 18. Representação esquemática da soldagem GTAW	52
Figura 19. Diagrama de Schaeffler com plotagem exemplificativa	53
Figura 20. Diagrama de Schaeffler com delimitação de áreas típicas	54
Figura 21. Ilustração da precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão	56
Figura 22. Representação esquemática das regiões de solda de um aço inoxidável sensibilizado	57
Figura 23. Ciclos térmicos em pontos da ZTA de um aço inoxidável austenítico	57
Figura 24. Curvas tempo-temperatura-sensitização do aço AISI 304	58
Figura 25. Sensitização em aços inoxidáveis da série 300, expostos em solução de ácido nítrico	59
Figura 26. Ilustração da região matizada pelo calor de soldagem em um aço inoxidável	60
Figura 27. (a) Sondas de resistência elétrica. (b) Detalhe do elemento sensor	63
Figura 28. (a) Porta cupom instalado em tubulação. (b) Detalhe de um cupom circular na haste	64
Figura 29. Representação das curvas de polarização de um metal numa solução aquosa	65
Figura 30. Arranjo esquemático de célula para determinação do potencial de corrosão	65
Figura 31. Arranjo esquemático de célula para ensaio EIS	67
Figura 32. Representação esquemática da orientação dos dipolos de um sistema	67
Figura 33. Representação do circuito elétrico equivalente aplicado na técnica de impedância	69
Figura 34. Representação esquemática dos diagramas de <i>Nyquist</i> e <i>Bode</i>	69
Figura 35. Sobreposição das curvas EIS e do circuito equivalente no software <i>Zview</i>	70
Figura 36. Representação esquemática da curva de polarização cíclica de um aço inoxidável	71
Figura 37. Categorias das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica	73
Figura 38. (a) Amostra <i>step</i> . (b) Amostra <i>dual</i> . (c) Amostra <i>dicth</i>	74
Figura 39. Representação esquemática de uma curva do ensaio DL-EPR.....	75
Figura 40. Representação de uma análise de falha com auxílio CFD	77
Figura 41. Técnicas aplicadas e os materiais analisados no projeto	80
Figura 42. Identificação do ponto de monitoração 01	82
Figura 43. Identificação do ponto de monitoração 02	83
Figura 44. Identificação do ponto de monitoração 03	83
Figura 45. Identificação do ponto de monitoração 04	84
Figura 46. Identificação do ponto de monitoração 05	84

Figura 47. Identificação do ponto de monitoração 06	85
Figura 48. Dimensões dos cupons de corrosão utilizados no projeto	86
Figura 49. Desenho ilustrativo do porta-cupom LP2100	86
Figura 50. Ilustração do posicionamento dos provadores de corrosão nos equipamentos	86
Figura 51. Ilustração de etapas do procedimento de monitoração com cupons de corrosão	88
Figura 52. Desenho ilustrativo da sonda de resistência elétrica ER4200	89
Figura 53. Configuração adotada na monitoração da corrosão com sondas de resistência elétrica	89
Figura 54. Croqui da junta soldada do aço AISI 316L	91
Figura 55. Croqui da junta soldada do aço AISI 904L	92
Figura 56. Ilustração de algumas etapas da confecção dos corpos-de-prova	93
Figura 57. Ilustração dos corpos-de-prova representativos de cada região	94
Figura 58. Ilustração do embutimento dos corpos-de-prova	94
Figura 59. Célula utilizada para realização dos ensaios eletroquímicos	96
Figura 60. Ilustração das geometrias avaliadas em CFD.....	100
Figura 61. Ilustração da aplicação de esferas de influência	101
Figura 62. Fluxograma com o percentual de falhas de cada trecho do circuito do biodiesel	105
Figura 63. Fluxograma com o percentual de falhas de cada trecho do circuito da glicerina	105
Figura 64. Fluxograma de falha – sistema de dosagem de ácido clorídrico	106
Figura 65. Identificação dos casos de falhas no fluxograma do circuito do biodiesel	107
Figura 66. Identificação dos casos de falhas no fluxograma do circuito da glicerina	107
Figura 67. Corrosão em componente de tubulação de 2", AISI 316L	108
Figura 68. Corrosão em componente de tubulação de 2", AISI 904L	109
Figura 69. Corrosão em trecho de tubulação de 1", AISI 904L	110
Figura 70. Corrosão em <i>spool</i> de 2", AISI 904L	111
Figura 71. Corrosão em misturador estático (UBQ), AISI 316L e SAF 2205	112
Figura 72. Corrosão em misturador estático (UBC), AISI 316L e SAF 2205	113
Figura 73. Corrosão em trecho de tubulação de 3", AISI 316L	114
Figura 74. Corrosão em junta soldada de vaso decantador, AISI 904L	115
Figura 75. Corrosão em junta soldada de vaso decantador, AISI 904L	116
Figura 76. Corrosão em solda de bocal de 2" de vaso decantador, AISI 904L	117
Figura 77. Corrosão em junta soldada de tubulação de 20", AISI 316L	118
Figura 78. Corrosão em trecho da tubulação 1", AISI 316L	119
Figura 79. Corrosão em trecho da tubulação 1", AISI 316L	120
Figura 80. Corrosão em tubos de permutador do tipo casco e tubo	121
Figura 81. Corrosão em tubos de permutador do tipo casco e tubo	122
Figura 82. Corrosão em componente de tubulação de 1", AISI 316L	123
Figura 83. Corrosão em trecho de tubulação de 1/2", AISI 316L	124
Figura 84. Corrosão em componente de tubulação de 1/2", HASTELLOY B3	125
Figura 85. Corrosão em junta soldada de componente de tubulação 1", HASTELLOY B3	126
Figura 86. Corrosão em trecho de tubulação de 1", HASTELLOY B3	127
Figura 87. Corrosão em válvula de bloqueio, tipo esfera, 3", AISI 316L	128
Figura 88. Corrosão em flange de bomba peristáltica	129
Figura 89. Gráfico com as taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 01	131
Figura 90. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 01	132
Figura 91. Gráfico com as taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 02	133
Figura 92. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 02	134
Figura 93. Gráfico com as taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 03	135
Figura 94. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 03	136
Figura 95. Gráfico com as taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 04	136
Figura 96. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 04	137

Figura 97. Gráfico com as taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 05	138
Figura 98. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 05	138
Figura 99. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda a jusante do misturador A-14	140
Figura 100. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda a jusante do misturador A-16	141
Figura 101. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda da torre T-2004	141
Figura 102. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda da torre T-2005	142
Figura 103. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda do vaso V-2009	142
Figura 104. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda do vaso V-2009	142
Figura 105. Evolução da perda de espessura na sonda a jusante do A-14 na terceira campanha	144
Figura 106. Correlação entre o pH e a perda de espessura no ponto de monitoração 01	144
Figura 107. Degradação da resina epóxi que abriga o elemento sensor das sondas	145
Figura 108. Efeito da concentração de HCl na condutividade e no pH da solução	146
Figura 109. Curvas OCP das regiões de solda dos aços AISI 316L e AISI 904L	147
Figura 110. Comparativo entre curvas OCP das regiões de solda dos aços AISI 316L e AISI 904L	149
Figura 111. Circuitos elétricos equivalentes utilizados	151
Figura 112. Diagrama de Nyquist – EIS das amostras do aço AISI 316L	152
Figura 113. Diagramas de Bode – EIS das amostras do aço AISI 316L	153
Figura 114. Diagrama de Nyquist – EIS das amostras do aço AISI 904L	153
Figura 115. Diagramas de Bode – EIS das amostras do aço AISI 904L	154
Figura 116. Diagrama de Nyquist – EIS comparativo entre amostras AISI 316L e AISI 904L	155
Figura 117. Comparativo entre as resistências de polarização dos aços AISI 316L e AISI 904L	156
Figura 118. Curvas CPP das amostras do aço AISI 316L	157
Figura 119. Comparativo entre curvas CPP das diferentes regiões do aço AISI 316L	158
Figura 120. Curvas CPP das amostras do aço AISI 904L	158
Figura 121. Comparativo entre curvas CPP das diferentes regiões do aço AISI 316L	159
Figura 122. Potenciais das amostras do aço AISI 316L, obtidos no CPP	160
Figura 123. Curvas DL-EPR dos aços AISI 316L (à esquerda) e AISI 904L (à direita)	161
Figura 124. Micrografia de amostra da ZTA do aço AISI 316L (200X e 500X)	162
Figura 125. Micrografia de amostra da ZTA do aço AISI 904L (200X e 500X)	162
Figura 126. Perfil metalográfico da ZTA do aço AISI 316L	163
Figura 127. Perfil metalográfico da ZTA do aço AISI 904L	163
Figura 128. Micrografia das amostras do aço AISI 316L (100X)	164
Figura 129. Micrografia das amostras do aço AISI 904L (100X)	164
Figura 130. Varredura EDS na junta soldada do aço AISI 316L (AC 15 kV)	165
Figura 131. Varredura EDS na junta soldada do aço AISI 904L (AC 15 kV)	165
Figura 132. Vistas lateral e superior das linhas de fluxo das geometrias analisadas	168
Figura 133. Perfis verticais de pH das geometrias analisadas	168
Figura 134. Perfis de concentração de cloreto das geometrias analisadas	169
Figura 135. Correlação entre a morfologia da corrosão em peça avariada e perfis de cloreto	170
Figura 136. Vista superior do perfil de concentração de cloreto dos arranjos ortogonal e oblíquo	171
Figura 137. Sistema composto por biodiesel e solução de neutralização	172
Figura 138. Comparativo entre Usinas PBIO – controle do pH	175
Figura 139. Comparativo entre Usinas PBIO – nível de degradação dos decantadores V-2006	176

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de aços inoxidáveis austeníticos	36
Tabela 2. Principais elementos de liga e os seus efeitos nos aços inoxidáveis austeníticos	36
Tabela 3. PREN de aços inoxidáveis austeníticos	37
Tabela 4. Principais reações anódicas e catódicas na corrosão eletroquímica	40
Tabela 5. Fórmulas utilizadas no tratamento dos dados da impedância	68
Tabela 6. Critério para interpretação do grau de sensibilização de aços inoxidáveis	75
Tabela 7. Ponto de Monitoração 01	82
Tabela 8. Ponto de Monitoração 02	83
Tabela 9. Ponto de Monitoração 03	83
Tabela 10. Ponto de Monitoração 04	84
Tabela 11. Ponto de Monitoração 05	84
Tabela 12. Ponto de Monitoração 06	85
Tabela 13. EPS aplicada na confecção dos corpos-de-prova do aço AISI 316L	91
Tabela 14. EPS aplicada na confecção dos corpos-de-prova do aço AISI 904L	92
Tabela 15. Plano de testes eletroquímicos	95
Tabela 16. Tamanho e total de elementos da malha computacional por geometria	101
Tabela 17. Propriedades físicas das espécies químicas consideradas nas simulações	101
Tabela 18. Equações auxiliares da sub-rotina <i>ReactorExpressions.ccl</i> (Ansys CFX) modificadas	103
Tabela 19. Ficha de Falha 1 – Tubulação A-14/V-2006:2":316L	108
Tabela 20. Ficha de Falha 2 – Tubulação B-24/A-14:2":904L	109
Tabela 21. Ficha de Falha 3 – Tubulação B-29/A-14:1":904L	110
Tabela 22. Ficha de Falha 4 – Tubulação B-24/A-14:2":904L	111
Tabela 23. Ficha de Falha 5 – Misturador A-14 (UBQ)	112
Tabela 24. Ficha de Falha 6 – Misturador A-14 (UBC)	113
Tabela 25. Ficha de Falha 7 – Tubulação A-14/V-2006:3":AISI 316L	114
Tabela 26. Ficha de Falha 8 – V-2006	115
Tabela 27. Ficha de Falha 9 – V-2006	116
Tabela 28. Ficha de Falha 10 – V-2006	117
Tabela 29. Ficha de Falha 11 – Tubulação T-2005/P-19:20":AISI 316L	118
Tabela 30. Ficha de Falha 12 – Tubulação A-16/P-22:1":AISI 316L	119
Tabela 31. Ficha de Falha 13 – Tubulação A-16/P-22:1":AISI 316L	120
Tabela 32. Ficha de Falha 14 – Permutador P-28	121
Tabela 33. Ficha de Falha 15 – Permutador P-28	122
Tabela 34. Ficha de Falha 16 – Tubulação B-29/A-13:1":AISI 316L	123
Tabela 35. Ficha de Falha 17 – Tubulação B-29/A-13:1/2":AISI 316L	124
Tabela 36. Ficha de Falha 18 – Tubulação FIC-360/A-13:1/2":HASTELLOY B3	125
Tabela 37. Ficha de Falha 19 – Tubulação FIC-347/A-17:1/2":HASTELLOY B3	126
Tabela 38. Ficha de Falha 20 – Tubulação FIC-347/A-17:1/2":HASTELLOY B3	127
Tabela 39. Ficha de Falha 21 – Válvula Esfera TQ-3031	128
Tabela 40. Ficha de Falha 22 – Flange da Bomba B-3006	129
Tabela 41. Taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 01	131
Tabela 42. Taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 02	133
Tabela 43. Taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 03	135
Tabela 44. Taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 04	136
Tabela 45. Taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 05	137
Tabela 46. Dados consolidados da monitoração com cupons de corrosão	139
Tabela 47. Comparativo entre os dados das técnicas de monitoração na primeira campanha	143
Tabela 48. Medidas de condutividade e pH da solução utilizada nas técnicas eletroquímicas	146
Tabela 49. Potenciais de corrosão das amostras analisadas	147
Tabela 50. Valores médios das resistências de polarização e atributos	155
Tabela 51. Valores médios dos potenciais obtidos no CPP	159
Tabela 52. Teores médios (%) de elementos de liga identificados pelo aparelho <i>Niton XL3T</i>	166

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABINOX	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL
ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
AISI	<i>AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE</i>
ANP	AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO
API	<i>AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE</i>
ASM	<i>AMERICAN SOCIETY OF MATERIALS INTERNATIONAL</i>
ASTM	<i>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS</i>
AWS	<i>AMERICAN WELDING SOCIETY</i>
CAER	<i>CÁMARA ARGENTINA DE ENERGÍAS RENOVABLES</i>
CE	CONTRA ELETRODO
CENPES	CENTRO DE PESQUISA DA PETROBRAS
Cdl	CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA
CFC	CÚBICO DE CORPO CENTRADO
CFD	<i>COMPUTATIONAL FLUID DYNAMIC</i>
CFPP	<i>COLD FILTER PLUGGING POINT</i>
CNPE	CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA
CPP	<i>CYCLIC POTENTIODYNAMIC POLARIZATION</i>
DIN	<i>DEUTCHES INSTITUT FÜR NORMUNG</i>
DL-EPR	<i>DOUBLE LOOP ELECTROCHEMICAL POTENTIOKINETIC REACTIVATION</i>
Ea	POTENCIAL DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO ANÓDICA
EBB	<i>EUROPEAN BIODIESEL BOARD</i>
Ec	POTENCIAL DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO CATÓDICA
Ecorr	POTENCIAL DE CORROSÃO
EDS	ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA
EIS	<i>ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY</i>
EN	<i>EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION</i>
END	ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS
Ep	POTENCIAL DE PASSIVAÇÃO
EPE	EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA
Epite	POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE PITE
Epp	POTENCIAL DE PRIMEIRA PASSIVAÇÃO
EPR	REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA POTENCIOCINÉTICA
Eprot	POTENCIAL DE PROTEÇÃO
EPS	ESPECIFICAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM
ER	ELETRODO DE REFERÊNCIA

ET	ELETRODO DE TRABALHO
Etrans	POTENCIAL DE TRANSPASSIVAÇÃO
EVTE	ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA
FEM	FORÇA ELETROMOTRIZ
FHWA	<i>FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION</i>
FMECA	<i>FAILURE MODES, EFFECTS AND CRITICALITY ANALYSIS</i>
GTAW	<i>GAS TUNGSTEN ARC WELDING</i>
Ia	CORRENTE MÁXIMA DE ATIVAÇÃO
Ic	CORRENTE CRÍTICA
Icorr	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO
IEA	<i>INTERNATIONAL ENERGY AGENCY</i>
INEE	INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA
INPE	INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISA ENERGÉTICA
Ip	DENSIDADE DE CORRENTE DE PASSIVAÇÃO
Ipp	DENSIDADE DE CORRENTE DA PRIMEIRA PASSIVAÇÃO
Ir	CORRENTE MÁXIMA DE REVERSÃO
IRIS	<i>INTERNAL ROTARY INSPECTION SYSTEM</i>
JS	CONJUNTO DA JUNTA SOLDADA
MB	METAL BASE
MDA	MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
MME	MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA
MO	MICROSCOPIA ÓPTICA
MTBF	<i>MEAN TIME BETWEEN FAILURES</i>
MTTF	<i>MEAN TIME TO FAILURE</i>
MTTR	<i>MEAN TIME TO REPAIR</i>
NACE	<i>NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS</i>
NC	NÚMERO DE CETANO
OCP	<i>OPEN CIRCUIT POTENTIAL</i>
OD	<i>OUT DIAMETER</i>
OECD	<i>ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT</i>
PBIO	PETROBRAS BIOCOMBUSTÍVEL
PCI	PODER CALORÍFICO INFERIOR
P&D	PESQUISA E DESENVOLVIMENTO
pH	POTENCIAL DE HIDROGÊNIO IÔNICO
pHd	pH DE DEPASSIVAÇÃO
PIB	PRODUTO INTERNO BRUTO
PM	PONTO DE MONITORAÇÃO

PNG	PLANO DE NEGÓCIOS E GESTÃO
PNPB	PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL
PPM	PARTE POR MILHÃO
PREN	<i>PITTING RESISTANCE EQUIVALENTE NUMBER</i>
RQPS	REGISTRO DE QUALIFICAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM
R _p	RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO
R _s	RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO
SAE	<i>SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS</i>
SVET	<i>SCANNING VIBRATING ELECTRODE TECHNIQUE</i>
TC	TAXA DE CORROSÃO
T _c	TEMPERATURA CRÍTICA
t _c	TEMPO DE PERMANÊNCIA ACIMA DA TEMPERATURA CRÍTICA
TIG	<i>TUNGSTEN INERT GAS</i>
T _p	TEMPERATURA DE PICO
UBC	USINA DE BIODIESEL DE CANDEIAS
UBMC	USINA DE BIODIESEL DE MONTES CLAROS
UBQ	USINA DE BIODIESEL DE QUIXADÁ
UE	UNIÃO EUROPÉIA
UFMG	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
UNS	<i>UNIFIED NUMBERING SYSTEM</i>
USDA	<i>UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE</i>
USDE	<i>UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY</i>
ZF	ZONA FUNDIDA
ZTA	ZONA TERMICAMENTE AFETADA

1. INTRODUÇÃO

A insaciabilidade humana é força-motriz que impulsiona a sociedade para o novo, o novo requer transformações, transformações requerem energia. Sob essa perspectiva, a capacidade de gerar e bem aplicar energia deve estar intimamente associada ao grau de desenvolvimento de uma nação.

Preocupações com as mudanças climáticas, o processo de industrialização dos países em desenvolvimento e a própria tendência natural de declínio em longo prazo das reservas de combustíveis fósseis têm levado governos e empresas a buscarem fontes alternativas de energia (PANWAR; KAUSHIK; KOTHARIA, 2011; LAZKANO, NOSTBAKKEN, PELLI, 2017).

A utilização de combustíveis derivados de biomassa é apontada como uma alternativa técnica capaz de minimizar a dependência ao uso de combustíveis fósseis, bem como os danos ambientais causados pela sua queima, além de figurar como uma opção potencial em termos de benefícios socioeconômicos (RAMOS et al, 2011). Nesse cenário, o biodiesel se apresenta como uma opção complementar ao diesel de origem mineral.

Considerando o potencial dos biocombustíveis, em 2008 a Petrobras criou a subsidiária integral Petrobras Biocombustível – PBIO, que atua na produção de etanol e biodiesel. Com quatro Usinas de Produção de Biodiesel em operação, duas próprias (Candeias-BA e Montes Claros-MG) e duas em parceria (Passo Fundo-RS e Marialva-PR), a companhia posiciona-se entre as maiores produtoras de biodiesel do país. Juntas, as usinas têm capacidade de produzir cerca de 796 milhões de litros de biodiesel por ano.

A tecnologia de processamento implantada nas usinas próprias da PBIO se baseia na reação de transesterificação via rota metálica com catálise homogênea básica. Nesse processo, a neutralização das correntes de biodiesel e glicerina é realizada com a dosagem, em linha, de solução de ácido clorídrico.

O material utilizado na maioria dos equipamentos e tubulações da seção de transesterificação das Usinas PBIO é o aço inoxidável austenítico AISI 316L.

Ocorre que os aços inoxidáveis devem ser utilizados com precaução e sob condições específicas (concentrações muito baixas e temperatura próxima à ambiente) em aplicações envolvendo ácido clorídrico, sob pena de severo ataque corrosivo (ROBERGE, 1999).

É justamente neste ponto que surge a problemática que impele o desenvolvimento deste trabalho, uma vez que a corrosão se posiciona como o principal mecanismo de degradação atuante nas Usinas de Biodiesel da Petrobras Biocombustível, sendo responsável pelo desgaste prematuro de tubulações, tanques, vasos de pressão, permutadores, caldeiras, válvulas, bombas, instrumentos e acessórios, repercutindo em gastos milionários. Além das perdas diretas com a manutenção dos equipamentos, a corrosão traz consigo perdas indiretas relacionadas a interrupções da produção, redução da confiabilidade e aumento do risco operacional dos ativos.

Dessa forma, e partindo da premissa de que a compreensão dos fundamentos da corrosão é necessária não só para identificar seus mecanismos e modos de ocorrência, mas também, e principalmente, para desenvolver e aplicar meios adequados para sua prevenção, este projeto de pesquisa foi construído numa parceria envolvendo o centro de pesquisa da Petrobras - CENPES e o Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, para estudo da corrosão em unidades de produção de biodiesel.

O desenvolvimento deste projeto contemplou a utilização de diferentes técnicas, envolvendo avaliações de campo, ensaios em serviço e em laboratório, com adoção de métodos analíticos, eletroquímicos e corrosionais, durante aproximadamente seis anos de trabalho. Sob a perspectiva acadêmica, essa pesquisa foi iniciada em nível de mestrado e continuada em programa de doutoramento.

Nas avaliações de campo foram realizadas análise do histórico de falhas e estudo de casos. Os ensaios em serviço contemplaram a instalação de sondas de resistência elétrica e cupons de perda de massa em pontos estratégicos do processo. Em laboratório, foram realizadas análises metalográficas, de composição química, e testes eletroquímicos de medida de potencial em circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica cíclica e reativação potenciocinética de duplo *loop*. Por último, simulações

suportadas pela fluidodinâmica computacional foram realizadas para correlação dos perfis do escoamento com o processo corrosivo observado em trecho com elevada taxa de falhas.

Em diferentes níveis de aprofundamento, os principais materiais susceptíveis a processos corrosivos instalados nas unidades foram analisados, notadamente: AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L, AISI 904L, SAF 2205, SAF 2507 e HASTELLOY B3. Considerando a abrangência da aplicação, ênfase foi dada ao estudo do comportamento corrosivo dos aços AISI 316L e AISI 904L em solução de ácido clorídrico (2% v/v), com e sem a influência de procedimento de soldagem.

Além da objetiva oportunidade de otimização do recente processo industrial de produção do biodiesel, a relevância deste trabalho é potencializada ao propiciar forte interação entre empresa, centro de pesquisa e universidade, proporcionando a construção de conhecimento em suas múltiplas dimensões – prático, técnico, teórico e científico, com valorização dos vínculos entre método e resultado, ciência e tecnologia, e pesquisa e desenvolvimento.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver conhecimento acerca da interação entre os principais materiais e meios presentes no processo industrial de produção do biodiesel, através do estudo dos mecanismos e dos modos de ocorrência da corrosão, considerando a identificação e implantação de meios adequados para sua prevenção, com vistas a otimização do processo, principalmente quanto a integridade, confiabilidade e eficiência operacional.

2.2. Objetivos Específicos

Analisar as principais falhas por corrosão registradas nas usinas de biodiesel da Petrobras Biocombustível, visando a identificação de causas e de pontos críticos do processo.

Comparar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L em determinados meios e condições do processo industrial de produção do biodiesel.

Verificar a viabilidade técnica e econômica da substituição do aço inoxidável AISI 316L pelo AISI 904L em trechos críticos do processo.

Avaliar a influência da performance do sistema de neutralização no potencial de corrosividade de pontos críticos do processo.

Analisar a influência de procedimento de soldagem na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L, comparando a performance de amostras representativas do metal base, da zona termicamente afetada, da zona fundida e do conjunto da junta soldada, em solução de ácido clorídrico 2% v/v.

Avaliar, com suporte da fluidodinâmica computacional, a influência do fluxo no processo corrosivo no ponto de neutralização do biodiesel com solução de ácido clorídrico.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Produção Industrial do Biodiesel

3.1.1. Biodiesel

Estudos remontam ao século XIX o interesse de países europeus pela utilização de óleos vegetais para geração de energia. Na segunda guerra mundial eles chegaram a ser utilizados como combustível de emergência em motores diesel, mas problemas operacionais acarretados pela alta viscosidade cinemática estimularam o seu aprimoramento enquanto combustível, sendo observado que um maior valor combustível de óleos vegetais poderia ser obtido se suas ligações éster-glicéridicas fossem quebradas. Em 1937 o pesquisador belga Charles Chavanne descreve em sua patente o uso de ésteres etílicos de óleo de palma como combustível análogo ao diesel mineral (KNOTHE *et al*, 2006). Em 1980 o pesquisador brasileiro Expedito Parente registrou a primeira patente em nível mundial do biodiesel, na época denominado PRODIESEL (PARENTE, 2003).

O biodiesel começou a ser produzido em escala industrial na União Europeia no início dos anos 90 (EBB, 2012). No Brasil, embora experimentos tenham sido realizados com sucesso na Universidade Federal do Ceará nos idos de 1982, incluindo a fabricação e remessa de 300 mil litros de biodiesel a fabricantes de motores, a produção em grande escala foi iniciada apenas em 2006 (PARENTE, 2003; ANP, 2016c).

Conforme Leis nº 13.033/2014 e 13.263/2016, e Resolução nº 23 de 2017 do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, desde 1º de novembro de 2014 o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao diesel mineral é de 8% (B8), com determinação de elevação para 10% (B10) a partir de 1º de março de 2018 (BRASIL, 2014; BRASIL, 2016; CNPE, 2017).

Em 2015, com capacidade instalada para produção de até 7,4 milhões de m³ por ano, a produção nacional de biodiesel foi de 3,9 milhões de m³, o suficiente para posicionar o Brasil como segundo maior mercado consumidor de biodiesel do mundo, atrás apenas dos Estados

Unidos (ANP, 2016a). Na figura 1 é apresentada a evolução da produção de biodiesel no Brasil até 2015.

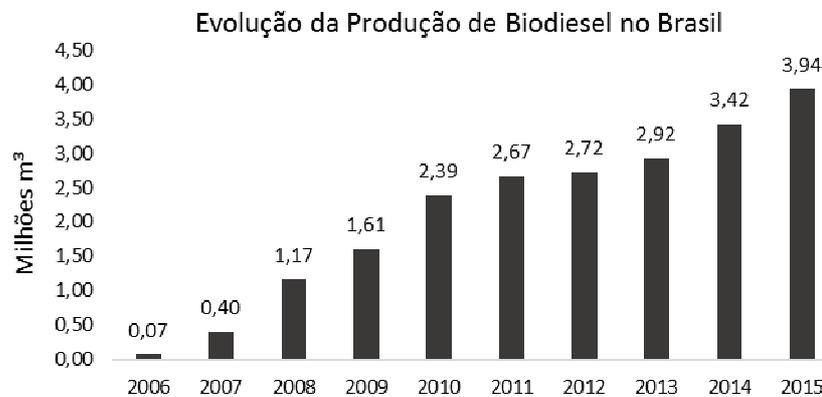


Figura 1: Evolução da produção anual de biodiesel no Brasil

Fonte: Adaptação de ANP, 2016a

No Brasil a especificação do biodiesel é estabelecida pelo Regulamento Técnico nº 2/2016 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Nos Estados Unidos é aplicada a norma ASTM D6751 (*American Society for Testing and Materials*), enquanto que na Europa é aplicada a norma EN 14214 (*European Committee for Standardization*).

A resolução nº 30 da ANP, de junho de 2016, define biodiesel como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal” (ANP, 2016b).

A reação química de transesterificação é o principal método para produção industrial do biodiesel. Nesta reação, óleos vegetais e/ou gorduras animais reagem com um álcool (metanol ou etanol, usualmente o metanol) na presença de um catalisador (usualmente uma base) gerando como produtos os alquil ésteres correspondentes e o glicerol (glicerina) (PARENTE, 2003).

A maior razão para conversão de óleos vegetais e gorduras animais em alquil ésteres para utilização como combustível é a redução da viscosidade cinemática, uma vez que, quando elevada, a viscosidade afeta a atomização do combustível, podendo ocasionar obstrução do

sistema de alimentação e/ou formação de depósitos no motor, prejudicando o desempenho (KNOTHE *et al*, 2006). O biodiesel apresenta viscosidade cinemática entre 4 e 5 mm²/s, próxima do diesel, que fica entre 1,8 e 3 mm²/s, enquanto os óleos vegetais apresentam viscosidade cinemática bem superior, entre 27 e 35 mm²/s (RAMOS *et al*, 2011).

O biodiesel é miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção, além de ser compatível em praticamente todas as suas propriedades (KNOTHE *et al*, 2006). Estudos comprovam que misturas B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel mineral) não ocasionam quaisquer alterações no desempenho de motores diesel (PETROBRAS, 2008).

O número de cetano (NC) é um excelente indicador da qualidade de um combustível diesel. A norma ASTM D975 estabelece um NC mínimo de 40 para o diesel de petróleo, enquanto que a ASTM D6751 estabelece um NC mínimo de 47 para o biodiesel (KNOTHE *et al*, 2006).

O poder calorífico é a quantidade de energia por unidade de massa liberada por um combustível na sua oxidação. O poder calorífico inferior (PCI) do biodiesel é de 9.340 kcal/kg, enquanto o PCI do diesel de petróleo é de 10.750 kcal/kg. Em média, o PCI do biodiesel é aproximadamente 13% inferior ao PCI do diesel de petróleo (EPE, 2011). Entretanto, em função do maior número de cetano, que lhe permite uma melhor combustão, o consumo específico do biodiesel é próximo ao do diesel mineral (PARENTE, 2003).

O desempenho em baixas temperaturas é um ponto de atenção para o biodiesel. Experimentos indicam que abaixo de - 2°C para o biodiesel de soja e de 8°C para o biodiesel de gordura animal pode ocorrer a nucleação e formação de cristais que entopem ou restringem o fluxo no sistema de alimentação, prejudicando ou mesmo impedindo o funcionamento do motor. O método utilizado para avaliação desta propriedade é o ponto de entupimento de filtro a frio (*Cold Filter Plugging Point - CFPP*) (KNOTHE *et al*, 2006).

O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar, num processo que pode alterar suas propriedades. Estudos indicam que em longos períodos de armazenamento a viscosidade e o poder calorífico do biodiesel são prejudicados. O método utilizado para avaliar a estabilidade à oxidação emprega o aparelho *Rancimat* (KNOTHE *et al*, 2006).

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. O biodiesel apresenta excelente lubricidade, propriedade que se torna ainda mais importante com o recente processo de diminuição do teor de enxofre do diesel mineral para redução de emissões. A lubricidade do diesel dessulfurado é muito baixa e a correção tem sido realizada pela adição de biodiesel. O aumento da lubricidade do combustível reduz o desgaste e aumenta a durabilidade dos motores (PARENTE, 2003).

Além de ser consideravelmente menos tóxico que o diesel mineral, o biodiesel apresenta alto ponto de fulgor, o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguro (KNOTHE *et al*, 2006).

Quanto ao álcool utilizado, na perspectiva técnico-econômica, a rota metílica é mais vantajosa, haja vista o seu menor custo unitário e as suas melhores condições de processo (mais eficiente), como menor excesso demandado, menor temperatura requerida e menor tempo de reação. Sob a ótica ambiental, o etanol leva vantagem por ser menos tóxico e derivado de fonte renovável (PARENTE, 2003).

O desempenho do hidróxido de sódio (NaOH) e do hidróxido de potássio (KOH) enquanto catalisadores da reação de produção do biodiesel é similar, sendo mais utilizado o NaOH no Brasil por ser mais barato (PARENTE, 2003).

Sob uma análise ambiental, o biodiesel é biodegradável e, por ser proveniente de fontes renováveis, grande parte dos gases gerados na sua produção e uso são reabsorvidos no crescimento da safra seguinte, ajudando a reduzir as emissões de CO₂ (PETROBRAS, 2008).

Comparado ao diesel mineral, o ciclo de produção e uso do biodiesel reduz entre 50-80% as emissões de CO₂. Contudo, numa perspectiva pontual, ensaios diretos em motores sugerem manutenção ou mesmo incremento nas emissões de CO₂ com o aumento do percentual de biodiesel na mistura, conforme gráfico apresentado na Figura 2 (XUE; GRIFT; HANSEN, 2011).

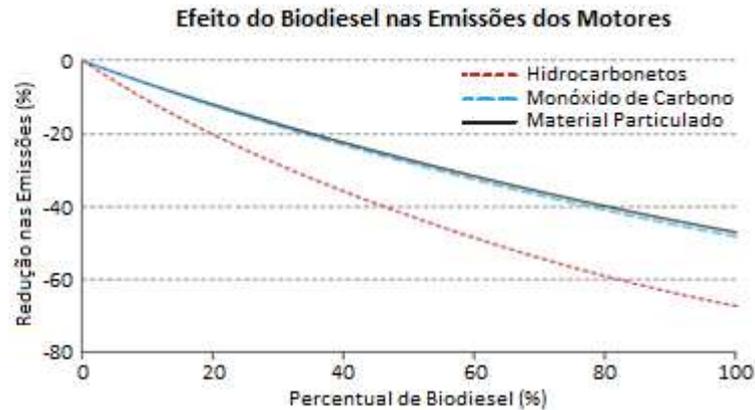


Figura 2. Redução nas emissões em função do percentual de biodiesel na mistura com diesel mineral
Fonte: Adaptação de USDE, 2011

3.1.2. Transesterificação

A transesterificação alcalina em meio homogêneo via rota metílica é o principal processo industrial utilizado para produção do biodiesel. Nesta reação química também conhecida como metanólise, um mol de triacilglicerol reage com três mols de metanol na presença de hidróxido de sódio (catalisador) formando éster metílico e glicerina (PARENTE, 2003).



Figura 3. Representação da transesterificação de triglicerídeo com álcool
Fonte: Adaptação de ABBASZAADEH *et al*, 2012

Diversas variáveis operacionais influenciam o processo industrial de produção do biodiesel, sendo as principais: especificação do óleo, concentração do catalisador, razão álcool/óleo, temperatura e pressão da reação, tempo de residência e a intensidade da agitação (ABBASZAADEH *et al*, 2012). Como a reação é reversível, excesso de álcool é utilizado para desequilibrar a reação para o lado dos produtos. Por ser catalisada por uma base, a reação requer uma carga (óleo + metanol) com umidade muito baixa (<200 ppm), pois a água faz com que a reação tenda à saponificação (RAYMUNDI, 2012).

Antes de serem destinados ao processo de transesterificação, o sebo bovino e os óleos vegetais brutos passam pela secção de pré-tratamento para purificação dos triglicerídeos, com a remoção de componentes indesejados, principalmente ácidos graxos, fosfolipídeos e água.

3.1.3. Usinas de Biodiesel da Petrobras Biocombustível

A tecnologia de processamento implantada nas usinas próprias da PBIO se baseia na reação de transesterificação via rota metálica com catálise homogênea básica. Em síntese, a reação entre o triglicerídeo (óleo vegetal e/ou gordura animal) e o álcool (metanol), na presença do catalisador (metilato de sódio), ocorre próxima a 69 °C, em pressão atmosférica e é acompanhada das etapas de decantação, neutralização, lavagem, destilação e filtração, resultando em biodiesel (produto) e glicerina (co-produto) especificados.

Na figura 4 é apresentada fotografia da unidade de transesterificação da Usina de Biodiesel de Montes Claros.



Figura 4: Unidade de Transesterificação da Usina de biodiesel de Montes Claros
Fonte: PETROBRAS, 2013

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

3.1.4. Etapas do Processamento Industrial do Biodiesel

Para melhor entendimento do processo utilizado nas Usinas de Biodiesel da Petrobras Biocombustível, as etapas industriais da transesterificação serão, de forma sintética, descritas a seguir. Para tal, o fluxograma básico de processo apresentado na Figura 5 será utilizado como referência.

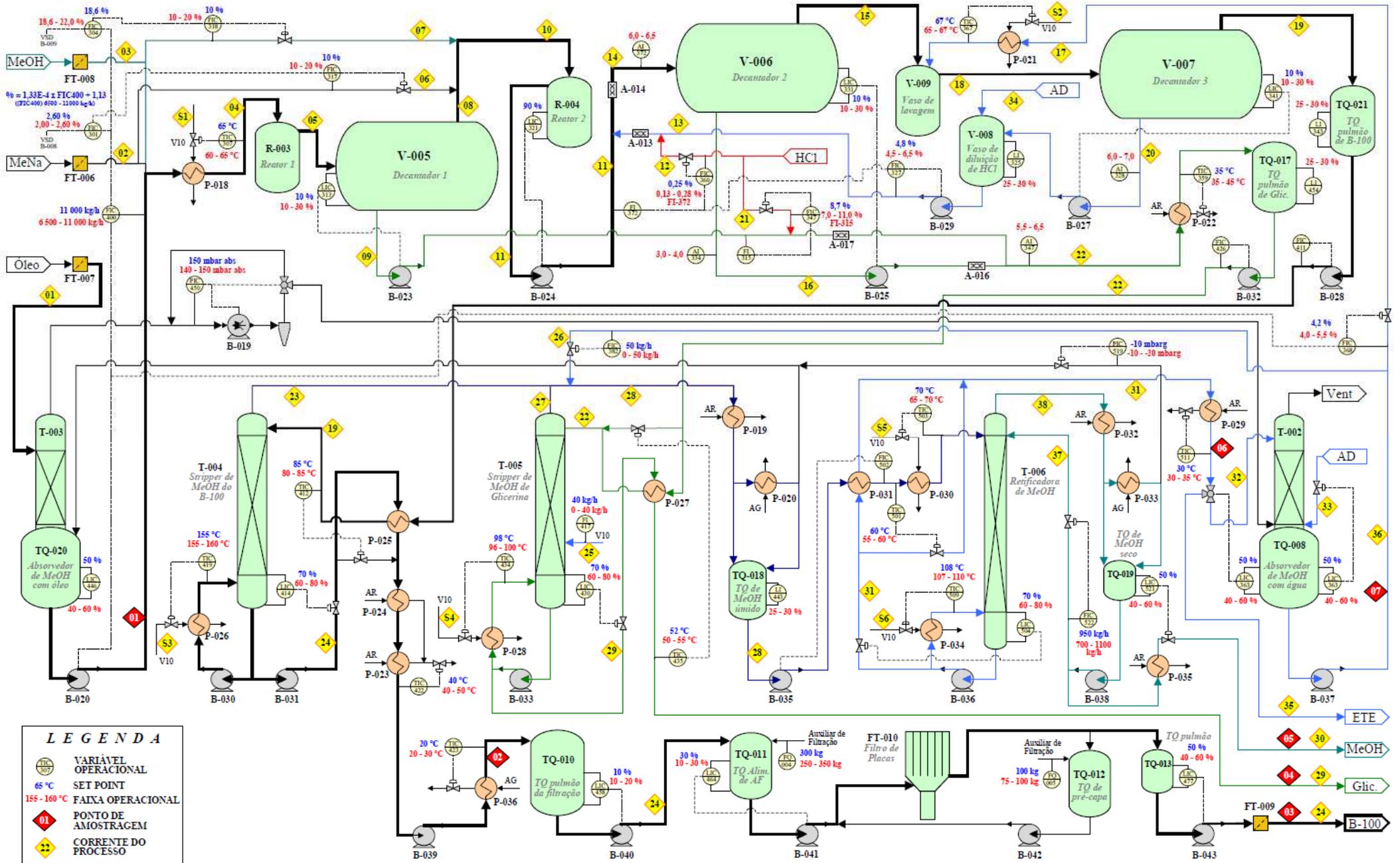


Figura 5. Fluxograma simplificado de uma unidade de transesterificação.

Fonte: RAYMUNDI, 2012

3.1.4.1. Primeira reação e primeira decantação

De forma contínua, uma carga de até 15.500 kg/h de óleo alimenta o processo. A corrente de óleo recebe metanol e metilato de sódio na razão de 20% e 2% (em massa), respectivamente, e então é aquecida a 69°C antes de entrar no primeiro reator (dispõe de agitação mecânica), que propicia o tempo de residência suficiente para que pelo menos 90% da reação ocorra.

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

3.1.4.2. Segunda reação, neutralização e segunda decantação

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

Como a reação de transesterificação é reversível, para que a reversão não ocorra, a corrente que sai do segundo reator é neutralizada por meio da dosagem em linha de água ácida (1 - 2 % de HCl) proveniente do vaso de diluição de ácido, formando metanol e cloreto de sódio, e convertendo quaisquer sabões em ácidos graxos.

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

A corrente do segundo reator, após a neutralização, segue para o segundo decantador, onde duas fases são segregadas: biodiesel e glicerina ácida com alto teor de água. A fase inferior do segundo decantador é a mais ácida do processo (pH próximo de 2,0).

3.1.4.3. Lavagem e terceira decantação

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

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

3.1.4.4. Destilação

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

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

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

3.1.4.5. Filtração

O biodiesel proveniente da destilação é resfriado até 25 °C, recebe auxiliar de filtração e é filtrado em filtros de placas a fim de remover precipitações formadas no resfriamento, como por exemplo esteril-glicosídeos. Na sequência o biodiesel passa por filtros bags de polimento, recebe antioxidante e é enviado, já especificado, para estocagem, certificação e posterior expedição.

3.1.4.6. Sistema de Dosagem de Ácido Clorídrico

O atual sistema de dosagem de ácido clorídrico dispõe de dois conjuntos independentes, alimentados por bombas peristálticas, para neutralização das correntes de biodiesel e glicerina, sendo as vazões de dosagem ajustadas pela frequência de rotação das bombas, que possuem inversores de frequência. Cada conjunto de dosagem é equipado com transmissor indicador de vazão e controlador virtual. A lógica de controle é função da variável manipulada (vazão), e não da variável controlada (pH), de modo que os pHmetros não alimentam a malha, sendo o controle realizado, quando no modo automático, em função da razão teórica entre a vazão de ácido clorídrico e a vazão das correntes de biodiesel e glicerina. Com intuito de favorecer a acurácia da dosagem de ácido, a lógica de controle adotada privilegia a estabilidade da vazão das correntes de biodiesel e glicerina, admitindo maior oscilação do nível das fases nos decantadores, mas sem prejuízo à separação.

Na corrente de biodiesel, a dosagem de ácido ocorre na tubulação que conduz o biodiesel do segundo reator para o segundo decantador, com inserção oblíqua da linha de ácido na tubulação. Antes de chegar ao segundo decantador, a corrente passa por um misturador estático (A-4602014) para homogeneização da mistura.

Na corrente de glicerina, a dosagem de ácido ocorre na tubulação que conduz a glicerina do primeiro decantador até o permutador P-4602022, com inserção ortogonal da linha de ácido na tubulação. Antes de chegar ao tanque TQ-4602017, a corrente passa por dois misturadores estáticos: no A-4602017 para mistura do ácido com a glicerina do primeiro decantador, e no A-4602016 para mistura das correntes de glicerina neutralizadas.

3.2. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm pelo menos 11% de cromo, baixo teor de carbono, além de elementos de liga como níquel, molibdênio, cobre, titânio, nióbio, etc., conforme propriedades químicas e mecânicas requeridas (ASM, 1993).

O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Embora menos nobre que o ferro nas séries eletroquímicas, quando em contato com o meio oxidante tende a formar rapidamente uma camada passiva de óxido de cromo (Cr_2O_3) na superfície do aço, conferindo proteção contra o ataque de diversos meios corrosivos, particularmente aqueles oxidantes (MODENESI, 2001). O filme passivo dos aços inoxidáveis é muito fino e aderente, sendo mais resistente quando formado em meios oxidantes (passivação com ácido cítrico ou nítrico). Os aços inoxidáveis formam e conservam filmes passivos em uma grande variedade de meios, o que explica a elevada resistência à corrosão (CARBÓ, 2001).

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

Os aços inoxidáveis austeníticos, objeto de estudo neste trabalho, são ligas compostas principalmente por Fe, Cr e Ni e cuja microestrutura é basicamente a austenita (estrutura cristalina cúbica de face centrada – CFC). São amplamente utilizados por apresentar elevada resistência à corrosão em diferentes meios, excelentes propriedades mecânicas e boa soldabilidade (MODENESI, 2001).

Embora existam inúmeras aplicações que se baseiam em suas características mecânicas, em geral os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados em aplicações cuja exigência básica é uma elevada resistência ao ataque químico (CARBÓ, 2008).

A norma ASTM A240/A240M estabelece requisitos para composição química e propriedades dos aços inoxidáveis ao cromo (Fe-Cr) e ao cromo-níquel (Fe-Cr-Ni), onde estão inseridos os aços avaliados neste trabalho – AISI 304L, AISI 316L e AISI 904L, conforme apresentado na tabela 1 (ASTM A240/A240M, 2012).

O AISI 304 é o aço inoxidável com maior variedade de aplicações, o que é uma consequência direta da combinação de suas propriedades químicas e mecânicas – boa resistência à corrosão, boa soldabilidade, elevada resistência mecânica e tenacidade. Com ele fabrica-se desde utensílios de cozinha, revestimentos de edifícios e elevadores, até tubos, tanques, reatores e trocadores de calor em diversas indústrias. O AISI 304L possui menor teor de carbono (0,03% ante 0,07% do AISI 304), e é utilizado em aplicações específicas na indústria nos casos onde a sensitização provocada por processos de soldagem pode ocasionar problemas de corrosão (CARBÓ, 2001).

O AISI 316 e o AISI 316L têm aplicação no mesmo tipo de indústria em que são usados o AISI 304 e o AISI 304L. A principal diferença é a maior resistência à corrosão por pites, intergranular e em frestas do AISI 316/316L em meios contendo íons cloreto, vantagem que se dá em função da presença do molibdênio como elemento de liga (2,0 - 3,0%). Neste teor, o molibdênio torna o filme passivo do aço inoxidável mais resistente, o que confere maior resistência a corrosão localizada em meios ácidos (CARBÓ, 2008).

Os aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L apresentam propriedades mecânicas semelhantes. Por exemplo, ambos apresentam limite de escoamento próximo de 170 MPa (ASTM A240/A240M, 2012).

O AISI 904L é um aço inoxidável superaustenítico utilizado na indústria em condições agressivas. Os teores elevados de níquel e molibdênio, e também a presença de cobre, conferem à liga elevada resistência à corrosão em diferentes meios ácidos (CARBÓ, 2008).

A consequência direta do aumento do teor de nobres elementos de liga é o aumento do preço. Um tubo em AISI 904L é aproximadamente cinco vezes mais caro que um tubo em AISI 316L de mesmas características, que por sua vez é pelo menos duas vezes mais caro que um tubo em AISI 304L.

Tabela 1. Composição química de aços inoxidáveis austeníticos

Aço Inoxidável		Teor dos Elementos de Liga (%)									
AISI	UNS	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
304L	S30403	0,03	2,0	0,045	0,03	0,75	17,5 - 19,5	8,0 - 12,0	-	0,1	-
316L	S31603	0,03	2,0	0,045	0,03	0,75	16,0 - 18,0	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	0,1	-
904L	N08904	0,02	2,0	0,045	0,035	1,0	19,0 - 23,0	23,0 - 28,0	4,0 - 5,0	0,1	1,0 - 2,0

Fonte: ASTM A240/A240M, 2012

A composição química exerce grande influência sobre as propriedades químicas, físicas e mecânicas do metal. Na Tabela abaixo são apresentados os efeitos dos principais elementos de liga nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos.

Tabela 2. Principais elementos de liga e os seus efeitos nos aços inoxidáveis austeníticos

Alumínio	Al	Forte formador de ferrita. Em conjunto com Ti favorece o endurecimento por precipitação. Forte formador de nitreto (reduz a ocorrência de sensitização).
Carbono	C	Forte formador de austenita. Aumenta a resistência mecânica e a dureza, e reduz a tenacidade a baixa temperatura. Reduz a resistência à corrosão.
Cobalto	Co	Aumenta a resistência mecânica e à fluência a temperatura elevada.
Cobre	Cu	Aumenta a resistência à corrosão em meios líquidos redutores.
Cromo	Cr	Formador de ferrita e carbeto. Formador da camada passiva dos aços inoxidáveis, responsável pela maior resistência à corrosão.
Manganês	Mn	Formador de austenita. Aumenta a resistência da solda à fissuração.
Molibdênio	Mo	Formador de ferrita e carbeto. Aumenta a resistência mecânica e à fluência a temperatura elevada. Aumenta a resistência da camada passiva, aumentando a resistência à corrosão.
Nióbio	Nb	Forte formador de carbeto; utilizado para estabilizar aços inoxidáveis. Favorece o endurecimento por precipitação.
Níquel	Ni	Formador de austenita. Aumenta a resistência a corrosão ao favorecer a passivação em determinados meios não oxidantes. Em pequenas quantidades melhora a tenacidade.
Nitrogênio	N	Forte formador de austenita. Aumenta a resistência mecânica e à corrosão localizada. Utilizado em substituição ao Ni em alguns aços inoxidáveis para redução de custo.
Silício	Si	Formador de ferrita. Aumenta a resistência à formação de carepa.
Titânio	Ti	Forte formador de ferrita, carbeto e nitreto; utilizado para estabilizar aços inoxidáveis. Melhora a resistência mecânica a alta temperatura. Em conjunto com o Al favorece o endurecimento por precipitação.
Tungstênio	W	Forte formador de ferrita. Aumenta a resistência mecânica e à fluência a temperatura elevada.
Enxofre	S	Aumenta a sensibilidade à fissuração.
Fósforo	P	Melhora a usinabilidade.
Selênio	Se	Geralmente adicionados em conjunto com Mo ou Zr.

Fonte: ASM, 1993; MODENESI, 2001

Por serem fortes formadores de carbeto, o titânio e o nióbio podem ser utilizados como elemento de liga para estabilizar aços inoxidáveis austeníticos, os tornando menos susceptíveis ao fenômeno da sensitização (MODENESI, 2001).

O aumento do teor de determinados elementos de liga, principalmente cromo, molibdênio e nitrogênio, tende a aumentar a resistência da camada passiva do aço inoxidável. Com essa premissa, o parâmetro PREN (*pitting resistance equivalente number*) permite comparar a resistência teórica à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis em meios aquosos contendo cloreto. A expressão frequentemente utilizada estabelece a seguinte relação (ASM, 2003):

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

Na Tabela 3 é apresentado o PREN dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L.

Tabela 3. PREN de aços inoxidáveis austeníticos

AISI	Cr	Mo	N	PREN
304L	17,5 - 19,5	-	0,1	20
316L	16,0 - 18,0	2,0 - 3,0	0,1	27
317L	18,0 - 20,0	3,0 - 4,0	0,1	32
904L	19,0 - 23,0	4,0 - 5,0	0,1	37

Fonte: Adaptação de ASM, 2003; ASTM A240/A240M, 2012

3.3. Corrosão em Aços Inoxidáveis

Os altos custos e desafios técnicos associados à corrosão incentivam investimentos em pesquisa e desenvolvimento – P&D na área. A compreensão dos fundamentos da corrosão é necessária não só para identificar seus mecanismos e modos de ocorrência, mas também, e principalmente, para desenvolver e aplicar meios adequados para sua prevenção (ASM, 2003).

Estudo apresentado pelo FHWA (*U.S. Federal Highway Administration*) mostra que em 1998 o custo direto da corrosão nos Estados Unidos foi de aproximadamente 276 bilhões de dólares, cerca de 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB) do país naquele ano (FHWA, 2002). Além das perdas diretas com energia, material e mão de obra para manutenção de equipamentos e sistemas acometidos, a corrosão traz consigo perdas indiretas relacionadas a paradas não programadas, perdas de produção, redução da confiabilidade, contaminação do meio ambiente, e até mesmo a acidentes fatais (MAINIER, 2006).

Gentil (2011) define corrosão como a “deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos”. Ramanathan (2006) aborda a corrosão como a “reação do metal com os elementos do seu meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico”. Para Jambo e Fófano (2009), “a corrosão é um fenômeno que ocorre com todos os materiais, sejam eles quais forem”. Por sua vez, e consonante com as definições apresentadas, a Sociedade Internacional de Corrosão (*National Association of Corrosion Engineers – NACE*) aborda a corrosão como “fenômeno natural onde o material ou as suas propriedades são deteriorados pela ação do ambiente” (NACE, 2012).

Com a exceção de alguns metais nobres como o ouro e a prata, que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza sob a forma de compostos (óxidos e sulfetos), sendo necessária a aplicação de energia em processos metalúrgicos para convertê-los para forma metálica desejada (GENTIL, 2011).

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas e 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 que acometem os aços inoxidáveis são (GENTIL, 2011):

- **uniforme:** a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, com perda uniforme de espessura;
- **alveolar:** a corrosão se processa na superfície produzindo sulcos semelhantes a alvéolos, com a superfície arredondada e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro;

- **por pite:** 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;
- **intergranular:** a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas;
- **intragranular:** a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual também perde suas propriedades mecânicas;
- **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.

A natureza das reações divide a corrosão dos metais e ligas em dois grandes grupos: corrosão química e corrosão eletroquímica. No primeiro, a corrosão ocorre num ambiente gasoso, em alta temperatura, sendo conhecida também como oxidação direta ou corrosão seca. No segundo, o metal ou liga é exposto a um eletrólito líquido, geralmente a base d'água, sendo tipicamente chamada de corrosão aquosa ou corrosão úmida. Esta divisão se origina nas diferenças fundamentais dos mecanismos, em particular no fluxo de eletricidade através da solução aquosa que ocorre na corrosão úmida, em comparação com os processos de transporte rápido por difusão através da camada de óxido em crescimento que ocorrem na oxidação direta (ASM, 2003; RAMANATHAN, 2006; JAMBO e FÓFANO, 2009). De acordo com Wolyneec (2003), a corrosão aquosa está presente em aproximadamente 90% dos processos corrosivos.

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo no qual se estabelece uma diferença de potencial entre metais ou partes de um metal, na presença de um eletrólito, de forma a ocorrer, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. A transferência dos elétrons da região anódica para catódica é feita por meio de um condutor metálico – tipicamente o próprio metal, de maneira que a difusão de ânions e cátions na solução fecha o circuito elétrico. A solução na qual a corrente é conduzida na forma de íons é denominada eletrólito. O metal ou a região do metal que perde elétrons (corrói/oxida) é o anodo. O metal ou a região do metal que recebe elétrons (reduz) é o catodo (MAINIER, 2006).

O potencial de corrosão de um metal em uma solução aquosa é relacionado com a energia liberada ou cedida quando ele é corroído, medido em relação a um padrão (potencial de eletrodo padrão). Num sentido prático, o parâmetro de maior interesse numa célula eletroquímica é a intensidade da corrosão, que é dada pela quantidade de corrente que flui pelos eletrodos. Como a corrente é proporcional ao potencial para um dado valor de resistência (lei de Ohm), quanto maior o potencial da célula, maior tenderá a ser a intensidade da corrosão (RAMANATHAN, 2006).

As reações que ocorrem na área anódica são de oxidação. Nessas reações o átomo é separado do retículo cristalino do metal e penetra a camada das moléculas da solução aquosa formando um cátion metálico no eletrólito, sendo as reações anódicas responsáveis pelo desgaste do material. Conforme apresentado na Tabela 4, as reações de dissolução do metal para formar cátions e para formar produtos de corrosão sólidos são representadas, respectivamente, pelas expressões (a) e (b). As reações na área catódica são de redução e ocorrem com íons do meio corrosivo ou, eventualmente, com íons metálicos da solução. As reações catódicas mais comuns são representadas pelas expressões (c), (d) e (e), sendo aquelas representadas por (f) e (g) menos frequentes (PIMENTA, 2010; MELLO, 2011).

Tabela 4. Principais reações anódicas e catódicas na corrosão eletroquímica

(a) Dissolução do metal formando cátions	$M \rightarrow M^{+n} + ne^{-}$
(b) Dissolução do metal formando produtos de corrosão sólidos	$M^{+n} + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^{+} + ne^{-}$
(c) Evolução do hidrogênio (meio ácido desaerado)	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
(d) Redução do oxigênio (meio ácido aerado)	$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$
(e) Redução do oxigênio (meio básico ou neutro aerado)	$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$
(f) Redução do íon do metal (presença de íons na solução em estado mais oxidado)	$M^{+n} + e^{-} \rightarrow M^{+(n-1)}$
(g) Deposição do metal (redução de íons de metal mais nobre)	$M^{+n} + ne^{-} \rightarrow M^0$

Fonte: Adaptação de PIMENTA, 2010; MELLO, 2011

A tendência de uma reação ocorrer é dada pela variação da energia livre entre os estados final e inicial. Dada a natureza eletroquímica da corrosão aquosa, a tendência para um metal ser corroído pode ser expressa em termos da força eletromotriz (f.e.m) do sistema (RAMANATHAN, 2006).

Através da termodinâmica podemos conhecer as relações de equilíbrio de sistemas (metal/meio) e inferir, em primeira aproximação, sobre a possibilidade de ocorrência de fenômenos corrosivos. Diagramas potencial x pH, também conhecidos como diagramas de *Pourbaix*, como o apresentado na Figura 7, são diagramas de fase isotérmicos que representam o equilíbrio metal-íon-óxido em função do potencial de eletrodo e do pH da solução aquosa em que estes estão imersos. Os diagramas de *Pourbaix* são construídos a partir dos potenciais de eletrodo padrão calculados em função de dados termodinâmicos, considerando a solubilidade dos óxidos e hidróxidos, e as constantes de equilíbrio para as reações envolvidas. Num viés mais prático, o diagrama de *Pourbaix* permite delimitar as zonas de imunidade, corrosão e passivação de sistemas (GENTIL, 2011; RAMANATHAN, 2006; JAMBO e FÓFANO, 2009).

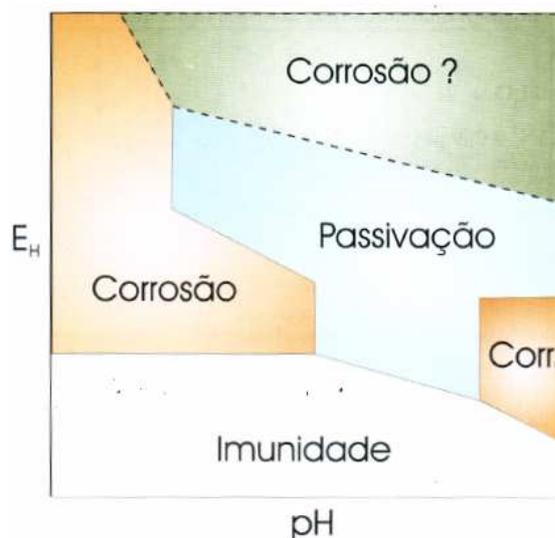


Figura 7. Diagrama de *Pourbaix* com os domínios de comportamento do sistema Fe-H₂O
Fonte: JAMBO e FÓFANO, 2009

As condições de equilíbrio fornecem uma base de informações sobre a tendência à corrosão de um sistema. Entretanto, na prática, quando a corrente flui numa pilha, ocorre a aproximação dos potenciais das áreas catódicas e anódicas e o aumento da resistência ôhmica do circuito, num fenômeno conhecido como polarização, representado pelo gráfico apresentado na Figura 8. Graças à polarização, as taxas de corrosão reais são substancialmente inferiores às sugeridas pela termodinâmica. Desta forma, o grau de polarização de um eletrodo refere-se à extensão da mudança no seu equilíbrio em função do fluxo de elétrons (RAMANTHAN, 2006; PIMENTA, 2010).

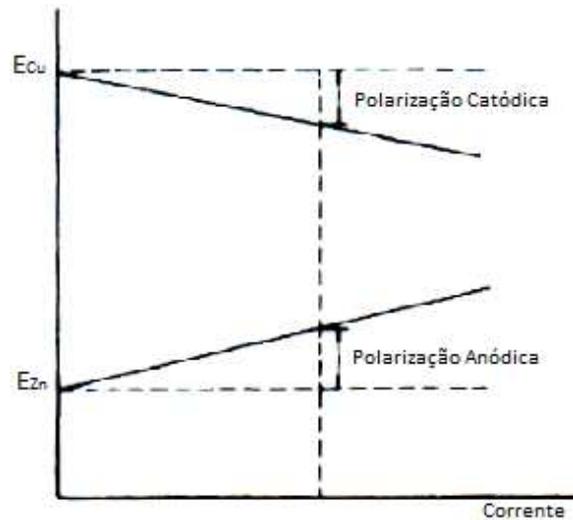


Figura 8. Polarização dos eletrodos de Cu e Zn quando existe corrente elétrica entre eles
 Fonte: RAMANATHAN, 2006

Alguns metais e ligas tendem a tornar-se passivos em determinados meios devido à formação de uma película de óxido ou outro composto insolúvel nas suas superfícies (GENTIL, 2011). A zona no diagrama de equilíbrio potencial x pH onde ocorre a formação da camada passiva é chamada de zona de passivação. Na prática, se o material será ou não passivo, dependerá da natureza física do óxido, da sua morfologia e do seu grau de aderência (RAMANATHAN, 2006). Em função do fenômeno da passivação, a nobreza termodinâmica e a nobreza prática dos metais são, em geral, diferentes.

De acordo com Anônimo (2006) *apud* Mello (2011), a velocidade com que a corrosão se processa é dada pela massa de metal deteriorada, numa certa área, durante certo tempo, isto é, pela taxa de corrosão.

Fatores eletroquímicos, químicos e mecânicos podem influenciar a taxa de corrosão, especialmente aqueles que influenciam os fenômenos de passivação e polarização dos metais (PIMENTA, 2010).

Segundo Gentil (2011), quando se estuda a ação corrosiva em meio aquoso, a presença de ácidos ou bases alteram o pH da solução afetando diretamente o processo corrosivo. Isto acontece porque a maioria dos metais passiva-se em meios básicos, de forma que, em geral, as taxas de corrosão tendem a aumentar com a diminuição do pH, conforme pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 9 (PIMENTA, 2010; MELLO, 2011).

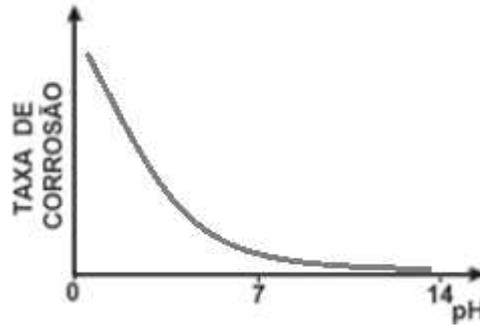


Figura 9. Tendência de evolução da taxa de corrosão do aço carbono com o pH
Fonte: Adaptação de PIMENTA, 2010

Em soluções aquosas ácidas, os danos causados pela corrosão são aumentados quando o ânion do ácido forma um sal solúvel com o cátion do metal. Isso ocorre na interação entre o ácido clorídrico e o aço inoxidável; o íon $\text{Cl}(-)$ e o $\text{Fe}(2+)$ formam o sal FeCl_2 que se hidrolisa formando HCl novamente, mantendo continuamente o processo corrosivo, uma vez que o HCl ataca o ferro formando FeCl_2 e H_2 (GENTIL, 2011).

No trabalho de El Ouafi *et al.* (2001), testes eletroquímicos e de imersão comprovaram o aumento da taxa de corrosão do aço carbono com o aumento da concentração de ácido clorídrico na solução. Esse aumento deve-se à grande solubilidade do sal formado (cloreto ferroso).

De acordo com Sedriks (1996) *apud* Netto (2009), a maior condutividade das soluções com maior concentração de NaCl favorecem a corrosão, uma vez que tendem a diminuir o potencial necessário para quebra da passividade, conforme ilustrado pelo gráfico apresentado na Figura 10.

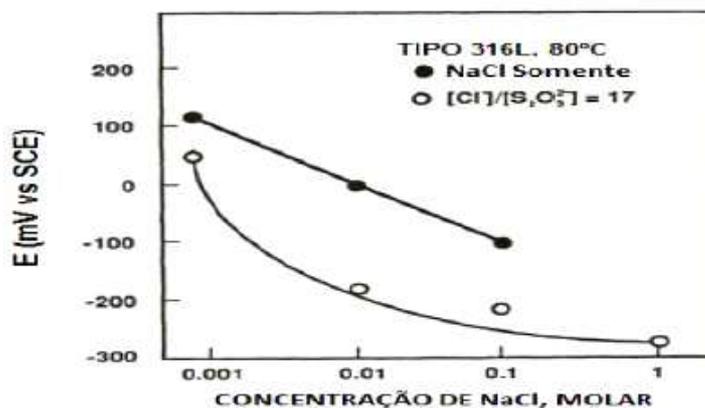


Figura 10. Deslocamento do potencial de formação de pite do 316L em função da concentração de NaCl
Fonte: Adaptação de SEDRIKS, 1996 *apud* NETTO, 2009

De modo geral, o aumento da temperatura acelera as reações químicas. Da mesma forma, o aumento da temperatura tende, pela diminuição da resistividade do eletrólito, a acelerar os processos corrosivos (PIMENTA, 2010). Netto (2009) citando Laycock e Newman (1998), explica que a temperatura aumenta o coeficiente de difusão dos íons envolvidos nas reações eletroquímicas, favorecendo a cinética da corrosão.

Netto (2009) estudou o efeito da temperatura na corrosão de aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 em solução 0,6M de cloreto de sódio, sugerindo que o aumento da temperatura provoca a diminuição do potencial de formação de pite (E_{pite}).

A corrosão localizada engloba as formas de corrosão onde o ataque ocorre em pequenas áreas sobre a superfície metálica. A corrosão por pites, em frestas e intergranular são as principais formas de corrosão localizada que acometem os aços inoxidáveis. Apesar de afetar pequenas partes da superfície metálica, a corrosão localizada pode causar rápida perda pontual de espessura, criando descontinuidades com elevada concentração de tensões que prejudicam a resistência mecânica do metal, que pode falhar em serviço (RAMANATHAN, 2006; CARBÓ, 2008; GENTIL, 2011).

Uma relação desfavorável entre a área do anodo e a área do catodo tende a intensificar o processo corrosivo. Isto porque o princípio fundamental da corrosão estabelece que a soma das velocidades das reações anódicas deve ser igual à soma das velocidades das reações catódicas. Como na corrosão localizada a área do anodo é substancialmente menor que a área do catodo, a densidade de corrente anódica é substancialmente superior a densidade de corrente catódica, e quanto maior essa diferença, maior é a velocidade da corrosão localizada (RAMANATHAN, 2006).

A corrosão por pites é o caso extremo da corrosão localizada, onde áreas muito pequenas da superfície metálica são atacadas, produzindo cavidades com pequena extensão e razoável profundidade (PIMENTA, 2010). Os pites podem atuar como nucleadores de trincas, que podem levar o material a falhar de maneira frágil em serviço. A corrosão puntiforme no interior de equipamentos é de difícil acompanhamento, já que o controle da perda de espessura não é eficaz na identificação de sua ocorrência (ASM, 2003).

A norma ASTM G46-94 (2005) estabelece critérios para exame e avaliação da corrosão localizada, conforme formas apresentadas na Figura 11.

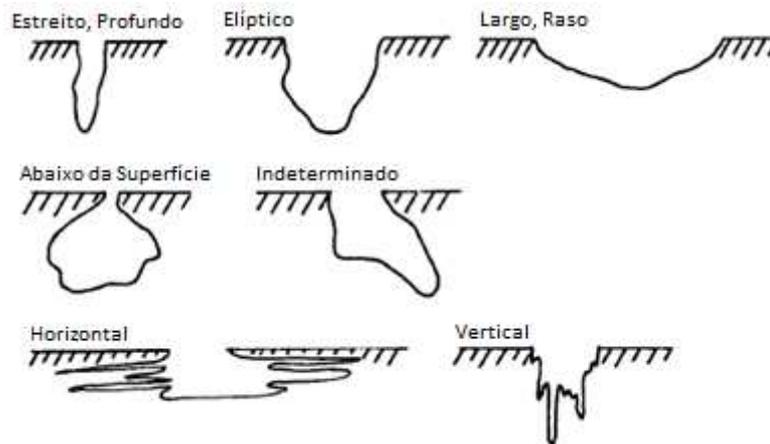


Figura 11. Representação da secção transversal das principais formas de pite
Fonte: Adaptação de ASTM G46-94, 2005

Os aços inoxidáveis formam e conservam filme passivo (Cr_2O_3) em uma grande variedade de meios, o que explica a elevada resistência à corrosão destes aços (CARBÓ, 2001). A passividade de um metal em solução é normalmente o resultado de um processo corrosivo envolvendo reações anódicas e catódicas. A transição do aço inoxidável do estado ativo para o passivo ocorre em patamar bem definido de potencial e corrente, denominados, potencial de passivação (E_p) e corrente crítica (I_c). O poder oxidante da solução é função do potencial, enquanto a velocidade de corrosão é função da densidade de corrente (RAMANATHAN, 2006). A Figura 12 ilustra as regiões de atividade, passividade e transpassividade de um aço inoxidável.

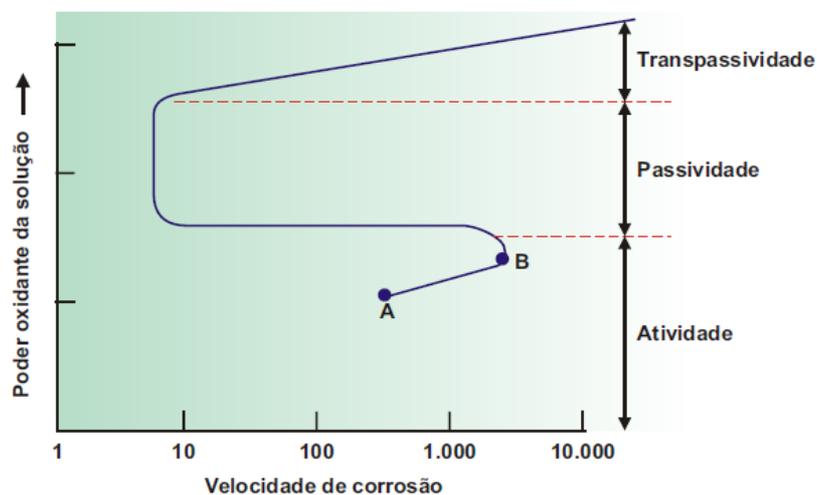


Figura 12. Curva ilustrando as regiões de atividade, passividade e de transpassividade de um aço inoxidável
Fonte: CARBÓ, 2001

Os mecanismos relacionados à corrosão dos aços inoxidáveis são aqueles que conseguem quebrar a sua camada passiva. A corrosão por pites, em frestas e intergranular são formas de corrosão que se enquadram nesta condição, isto é, agem de modo a degradar ou impedir a formação do filme passivo no aço inoxidável. Fatores eletroquímicos, mecânicos e químicos podem causar a remoção do filme passivo. Os íons halogenetos, em particular o íon cloreto, tem singular capacidade de quebrar a passividade dos aços inoxidáveis. De acordo com a teoria da película de óxido, o íon cloreto penetra e dispersa o filme passivo através dos defeitos cristalinos aumentando a sua permeabilidade. Como a quebra da passividade pelo íon cloreto ocorre localmente, uma pilha ativa-passiva é estabelecida promovendo um pontual e intenso ataque corrosivo na forma de pite, conforme ilustrado na Figura 13. Em geral, um pite pode atravessar quatro estágios distintos: iniciação, propagação (autocatalítica), finalização e reiniciação. A dinâmica destes estágios é influenciada fundamentalmente pela composição química do aço, concentração de íons cloreto, pH, temperatura e pela relação entre as áreas de anodo e catodo. Uma grandeza importante na corrosão puntiforme é o potencial de formação de pites, que está associado à quebra da passividade (GENTIL, 2011; CARBÓ, 2001; RAMANATHAN, 2006; PIMENTA, 2010).

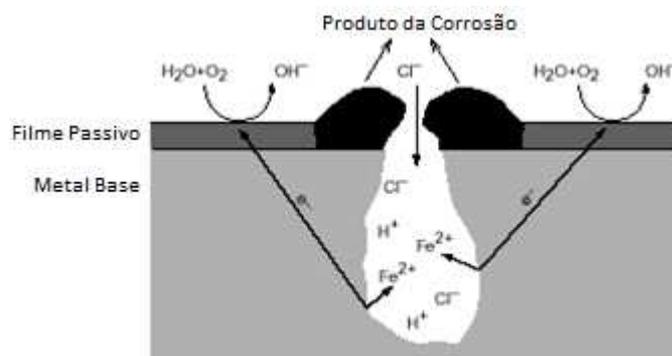


Figura 13. Ilustração do mecanismo de formação do pite
Fonte: Adaptação de SANDVIK, 2012

A corrosão em frestas ocorre geralmente em soluções aproximadamente neutras, nas quais o oxigênio dissolvido é o reagente catódico. Em função da estagnação, o acesso do oxigênio no interior da fresta é limitado, formando uma pilha de concentração diferencial. O processo corrosivo aumenta a concentração de íons metálico no interior da fresta, atraindo íons cloreto que estimulam a corrosão. Intensificada, a corrosão aumenta ainda mais a diferença de concentração de íons metálicos, atraindo mais íons cloreto para fresta, assim por diante, num processo autocatalítico (RAMANATHAN, 2006).

Na perspectiva da corrosão, o ácido clorídrico (HCl) é o ácido comum mais agressivo. Extremo cuidado é requerido na seleção de materiais em aplicações que o envolvem, casos em que os limites de segurança para as taxas de corrosão aceitáveis são aumentados. Isto porque o ácido clorídrico é corrosivo para maioria dos metais, sendo aqueles que apresentam elevada resistência, em geral, inviáveis economicamente. Na prática, deve-se buscar o equilíbrio entre a vida em serviço e o custo da manutenção, considerando ainda os níveis de confiabilidade e integridade requeridos para a aplicação (ROBERGE, 1999).

Embora os aços inoxidáveis austeníticos apresentem uma elevada resistência à corrosão em muitos ambientes agressivos, eles podem sofrer corrosão localizada em ambientes contendo íons cloreto. Dependendo da concentração de cloretos no meio, da temperatura e do pH, três formas de corrosão podem ocorrer: por pites, em frestas e intergranular. O tamanho reduzido, a difusividade elevada e a natureza ácida permitem que os ânions $\text{Cl}(-)$ penetrem através da camada passiva e iniciem um processo autocatalítico e danoso de corrosão localizada no metal (CARBÓ, 2001; IBRAHIM, REHIM, HAMZA, 2009).

Para Sociedade Americana de Materiais (*American Society Of Materials International – ASM*), em função da possibilidade de acelerado processo corrosivo, os aços inoxidáveis austeníticos não são recomendados para aplicações envolvendo ácido clorídrico, exceto quando em soluções muito diluídas (baixas concentrações de ácido) e em temperaturas próximas à ambiente. O ábaco apresentado na Figura 14 delimita faixas de aplicação para aços inoxidáveis com alto teor de níquel – onde se enquadra o AISI 904L –, em função da concentração de HCl e da temperatura (ASM, 2003).

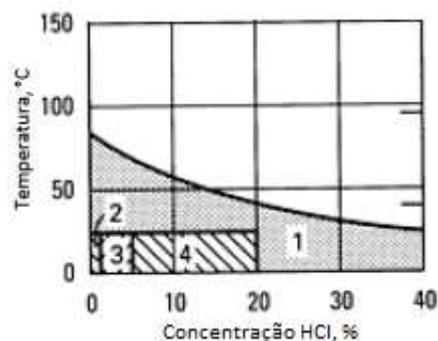


Figura 14. Ábaco com faixas de aplicação dos aços inoxidáveis com alto teor de níquel em meio com HCl (taxa de corrosão: região 2 < 0,1 mm/ano; região 3 < 0,5 mm/ano; região 4 < 1,3 mm/ano; região 1 – indeterminado)

Fonte: Adaptação de ASM, 2003

Roberge (1999) estabelece três classes de materiais para aplicações com HCl: (1) geralmente utilizados e adequados para a maioria das aplicações; (2) utilizado com cautela e sob condições específicas; e (3) geralmente inadequados sob quaisquer condições e utilizados apenas em meios com traços do ácido. Nesse critério, o AISI 304L encontra-se na classe (3), enquanto o AISI 316L e o AISI 904L encontram-se na classe (2), com a ressalva de concentrações muito baixas de HCl para o AISI 316L e a ponderação de que o desempenho teórico do AISI 904L não é muito melhor. O estudo apresenta ábaco onde nenhum aço inoxidável é recomendado para aplicações envolvendo ácido clorídrico que requeiram taxa de corrosão inferior a 0,51 mm/ano, mesmo nas condições mais brandas de concentração e temperatura.

No estudo de Paul e Ross (1983), a morfologia e profundidade dos pites é utilizada como parâmetro para avaliar a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304L, AISI 316L e AISI 904L aplicados numa tubulação de uma planta petroquímica, envolvendo fluido de processo com 7.000 ppm de ânions Cl⁻ dissolvidos. Sob semelhantes condições de processo, e após seis meses de operação, o AISI 304L apresentou pites com aproximadamente 1,24 mm de profundidade, o AISI 316L com 0,91 mm e o AISI 904L com 0,43 mm.

Ibrahim, Rehim e Hamza (2009) realizaram ensaios aplicando técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica com aços inoxidáveis em meio com 2,5M de NaCl e concluíram: (a) o aço AISI 316L apresentou maior resistência à corrosão que o AISI 304H; (b) o incremento do teor de Cr e Mo aumentam a resistência à corrosão; (c) o aumento da concentração de NaCl e/ou da temperatura da solução favorecem o processo corrosivo.

Dias e Cândido (2008) estudaram o efeito da acidez na estabilidade da camada passiva de aços inoxidáveis em soluções contendo íons cloretos. Utilizando técnica de polarização potenciodinâmica, avaliaram o pH de depassivação (pH_d) – a partir do qual os aços sofrem ataque corrosivo acentuado. A conclusão sugere que os aços AISI 304 e AISI 316L apresentam passivação, com certa estabilidade do filme, com pH do meio até 2,0. Abaixo deste patamar ocorre um incremento na corrente crítica (i_{crit}), indicando o pH de depassivação.

3.4. Soldagem dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

A soldagem visa obter a união de materiais assegurando a continuidade das suas propriedades mecânicas, físicas e químicas, e figura-se como um dos principais processos de fabricação utilizados na indústria, sendo aplicado desde a fabricação de estruturas simples, como grades e portões, até em estruturas complexas e com elevado grau de responsabilidade, como aquelas das indústrias petroquímica e nuclear (MARQUES, 2007).

Uma característica fundamental dos metais é a grande influência da microestrutura na determinação das suas propriedades. A microestrutura de um metal é função de três características principais: composição química, histórico térmico e histórico mecânico; as duas últimas sendo função do seu “estado de fornecimento” (CALLISTER, 2002).

A soldagem, em geral, é realizada com a aplicação localizada de calor e/ou deformação plástica. Ao ser capaz de alterar, na região da junta, o histórico termomecânico do material, e até mesmo sua composição química, o processo de soldagem exerce influência direta no desempenho em serviço de estruturas soldadas (AWS, 1997; MODENESI, 2012).

Os processos de soldagem por fusão são caracterizados pela utilização de uma fonte de calor intensa e localizada. Na soldagem a arco elétrico o aporte térmico (*heat input*) é definido como o calor cedido para a junta soldada por unidade de comprimento, calculado pelo quociente entre a potência da máquina (corrente x tensão) e a velocidade de soldagem, ponderada a eficiência do processo. O aporte térmico exerce grande influência nas propriedades da junta soldada (FORTES e ARAÚJO, 2004).

A elevada concentração de energia requerida para fundir o metal durante o procedimento de soldagem pode gerar, em pequenas regiões da junta, temperaturas elevadas, altos gradientes térmicos, variações bruscas de temperatura e, conseqüentemente, extensas variações de microestrutura e propriedades. A variação da temperatura em diferentes pontos da peça durante a soldagem pode ser representada na forma de uma curva denominada ciclo térmico de soldagem (Figura 15), onde: T_p é a temperatura de pico; T_c é a

temperatura crítica, a partir da qual ocorrem transformações metalúrgicas importantes; e t_p é o tempo de permanência acima da temperatura crítica. A taxa de resfriamento, parâmetro decisivo para microestrutura resultante, é definida pelo quociente entre a variação da temperatura e a variação do tempo (FORTES e ARAÚJO, 2004).

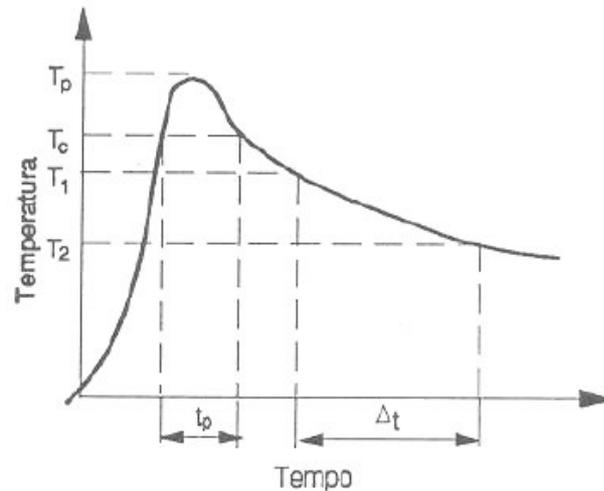


Figura 15. Ciclo térmico de soldagem
Fonte: FORTES e ARAÚJO, 2004

Ao considerar o ciclo térmico próximo à junta, se percebe que a temperatura de pico de cada ponto varia em função da sua distância até o centro do cordão. Plotando as temperaturas de pico em relação à distância ao centro do cordão de solda obtêm-se a curva representada no gráfico da Figura 16, conhecida como repartição térmica (FORTES e ARAÚJO, 2004).

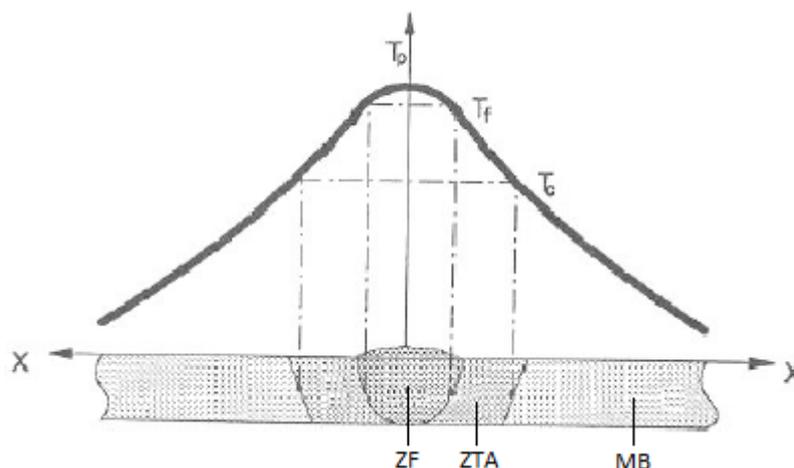


Figura 16. Repartição térmica de uma solda
Fonte: Adaptação de FORTES e ARAÚJO, 2004

Na Figura 16 também é apresentada a seção transversal de uma solda e suas principais regiões: zona fundida (ZF), zona termicamente afetada (ZTA) e metal base (MB).

A zona fundida pode ser constituída por um ou mais passes, é composta pela soma da parte fundida do metal base e do metal de adição, apresentando composição química resultante diferente da do metal base, gerando par dissimilar que pode culminar na ocorrência de corrosão galvânica macroscópica. A zona termicamente afetada é a região da solda que não fundiu durante o procedimento de soldagem, mas teve microestrutura e propriedades alteradas pelo calor aportado. O metal de base compõe a parcela do material que não foi afetada pelo ciclo térmico imposto pelo procedimento de soldagem (ASM, 1993; MARQUES, 2007).

Numa abordagem mais detalhada, duas regiões com características próprias são identificadas entre a zona termicamente afetada e a zona fundida: a zona parcialmente fundida, e a zona sem mistura (*unmixed zone*), conforme ilustrado na Figura 17. A zona parcialmente fundida geralmente dista um ou dois grãos da linha de fusão, e é caracterizada pela possibilidade de ocorrência de trincas em decorrência da liquação nos contornos de grão. A zona sem mistura é uma região fina adjacente à linha de fusão, fundida e solidificada rapidamente durante o processo de soldagem, com composição química similar à do metal base (ASM, 1993).

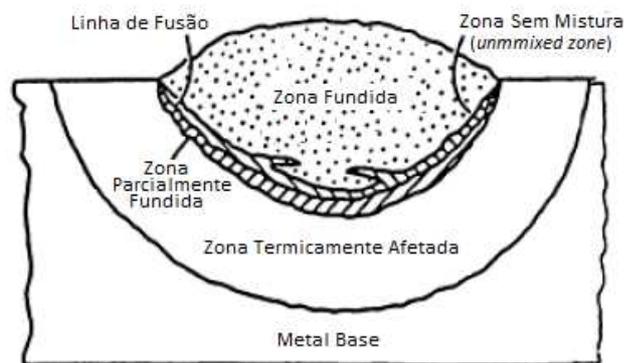


Figura 17. Regiões de uma solda por fusão

Fonte: Adaptação de ASM, 1993

O processo GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*), ou TIG (*Tungsten Inert Gas*), como é mais conhecido no Brasil, é amplamente utilizado na soldagem dos aços inoxidáveis, particularmente na soldagem de peças de menor espessura. Nesse processo a união é obtida

pelo aquecimento dos metais, com ou sem (autógena) metal de adição, por um arco estabelecido entre um eletrodo não consumível de tungstênio e a peça, sendo a proteção do eletrodo e da zona da solda feita por um gás inerte, normalmente o argônio, ou mistura de gases inertes (Ar e He). As principais variáveis do processo TIG são: tensão; corrente de soldagem; velocidade de avanço; composição, diâmetro e forma do eletrodo; composição do gás de proteção; e composição e diâmetro da vareta (metal de adição) (MODENESI, 2012). A Figura 18 ilustra esquematicamente o processo de soldagem GTAW.

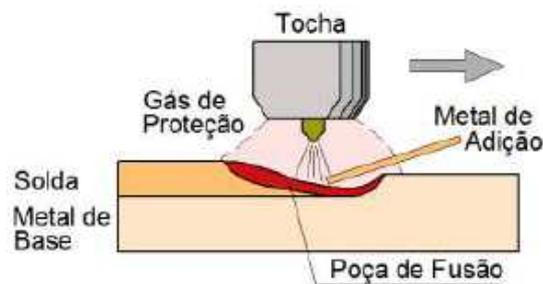


Figura 18. Representação esquemática da soldagem GTAW
Fonte: MODENESI, 2012

A soldabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos é relativamente boa quando comparada com os demais tipos. A ausência de transformações martensíticas durante a soldagem e sua boa tenacidade contribuem para o alcance, em geral, de soldas adequadas mesmo sem tratamentos térmicos de pré e pós-aquecimento, desde que corretamente especificado o procedimento de soldagem. Por outro lado, o elevado coeficiente de expansão térmica e a alta resistência mecânica, juntamente com a baixa difusividade térmica, contribuem para uma maior tendência ao acúmulo de tensões residuais e distorções nos procedimentos de soldagem (MODENESI, 2001).

A microestrutura final da zona fundida de um aço inoxidável austenítico é fortemente influenciada pela razão cromo/níquel. Considerando a influência dos elementos de liga adicionados ao aço na estabilidade relativa das fases ferrita e austenita, o diagrama de *Schaeffler* (Figura 19) permite prever a microestrutura da zona fundida de um aço inoxidável com base na composição química do metal de base e do metal de adição. O diagrama é expresso em termos dos equivalentes de cromo (Cr, Mo, Si, Nb e Al – formadores de ferrita) e de níquel (Ni, C, N e Mn – formadores de austenita) (MODENESI, 2001).

No diagrama de *Schaeffler*, quando a composição química dos metais de base e de adição é diferente, o ponto que representa a zona fundida estará sobre o segmento de reta entre o metal de base e o metal de adição, e mais próximo do metal de adição quanto menor for a diluição (percentual do metal de base na zona fundida resultante) (MODENESI, 2001).

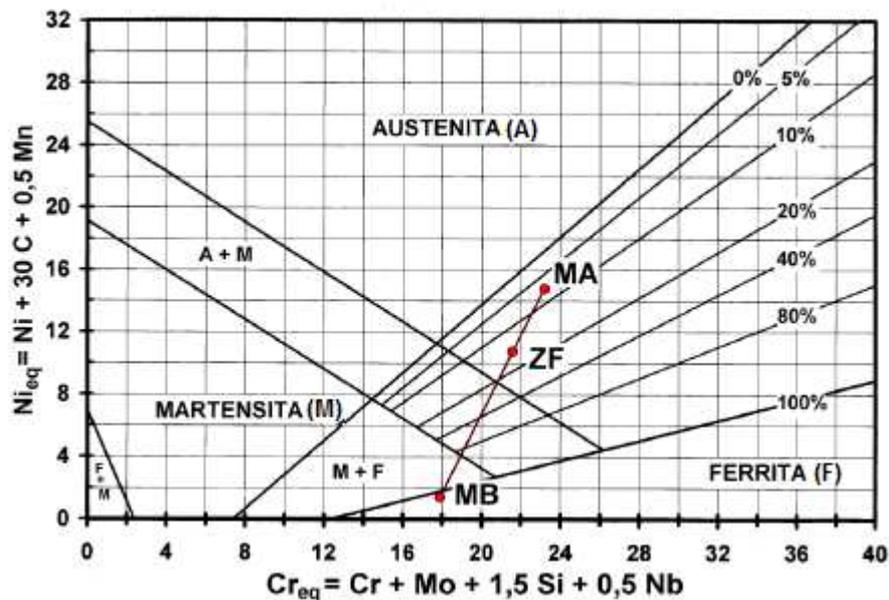


Figura 19. Diagrama de Schaeffler com plotagem exemplificativa (MB – metal base; ZF – zona fundida; MA – metal de adição)
Fonte: MODENESI, 2011

Além de prever a microestrutura resultante, o diagrama de *Schaeffler* pode inferir, por meio da delimitação de áreas típicas definidas por *Bystran* (Figura 20), a possibilidade de ocorrência de problemas na soldagem dos aços inoxidáveis. De forma resumida, esses problemas são (MODENESI, 2011):

- (1) Elevada sensibilidade à formação de trincas durante a solidificação ou por perda de ductilidade acima de 1250°C;
- (2) Fragilização decorrente da formação de fases intermetálicas após aquecimento entre cerca de 450 e 900 °C;
- (3) Fragilização decorrente do crescimento de grão na zona termicamente afetada e na zona fundida;
- (4) Fragilização e fissuração pelo hidrogênio e por formação de martensita em decorrência da elevada temperabilidade.

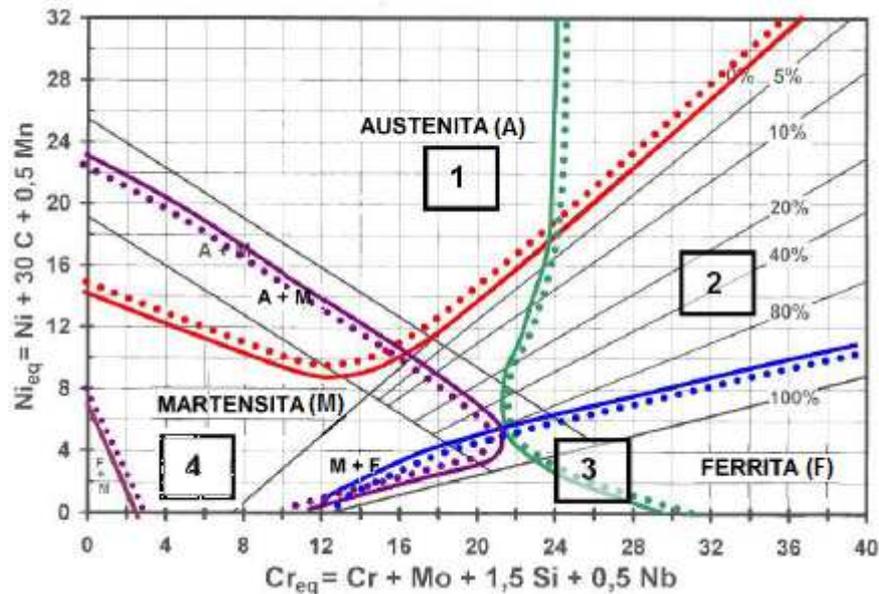


Figura 20. Diagrama de *Schaeffler* com delimitação de áreas típicas
Fonte: MODENESI, 2011

Em aplicações usuais, as especificações de soldagem buscam fornecer uma solda cuja composição química resultante caia na pequena área triangular do diagrama – região de coexistência da ferrita e austenita que não é atingida por nenhum dos problemas indicados (MODENESI, 2011).

Na soldagem dos aços inoxidáveis austeníticos, além daqueles problemas apontados por *Bystran*, problemas associados a corrosão podem influenciar o desempenho da junta soldada (MODENESI, 2011).

Ao afetar a composição química e a microestrutura do metal, o ciclo de aquecimento e resfriamento imposto pelo processo de soldagem influencia sobremaneira as propriedades dos aços inoxidáveis, podendo a resistência à corrosão da junta soldada ser inferior à do metal de base em decorrência de fatores metalúrgicos como: microsegregação; precipitação de fases secundárias; formação de zonas sem mistura (*unmixed zones*); recristalização e crescimento de grão na zona termicamente afetada; volatilização de elementos de liga na zona fundida; e contaminação da junta durante a solidificação (ASM, 1993).

Em linhas gerais, três mecanismos principais estão relacionados a problemas de corrosão em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos: corrosão intergranular decorrente de sensitização, corrosão galvânica e fissuração por corrosão sob tensão (ASM, 1993; MODENESI, 2001).

A corrosão galvânica ocorre quando duas partes de um metal (peça) com diferentes composições químicas e/ou microestruturas são imersos em um eletrólito, resultando no ataque da região anódica. Em atenção ao princípio fundamental da corrosão, o qual estabelece que a soma das velocidades das reações anódicas deve ser igual à soma das velocidades das reações catódicas, e considerando que, via de regra, uma solda tem superfície muito menor do que o resto da montagem, é essencial que a junta soldada não se torne anódica para que não seja rapidamente atacada. A severidade do ataque é função das diferenças de potencial de corrosão e de área entre anodo e catodo, sendo mais severo quanto maior forem essas diferenças. De modo a evitar que a zona fundida seja anódica em relação ao restante da peça, um princípio a ser seguido na soldagem dos aços inoxidáveis austeníticos é que o metal de adição deve possuir teores de cromo e molibdênio ligeiramente superiores ao do metal de base para compensar possíveis efeitos da diferença de microestrutura (MODENESI, 2001; RAMANATHAN, 2006).

A corrosão sob tensão se caracteriza pela formação de trincas tipicamente transgranulares e ramificadas e pode afetar aços inoxidáveis austeníticos submetidos simultaneamente a tensões de tração e a ambientes contendo cloretos. Embora não seja um problema específico de componentes soldados, a possibilidade de ocorrência deste mecanismo aumenta com a soldagem em razão das tensões residuais introduzidas. Em decorrência dos elevados coeficiente de expansão térmica e resistência mecânica, e da baixa condutividade térmica, que propiciam uma maior tendência à geração de tensões residuais, o aço inoxidável austenítico é mais susceptível à corrosão sob tensão do que outros aços inoxidáveis. A corrosão sob tensão em juntas soldadas pode ser reduzida ou prevenida por medidas que diminuem os níveis de tensões residuais ou que introduzem tensões superficiais compressivas, como por exemplo tratamento térmico de alívio de tensões e jateamento superficial (MODENESI, 2001).

Os problemas de corrosão mais frequentes em soldas de aços inoxidáveis estão relacionados ao fenômeno da sensitização (*weld decay*), que se caracteriza pelo empobrecimento de cromo em solução sólida no aço inoxidável ocasionado por ciclo térmico que favorece a precipitação de carbeto de cromo (Cr_{23}C_6) nos contornos de grão (Figura 21), resultando em ataque intergranular. Nos aços inoxidáveis com mais de 0,03% de carbono, este elemento somente é completamente solúvel na austenita em temperaturas elevadas – superiores a 1000 °C, de forma que só pode permanecer em solução à temperatura ambiente se o aço for resfriado rapidamente. Caso contrário, durante um resfriamento lento ou uma breve permanência na faixa entre 600 e 900 °C (austeníticos), carbeto de cromo podem ser formar (ASM, 1993; MODENESI, 2001).

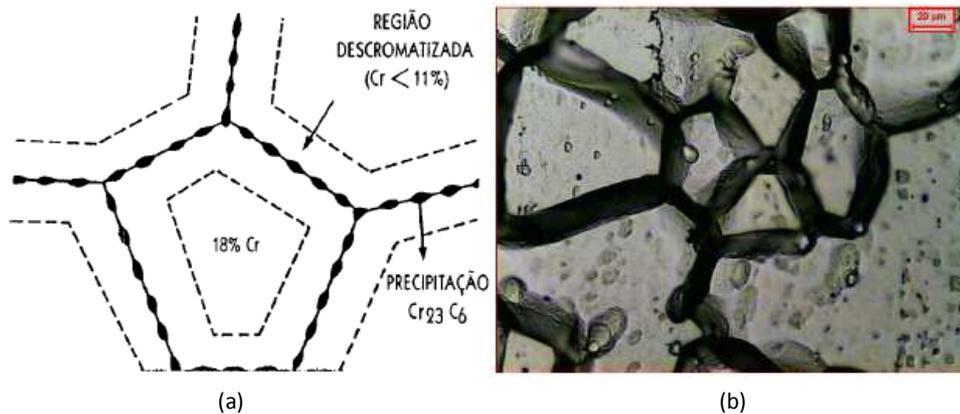


Figura 21. (a) Ilustração da precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão. (b) Microestrutura ilustrando a precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão (500X)
Fonte: Adaptação de MAINIER, 2006

A precipitação de carbeto de cromo prejudica certas propriedades do aço inoxidável, especialmente a resistência à corrosão. Como a precipitação dos carbeto de cromo ocorre preferencialmente nos contornos de grão – região com maior densidade de defeitos cristalinos, o aço sensitizado fica susceptível à corrosão intergranular (CARBÓ, 2001; MODENESI, 2001; CALLISTER, 2002).

Conforme ilustrado na Figura 22, o ataque corrosivo decorrente da sensitização ocorre preferencialmente na zona termicamente afetada, causando perda de metal numa região paralela ao cordão de solda (ASM, 1993).

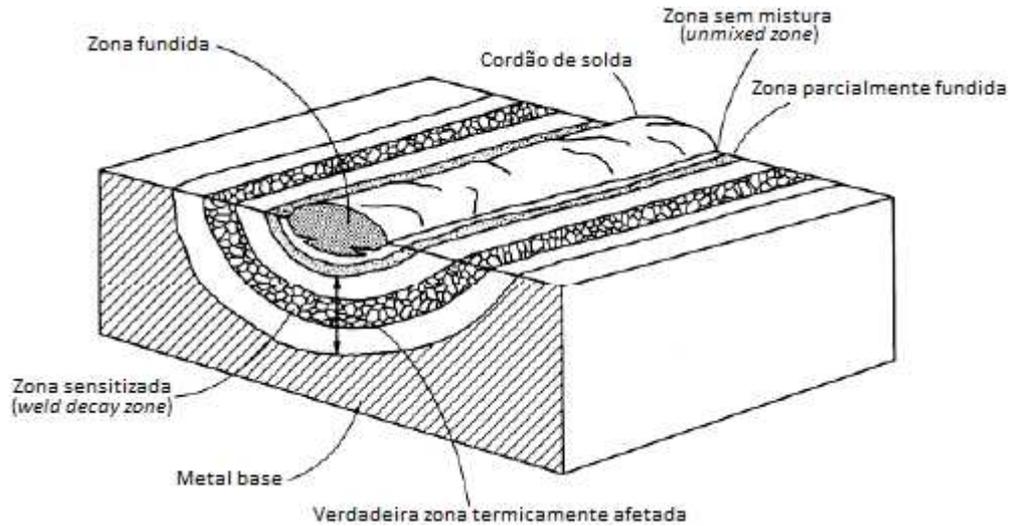


Figura 22. Representação esquemática das regiões de solda de um aço inoxidável sensibilizado
Fonte: Adaptação de ASM, 1993

Os ciclos térmicos plotados no gráfico da Figura 23 explicam o afastamento da zona sensibilizada (*weld decay*) em relação à linha de fusão. Embora com menor temperatura de pico, o ciclo térmico do ponto 2 é o que apresenta maior tempo de permanência no intervalo de temperatura que ocorre a precipitação de carbeto de cromo, sendo esta região a mais sensibilizada (GILL, 1995).

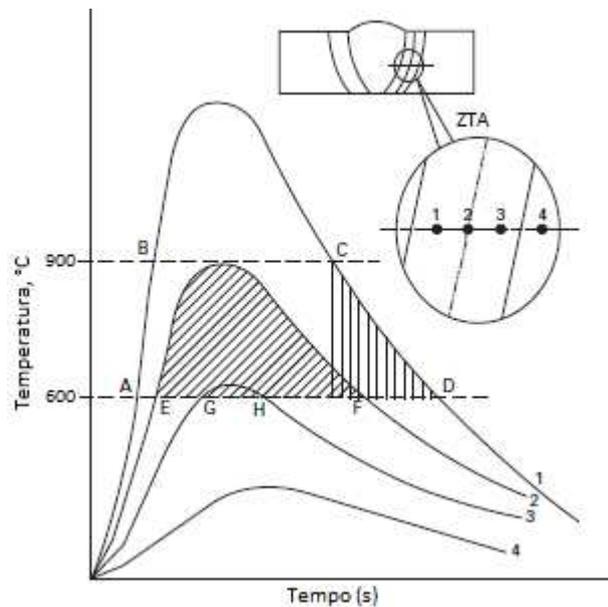


Figura 23. Ciclos térmicos em pontos da ZTA de um aço inoxidável austenítico
Fonte: Adaptação de GILL, 1995

Entre os principais métodos para prevenir a ocorrência da sensitização estão:

- utilizar preferencialmente aços inoxidáveis menos propícios à sensitização (com baixo teor de carbono e/ou estabilizados ao Ti e/ou Nb) (CARBÓ, 2001);
- controlar o aporte de calor no processo de soldagem. A norma N133 da PETROBRAS estabelece o *heat input* máximo de 2,2 kJ/mm para soldagem de aços inoxidáveis austeníticos (PETROBRAS N133, 2005);
- quando viável, aplicar tratamento térmico de estabilização para permitir a recristalização da microestrutura encruada e o rearranjo do carbono em solução sólida. O tratamento consiste no aquecimento da peça a aproximadamente 1.100°C, seguido de resfriamento em água (MODENESI, 2001).

Na Figura 24 é apresentado o diagrama tempo–temperatura–sensitização do aço inoxidável AISI 304. Considerando que não há sensitização quando a curva de resfriamento não cruza as curvas que representam o teor de carbono do aço, é possível estimar o tempo de resfriamento limite para que a sensitização não ocorra (ASM, 1993).

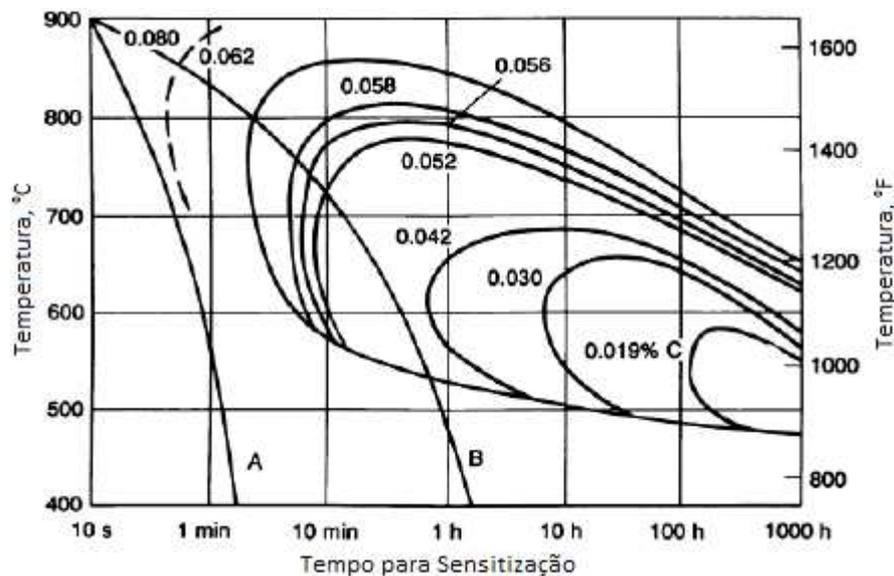


Figura 24. Curvas tempo-temperatura-sensitização do aço AISI 304

Fonte: ASM, 1993

Experimento realizado por *Streicher* (1978) demonstra a menor susceptibilidade à sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos de baixo carbono ou estabilizados. Expostos em solução aquecida de ácido nítrico, os aços AISI 304L (baixo carbono), AISI 321 (estabilizado com titânio) e AISI 347 (estabilizado com nióbio), diferentemente do aço AISI 304, não apresentaram ataque intergranular junto aos cordões de solda, conforme ilustrado na Figura 30.

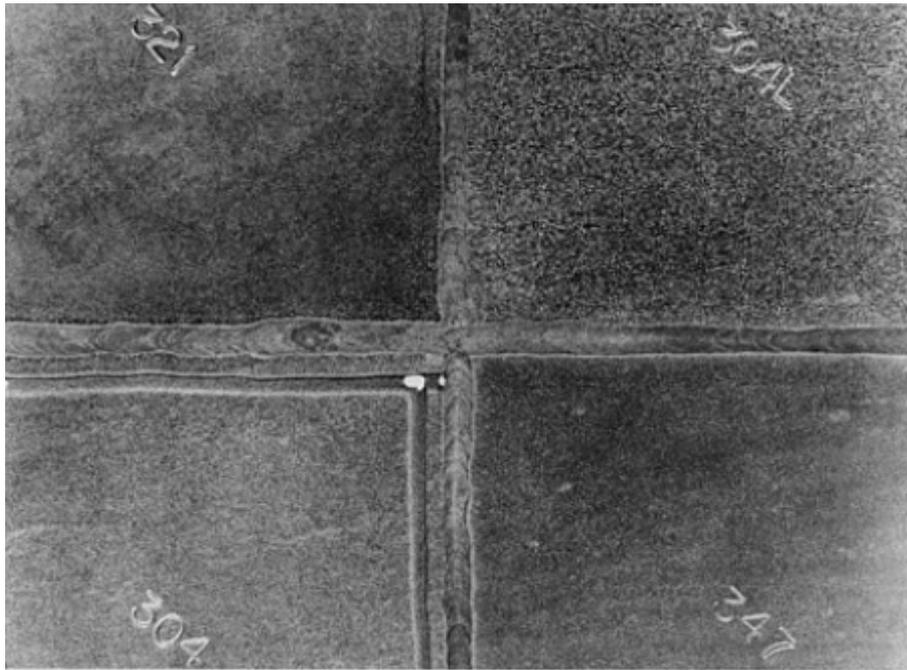


Figura 25. Sensitização em aços inoxidáveis da série 300, expostos em solução aquecida de ácido nítrico
Fonte: STREICHER, 1993

Sob determinadas condições de soldagem, e quando a proteção com gases inertes não é completamente eficaz, o filme passivo dos aços inoxidáveis pode ser degradado pela oxidação seletiva de seus elementos de liga, formando uma região matizada pelo calor (*heat-tint oxides*) com menor resistência à corrosão. Em função do aporte térmico, diferentes cores podem se desenvolver na região matizada pelo calor, comumente palha, rosa e azul, sendo a região azul escuro (*dark blue heat-tint oxide*) a mais susceptível à corrosão localizada, conforme ilustrado na Figura 26. A região matizada pelo calor pode ser removida por decapagem química ou mecânica (ASM, 1993).

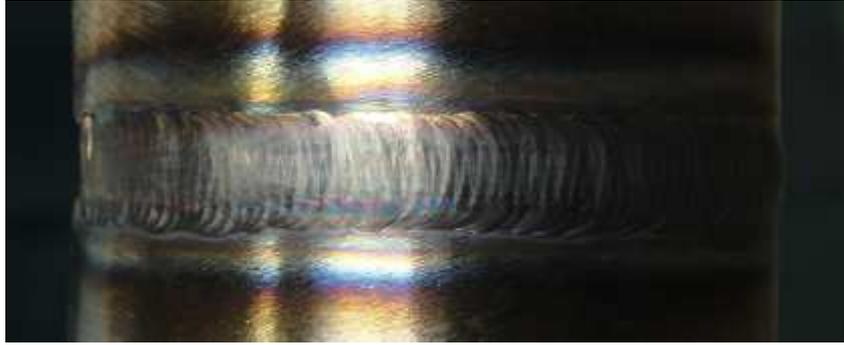


Figura 26. Ilustração da região matizada pelo calor de soldagem em um aço inoxidável

3.5. Técnicas de Monitoração e Análise da Corrosão

Consonante com o pensamento em que não se gerencia aquilo que não se mede, a monitoração e a análise são etapas fundamentais em qualquer programa de controle da corrosão. Com a seleção da técnica correta é possível mensurar a propensão de sistemas para o desenvolvimento de processos corrosivos, identificar mecanismos ou mesmo avaliar os danos causados pela corrosão na integridade dos equipamentos. Dessa forma, a monitoração, juntamente com a avaliação dos parâmetros de processo e com a análise do histórico de falhas, subsidia a implementação de ações corretivas e preventivas voltadas ao aumento da confiabilidade dos ativos.

RAMANATHAN (2006) aborda os ensaios para monitoração da corrosão em três grupos principais: ensaios de laboratório, de campo e em serviço. Usualmente, nos ensaios de laboratório sistemas são testados em condições que aceleram o processo corrosivo para obtenção mais rápida dos resultados. Os ensaios de campo, embora mais demorados, tendem a apresentar resultados mais próximos da realidade. Nos ensaios em serviço amostras são instaladas diretamente no processo e submetidas a condições reais de operação, sendo os mais representativos.

De acordo com JAMBO e FÓFANO (2008), é possível realizar a monitoração da corrosão através de três métodos fundamentais: analíticos, ensaios não destrutivos e corrosionais. Os métodos analíticos, que podem ser assistidos por ferramentas computacionais, buscam inferir quanto a corrosão avaliando substâncias ou parâmetros que de alguma forma estão associados ao processo, como por exemplo: medidas de pH, concentração de íons,

concentração de O₂, atividade biológica e condições fluidodinâmicas. Os ensaios não destrutivos (ENDs), através de técnicas como radiografia, ultrassom e líquido penetrante, podem mensurar os danos causados pelo processo corrosivo. Os métodos corrosionais podem aplicar técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas. As primeiras baseiam-se em medidas eletroquímicas tomadas diretamente no sistema, como medições de potenciais, extrapolação de Tafel, polarização linear ou potenciodinâmica, impedância eletroquímica e análise harmônica. Já os métodos corrosionais não eletroquímicos baseiam-se na perda de massa de amostras expostas ao meio corrosivo, sendo comumente utilizados cupons de corrosão e sondas de resistência elétrica.

Apesar da vasta gama de aplicações, as técnicas eletroquímicas nem sempre são bem-sucedidas, principalmente em decorrência da dificuldade de simular as condições reais de operação, dos mecanismos agregados pela aceleração do processo corrosivo e pela própria complexidade da interpretação dos resultados obtidos (SCULLY e TAYLOR, 1992).

Segundo Mansfeld (2003), considerando as limitações dos métodos eletroquímicos, alguns volumes da publicação *Corrosion Testing Made Easy*, da *National Association of Corrosion Engineers* (NACE) trazem a seguinte observação: “não tenha medo das técnicas eletroquímicas, mas as utilize com cuidado”.

Mesmo sendo realizados em condições práticas de operação, os ensaios em serviço requerem certos cuidados para garantia da qualidade dos seus resultados, em particular, da representatividade. A norma NACE RP0775 (2005) aborda alguns pontos que devem ser considerados:

- **seleção da técnica de monitoração:** deve-se considerar as limitações de cada técnica e, sempre que possível, aplicar técnicas complementares, como por exemplo sondas de resistência elétrica e cupons de corrosão;
- **especificação dos dispositivos:** o processo de confecção dos cupons deve alterar o mínimo possível suas características metalúrgicas em relação ao metal constituinte do equipamento a ser avaliado. Os materiais presentes nos porta-cupons e nas sondas devem ser compatíveis com a aplicação, e a configuração deve impedir contatos metálicos indesejados, sob o risco de formação de pilhas galvânicas que podem influenciar os resultados;

- **definição dos locais de instalação:** talvez o ponto mais importante e que mais influencia a representatividade dos ensaios em serviço. A definição dos locais de instalação deve considerar, principalmente, as condições de processo e o histórico de falhas da unidade;
- **especificação do tempo de exposição:** a taxa de corrosão é função do tempo, de maneira que quanto maior o tempo de exposição, maior será o dano causado ao dispositivo. O tempo de exposição deve ser suficiente para que os mecanismos de corrosão a serem avaliados se instalem e o processo ocorra. Por exemplo, em processos de corrosão uniforme, uma exposição entre 15 e 45 dias pode ser suficiente. Porém, em processos localizados como a corrosão por pites, entre 60 e 90 dias podem ser demandados.

3.5.1. Sondas de Resistência Elétrica

O potencial de corrosividade de processos industriais pode ser mensurado através da instalação de sondas de resistência elétrica (PETROBRAS N-2785, 2010). O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se na segunda lei de Ohm, a qual expressa a resistência de um condutor em função da resistividade, do comprimento e da área. O processo corrosivo tende a reduzir a área da secção transversal do elemento sensor, provocando proporcional aumento da sua resistência ao fluxo de elétrons (corrente) (JAMBO e FÓFANO, 2008; METALSAMPLES, 2012b).

Tomando como base a medida da resistência inicial do sensor, as variações de resistência elétrica são medidas cumulativamente ao longo do tempo e então convertidas em taxas de corrosão. Alguns aparelhos comerciais fazem essa conversão automaticamente, de maneira que a leitura é feita diretamente em unidades de taxa de corrosão (JAMBO e FÓFANO, 2008).

Quando comparada aos cupons, as sondas têm a vantagem de determinar a evolução da perda de massa ao longo do tempo de exposição – atributo essencial em processos muito dinâmicos –, além de permitir a avaliação dos dados sem a retirada do dispositivo (NACE RP0775, 2005; PETROBRAS N-2785, 2010).

Diversos modelos de sondas são disponibilizados no mercado para as mais variadas aplicações. Por exemplo, existem dispositivos para diferentes classes de pressão e temperatura; com sensor em forma de fio, chapa ou tubulares; embutidas com teflon ou vidro selado; ou ainda com registro manual ou automático dos dados (METALSAMPLES, 2012). Na Figura 27 são apresentas sondas e detalhe do elemento sensor.

Os fatores de restrição que devem ser considerados na aplicação desta técnica incluem a possibilidade de fontes térmicas e elétricas interferirem nas medidas, e limitações na determinação de processos de corrosão puntiforme (JAMBO e FÓFANO, 2008).

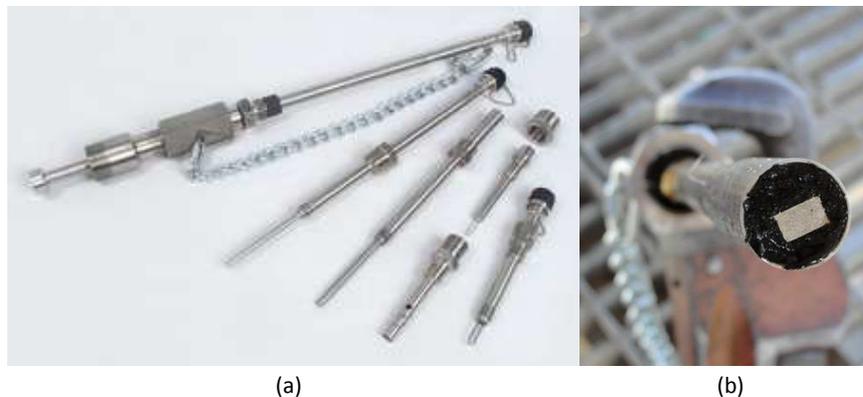


Figura 27. (a) Sondas de resistência elétrica. (b) Detalhe do elemento sensor
Fonte: (a) METALSAMPLES, 2012; (b) Autor

3.5.2. Cupons de Corrosão

O fenômeno da corrosão em processos industriais também pode ser estudado pela instalação de corpos-de-prova nas correntes de processo de forma a verificar o comportamento do metal construtivo em relação ao meio exposto, tanto em termos qualitativos (mecanismo) como quantitativos (taxa de corrosão). O corpo-de-prova destinado a esta aplicação é denominado cupom (PETROBRAS N-2785, 2010).

O princípio de avaliação desta técnica baseia-se na variação (redução) da massa do cupom, medida antes e depois da exposição. O tempo de exposição é um parâmetro crítico e deve ser controlado. Embora conceitualmente simples, a utilização deste método requer cuidados especiais nas etapas de preparação, instalação, análise e interpretação. A norma NACE RP0775 (2005) padroniza estas etapas e estabelece uma equação para o cálculo da taxa de corrosão.

Na equação 3, TC é a taxa de corrosão (mm/ano), M a perda de massa (g), A é a área inicial da superfície exposta (mm²), T o tempo de exposição (dias), e D a densidade do cupom (g/cm³) (NACE RP0775, 2005).

$$TC = \frac{3,65 \times 10^5 \times M}{A \times T \times D} \quad \text{Equação 3}$$

A principal limitação desta técnica consiste no fato de que os cupons determinam apenas a taxa de corrosão média durante o tempo de exposição, não informando se ela foi uniforme ou variou ao longo da campanha. Por essa razão, técnicas complementares têm sido aplicadas, como por exemplo sondas de resistência elétrica (NACE RP0775, 2005).

Quando se utilizam dispositivos retráteis, denominados porta-cupons, os cupons podem ser instalados e retirados dos equipamentos sem a necessidade de parada do processo. A Figura 28 ilustra uma instalação com porta cupom.



Figura 28. (a) Porta cupom instalado em tubulação de processo. (b) Detalhe de um cupom circular na haste

3.5.3. Medida do Potencial em Circuito Aberto (Potencial de Corrosão)

Para haver corrosão é necessário que o potencial de equilíbrio da reação catódica seja maior do que o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal. É necessário também que a densidade de corrente anódica seja igual à densidade de corrente catódica, pois caso contrário, rapidamente a reação tenderia ao equilíbrio. Para tal, o sistema terá que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio, mais precisamente o potencial de intersecção das curvas anódica e catódica, denominado

potencial de corrosão, mas também conhecido como potencial em circuito aberto (*Open Circuit Potential – OCP*), conforme ilustrado no gráfico da Figura 29. A densidade de corrente correspondente a esse potencial é a densidade de corrente de corrosão, estabelecida quando sobre um eletrodo ocorrem simultaneamente duas reações, onde uma polariza a outra, de modo a assumirem, ambas, um potencial de eletrodo comum (WOLYNEC, 2003).

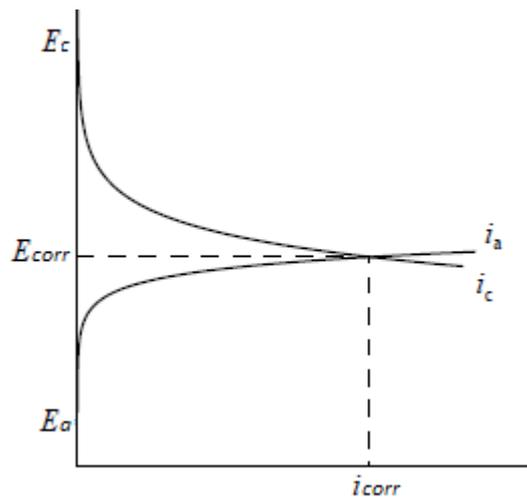


Figura 29. Representação das curvas de polarização de um metal numa solução aquosa
 (E_a – potencial de equilíbrio reação anódica; E_c – potencial de equilíbrio reação catódica; E_{corr} – potencial de corrosão;
 i_{corr} – densidade de corrente de corrosão; i_a – densidade de corrente da reação anódica; i_c – densidade de corrente da reação catódica)
 Fonte: Adaptação de WOLYNEC, 2003

O potencial em circuito aberto é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação, sendo obtido experimentalmente pela medida direta do potencial assumido pelo metal com relação a um eletrodo de referência, conforme arranjo de teste ilustrado na Figura 30. Os mais importantes eletrodos de referência utilizados em ensaios eletroquímicos são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e de cobre-sulfato de cobre (MANSFELD, 2003; WOLYNEC, 2003).

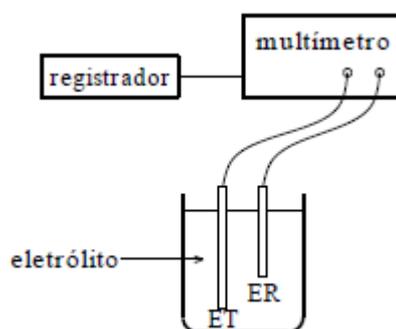


Figura 30. Arranjo esquemático de célula para determinação do potencial de corrosão
 (ET – eletrodo de trabalho; ER – eletrodo de referência)

Fonte: Adaptação de WOLYNEC, 2003

A evolução do potencial de corrosão com o tempo permite inferir acerca dos possíveis mecanismos físicos em desenvolvimento ao longo do ensaio, como por exemplo (WOLYNEC, 2003; MACCAFFERTY, 2009):

- **dissolução da película de óxido.** Quando um aço inoxidável é imerso numa solução corrosiva inicialmente ocorre a dissolução do filme passivo, sendo o fenômeno acompanhado por uma queda acentuada do potencial de corrosão.
- **formação de película de óxido por precipitação.** Em determinados meios, pode-se formar na superfície do metal uma película passiva pelo mecanismo de precipitação. Durante esse fenômeno o potencial de corrosão aumenta consideravelmente.
- **variação da área anodicamente ativa.** Em determinadas soluções aeradas, a reação catódica de redução do oxigênio pode provocar a passivação de parte da superfície, variando a região anodicamente ativa, e por consequência o potencial de corrosão.

O conhecimento do potencial de corrosão pode contribuir na análise de processos corrosivos e na aplicação de técnicas de proteção, sendo bastante aplicado na avaliação da eficiência de proteções catódicas e de inibidores de corrosão. Contudo, é importante compreender as limitações da técnica para que não haja superinterpretação das informações fornecidas, sendo conveniente, principalmente em análises mais profundas, a adoção de técnicas complementares (MASNFELD, 2003; WOLYNEC, 2003).

3.5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*), também conhecida como impedância de corrente alternada (*alternating current impedance*), consiste na aplicação de uma corrente alternada senoidal de baixa amplitude – em geral 10 a 20 mV a partir do potencial de corrosão –, numa ampla faixa de frequência (comumente entre 100 kHz e 1 mHz) para avaliação da resposta do sistema à perturbação. A técnica tem sido muito utilizada no estudo do comportamento da corrosão de interfaces metal/meio, incluindo a avaliação de filmes passivos, tratamentos de superfície e revestimentos orgânicos (MASNFELD, 2003; MACCAFFERTY, 2009).

Na Figura 31 é apresentado arranjo esquemático de uma célula para realização de ensaio EIS.

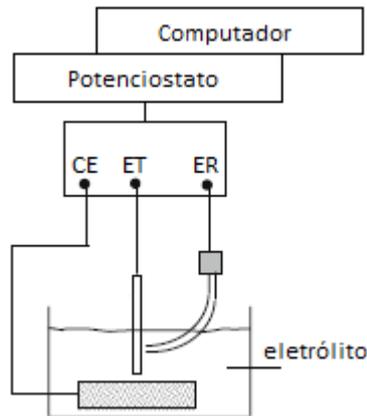


Figura 31. Arranjo esquemático de célula para ensaio EIS
(CE – contra eletrodo; ET – eletrodo de trabalho; ER – eletrodo de referência)
Fonte: Adaptação de MCCAFFERTY, 2009

Por trabalhar com sinais de baixa energia, a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica não destrutiva – que não altera as propriedades do corpo-de-prova ensaiado –, podendo ser repetida várias vezes no mesmo sistema (MANSFELD, 2003). Essa técnica permite avaliar processos corrosivos também em meios de baixa condutividade (WOLYNEC, 2003).

Quando um sistema eletroquímico é perturbado por um sinal de corrente alternada, conforme ilustrado na Figura 32, o sistema relaxa para um novo estado estacionário, sendo o tempo requerido para este relaxamento conhecido como constante de tempo, dado pelo produto entre a resistência e a capacitância do sistema (MCCAFFERTY, 2009).

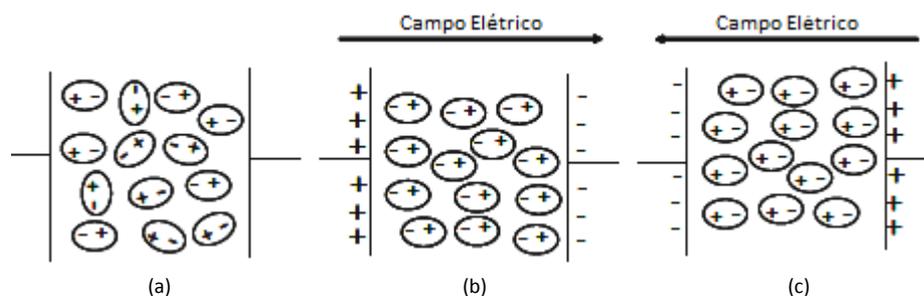


Figura 32. Representação esquemática da orientação dos dipolos de um sistema.
(a) Orientação aleatória na ausência de um campo elétrico. (b) e (c) Alinhamento dos dipolos com o campo elétrico
Fonte: Adaptação de MCCAFFERTY, 2009

O tratamento dos dados obtidos pelo ensaio de impedância utiliza conceitos relacionados aos números complexos (WOLYNEC, 2003). As fórmulas envolvidas no tratamento dos dados da técnica estão relacionadas na Tabela 5.

Tabela 5. Fórmulas utilizadas no tratamento dos dados da impedância

(a) $z = a + jb$	(i) $Z = R_S + \frac{R_P}{1 + \omega^2 R_P^2 C_{dl}^2} - j \frac{\omega R_P^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_P^2 C_{dl}^2}$
(b) $ z = \sqrt{a^2 + b^2}$	(j) $Z = Z' + jZ''$
(c) $E = E_0 e^{j\omega t}$	(k) $Z' = R_S + \frac{R_P}{1 + \omega^2 R_P^2 C_{dl}^2}$
(d) $E = E_0 (\cos \omega t + j \sin \omega t)$	(l) $Z'' = -\frac{\omega R_P^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_P^2 C_{dl}^2}$
(e) $I = I_0 e^{j\omega(t-\delta)}$	(m) $\left[Z' - \left(R_S + \frac{R_P}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_P}{2} \right)^2$
(f) $Z(\omega) = \frac{E(\omega, t)}{I(\omega, t)}$	(n) $ Z = (Z'^2 + Z''^2)^{\frac{1}{2}}$
(g) $Z_R = R$	(o) $\omega_{\max} = \frac{1}{R_P C_{dl}}$
(h) $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$	

z número complexo	I corrente (circuito corrente alternada)
a parte real	δ ângulo de fase
b parte imaginária	Z impedância (circuito corrente alternada)
$ z $ módulo de z	R resistência
j $\sqrt{-1}$	Z_C impedância capacitor
E tensão (circuito corrente alternada)	R_P resistência de polarização
E_0 amplitude da tensão (circuito corrente alternada)	R_S resistência da solução
t tempo	C_{dl} capacitância da dupla camada
ω frequência angular	Z' parte real da impedância
	Z'' parte imaginária da impedância

Fonte: Adaptação de WOLYNEC, 2003; MCCAFFERTY, 2009

A melhor interpretação das informações geradas pela espectroscopia de impedância eletroquímica é obtida pela correlação dos resultados com circuitos elétricos equivalentes, que fornecem respostas semelhantes às fornecidas pelos processos físico-químicos do sistema em análise (MANSFELD, 2003). O circuito equivalente simples consiste de uma resistência (R_S) em série com a combinação em paralelo de uma resistência (R_P) e um capacitor (C_{dl}), conforme ilustrado na Figura 33 (MCCAFFERTY, 2009).

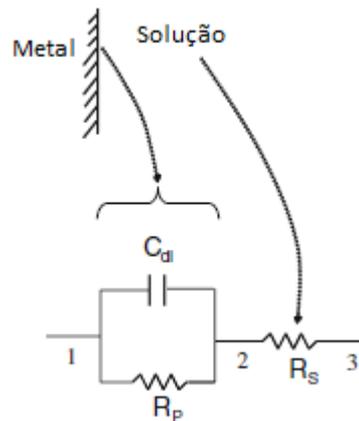


Figura 33. Representação do circuito elétrico equivalente básico aplicado na técnica de impedância (Rp – resistência de polarização; Rs – resistência da solução; Cdl – capacitância da dupla camada)

Fonte: Adaptação de MCCAFFERTY, 2009

Os dados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica comumente são apresentados na forma dos diagramas de *Nyquist* e de *Bode*, como ilustrado na figura 34. No diagrama de *Nyquist* a variação da impedância em função da frequência é traçada em um plano complexo em termos de sua parte real (Z') e imaginária (Z''). No diagrama de *Bode* a resposta do sistema é plotada em termos do logaritmo da frequência e do módulo da impedância $|Z|$ (MANSFELD, 2003; MCCAFFERTY, 2009).

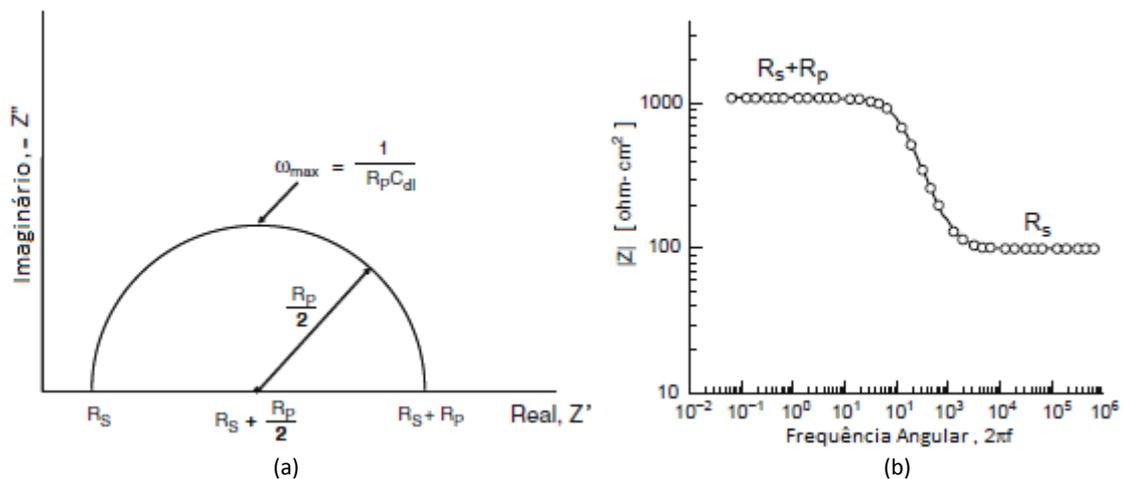


Figura 34. Representação esquemática dos diagramas de *Nyquist* (a) e *Bode* (b)

Fonte: Adaptação de MCCAFFERTY, 2009

O principal parâmetro determinado pela técnica é a resistência de polarização (R_p), cujo valor é inversamente proporcional à velocidade de corrosão, sendo adequado para avaliação da taxa e dos mecanismos de corrosão desenvolvidos no sistema (metal/meio), permitindo inferências acerca da estabilidade do filme passivo do metal (ASTM G106-89, 2010).

Na prática, o valor da resistência de polarização (R_p) pode ser determinado por softwares dedicados que correlacionam os dados obtidos no ensaio com um circuito elétrico equivalente, retornando parâmetros de interesse (valores dos elementos do circuito) e bases para validação do circuito selecionado, incluindo o valor do qui-quadrado e a visualização gráfica das curvas, conforme gráficos apresentados na Figura 35.

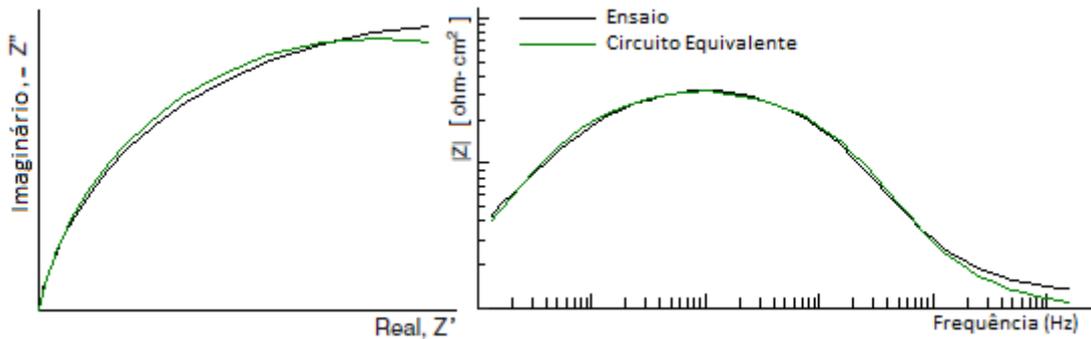


Figura 35. Sobreposição das curvas de um ensaio EIS e do circuito equivalente selecionado no software Zview

3.5.5. Polarização Potenciodinâmica Cíclica

A polarização potenciodinâmica cíclica (*Cyclic Potentiodynamic Polarization – CPP*) é uma técnica eletroquímica sensível que fornece, por meio da curva de polarização gerada, uma assinatura do comportamento corrosivo de um metal num dado meio, possibilitando avaliação quanto a propensão do metal à corrosão uniforme, à passivação ou à corrosão localizada. Nesta técnica, o potencial entre o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova) e o eletrodo de referência é variado numa taxa constante (em geral 0,167 mV/s), do potencial de corrosão (ou de um potencial inferior) até um potencial ou uma densidade de corrente (corrente / área exposta) limite, quando então a varredura é invertida, sendo a corrente resultante entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo medida e registrada. A plotagem do potencial aplicado (ordenada) versus a densidade de corrente medida (abscissa) fornece a curva de polarização do metal (FRANKEL e BEAVERS; ASTM G61-86, 2014).

Em geral, os mecanismos da corrosão por pite e em frestas são associados a degradação do filme passivo do metal, de modo que a análise de uma curva de polarização cíclica deve dedicar particular atenção ao potencial de quebra do filme passivo (*breakdown potential*) e ao potencial de proteção. O *breakdown* (E_{pite}) é caracterizado pelo disparo (aumento brusco) da

corrente e representa o início da formação dos pites. O potencial de proteção (E_{prot}) é determinado pelo potencial no qual a curva da varredura reversa cruza a região de passivação. Em ambos os parâmetros, quanto mais eletropositivo for o potencial, menor é a susceptibilidade do metal à corrosão localizada. O potencial de proteção indica o ponto a partir do qual, no retorno da varredura, o desenvolvimento dos pites (se presente) é cessado pela repassivação (SCULLY e TAYLOR, 1992).

Na polarização potenciodinâmica de um aço inoxidável em meio ácido, no ramo catódico, abaixo do potencial de corrosão, a baixa taxa de dissolução do metal ocorre devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio. No ramo anódico ocorrem as reações de dissolução do óxido de cromo (camada passiva) e, dependendo do potencial aplicado, do próprio aço (WOLYNEC, 2003).

O gráfico apresentado na Figura 36 ilustra a curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em meio ácido, identificando regiões, fenômenos e parâmetros de interesse.

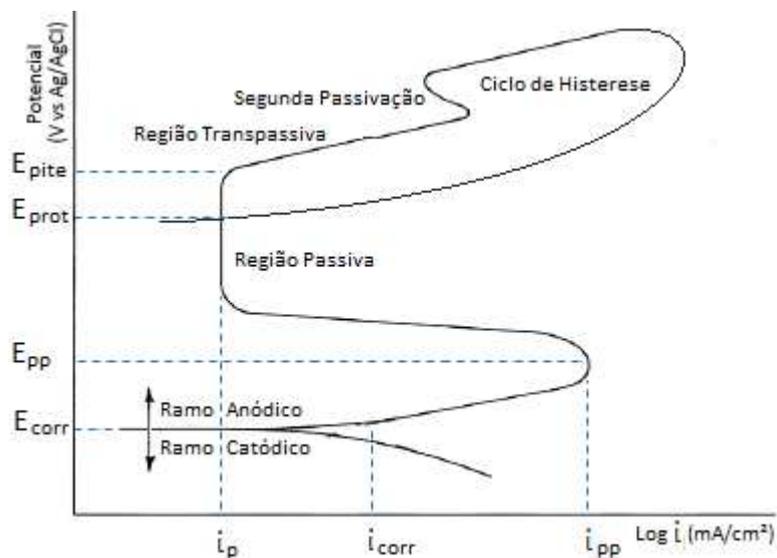


Figura 36. Representação esquemática da curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em meio ácido
(E_{pite} – potencial de pite; E_{prot} – potencial de proteção; E_{pp} – potencial da primeira passivação; E_{corr} – potencial de corrosão;
 i_p – densidade de corrente na região passiva; i_{pp} – densidade de corrente da primeira passivação)

Fonte: Adaptação de FRANKEL e BEAVERS; e SCULLY e TAYLOR, 1992

No documento *Recommended Protocol For Cyclic Potentiodynamic Polarization Curves And Data Analysis*, Frankel e Beavers apresentam método para avaliação da severidade da corrosão localizada com base na forma característica da curva de polarização, de acordo com cinco categorias pré-definidas, conforme descrito abaixo e ilustrado na Figura 37.

A categoria 1 é caracterizada pela histerese negativa, onde a corrente passiva na varredura reversa é menor do que na varredura direta. Também se enquadram nessa categoria os casos em que há sobreposição parcial da corrente na varredura direta e reversa, sem evidência de histerese em parte da curva. Nesse formato, o potencial que marca o disparo da corrente não é relacionado ao potencial de pite, sendo relativo ao comportamento transpassivo do metal (E_{trans}). Corrosão por pite ou em frestas quase nunca são identificadas em amostras com curvas de polarização classificadas nessa categoria, sugerindo que o meio é incapaz de quebrar a camada passiva da liga. Na categoria 2 o potencial de proteção está bem acima do potencial de corrosão, não sendo provável que em serviço ocorra corrosão localizada caso as condições de teste sejam representativas. Na categoria 3 o potencial de proteção é pouco superior ao potencial de corrosão, sendo o metal considerado susceptível ao desenvolvimento de pites quando a diferença entre estes potenciais for inferior a 200 mV. A categoria 4 tem potencial de proteção inferior ao potencial de corrosão e ciclo de histerese aberto, sugerindo que não há repassivação após a formação dos pites. Na categoria 5, diferentemente das demais, não há aumento acentuado da corrente marcando a quebra do filme passivo, ao invés disso, a corrente aumenta gradativamente com a elevação do potencial aplicado, sugerindo a formação de pites ou corrosão em frestas em potenciais logo acima do potencial de corrosão. Nessa categoria o potencial de proteção e de pite não podem ser determinados pela técnica (FRANKEL e BEAVERS).

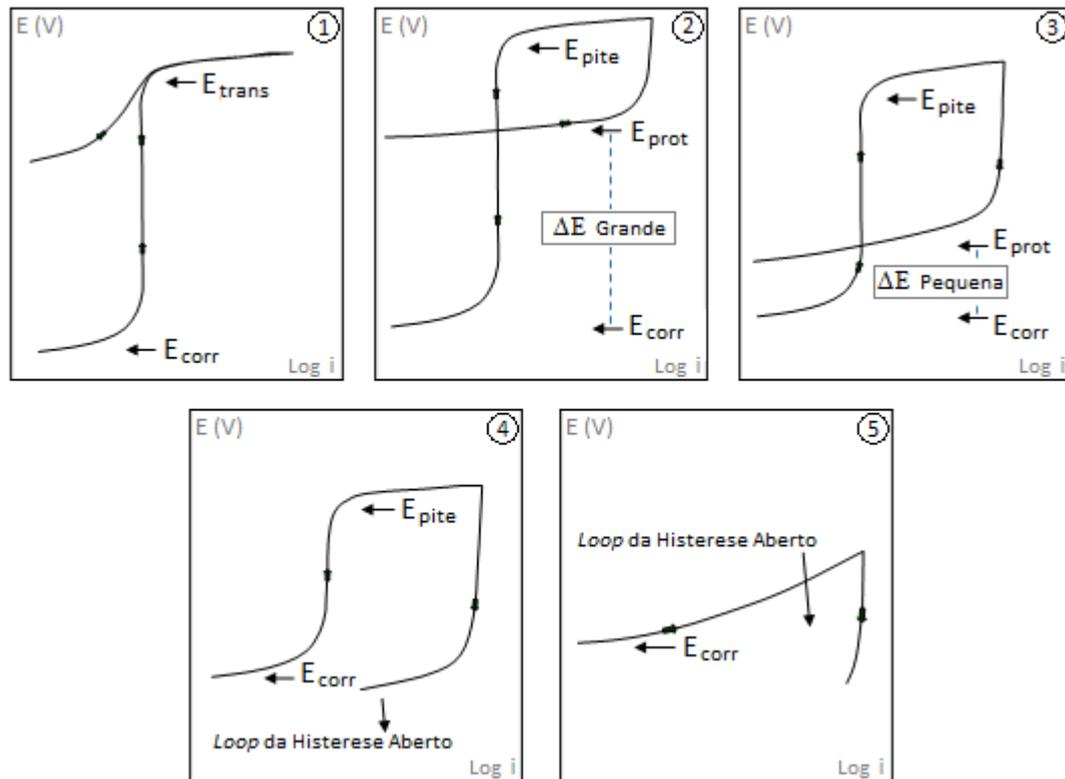


Figura 37. Categorias das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica
 Fonte: Adaptação de FRANKEL e BEAVERS

Diversos parâmetros do ensaio podem influenciar os resultados obtidos pela técnica, estando entre os mais relevantes: a definição dos potenciais de início, de reversão (pode ser limitada pela densidade de corrente) e de finalização; o grau de acabamento e a área exposta da amostra; e a taxa de varredura (ASTM G61-86, 2014).

3.5.6. Determinação do Grau de Sensitização

A avaliação da sensitização de um aço inoxidável austenítico pode ser realizada através de dois métodos comumente empregados, um qualitativo e outro quantitativo.

O método qualitativo baseia-se na norma ASTM A262-14 prática A, a qual descreve o processo de preparação da amostra a ser submetida à análise metalográfica (micrografia) com microscopia ótica ou eletrônica, e define uma classificação em três níveis de sensitização em função do grau de precipitação de carbeto nos contornos de grão, conforme ilustrado na Figura 38.

A preparação das amostras para imageamento é simples o suficiente para ser realizada em campo, e é feita através de procedimentos metalográficos clássicos seguidos de ataque eletroquímico para revelação dos precipitados (RAMALHO *et al*, 2012). Se não há evidências de precipitados de carbeto nos contornos de grão a amostra é classificada como “*step*”. Se há presença de precipitados, mas nenhum grão é completamente cercado, a amostra é classificada como “*dual*”. Por último, caso um ou mais grãos estejam completamente cercados por carbeto de cromo, a amostra é classificada como “*ditch*” (ASTM A262-14, 2014).

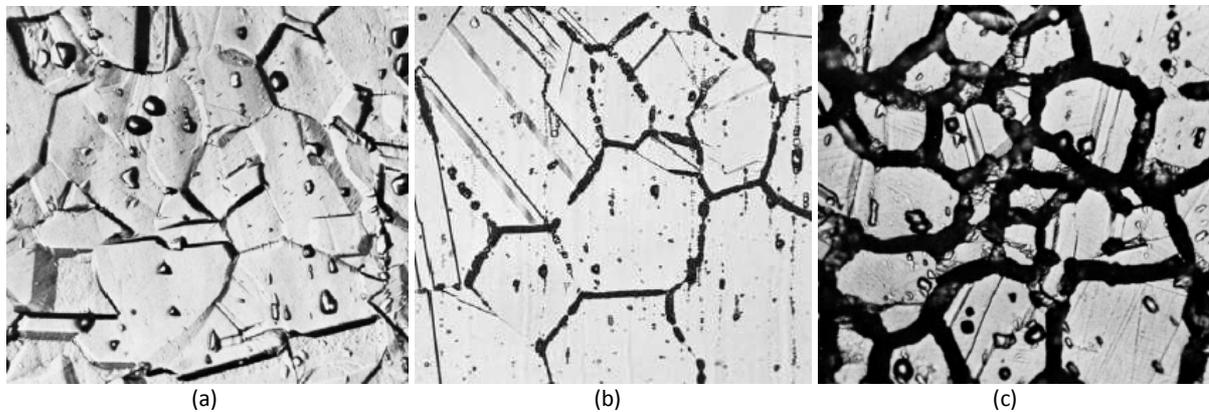


Figura 38. (a) Amostra *step*. (b) Amostra *dual*. (c) Amostra *ditch*
Fonte: ASTM A262-14, 2014

A avaliação quantitativa do grau de sensitização de um aço inoxidável pode ser feita numa célula eletroquímica através do ensaio de reativação potenciocinética de duplo loop (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation – DL-EPR*). Em síntese, a técnica consiste na varredura potenciodinâmica, com taxa constante, em meio ácido, do potencial de corrosão até a faixa passiva, seguido da reversão da varredura, com retorno ao potencial de corrosão. As correntes máximas de ativação (I_a) e reversão (I_r) são obtidas, sendo o grau de sensitização determinado pela razão entre elas, conforme ilustrado na Figura 39 (MANSFELD, 2003; WOLYNEC, 2003).

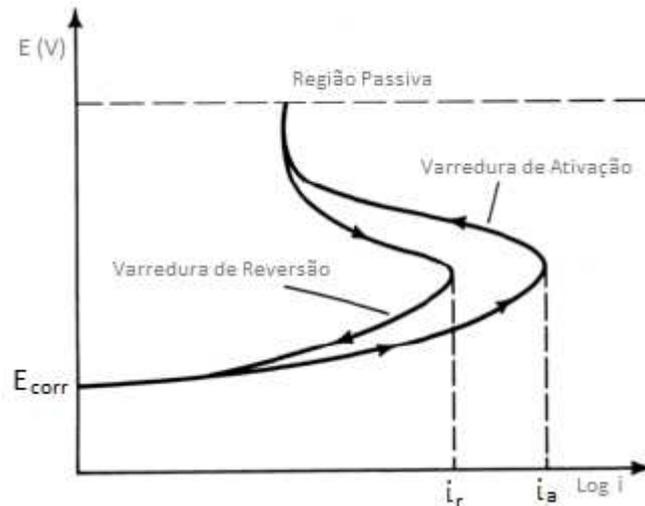


Figura 39. Representação esquemática de uma curva do ensaio DL-EPR
 Fonte: Adaptação de MANSFELD, 2003

Na varredura de reativação de aços sensitizados a passivação da região adjacente aos contornos de grão é incompleta devido ao empobrecimento de cromo, resultando numa maior diferença entre as correntes máximas de ativação e reversão. Nos materiais não sensitizados, a película passiva permanece essencialmente íntegra durante as varreduras de ativação e reversão, resultando numa pequena diferença entre as correntes de pico (SCULLY e TAYLOR, 1992).

As normas ISO 12732 e ASTM G108-94 apresentam requisitos para realização do ensaio DL-EPR e estabelecem critério prático para avaliação do grau de sensitização de um aço inoxidável com base na razão entre as correntes máximas de ativação (i_a) e reversão (i_r), conforme limites apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Critério para interpretação do grau de sensitização de aços inoxidáveis

i_r/i_a	Interpretação do Grau de Sensitização
< 0,010	Não Sensitizado
0,01 a 0,05	Ligeiramente Sensitizado
> 0,05	Sensitizado

Fonte: ASTM G108-94, 2015

3.5.7. Análise Fluidodinâmica Computacional

A fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamic - CFD*) é uma técnica aplicada na análise de sistemas envolvendo escoamento, transferência de calor, reações químicas e fenômenos associados, que utiliza métodos numéricos para resolução de equações diferenciais que englobam conservação de massa, energia e quantidade de movimento. Sua aplicação, que depende da utilização de software específico, consiste de três etapas básicas: pré-processamento, processamento e pós-processamento. No pré-processamento são definidas a geometria do sistema, as características físicas dos materiais e fluidos, as condições de contorno e os parâmetros numéricos, sendo o modelo discretizado em uma grande quantidade de elementos de geometria regular denominada malha computacional. Na etapa de processamento a simulação é desenvolvida com a solução iterativa das equações, sendo os resultados apresentados através de perfis, curvas de nível, linhas de fluxo, ou de variáveis como velocidade, pressão, temperatura, concentração, etc. No pós-processamento a capacidade do modelo em representar o sistema real é avaliada. Com o modelo validado, os resultados obtidos podem ser utilizados na análise do sistema em estudo (VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007).

Considerando a significativa influência dos parâmetros de escoamento no desenvolvimento de processos corrosivos, a fluidodinâmica computacional tem sido aplicada como método analítico auxiliar na avaliação da corrosão em diferentes equipamentos e sistemas industriais.

Gruber, Schaler e Obernberger (2015) aplicaram a técnica CFD para estimar o potencial de corrosão à alta temperatura de pontos do sistema de exaustão dos gases de combustão de uma caldeira a biomassa.

No trabalho de Guan *et al.* (2017), simulação CFD foi utilizada juntamente com técnica eletroquímica de múltiplos microeletrodos (*Wire Bean Electrode – WBE*) para avaliar a corrosão por dióxido de carbono num gasoduto de aço X80 com fluxo bifásico gás-líquido.

Qiao *et al.* (2016) utilizou simulação CFD em conjunto com a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica para análise de falha numa junta soldada de um gasoduto de aço X65, conforme ilustrado na Figura 40.

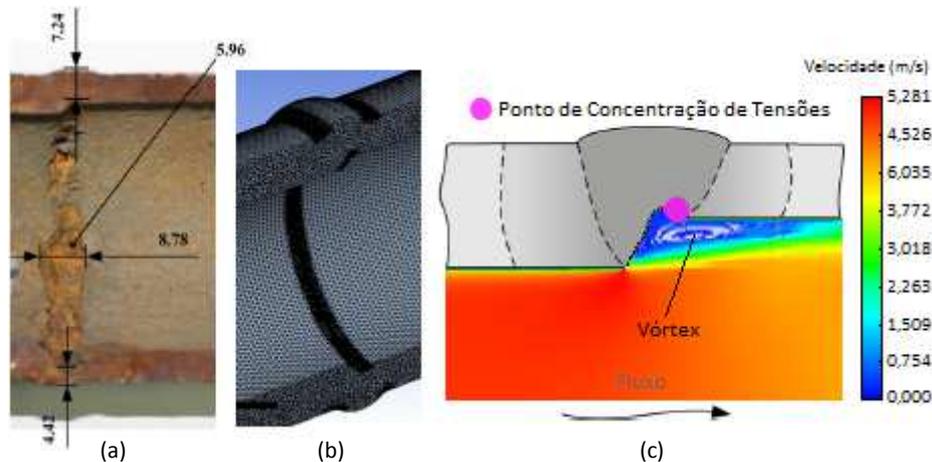


Figura 40. Representação de uma análise de falha com auxílio CFD. (a) Peça avariada - medidas em mm. (b) Geometria da peça em malha computacional. (c) Perfil de velocidade do fluxo, com identificação de vórtex
Fonte: Adaptação de QIAO *et al.*, 2016

3.6. Análise de Falhas

Em geral, indústrias de processamento são completamente dependentes de equipamentos para desenvolver os seus processos produtivos, de modo que falhas podem acarretar nas mais variadas consequências: desde o mero prejuízo resultante do custo de reparo, até o comprometimento da rentabilidade devido a perdas de produção, influenciando ainda dimensões intangíveis, extremamente importantes, como confiabilidade e segurança operacional (AFFONSO, 2002).

A falha de um componente ou equipamento é marcada pela perda da capacidade do item de desempenhar sua função, sendo causada por fatores como: sobrecarga, defeitos pré-existentes, ataque pelo meio, ou desgaste natural. A sobrecarga está comumente relacionada a projetos inadequados (subdimensionamento) e/ou a regimes de operação fora das condições limite. Defeitos de fabricação e montagem podem não ser identificados nas etapas de controle da qualidade, vindo a causar falha do componente em serviço. A interação dos equipamentos com o meio (atmosfera, fluido de processo, etc.) pode degradar as propriedades de seus materiais, causando desgaste prematuro e os tornando mais

susceptíveis a falhas. Mesmo equipamentos projetados, fabricados, montados e operados corretamente podem falhar em serviço pelo esgotamento da sua vida útil em decorrência do desgaste natural, sendo imprescindível a adoção de estratégias eficazes de manutenção e inspeção para o alcance de patamares satisfatórios de confiabilidade operacional (PETROBRAS N-2784, 2010; PELLICCIONE *et al*, 2012).

Ao permitir a compreensão dos mecanismos e das causas associadas a ocorrência de uma falha, a Análise de Falhas se institui com uma importante ferramenta para inibição de reincidências, sendo determinante no processo de deslocamento das atividades de manutenção e inspeção do eixo reativo para o preventivo, com ganhos diretos em termos de eficiência, confiabilidade e segurança (AFFONSO, 2002).

A norma Petrobras N-2784 define importantes conceitos relacionados à Análise de Falhas (PETROBRAS N-2784, 2010):

- **causa raiz:** circunstâncias associadas ao projeto, fabricação, instalação, uso e manutenção que conduzem a uma falha;
- **confiabilidade:** capacidade de um item em desempenhar com sucesso suas funções específicas, durante um determinado período de tempo, dentro de condições especificadas de utilização e operação;
- **consequência da falha:** manifestação de como o evento de falha pode impactar recursos humanos, ambientais e/ou materiais, expressa sob forma de danos à saúde, impactos ao meio ambiente, perda econômica e/ou prejuízos à imagem da Companhia;
- **falha:** término da capacidade de um item de desempenhar uma função requerida;
- **inspeção:** atividade executada periodicamente para avaliar as condições físicas de um equipamento;
- **item:** qualquer parte, componente, dispositivo, subsistema, unidade funcional, equipamento ou sistema que possa ser considerado individualmente;
- **mecanismo de falha:** processo físico, químico ou outro que conduz a uma falha;
- **modo de falha:** o efeito pelo qual uma falha é observada no item que falhou;
- **tempo médio entre falhas (*Mean Time Between Failures – MTBF*):** tempo médio entre duas falhas consecutivas de um item;
- **tempo médio até a falha (*Mean Time To Failure - MTTF*):** tempo médio até a falha de um item;

- **tempo médio de reparo (*Mean Time To Repair - MTTR*):** tempo médio para que um item seja reparado.

Pinto e Xavier (2001) abordam disponibilidade como sendo o principal objetivo da manutenção e a definem como “o tempo em que o equipamento, sistema ou instalação está disponível para operar”.

A norma da Petrobras que dispõe sobre Técnicas Aplicáveis à Engenharia de Confiabilidade cita a técnica Análise de Modos, Efeitos e Criticidade de Falhas (*Failure Modes, Effects and Criticality Analysis – FMECA*) como “método estruturado para identificar potenciais modos de falha, causas, efeitos e criticidades no desempenho de um sistema, indicando medidas para diminuição da ocorrência de falhas e/ou mitigação de suas consequências”. A norma sugere que a Análise de Falhas é normalmente feita pela identificação dos modos de falha, suas causas e efeitos, sendo recomendada a apresentação dos resultados em planilhas contendo informações como: identificação do item, função, modo de falha, mecanismo de degradação, causa da falha, efeito e modo de detecção (PETROBRAS N-2781, 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste projeto contemplou a utilização de diferentes técnicas para o estudo da corrosão nas Usinas de Biodiesel da Petrobras Biocombustível, compreendendo seis anos de trabalho, envolvendo avaliações de campo, ensaios em serviço e em laboratório, com adoção de métodos analíticos, eletroquímicos e corrosionais.

Sob diferentes níveis de aprofundamento, os principais materiais susceptíveis a processos corrosivos instalados nas unidades de produção foram analisados, notadamente: AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L, AISI 904L, SAF 2205, SAF 2507 e HASTELLOY B3.

Na Figura 41 é apresentada uma perspectiva panorâmica do desenvolvimento do projeto, identificando as técnicas aplicadas e os materiais analisados.

AVALIAÇÕES DE CAMPO	
Análise do Histórico de Falhas	AISI 304L, AISI 316L, AISI 904L, SAF 2205, SAF 2507, HASTELLOY B3
Estudo de Casos de Falhas	AISI 304L, AISI 316L, AISI 904L, SAF 2205, SAF 2507, HASTELLOY B3
ENSAIOS EM SERVIÇO	
Cupons de Perda de Massa	AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L, AISI 904L
Sondas de Resistência Elétrica	AISI 316L
ENSAIOS EM LABORATÓRIO (Técnicas Eletroquímicas)	
Medida do Potencial em Circuito Aberto	AISI 316L, AISI 904L
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	AISI 316L, AISI 904L
Polarização Potenciodinâmica Cíclica	AISI 316L, AISI 904L
Avaliação da Sensitização - Reativação Potenciocinética	AISI 316L, AISI 904L
ENSAIOS EM LABORATÓRIO (Técnicas Analíticas)	
Microscopia Óptica	AISI 316L, AISI 904L
Microscopia Eletrônica de Varredura	AISI 316L, AISI 904L
Identificação de Liga por Fluorescência de Raio X	AISI 316L, AISI 904L
Avaliação da Sensitização – Micrografia (ASTM-262-14)	AISI 316L, AISI 904L
Análise Fluidodinâmica Computacional	AISI 904L

Figura 41. Técnicas aplicadas e os materiais analisados no projeto

4.1. Avaliações de Campo

A análise do histórico de falhas realizada neste trabalho contemplou a avaliação de registros de operação e manutenção, compreendendo o período entre janeiro de 2010 e janeiro de 2012, com vistas ao mapeamento, sob a ótica da corrosão, dos pontos críticos (trechos com maior número de ocorrências) no processo. Estima-se que pelo menos 65% das falhas por corrosão registradas nas três Usinas no período tenham sido analisadas.

A identificação dos trechos críticos foi base para determinação dos locais de instalação dos provadores de corrosão (sondas de resistência elétrica e cupons de perda de massa) aplicados na coleta de dados em serviço.

Além da análise do histórico de falhas, a avaliação de campo contemplou o estudo de vinte e dois casos de corrosão registrados nas Usinas, compreendendo o período entre janeiro de 2010 e junho de 2016. Os casos são apresentados por meio de fichas de falha que dispõem de fotos, dados de processo, do componente e da própria falha, conforme definições da norma PETROBRAS N-2781 (2010).

O estudo de casos de falha influenciou sobremaneira a especificação dos ensaios de laboratório.

4.2. Ensaios em Serviço

A aquisição de dados de corrosão em serviço utilizou as técnicas de monitoração por cupons de perda de massa e por sondas de resistência elétrica, tendo sido instalados nove porta-cupons e seis sondas de resistência elétrica, em seis diferentes pontos da unidade de transesterificação da Usina de Biodiesel de Montes Claros.

O procedimento adotado para implantação do sistema de monitoração da corrosão na unidade seguiu as orientações constantes nas normas PETROBRAS N-2785 (2010), NACE RP-0775 (2005) e ASTM G1-3 (2011).

Os seis pontos de instalação dos provadores de corrosão foram definidos com base na análise do histórico de falhas, considerando também a complexidade da montagem.

Os quinze provadores instalados monitoram as condições operacionais (interações metal/meio) que representam os trechos onde ocorreram mais de 80% das falhas relacionadas à corrosão nas Usinas.

Nas Tabelas de 7 a 12 são apresentadas as principais informações dos pontos de monitoração, incluindo a identificação do local no fluxograma, foto da instalação, condições operacionais e materiais avaliados.

Tabela 7. Ponto de Monitoração 01

Local de Instalação	Trecho entre o misturador estático A-2014 e o decantador V-2006
Fluido	Biodiesel de processo em neutralização (a jusante da dosagem de água ácida)
Temperatura	69 °C
pH	4,5 – 6,5
Vazão Mássica	8,5 - 15,0 t/h
Provadores Instalados	1 sonda de resistência elétrica e 3 porta-cupons
Materiais Avaliados	Sonda: AISI 316L / Cupons: AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L

Tabela 8. Ponto de Monitoração 02

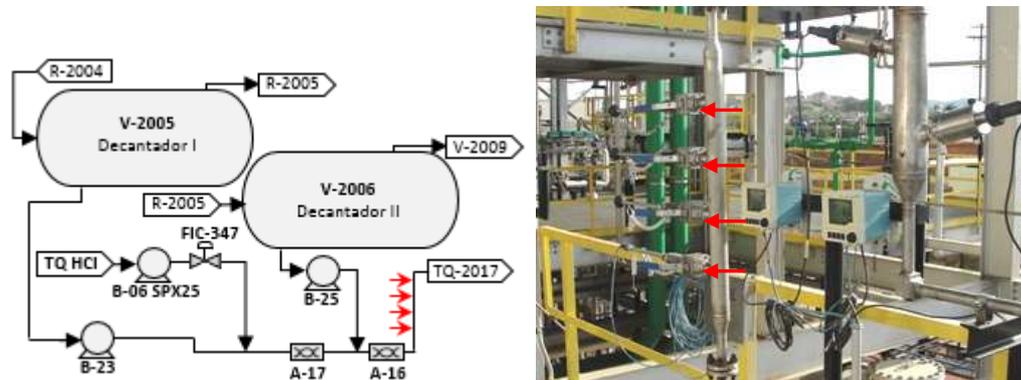
	
<p>Figura 43. Identificação do ponto de monitoração 02 (no fluxograma, à esquerda; na unidade, à direita)</p>	
Local de Instalação	Trecho entre o misturador estático A-2016 e o permutador P-22
Fluido	Glicerina de processo (a jusante da dosagem de ácido clorídrico)
Temperatura	69 °C
pH	4,0 - 5,5
Vazão Mássica	1,6 - 2,4 t/h
Provadores Instalados	1 sonda de resistência elétrica e 3 porta-cupons
Materiais Avaliados	Sonda: AISI 316L / Cupons: AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L

Tabela 9. Ponto de Monitoração 03

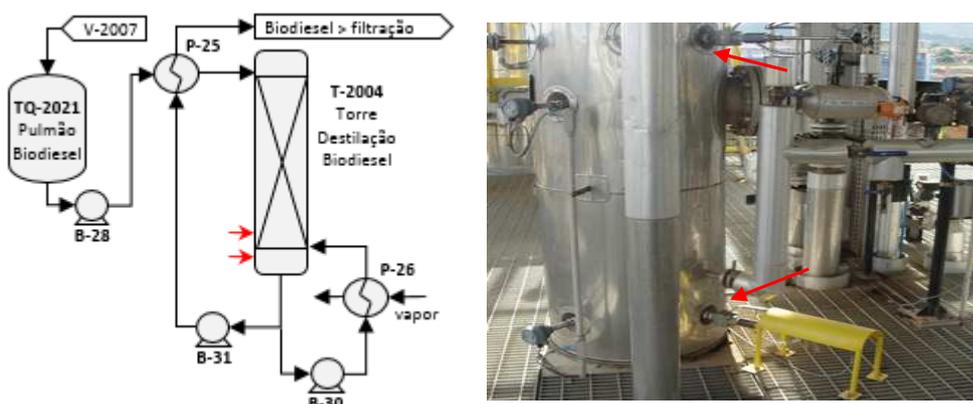
	
<p>Figura 44. Identificação do ponto de monitoração 03 (no fluxograma, à esquerda; na unidade, à direita)</p>	
Local de Instalação	T-2004 (Torre de Destilação de Biodiesel)
Fluido	Biodiesel de processo (em destilação p/ remoção de água, metanol e impurezas)
Temperatura	155 °C
pH	5,5 - 6,5
Vazão Mássica	7,0 - 13,0 t/h
Provadores Instalados	1 sonda de resistência elétrica e 1 porta-cupom
Materiais Avaliados	Sonda: AISI 316L / Cupom: AISI 316L

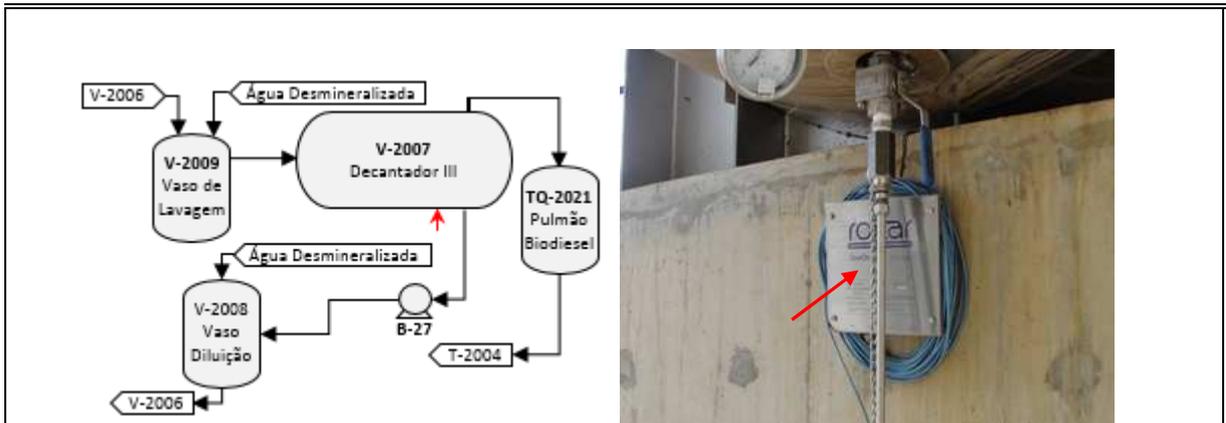
Tabela 10. Ponto de Monitoração 04

<p>Figura 45. Identificação do ponto de monitoração 04 (no fluxograma, à esquerda; na unidade, à direita)</p>	
Local de Instalação	T-2005 (Torre de Destilação de Glicerina)
Fluido	Glicerina de processo (em destilação p/ remoção de água, metanol e impurezas)
Temperatura	85 °C
pH	4,0 - 5,5
Vazão Mássica	1,6 - 2,4 t/h
Provadores Instalados	1 sonda de resistência elétrica e 1 porta-cupom
Materiais Avaliados	Sonda: AISI 316L / Cupom: AISI 904L

Tabela 11. Ponto de Monitoração 05

<p>Figura 46. Identificação do ponto de monitoração 05 (no fluxograma, à esquerda; na unidade, à direita)</p>	
Local de Instalação	V-2009 (Vaso de Lavagem de Biodiesel)
Fluido	Biodiesel de processo e água desmineralizada
Temperatura	69 °C
pH	5,5 - 6,5
Vazão Mássica	7,5 - 14,0 t/h
Provadores Instalados	1 porta-cupom
Materiais Avaliados	AISI 316L

Tabela 12. Ponto de Monitoração 06

 <p>Figura 47. Identificação do ponto de monitoração 06 (no fluxograma, à esquerda; na unidade, à direita)</p>	
Local de Instalação	Vaso Decantador N°3 (V-2007)
Fluido	Fase inferior: água ácida (1,5 – 2,0 % HCl) / Fase superior: biodiesel
Temperatura	69 °C
pH	3,0 - 4,0
Vazão Mássica	8,0 - 14,0 t/h
Provedores Instalados	1 sonda de resistência elétrica
Materiais Avaliados	AISI 316L

4.2.1. Cupons de Corrosão

A monitoração com cupons de perda de massa analisou o desempenho em serviço dos aços inoxidáveis AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L, em cinco diferentes pontos do processo, compreendendo cinco campanhas que englobaram o período entre 20.04.2012 e 05.08.2016 (1568 dias).

Foram ensaiados os materiais predominantes nos pontos de monitoração e materiais teoricamente compatíveis, tendo sido utilizados 45 cupons circulares, conformados a partir de chapas laminadas que bem representam as superfícies dos equipamentos de processo. Os cupons utilizados foram fabricados pela empresa *Sandvik*.

As dimensões dos cupons são identificadas na Figura 48.

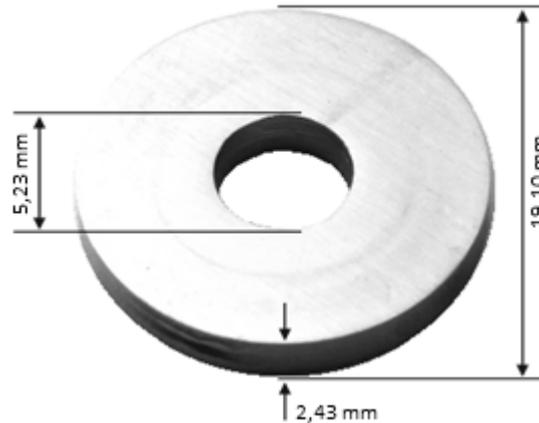


Figura 48. Dimensões dos cupons de corrosão utilizados no projeto

Os cupons foram montados em porta-cupons da fabricante *Metal Samples Corrosion Monitoring Systems*, modelo LP2100, com plug de 1" rosca NPT, corpo em aço inoxidável AISI 316, comprimento máximo de inserção de 6,92", retráteis, instalados com válvulas e correntes de segurança que possibilitam a inserção e remoção dos cupons com a unidade em operação, conforme ilustrado na Figura 49.

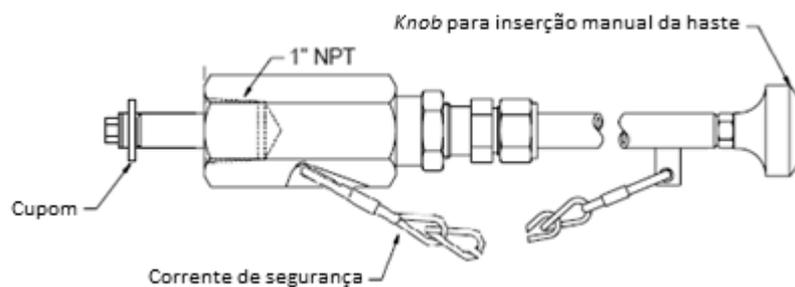


Figura 49. Desenho ilustrativo do porta-cupom LP2100
Fonte: Adaptação de METALSAMPLES, 2012a

Buscando a mínima interferência no processo, os provadores de corrosão foram instalados tangenciando a parede dos equipamentos, conforme ilustrado na Figura 50.

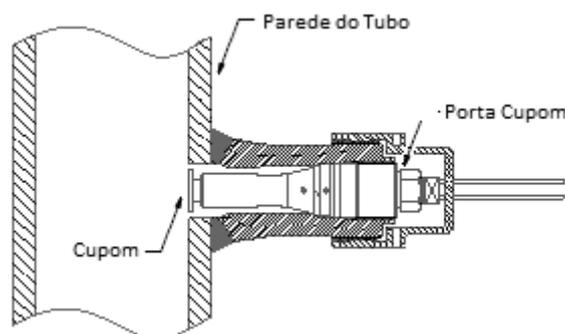


Figura 50. Ilustração do posicionamento dos provadores de corrosão nos equipamentos
Fonte: Adaptação de METALSAMPLES, 2012a

Abaixo segue o procedimento de execução aplicado na monitoração da corrosão com cupons de perda de massa:

1. Armazenar os cupons em recipiente não metálico, envolto de algodão e com sílica gel para absorção de umidade.
2. Manipular os cupons com luvas para evitar oxidação e contaminação pelo manuseio.
3. Identificar os cupons com a punção do número de controle.
4. Limpar os cupons com acetona antes da pesagem inicial.
5. Com os cupons limpos e secos, medir massa inicial em balança com incerteza de medição de $\pm 0,1$ mg. Registrar dados em planilha.
6. Medir as dimensões dos cupons com paquímetro (incerteza $\pm 0,05$ mm) para determinação da área exposta, descontando a área coberta pelo dispositivo de fixação no porta-cupom. Registrar dados em planilha.
7. Fotografar os cupons antes da instalação.
8. Montar cupons nos portadores e checar isolamento elétrico com multímetro.
9. Instalar os porta-cupons no processo, registrando o local, o número de controle, a data e a hora da instalação.
10. Monitorar os parâmetros operacionais, registrando anormalidades que possam influenciar o processo corrosivo.
11. Após período definido para exposição, remover os porta-cupons do processo, registrando o local, o número de controle, a data e a hora da remoção.
12. Fotografar os cupons logo após a remoção.
13. Limpar os cupons com detergente neutro para remoção de resíduos oleosos.
14. Remover produtos de corrosão com a imersão dos cupons, por 20 min, em solução com 10% de ácido nítrico em água destilada, a 60 °C.
15. Limpar os cupons com detergente neutro e enxaguar com água destilada.
16. Com os cupons limpos e secos, medir massa final em balança com incerteza de medição de $\pm 0,1$ mg. Registrar dados em planilha.
17. Realizar exame visual e registrar observações.
18. Fotografar os cupons após exame visual.
19. Calcular a taxa de corrosão dos cupons aplicando a equação 3.

As pesagens dos cupons foram realizadas em balança analítica da marca *Sartorius*, modelo CPA324S, com incerteza de medição de $\pm 0,1$ mg.

A Figura 51 ilustra algumas etapas do procedimento de execução aplicado.



Figura 51. Ilustração de etapas do procedimento de monitoração da corrosão com cupons de perda de massa (Em sentido horário: armazenamento; teste de isolamento elétrico; remoção de óxidos; pesagem final)

4.2.2 Sondas de Resistência Elétrica

A monitoração com sondas de resistência elétrica analisou o desempenho em serviço do aço inoxidável mais utilizado na unidade, o AISI 316L.

Seis sondas foram instaladas em seis diferentes pontos do processo, abrangendo o período de monitoração entre 16.04.2012 e 03.05.2016 (1478 dias).

As sondas de resistência elétrica utilizadas são da marca *Metal Samples Corrosion Monitoring Systems*, modelo ER4200, com plug de 1" rosca NPT, corpo e elemento sensor em aço inoxidável AISI 316, elemento de vedação em epóxi, haste com 24" de comprimento, retráteis, instaladas com válvulas e correntes de segurança que possibilitam a inserção e remoção com a unidade em operação. Temperatura e pressão máxima de operação, respectivamente, de 260 °C e 102 bar. Espessura inicial do elemento sensor de 203.200 µm. A Figura 52 ilustra o modelo de sonda utilizado.

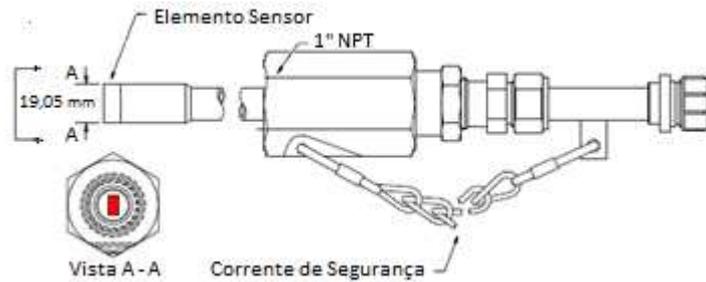


Figura 52. Desenho ilustrativo da sonda de resistência elétrica ER4200 (elemento sensor em vermelho)
 Fonte: Adaptação de METALSAMPLES, 2012b

Para registro dos dados em campo, e posterior transmissão das medições das sondas de resistência elétrica para o computador, foram utilizados seis instrumentos *CorrLog* (modelo PN 22721) e um *SandLog* (modelo PN 22720), todos da empresa *CorrOcean* ASA. O *CorrLog* recebe e armazena as medições das sondas, enquanto o *SandLog* (instrumento manual) é utilizado para transferir os dados de campo para o computador. As principais características do *CorrLog* modelo PN 22721 são: intervalo de aquisição entre 2 minutos e 24 horas; sensibilidade entre 10 e 100 ppm da espessura do elemento sensor; resolução de $0,01 \mu\text{A}$; armazenamento de até 1500 medições. Na Figura 53 é ilustrada a configuração utilizada para monitoração da corrosão com sondas de resistência elétrica.

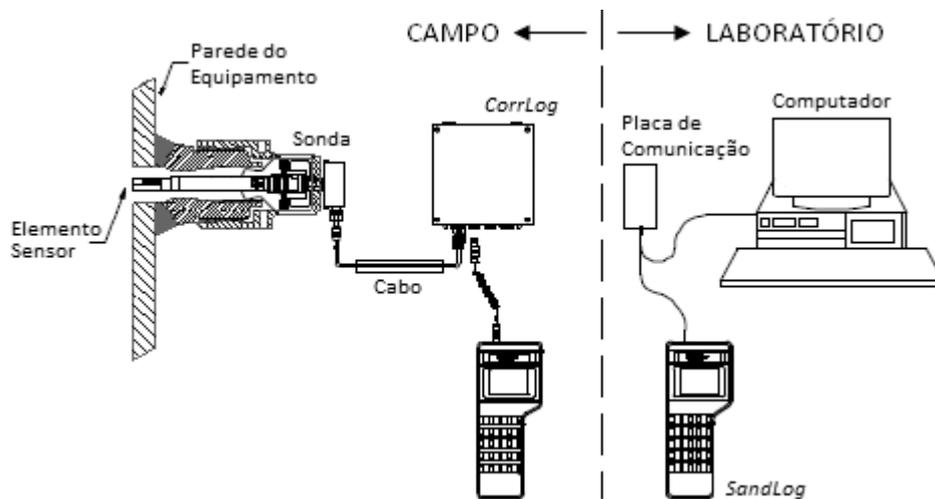


Figura 53. Configuração utilizada para monitoração da corrosão com sondas de resistência elétrica
 Fonte: Adaptação de METALSAMPLES, 2012b

Para tratamento dos dados de corrosão levantados pelas sondas de resistência elétrica foi utilizado o *software MultiTrend* versão 3.12 da empresa *CorrOcean*. O *software* permite visualizar a evolução da resistência elétrica, da perda de massa, e da taxa de corrosão ao longo do tempo de exposição.

4.3. Ensaio em Laboratório

As avaliações de campo e os ensaios em serviço propiciam uma compreensão sistêmica do desenvolvimento de processos corrosivos em unidades industriais, todavia com capacidade limitada para elucidação de detalhes específicos.

Neste trabalho, considerando a nítida correlação entre as falhas por corrosão e os procedimentos de soldagem utilizados, vínculo identificado no estudo de casos, ensaios de laboratório foram especificados visando a compreensão dos mecanismos associados às falhas por corrosão em juntas soldadas dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L, em serviço em meio contendo ácido clorídrico.

Para melhor desenvolvimento e análise, conforme disposto na Figura 41, os ensaios em laboratório foram abordados em dois subgrupos: um relacionado a técnicas eletroquímicas e outro a técnicas analíticas.

4.3.1. Confecção e Preparação dos Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova utilizados foram confeccionados a partir de amostras retiradas de juntas soldadas de tubulações dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L, com diâmetro externo de 2", schedule 40 (4,0 mm de espessura), sem costura, soldadas pelo processo TIG.

Com o intuito de se alcançar a máxima representatividade em relação ao histórico de falhas analisado, os procedimentos de soldagem adotados seguiram as especificações corriqueiramente utilizadas nos serviços de manutenção das Usinas.

Conforme orientação da norma PETROBRAS N-133 J, os parâmetros de soldagem (tensão, corrente e velocidade de avanço) foram controlados a fim de se garantir um aporte térmico (*heat input*) inferior a 2,2 kJ/mm.

Nas Tabelas 13 e 14 são identificados os parâmetros de soldagem aplicados na confecção dos corpos-de-prova.

Tabela 13. EPS aplicada na confecção dos corpos-de-prova do aço AISI 316L

EPS - ESPECIFICAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM							
EPS	250.014	RQPS	250.003	CÓDIGO/NORMA	ASME IX - 2000 / N 133 J	DATA	23.11.01
PROCESSO DE SOLDAGEM		GTAW (TIG)		METAL DE BASE (MB)		AISI 316L (PNUMBER 8)	
ESPESSURA		4,0 a 25,4 mm		TIPO DE CHANFRO		EM "V", DUPLO "V", MEIO "V", EM "K" E FILETE	
METAL DE ADIÇÃO RAIZ		AWS A5.9 / ER 316L		METAL DE ADIÇÃO ENCHIMENTO / ACAB.		AWS A5.9 / ER 316L	
DIÂMETRO VARETA		2,4 / 3,25 mm		ESPESSURA MÁXIMA DO METAL SOLDADO		10,0 mm	
TRATAMENTO TÉRMICO PARA ALÍVIO DE TENSÕES				NÃO APLICADO			
GÁS DE PROTEÇÃO		ARGÔNIO - 10 a 20 l/min		GÁS DE PURGA		ARGÔNIO - 10 a 20 l/min	
TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO				15 °C (PARA TEMPERATURAS INFERIORES A 15 °C, PRÉ AQUECER A 50 °C)			
TEMPERATURA MÁXIMA INTERPASSE				MÁXIMA 150 °C		PÓS-AQUECIMENTO	
						NÃO APLICADO	
POSIÇÃO DE SOLDAGEM		TODAS		PROGRESSÃO DA SOLDAGEM		ASCENDENTE	
TIPO DE JUNTA		TOPO, EM ÂNGULO E SOBREPOSTA					
LIMPEZA INICIAL / INTERPASSE			ESMERILHAMENTO E/OU ESCOVAMENTO				
CORRENTE / POLARIZAÇÃO			CONTÍNUA / POLARIDADE DIRETA		FAIXA CORRENTE		80 - 180 A
FAIXA TENSÃO		10 - 14 V		VELOCIDADE SOLDAGEM		5 a 15 cm/min	
OSCILAÇÃO		MÁXIMO DE 3 X DIÂMETRO DA VARETA					
CROQUI DA JUNTA SOLDADA							
Figura 54. Croqui da junta soldada do aço AISI 316L							

Fonte: Adaptação de PETROBRAS, 2001

Tabela 14. EPS aplicada na confecção dos corpos-de-prova do aço AISI 904L

EPS - ESPECIFICAÇÃO DE PROCEDIMENTO DE SOLDAGEM							
EPS	116.07	RQPS	116.07	CÓDIGO/NORMA	ASME IX - 2000 / N 133 J	DATA	11.10.07
PROCESSO DE SOLDAGEM		GTAW (TIG)	METAL DE BASE (MB)		AISI 904L (ASTM A 240)		
ESPESSURA		1,6 a 12,7 mm		TIPO DE CHANFRO		EM "V", DUPLO "V", MEIO "V", EM "K" E FILETE	
METAL DE ADIÇÃO RAIZ		ER 385		METAL DE ADIÇÃO ENCHIMENTO / ACAB.		ER 385	
DIÂMETRO VARETA		2,4 mm		ESPESSURA MÁXIMA DO METAL SOLDADO		13,0 mm	
TRATAMENTO TÉRMICO PARA ALÍVIO DE TENSÕES				NÃO APLICADO			
GÁS DE PROTEÇÃO		ARGÔNIO - 8 a 17 l/min		GÁS DE PURGA		ARGÔNIO - 8 a 17 l/min	
TEMPERATURA DE PRÉ-AQUECIMENTO			15 °C (PARA TEMPERATURAS INFERIORES A 15 °C, PRÉ AQUECER A 50 °C)				
TEMPERATURA MÁXIMA INTERPASSE			MÁXIMA 150 °C		PÓS-AQUECIMENTO		NÃO APLICADO
POSIÇÃO DE SOLDAGEM		TODAS			PROGRESSÃO DA SOLDAGEM		ASCENDENTE
TIPO DE JUNTA		TOPO, EM ÂNGULO E SOBREPOSTA					
LIMPEZA INICIAL / INTERPASSE			ESMERILHAMENTO E/OU ESCOVAMENTO				
CORRENTE / POLARIZAÇÃO			CONTÍNUA / POLARIDADE DIRETA		FAIXA CORRENTE		75 - 130 A
FAIXA TENSÃO		10 - 14 V		VELOCIDADE SOLDAGEM		6 a 12 cm/min	
OSCILAÇÃO		MÁXIMO DE 3 X DIÂMETRO DA VARETA					
CROQUI DA JUNTA SOLDADA							
Figura 55. Croqui da junta soldada do aço AISI 904L							

Fonte: Adaptação de PETROBRAS, 2007

Na Figura 56 é apresentada uma sequência de fotos que ilustra o procedimento de soldagem para confecção dos corpos-de-prova, incluindo as etapas de preparação da junta, passe de raiz, goivagem, passes de enchimento e acabamento, limpeza da junta (decapagem química) e remoção das amostras.

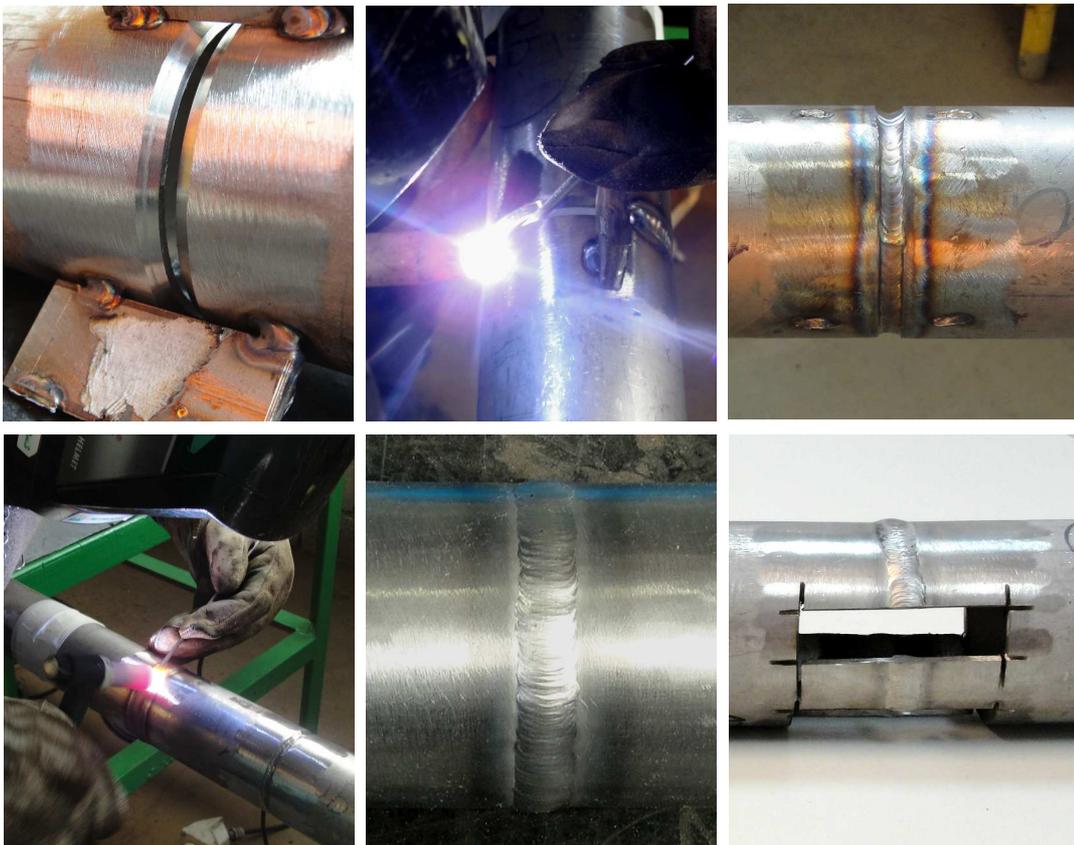


Figura 56. Ilustração de algumas etapas da confecção dos corpos-de-prova

De modo a avaliar o comportamento das regiões características da junta soldada, e diante da dificuldade de uma delimitação de área eficaz com aplicações de superfície (por exemplo, tinta epóxi ou cera negra), corpos-de-prova representativos de cada região foram segregados por corte. Os corpos-de-prova que representam o metal base - MB foram retirados de trecho do tubo suficientemente distante (>200 mm) da solda. Os corpos-de-prova que representam a zona termicamente afetada - ZTA foram preparados considerando a extensão da região matizada pelo calor, com 7,0 mm de largura a partir da linha de fusão do passe de raiz. Os corpos-de-prova que representam a zona fundida - ZF foram sacados das amostras com cortes balizados pelas linhas de fusão. Também foram preparados corpos-de-prova representativos do conjunto da junta soldada, identificados pelas iniciais JS.

A Figura 57 ilustra os corpos-de-prova representativos das regiões avaliadas.

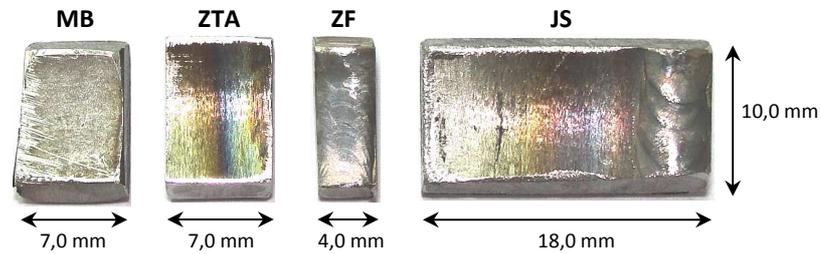


Figura 57. Ilustração dos corpos-de-prova representativos de cada região (MB: metal base; ZTA: zona termicamente afetada; ZF: zona fundida; JS: junta soldada)

Após a conexão de fios condutores pelo processo de soldagem por descarga capacitiva, os corpos-de-prova foram embutidos em resina epóxi, conforme ilustrado na Figura 58.

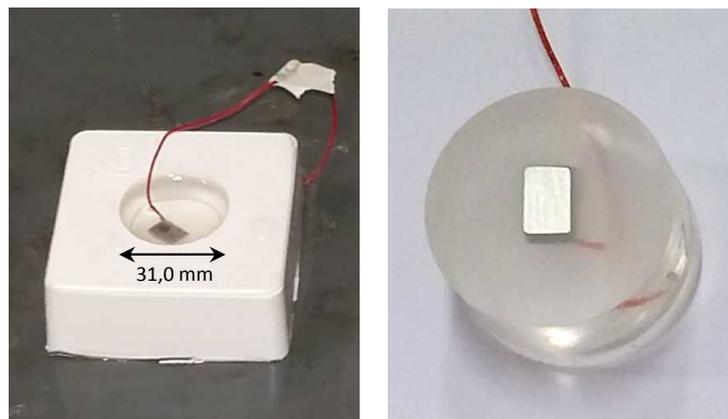


Figura 58. Ilustração do embutimento dos corpos-de-prova (à esquerda, em preparação; à direita, pronto)

Posteriormente, os corpos-de-prova foram lixados em poltrizes manuais com lixas de carvão de silício, na sequência de granulação CAMI/ANSI 100, 240, 400, 600 e 800, utilizando água como solução refrigerante. Após o lixamento, as superfícies de avaliação foram lavadas com água deionizada, limpas com acetona, secadas com ar comprimido e recobertas com algodão para proteção até os testes.

A área da superfície exposta dos corpos-de-prova foi determinada com auxílio do *software* analisador de imagens *ImageJ*, versão 1.44.

Os procedimentos de soldagem e corte dos corpos-de-prova foram realizados na Oficina de Manutenção da Usina de Biodiesel de Montes Claros. A soldagem dos fios condutores, o embutimento e o lixamento foram realizados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície (Departamento de Engenharia Química) e no Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação (Departamento de Engenharia Mecânica) da UFMG.

4.3.2. Técnicas Eletroquímicas

Para estudar a influência de procedimentos de soldagem na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L, em serviço em meio contendo ácido clorídrico, foram realizados, em laboratório, ensaios eletroquímicos de medida de potencial em circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica cíclica e reativação potenciocinética de duplo *loop*.

As normas ASTM G3-89, ASTM G5-94, ASTM G61-86, ASTM G106-89, ASTM G108-94 e ISO 12732 orientaram a preparação dos testes eletroquímicos. Entretanto, alguns parâmetros foram adotados em dissensão para otimização e adequação ao projeto.

Os ensaios foram realizados em triplicata, em corpos-de-prova representativos de quatro regiões da junta soldada, perfazendo o total de 78 testes eletroquímicos, conforme esquema apresentado na Tabela 15. Após cada ciclo de testes (OCP, EIS e CPP), os corpos-de-prova foram limpos e submetidos a nova sequência de lixamento para preparação da superfície para rodada subsequente, até a conclusão da triplicata.

Tabela 15. Plano de testes eletroquímicos (aço, região, ensaio e n° de testes)

AISI 316L	MB	OCP	3X	AISI 904L	MB	OCP	3X		
		EIS	3X			EIS	3X		
		CPP	3X			CPP	3X		
	ZTA	OCP	3X		ZTA	OCP	3X		
		EIS	3X			EIS	3X		
		CPP	3X			CPP	3X		
	DL-EPR	DL-EPR	3X		DL-EPR	DL-EPR	3X		
		ZF	OCP			3X	ZF	OCP	3X
			EIS			3X		EIS	3X
	CPP		3X		CPP	3X			
	JS	OCP	3X		JS	OCP	3X		
		EIS	3X			EIS	3X		
CPP		3X	CPP	3X					
Total de 78 testes eletroquímicos									

A solução utilizada nos ensaios OCP, EIS e CPP foi de ácido clorídrico (HCl 2% v/v), representativa de trechos críticos (com alta incidência de falhas) do processo industrial de produção de biodiesel. Para caracterização da solução, a condutividade e o pH foram mensurados utilizando condutivímetro de bancada *Schott Lab 960* e medidor de pH microprocessado *Metrohm 927 pH lab*.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados sob temperatura ambiente, mas com temperatura inicial de 28 °C, estabilizada em chapa de aquecimento. Foram utilizados reagentes e solventes de grau analítico.

O aparato utilizado para realização dos testes eletroquímicos dispôs de: potenciostado *AutoLab*, modelo PGSTAT100N; célula eletroquímica montada em béquer de 250 ml, com distância fixa entre eletrodos; eletrodo de referência de Ag/AgCl; contra-eletrodo de platina, em formato de cesta; gaiola de *Faraday* para proteção da célula contra interferências eletromagnéticas; *software Nova*, versão 1.11, para controle do potenciostado, aquisição e registro de dados; e o *software Zview*, versão 2.9b, para tratamento dos dados da EIS.

A programação utilizada adotou a sequência OCP, EIS e CPP para cada ciclo de testes, com execução em modo contínuo, sem pausas para ajustes intermediários. A cada ciclo de testes o eletrólito foi substituído.

A Figura 59 apresenta o arranjo de célula utilizado na realização dos ensaios eletroquímicos.

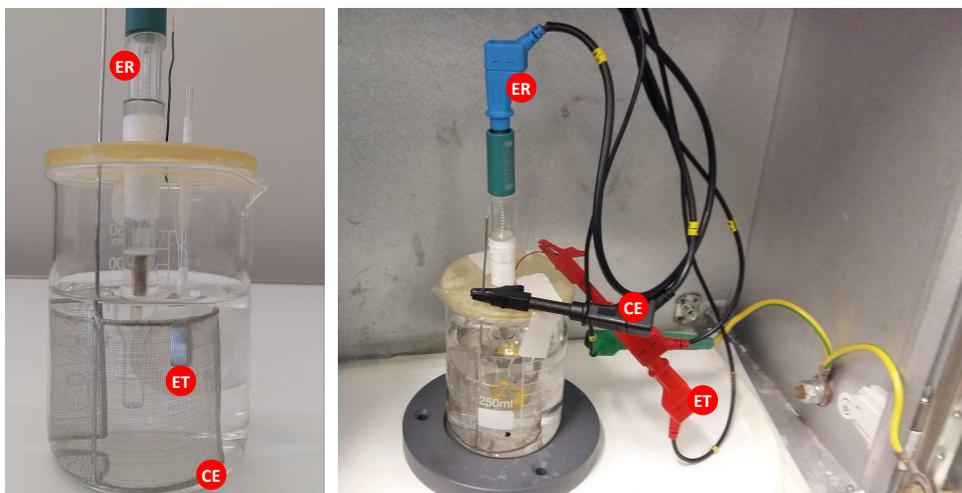


Figura 59. Célula utilizada para realização dos ensaios eletroquímicos (à esquerda, em preparação; à direita, conectada ao potenciostato, dentro da gaiola de Faraday)

4.3.2.1. Medida do Potencial em Circuito Aberto

Consoante as orientações da norma ASTM G5-94, os potenciais em circuito aberto foram medidos por 55 min, sendo o valor final adotado como potencial de corrosão.

4.3.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Com perturbação senoidal de 10 mV de amplitude em torno do potencial de corrosão obtido no OCP, os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados varrendo a faixa de frequência de 100 kHz a 5 mHz, com taxa de leitura de 10 pontos por década.

4.3.2.3. Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Por ser um ensaio destrutivo, a polarização potenciodinâmica cíclica foi o último teste realizado dentro de cada ciclo, sendo aplicada a taxa de amostragem de 1 mV/s, do potencial de corrosão até +1,3 V, ou até a corrente limite de 1 mA/cm², com subsequente inversão da varredura.

4.3.2.4. Reativação Potenciocinética de Duplo *Loop*

Os testes de reativação potenciocinética de duplo *loop* foram realizados em etapa específica, em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L com KSCN 0,01 mol/L, com taxa de amostragem de 1,67 mV/s e varredura do potencial de corrosão até um potencial intermediário dentro da faixa passiva, seguida da inversão da varredura, de acordo com a norma ISO 12732. Os testes DL-EPR foram realizados exclusivamente nos corpos-de-prova que representam a zona termicamente afetada – ZTA das juntas soldadas dos aços AISI 316L e AISI 904L.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

4.3.3. Técnicas Analíticas

Dentro do escopo dos ensaios realizados em laboratório, técnicas analíticas foram aplicadas em complemento aos dados obtidos pelas técnicas eletroquímicas.

4.3.3.1. Análises Metalográficas

Antes dos ensaios eletroquímicos, de modo a obter as microestruturas dos materiais e observar possíveis alterações ao longo da junta soldada, corpos-de-prova dos materiais AISI 316L e AISI 904L foram lixados e polidos até 1 μm com solução de diamante e atacados com solução de 50% de ácido nítrico diluído em água destilada. A densidade de corrente durante o ataque eletrolítico foi de 0,29 A/cm^2 na amostra do aço inoxidável AISI 316L e de 0,51 A/cm^2 no aço AISI 904L. Pelo método do intercepto médio, utilizando 5 linhas de medida, foram realizadas avaliações do tamanho de grão médio na zona termicamente afetada e no metal base (20 mm da linha de fusão). Em complemento, foi levantado o perfil metalográfico da ZTA das amostras, a partir da linha de fusão em direção ao metal base, de modo a identificar possíveis alterações no tamanho de grão. Os ataques eletrolíticos foram realizados no equipamento EletroMet4/Buehler. As amostras foram fotografadas no microscópio ótico Leica DM4500P, com aumentos de 200X e 500X.

Para avaliação da susceptibilidade dos corpos-de-prova à corrosão intergranular, em complemento ao teste eletroquímico DL-EPR, análise qualitativa foi realizada conforme prática A da norma ASTM A262-14. O procedimento contemplou o lixamento das amostras até a granulação CAMI/ANSI 600, seguido de ataque eletrolítico em solução de 10% de ácido oxálico diluído em água destilada, com densidade de corrente de 0,91 A/cm^2 para o corpo-de-prova do aço AISI 316L e de 1,01 A/cm^2 para o AISI 904L. De modo a melhorar a definição, novo ataque eletrolítico foi realizado em solução de 60% de ácido nítrico diluído em água destilada, com densidade de corrente de 0,4 A/cm^2 para o aço inoxidável AISI 316L e de 0,3 A/cm^2 para o aço inoxidável AISI 904L. Os ataques eletrolíticos foram realizados no equipamento EletroMet4/Buehler. Na sequência, as amostras foram lavadas, secas e fotografadas no microscópio ótico Leica DM4500P, com aumentos de 200X e 500X.

Adicionalmente, as amostras dos aços AISI 316L e AISI 904L foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura para avaliação da variação do teor dos principais elementos de liga ao longo da junta soldada. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL LTD, modelo JSM-5310, acoplado a um sistema de microanálise EDS *Thermo Electron*, modelo *System Six*.

As análises metalográficas acima descritas foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, no Campus da UFMG.

Após os ensaios eletroquímicos, os corpos-de-prova foram submetidos a análise microscópica para avaliação e registro fotográfico da morfologia de eventuais processos corrosivos, principalmente em relação a ocorrência de pites. As avaliações foram realizadas no Laboratório de Inspeção da Refinaria Gabriel Passos – REGAP, utilizando o microscópio ótico *Union SU9000*, acoplado a uma câmera digital *Canon T3i*.

4.3.3.2. Identificação de Elementos de Liga por Fluorescência de Raio X

Utilizando o aparelho *Niton XL3T*, testes de identificação de liga por fluorescência de raio X foram realizados no Laboratório de Inspeção da Refinaria Gabriel Passos – REGAP. A técnica permite a identificação do teor puntual (área de aprox. 0,5 mm²) de importantes elementos de liga do aço inoxidável, tais como Cr, Ni, Mo e Cu. Em triplicata, foram analisados corpos-de-prova representativos da zona fundida – ZF, zona termicamente afetada – ZTA e do metal base – MB, de juntas soldadas dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L.

4.3.3.3. Análise Fluidodinâmica Computacional

Com o intuito de correlacionar o processo corrosivo com o escoamento desenvolvido em um ponto com elevada taxa de falhas da unidade de transesterificação (dosagem de ácido na corrente de biodiesel), simulações CFD foram realizadas para obtenção dos perfis de velocidade, pH e concentração de cloreto.

O objetivo da inserção da solução de ácido clorídrico na corrente de biodiesel é promover a redução do pH para evitar a reversão da reação de transesterificação, e favorecer a conversão de sabões em ácidos graxos. No entanto, havendo ou não uma efetiva reação de neutralização, os íons cloreto continuam dissociados em solução e continuam sendo agentes de corrosão do aço inoxidável, sendo imprescindível que a simulação determine o perfil da concentração desses íons.

Três geometrias para inserção da solução ácida na corrente de biodiesel foram avaliadas: (i) arranjo original, com inserção ortogonal; (ii) arranjo atual, com inserção oblíqua; e (iii) arranjo proposto, com inserção via tubo emissor alocado no eixo do tubo principal. A Figura 60 ilustra as geometrias analisadas.

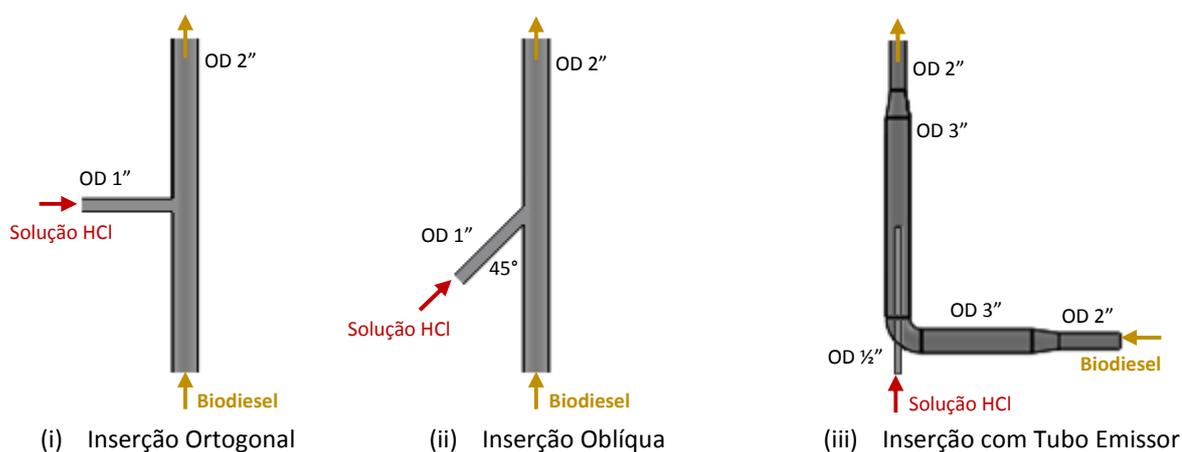


Figura 60. Ilustração das geometrias avaliadas em CFD

As malhas computacionais aplicadas para todas as geometrias são do tipo não estruturada, com elementos tetraédricos e prismáticos. Para melhor estimar a concentração de íons cloreto na região próxima da parede da tubulação, malhas prismáticas refinadas foram aplicadas, considerando que a dispersão de cloreto no domínio computacional ocorre preferencialmente por convecção (baixo coeficiente de difusão).

Para uma estimativa mais precisa dos gradientes das espécies químicas, da reação química e da variação do pH nas proximidades da injeção da solução ácida, a malha foi refinada com o auxílio de duas esferas de influência de raios diferentes, de modo a promover uma transição de elementos mais suave, dos menores elementos até o tamanho global da malha, a jusante da inserção de ácido.

Para todos os componentes foi utilizada uma difusividade cinemática de $3,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. O valor das constantes de difusão para NaOH, H₂O, HCl, NaCl e Cl⁻ em biodiesel não foi encontrado na literatura estudada, tendo sido adotado um valor médio de difusividades de espécies polares em polímeros apolares disponíveis em Cussler (1997).

A espécie química biodiesel foi escolhida para ser a variável limitante (*constraint*) do cálculo de conservação de espécies químicas.

A vazão adotada nas simulações é de 4,37 kg/s (4,10 kg/s de biodiesel e 0,27 kg/s de solução ácida), e a temperatura 64 °C. Considerando o desenvolvimento de um escoamento com elevados valores de Reynolds, um modelo de turbulência foi aplicado.

Para simular a reação de neutralização do pH foi utilizada a sub-rotina que representa uma reação de neutralização ácido/base para o sistema NaOH/H₂SO₄. Os parâmetros dessa sub-rotina foram modificados para representar a reação de neutralização envolvendo NaOH/HCl. A sub-rotina aplicada considera uma reação de formação de um produto do tipo $A + B \rightarrow C$, em que a espécie C representa a soma dos produtos. Tal abordagem é incompleta para a análise do presente trabalho, pois consumiria os íons cloreto que, mesmo sob pH neutro ou alcalino, poderiam provocar a corrosão do aço inoxidável. De modo a contornar essa fragilidade, foi utilizada uma espécie química auxiliar com as mesmas propriedades físicas do íon cloreto, porém inerte, cuja finalidade é apenas o acompanhamento de sua dispersão no domínio computacional. Apesar de não corresponder à realidade, essa abordagem exerce pouca ou nenhuma influência nos resultados da simulação, pois as frações mássicas das espécies envolvidas na dispersão do cloreto e da reação de neutralização do pH são muito baixas, com soma inferior a 2 % da vazão total.

A Tabela 18 apresenta o conjunto de equações auxiliares da sub-rotina *ReactorExpressions.ccl* do Ansys CFX modificadas para representar a neutralização de pH para o sistema NaOH/HCl.

Tabela 18. Equações auxiliares da sub-rotina *ReactorExpressions.ccl* (Ansys CFX) modificadas

NOME	EXPRESSÃO
<i>AcidSource</i>	$-\text{Rate} * \min(\text{acid.mf}, \text{alkali.mf}/i)$
<i>AcidSourceCoeff</i>	$\text{AcidSource} / \max(\text{acid.mf}, 1.0\text{e-}16)$
<i>AlkaliSource</i>	$-\text{Rate} * \min(\text{alkali.mf}, \text{acid.mf} * i)$
<i>AlkaliSourceCoeff</i>	$\text{AlkaliSource} / \max(\text{alkali.mf}, 1.0\text{e-}16)$
<i>HeatReaction</i>	460. [kJ kg ⁻¹]
<i>HeatSource</i>	$\text{HeatReaction} * \text{Rate} * \min(\text{acid.mf}, \text{alkali.mf}/i)$
<i>Hions</i>	$(-b + \sqrt{\max(b^2 - 4 * a * c, 0.0 [\text{kmole}^2 \text{ m}^{-6}])}) / (2 * a)$
<i>ProductSource</i>	$(1.0 + i) * \text{Rate} * \min(\text{acid.mf}, \text{alkali.mf}/i)$
<i>Rate</i>	$4. * \text{density} * \text{ed} / \text{ke}$
<i>Xions*</i>	$\alpha * \text{density} * (\text{acid.mf} + \text{product.mf} / (1 + i))$
<i>Yions*</i>	$\alpha * \text{density} * (\text{alkali.mf}/i + \text{product.mf} / (1 + i))$
<i>a*</i>	1. [kg kg ⁻¹]
<i>Alpha*</i>	3.881E-03 [kmol kg ⁻¹]
<i>b*</i>	$Yions - Xions$
<i>C</i>	-1.0E-14 [kmol ² m ⁻⁶]
<i>i*</i>	11 [kg kg ⁻¹]
<i>pH</i>	$-\log_{10}(\max(Hions / 1. [\text{kmol m}^{-3}], 1.0\text{E-}15))$
<i>MixturePH</i>	[]

*modificação da sub-rotina original para representar a reação $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Como a corrosão é um processo relativamente lento e o caso estudado não envolve variações de escoamento periódicas, o uso de modelos RANS pode ser considerado adequado. Dentre os modelos RANS, os modelos da família k-ε são adequados, pois não são esperados fenômenos de contração ou expansão súbitas de seção transversal, escoamentos rotativos ou anisotropias significantes em grandes escalas. As variáveis-chave do modelo k-ε padrão, energia cinética turbulenta k e sua taxa de dissipação ε , são acopladas através das suas próprias equações, por meio dos termos que representam suas respectivas taxas de produção e dissipação.

As geometrias avaliadas foram desenvolvidas no *software* Solidworks 2012. As malhas foram trabalhadas no gerador automático do *software* Ansys 17.0. As simulações foram realizadas no *software* Ansys CFX 17.0.

Todas as simulações e análises CFD desse trabalho foram desenvolvidas em parceria com o projeto de pós-doutoramento CNPq 303735/2015-5, Modelagem de Corrosão por Retenção Fluidodinâmica em Linha de Produção de Biodiesel, conduzido pelo pesquisador Dr. Daniel José de Oliveira Ferreira.

5. RESULTADOS E ANÁLISE

5.1. Avaliações de Campo

5.1.1. *Análise do Histórico de Falhas*

O histórico de falhas de equipamentos das Usinas de Biodiesel da Petrobras Biocombustível demonstra que a corrosão figura-se como o principal mecanismo de degradação atuante. Do início das operações até o presente, relevante quantidade de falhas ocasionadas por corrosão foram registradas, principalmente em tubulações, na maioria das vezes causando perda de estanqueidade.

No processamento do biodiesel, a etapa de neutralização exerce papel fundamental nos fenômenos corrosivos. Isto porque, para inibir reações indesejadas, tanto o biodiesel como a glicerina são neutralizados por meio da dosagem, em linha, de solução de ácido clorídrico. É justamente a jusante dos pontos de dosagem que surgem as falhas relacionadas à corrosão.

A análise do histórico de falhas realizada neste trabalho contemplou a avaliação de registros de operação e manutenção com vistas ao mapeamento, sob a ótica da corrosão, dos pontos críticos do processo, isto é, trechos com maior número de ocorrências.

Para melhor visualização e correlação com o processo, o percentual de falhas de cada trecho é identificado nos fluxogramas das Figuras 62 (circuito do biodiesel) e 63 (circuito da glicerina). Os percentuais foram calculados em relação ao total de falhas, considerando ambos os circuitos.

Do total de falhas analisadas, 45,5% ocorreram no circuito do biodiesel e 54,5% no circuito da glicerina.

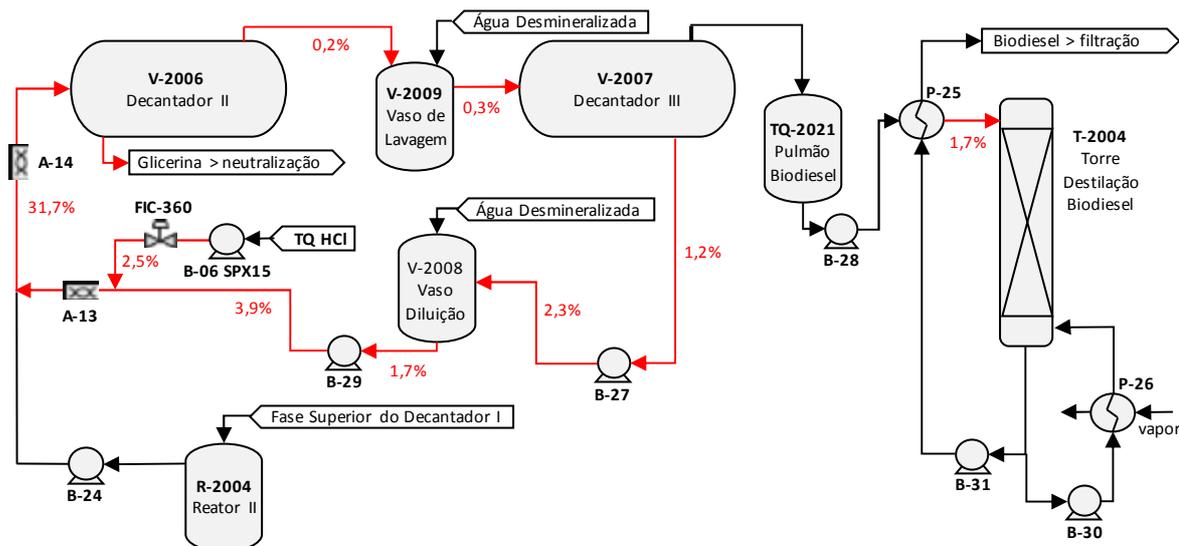


Figura 62. Fluxograma com o percentual de falhas de cada trecho do circuito do biodiesel

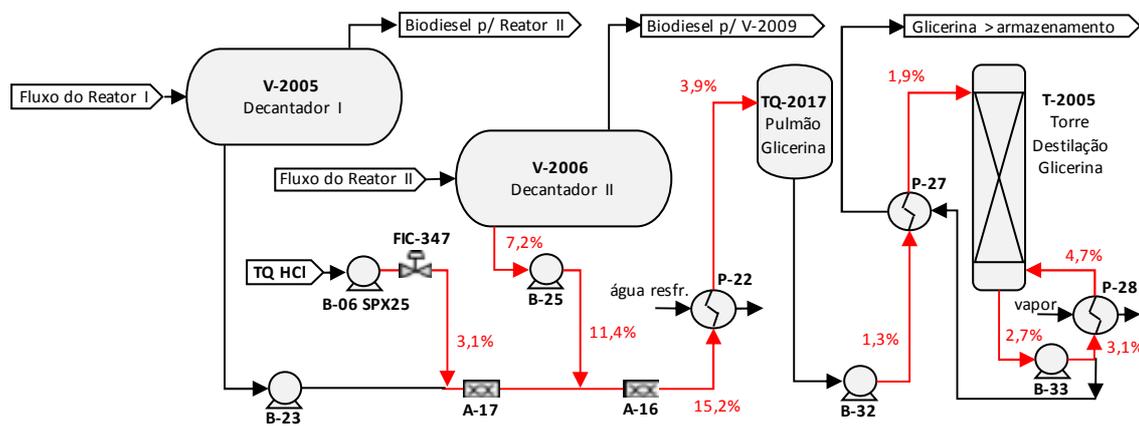


Figura 63. Fluxograma com o percentual de falhas de cada trecho do circuito da glicerina

Em ambos os circuitos, observa-se uma clara tendência de decréscimo do percentual de falhas com o afastamento dos pontos de dosagem da solução de ácido clorídrico. No circuito do biodiesel, 83,7% das falhas ocorreram nas tubulações imediatamente conectadas ao ponto de dosagem. No circuito da glicerina, esse mesmo percentual foi de 54,5%. O menor percentual no circuito da glicerina está relacionado ao efeito da temperatura no processo corrosivo, haja vista que 19,3% das falhas desse circuito ocorreram no refluxo do permutador P-28, onde a temperatura é de aproximadamente 95 °C, significativamente superior aos 69 °C da região próxima à dosagem de ácido.

Embora variações da vazão em relação ao *set point* na dosagem de ácido possam ser compensadas operacionalmente sem impacto relevante aos produtos, sobredosagens transientes podem gerar correntes de processo com elevado gradiente de concentração de

HCl, favorecendo o desenvolvimento de processos corrosivos. Dessa forma, a performance do sistema de dosagem de ácido influencia não somente a reação e a qualidade do produto, mas também a integridade dos equipamentos.

Na Figura 64 é apresentado fluxograma desenvolvido com o intuito de correlacionar causas, mecanismos e consequências de falhas do sistema de dosagem de ácido clorídrico nos demais equipamentos de processo. Observa-se no fluxograma a corrosão como principal mecanismo de degradação, e o ácido clorídrico como principal agente.

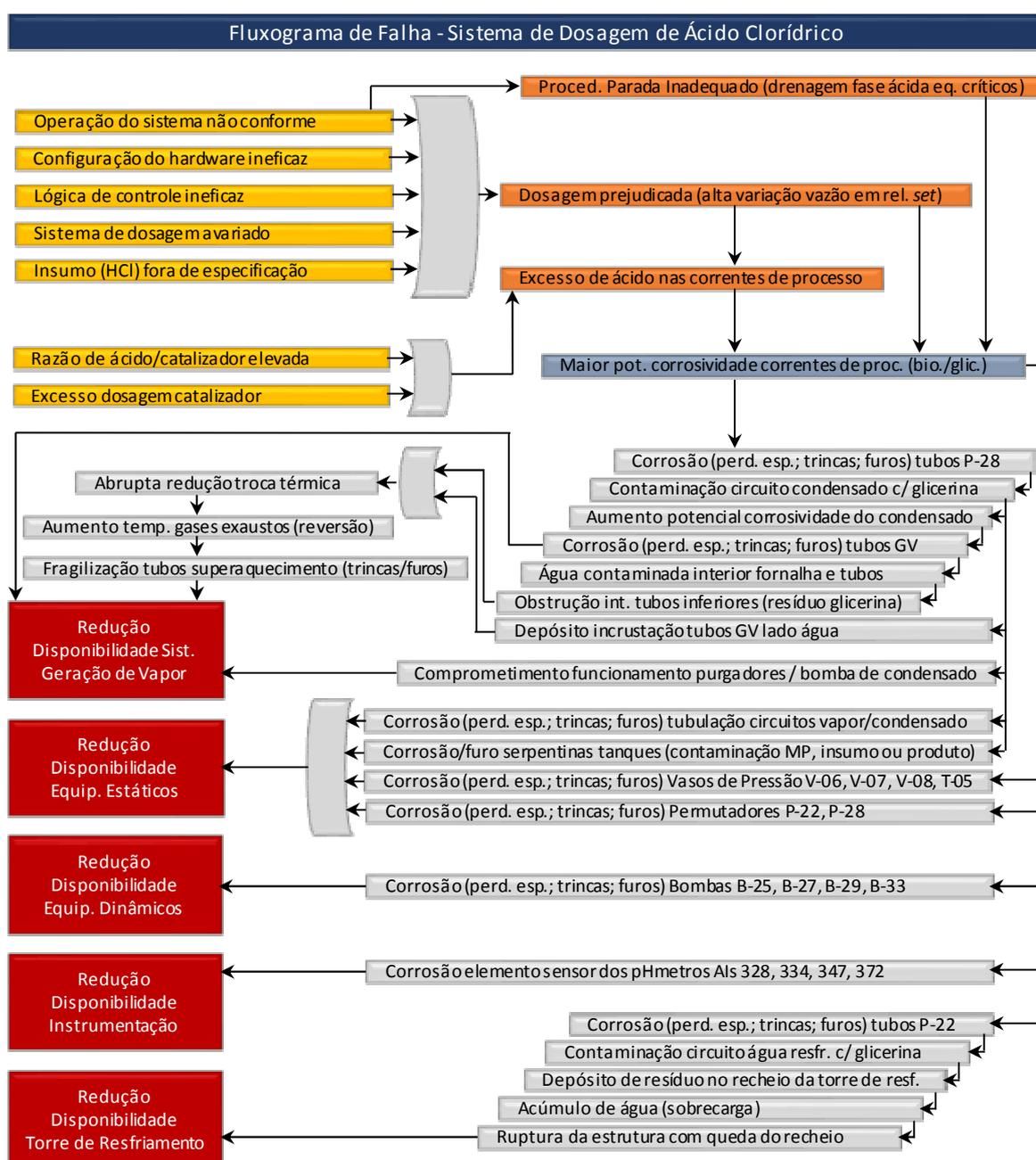


Figura 64. Fluxograma de falha – sistema de dosagem de ácido clorídrico

5.1.2. Estudo de Casos de Falhas

As Tabelas 19 a 40 apresentam os 22 casos de falhas estudados nesse trabalho. As Figuras 65 e 66 identificam os casos de falhas nos fluxogramas dos circuitos de biodiesel e de glicerina.

Enquanto a avaliação do histórico de falhas demonstra a direta relação entre as falhas por corrosão e a etapa de neutralização das correntes de processo com solução de ácido clorídrico, o estudo de casos de falhas aprofunda a análise e expõe o vínculo das falhas com os procedimentos de soldagem. Dos 22 casos de falhas estudados, 18 ocorreram em região de solda.

A partir do estudo de casos de falhas os principais tópicos deste trabalho começam a ser correlacionados, notadamente: aço inoxidável, ácido clorídrico, soldagem e corrosão.

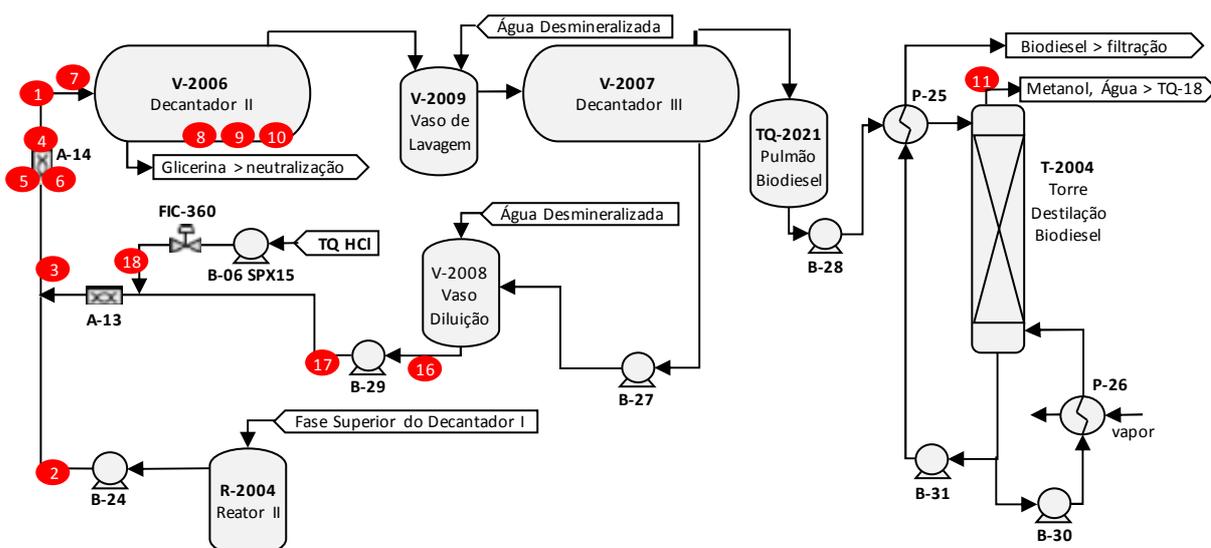


Figura 65. Identificação dos casos de falhas no fluxograma do circuito do biodiesel

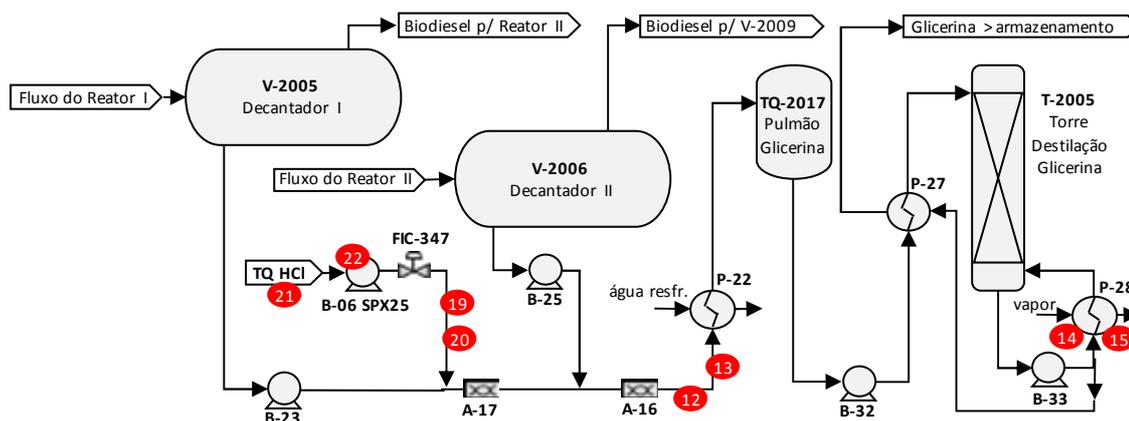


Figura 66. Identificação dos casos de falhas no fluxograma do circuito da glicerina

Tabela 19. Ficha de Falha 1 – Tubulação A-14/V-2006:2":316L

COMPONENTE	
Identificação	A-14/V-2006:2":316L
Descrição	Curva de 90°, raio longo, Ø 2", SCH 40, com costura
Material	AISI 316L
Função	Conduzir biodiesel de processo entre o misturador A-14 e o segundo decantador V-2006
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	Biodiesel de processo em neutralização (a jusante da dosagem de água ácida)
Temperatura	69 °C
pH	4,5 – 6,5
Vazão Mássica	8,5 - 15,0 t/h
Campanha	21 meses
FALHA	
	
<p>Figura 67. Corrosão em componente de tubulação de 2", AISI 316L</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) adjacente ao cordão de solda da costura de fabricação do tubo, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) generalizada, (b) por pite e (c) em junta soldada, acelerada pelas condições de fluxo
Causas Raiz	I. Material fora de especificação (tubo com costura). II. Procedimento de soldagem com elevado aporte térmico. III. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido. IV. Paradas de produção sem a devida drenagem da fase ácida
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 20. Ficha de Falha 2 – Tubulação B-24/A-14:2":904L

COMPONENTE	
Identificação	B-24/A-14:2":904L
Descrição	Curva de 90°, raio longo, Ø 2", SCH 40
Material	AISI 904L
Função	Conduzir biodiesel de processo entre a bomba B-24 e o misturador A-14
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Segunda reação e neutralização
Fluido	Biodiesel de processo (a montante da dosagem da água ácida)
Temperatura	69 °C
pH	8,0 – 10,0
Vazão Mássica	8,0 - 14,0 t/h
Campanha	85 meses
FALHA	
	
Figura 68. Corrosão em componente de tubulação de 2", AISI 904L	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) adjacente ao cordão de solda de montagem da tubulação, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite e (b) em junta soldada, acelerada pelas condições de fluxo
Causas Raiz	I. Procedimento de soldagem inadequado (metal de adição fora de especificação). II. Retorno de ácido em paradas (conjunto sem válvula de retenção). III. Paradas de produção sem a devida drenagem da fase ácida
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 21. Ficha de Falha 3 – Tubulação B-29/A-14:1":904L

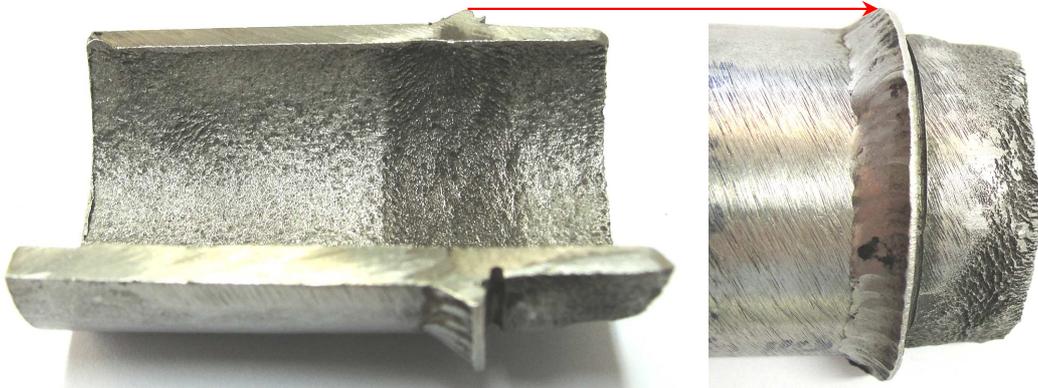
COMPONENTE	
Identificação	B-29/A-14:1":904L
Descrição	Tubo com costura, Ø 1", SCH 40
Material	AISI 904L
Função	Conduzir a corrente de neutralização (água ácida) do biodiesel
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	Água ácida (1,5 - 2,0 % HCl)
Temperatura	69 °C
pH	3,0 - 4,0
Vazão Mássica	575 - 950 kg/h
Campanha	23 meses
FALHA	
	
<p>Figura 69. Corrosão em trecho de tubulação de 1", AISI 904L (à esquerda, face interna do tubo; à direita, detalhe da face externa da região de encaixe da solda)</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) adjacente ao cordão de solda (de encaixe) da montagem da tubulação, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite, (b) em junta soldada e (c) em fresta (região do encaixe da solda)
Causas Raiz	I. Procedimento de soldagem com elevado aporte térmico. II. Falta de selagem do ponto de encaixe da solda, formando região de fresta
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 22. Ficha de Falha 4 – Tubulação B-24/A-14:2":904L

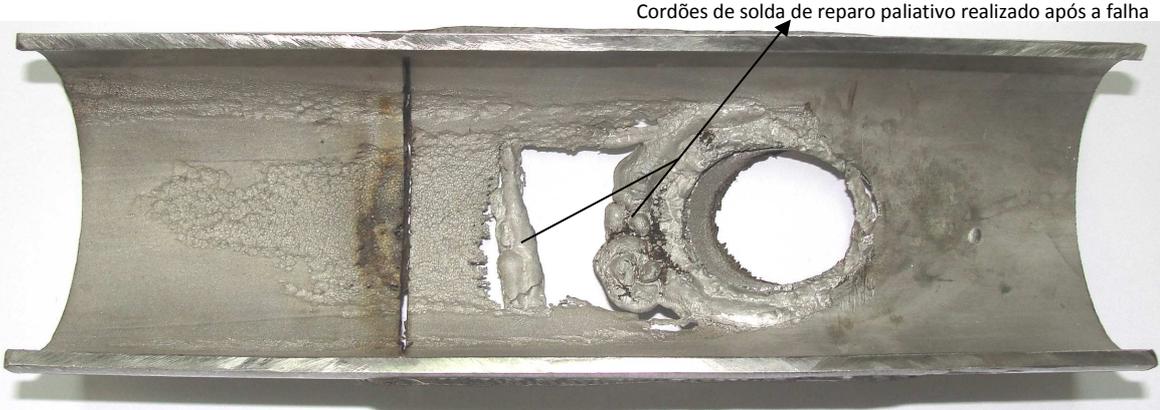
COMPONENTE	
Identificação	B-24/A-14:2":904L
Descrição	<i>Spool</i> de inserção da água ácida na corrente de biodiesel, Ø 2", SCH 40
Material	AISI 904L
Função	Unir a corrente de neutralização (Ø 1") com a corrente de biodiesel (Ø 2")
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	Biodiesel de processo e água ácida (1,5 a 2,0 % de HCl)
Temperatura	69 °C
pH	3,0 - 5,5
Vazão Mássica	8,5 - 15,0 t/h
Campanha	29 meses
FALHA	
 <p style="text-align: right;">Cordões de solda de reparo paliativo realizado após a falha</p>	
Figura 70. Corrosão em <i>spool</i> de 2", AISI 904L	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) na parede do tubo a jusante da inserção da corrente de neutralização, e adjacente ao cordão de solda da montagem da tubulação, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) generalizada, (b) por pite e (c) em junta soldada, acelerada pelo elevado gradiente de concentração de íons cloreto decorrente da heterogeneidade do fluxo na região
Causas Raiz	Configuração ineficaz do <i>spool</i> de inserção da corrente de neutralização na corrente de biodiesel
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 23. Ficha de Falha 5 – Misturador A-14

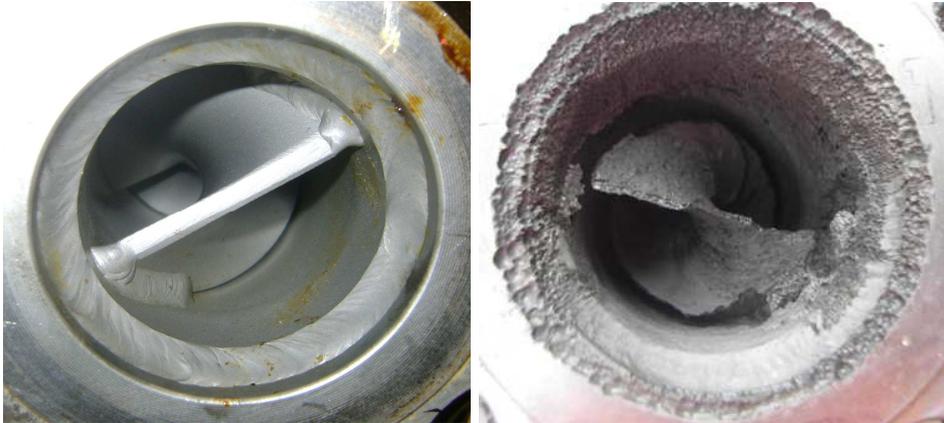
COMPONENTE	
Identificação	A-14
Descrição	Misturador estático, Ø 2", com interno helicoidal
Material	Camisa em AISI 316L e helicoidal em SAF 2205
Função	Misturar, em linha, as correntes de neutralização (água ácida) e de processo (biodiesel)
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Quixadá
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	Biodiesel de processo em neutralização (a jusante da dosagem de água ácida)
Temperatura	69 °C
pH	4,5 - 6,5
Vazão Mássica	6,0 - 11,5 t/h
Campanha	17 meses
FALHA	
	
<p>Figura 71. Corrosão em misturador estático, AISI 316L e SAF 2205 (à esquerda, misturador íntegro; à direita, corroído)</p>	
Modo de Falha	Perda de metal com relevante alteração dimensional
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) generalizada, (b) alveolar e (c) em fresta (entre a camisa e o interno helicoidal), acelerada pelo posicionamento incorreto do misturador (mais próximo da inserção da corrente ácida do que o devido)
Causas Raiz	I. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido. II. Posicionamento incorreto do componente no sistema
Modo de Detecção	Rotina de Inspeção de Equipamentos (inspeção visual interna)
Consequência da Falha	Redução da eficiência (aumento do consumo específico de catalisador)

Tabela 24. Ficha de Falha 6 – Misturador A-14

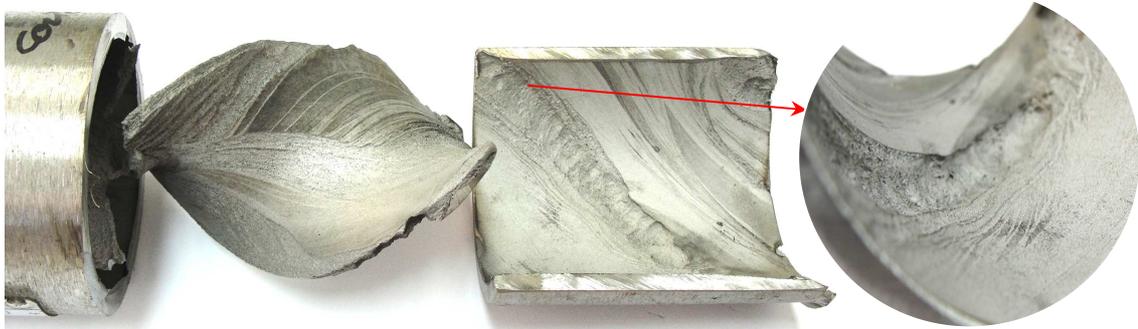
COMPONENTE	
Identificação	A-14
Descrição	Misturador estático, Ø 2", com interno helicoidal
Material	Camisa em AISI 316L e helicoidal em SAF 2205
Função	Misturar, em linha, as correntes de neutralização (água ácida) e de processo (biodiesel)
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Candeias
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	Biodiesel de processo em neutralização (a jusante da dosagem de água ácida)
Temperatura	69 °C
pH	4,5 - 6,5
Vazão Mássica	6,0 - 11,5 t/h
Campanha	29 meses
FALHA	
	
<p>Figura 72. Corrosão em misturador estático, AISI 316L e SAF 2205</p>	
Modo de Falha	Perda de metal com relevante alteração dimensional
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) generalizada e (b) em fresta (entre a camisa e o interno helicoidal)
Causas Raiz	I. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido
Modo de Detecção	Rotina de Inspeção de Equipamentos (inspeção visual interna)
Consequência da Falha	Redução da eficiência (aumento do consumo específico de catalisador)

Tabela 25. Ficha de Falha 7 – Tubulação A-14/V-2006:3":AISI 316L

COMPONENTE	
Identificação	A-14/V-2006:3":AISI 316L
Descrição	Tubo sem costura, Ø 3", SCH 80
Material	AISI 316L
Função	Conduzir biodiesel de processo entre o misturador A-14 e o vaso decantador V-2006
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização e segunda decantação
Fluido	Biodiesel de processo
Temperatura	69 °C
pH	4,5 – 6,5
Vazão Mássica	8,5 – 15,0 t/h
Campanha	58 meses
FALHA	
	
<p>Figura 73. Corrosão em trecho de tubulação de 3", AISI 316L</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) adjacente ao cordão de solda de montagem da tubulação, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) em junta soldada e (b) em fresta (nas descontinuidades superficiais da solda)
Causas Raiz	I. Procedimento de soldagem com elevado aporte térmico. II. Junta soldada com descontinuidades superficiais (falta de fusão e mordeduras). III. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 26. Ficha de Falha 8 – V-2006

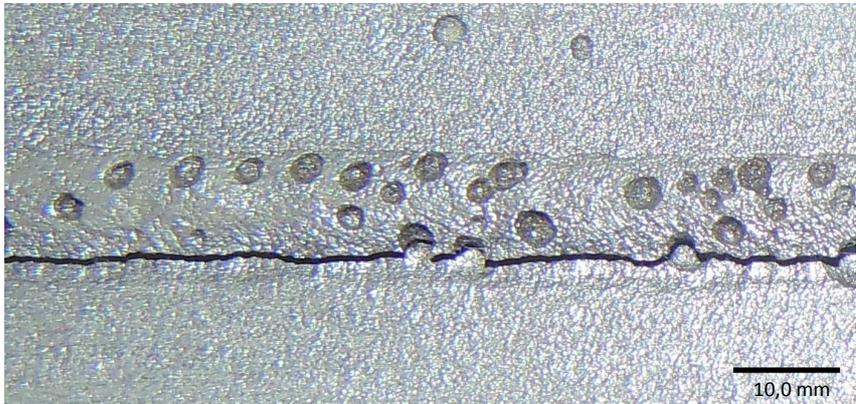
COMPONENTE	
Identificação	V-2006
Descrição	Vaso decantador cilíndrico, Ø 2.286 mm, espessura de 7,94 mm, com tampos boleados
Material	AISI 904L
Função	Separar as fases biodiesel e glicerina a jusante da segunda reação
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Quixadá
Seção	Transesterificação
Etapa	Segunda decantação
Fluido	Fase inferior: glicerina ácida. Fase superior: biodiesel
Temperatura	69 °C
pH	1,5 - 2,0 (fase inferior)
Vazão Mássica	6,0 - 11,5 t/h
Campanha	62 meses
FALHA	
	
Figura 74. Corrosão em junta soldada de vaso decantador, AISI 904L	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade adjacente ao cordão de solda de fabricação do vaso, na geratriz inferior do equipamento (fase ácida)
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) alveolar, (b) em junta soldada e (c) em fresta (nas descontinuidades superficiais da solda)
Causas Raiz	I. Junta soldada com descontinuidades superficiais (falta de fusão e mordeduras). II. Procedimento de soldagem inadequado (consumível fora de especificação). III. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido. IV. Paradas de produção sem a devida drenagem da fase ácida
Modo de Detecção	Rotina de inspeção de equipamentos (inspeção interna)
Consequência da Falha	Fragilização do equipamento com redução da sua vida útil

Tabela 27. Ficha de Falha 9 – V-2006

COMPONENTE	
Identificação	V-2006
Descrição	Vaso decantador cilíndrico, Ø 2.286 mm, espessura de 7,94 mm, com tampos boleados
Material	AISI 904L
Função	Separar as fases biodiesel e glicerina a jusante da segunda reação
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Quixadá
Seção	Transesterificação
Etapa	Segunda decantação
Fluido	Fase inferior: glicerina ácida. Fase superior: biodiesel
Temperatura	69 °C
pH	1,5 - 2,0 (fase inferior)
Vazão Mássica	6,0 - 11,5 t/h
Campanha	83 meses
FALHA	
	
<p>Figura 75. Corrosão em junta soldada de vaso decantador, AISI 904L</p>	
Modo de Falha	Perda de metal (até 3,1 mm) nas chapas da geratriz inferior do vaso, principalmente nas regiões adjacentes às soldas de montagem, resultando na redução da pressão máxima de trabalho admissível do equipamento
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) generalizada, (b) alveolar e (c) em junta soldada
Causas Raiz	I. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido. II. Paradas de produção sem a devida drenagem da fase ácida
Modo de Detecção	Rotina de inspeção de equipamentos (inspeção interna)
Consequência da Falha	Fragilização do equipamento com redução da sua vida útil

Tabela 28. Ficha de Falha 10 – V-2006

COMPONENTE	
Identificação	V-2006
Descrição	Vaso decantador cilíndrico, Ø 2.286 mm, espessura de 7,94 mm, com tampos boleados
Material	AISI 904L
Função	Separar as fases biodiesel e glicerina a jusante da segunda reação
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Candeias
Seção	Transesterificação
Etapa	Segunda decantação
Fluido	Fase inferior: glicerina ácida. Fase superior: biodiesel
Temperatura	69 °C
pH	1,5 - 2,0 (fase inferior)
Vazão Mássica	6,0 - 11,5 t/h
Campanha	81 meses
FALHA	
	
<p>Figura 76. Corrosão em solda de bocal de 2" de vaso decantador, AISI 904L</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade adjacente a solda de montagem de bocal de 2", na geratriz inferior do vaso (fase ácida)
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) generalizada (costado) e (b) em junta soldada (bocal) e (c) em fresta (nas descontinuidades superficiais da solda)
Causas Raiz	I. Junta soldada com descontinuidades superficiais (falta de fusão e mordeduras). II. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido. III. Paradas de produção sem a devida drenagem da fase ácida
Modo de Detecção	Rotina de inspeção de equipamentos (inspeção interna)
Consequência da Falha	Fragilização do equipamento com redução da sua vida útil

Tabela 29. Ficha de Falha 11 – Tubulação T-2005/P-19:20":AISI 316L

COMPONENTE	
Identificação	T-2005/P-19:20":AISI 316L
Descrição	Tubo sem costura, Ø 20", SCH 10
Material	AISI 316L
Função	Conduzir vapores dos topos das torres de biodiesel (T-2004) e glicerina (T-2005)
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Destilação
Fluido	Vapores (água, metanol e traço de HCl) dos topos das torres de biodiesel e glicerina
Temperatura	44 °C
pH	5,5 - 6,5
Vazão Mássica	800 - 1600 kg/h
Campanha	40 meses
FALHA	
	
<p>Figura 77. Corrosão em junta soldada de tubulação de 20", AISI 316L</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) no cordão de solda, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite, (b) em junta soldada e (c) em fresta (nas descontinuidades superficiais da solda)
Causas Raiz	I. Junta soldada com descontinuidades superficiais (mordedura e falta de fusão). II. Procedimento de soldagem inadequado (consumível fora de especificação)
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 30. Ficha de Falha 12 – Tubulação A-16/P-22:1”:AISI 316L

COMPONENTE	
Identificação	A-16/P-22:1”:AISI 316L
Descrição	Tubo com costura, Ø 1”, SCH 40
Material	AISI 316L
Função	Conduzir glicerina de processo do misturador A-2016 ao permutador P-2022
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Candeias
Seção	Transesterificação
Etapa	Destilação
Fluido	Glicerina de processo
Temperatura	69 °C
pH	4,0 - 5,5
Vazão Mássica	1,6 - 2,4 t/h
Campanha	13 meses
FALHA	
	
<p>Figura 78. Corrosão em trecho da tubulação 1”, AISI 316L</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) adjacente ao cordão de solda de fabricação (tubo com costura) e de montagem da tubulação, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características da forma (a) por pite e (b) em junta soldada
Causas Raiz	I. Material fora de especificação (tubo com costura). II. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido. III. Paradas de produção sem a devida drenagem da fase ácida
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 31. Ficha de Falha 13 – Tubulação A-16/P-22:1”:AISI 316L

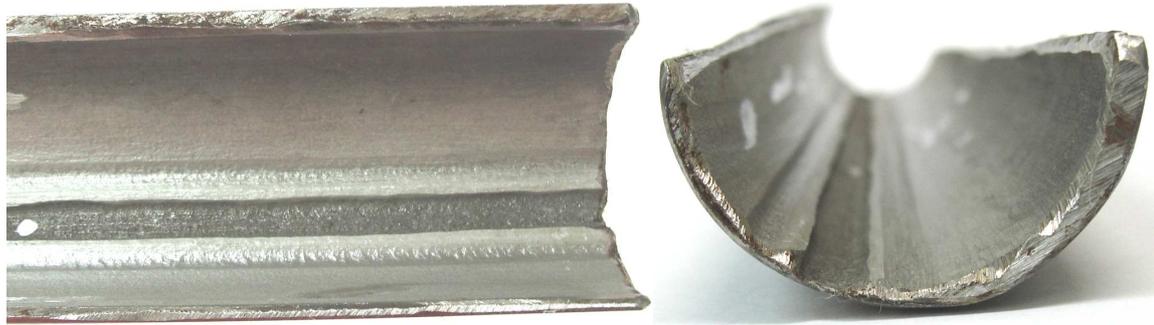
COMPONENTE	
Identificação	A-16/P-22:1”:AISI 316L
Descrição	Tubo com costura, Ø 1”, SCH 40
Material	AISI 316L
Função	Conduzir glicerina de processo do misturador A-2016 ao permutador P-2022
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Candeias
Seção	Transesterificação
Etapa	Destilação
Fluido	Glicerina de processo
Temperatura	69 °C
pH	4,0 - 5,5
Vazão Mássica	1,6 - 2,4 t/h
Campanha	13 meses
FALHA	
	
<p>Figura 79. Corrosão em trecho da tubulação 1”, AISI 316L</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) no cordão de solda de fabricação do tubo, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite e (b) em junta soldada
Causas Raiz	I. Material fora de especificação (tubo com costura). II. Ineficácia do sistema de dosagem de ácido. III. Paradas de produção sem a devida drenagem da fase ácida
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 32. Ficha de Falha 14 – Permutador P-28

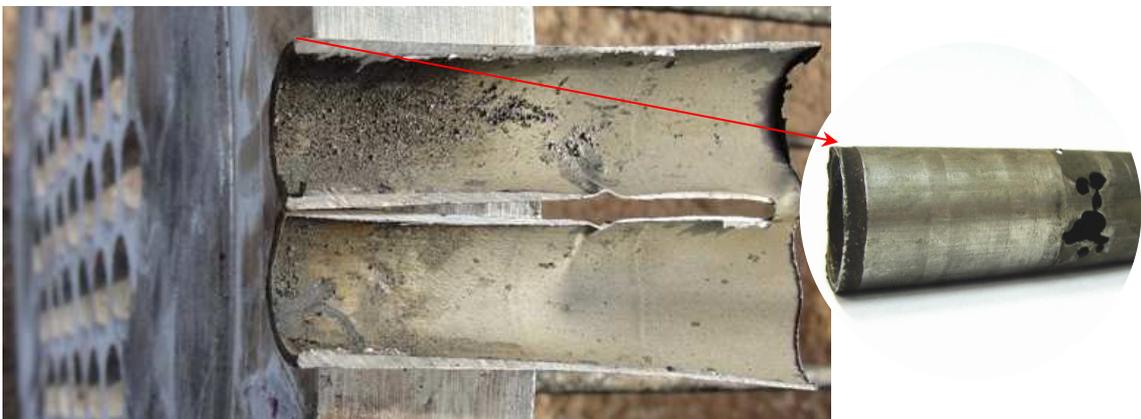
COMPONENTE	
Identificação	P-2028
Descrição	Permutador tipo casco e tubo (tubos com \varnothing 19,10 mm e espessura de 2,10 mm)
Material	Tubos em SAF-2507
Função	Elevar a temperatura da glicerina de 69 °C para 95 °C
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Quixadá
Seção	Transesterificação
Etapa	Destilação
Fluido	Glicerina de processo, com aproximadamente 25% de água e 7% de NaCl (m/m)
Temperatura	95 °C
pH	4,5 - 5,5
Vazão Mássica	40 t/h (recirculação)
Campanha	11 meses
FALHA	
	
<p>Figura 80. Corrosão em tubos de permutador do tipo casco e tubo</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em discontinuidades passantes (furos) nos tubos, com comunicação entre as fases do permutador
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) generalizada e (b) alveolar, acelerada pela significativa diferença de temperatura nos tubos, na região próxima ao espelho (pilha termogalvânica)
Causas Raiz	I. Ineficiência do sistema de dosagem de ácido. II. Elevada razão de catalisador
Modo de Detecção	Rotina de acompanhamento de processo e teste de estanqueidade
Consequência da Falha	Contaminação do sistema de condensado com necessidade de parada não programada (perda de produção)

Tabela 33. Ficha de Falha 15 – Permutador P-28

COMPONENTE	
Identificação	P-2028
Descrição	Permutador tipo casco e tubo (tubos com \varnothing 19,10 mm e espessura de 2,10 mm)
Material	Tubos em SAF-2507
Função	Elevar a temperatura da glicerina de 69 °C para 95 °C
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Destilação
Fluido	Glicerina de processo, com aproximadamente 25% de água e 7% de NaCl (m/m)
Temperatura	95 °C
pH	4,5 - 5,5
Vazão Mássica	40 t/h (recirculação)
Campanha	54 meses
FALHA	
	
<p>Figura 81. Corrosão em tubos de permutador do tipo casco e tubo (à esquerda, tubo íntegro; à direita, corroído)</p>	
Modo de Falha	Comunicação entre as fases do permutador em decorrência de discontinuidades passantes (furos) nos tubos
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) generalizada e (b) alveolar, acelerada pela significativa diferença de temperatura nos tubos, na região próxima ao espelho (pilha termogalvânica)
Causas Raiz	I. Ineficiência do sistema de dosagem de ácido. II. Elevada razão de catalisador
Modo de Detecção	Rotina de acompanhamento de processo e teste de estanqueidade
Consequência da Falha	Contaminação do sistema de condensado com necessidade de parada não programada (perda de produção)

Tabela 34. Ficha de Falha 16 – Tubulação B-29/A-13:1":AISI 316L

COMPONENTE	
Identificação	Tubulação B-29/A-13:1":AISI 316L
Descrição	Redução concêntrica, Ø 1,5" X 1", SCH 40
Material	AISI 316L
Função	Conduzir a corrente de neutralização (água ácida) do biodiesel
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Candeias
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	Água ácida (1,5 - 2,0 % HCl)
Temperatura	69 °C
pH	3,0 - 4,0
Vazão Mássica	575 - 950 kg/h
Campanha	38 meses
FALHA	
	
Figura 82. Corrosão em componente de tubulação de 1", AISI 316L	
Modo de Falha	Descontinuidade passante (furo) adjacente ao cordão de solda, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite, (b) em junta soldada e (c) em fresta (nas descontinuidades superficiais da solda)
Causas Raiz	I. Junta soldada com descontinuidades superficiais (mordedura e falta de fusão). II. Paradas de produção sem a devida drenagem da fase ácida
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 35. Ficha de Falha 17 – Tubulação B-29/A-13:1/2":AISI 316L

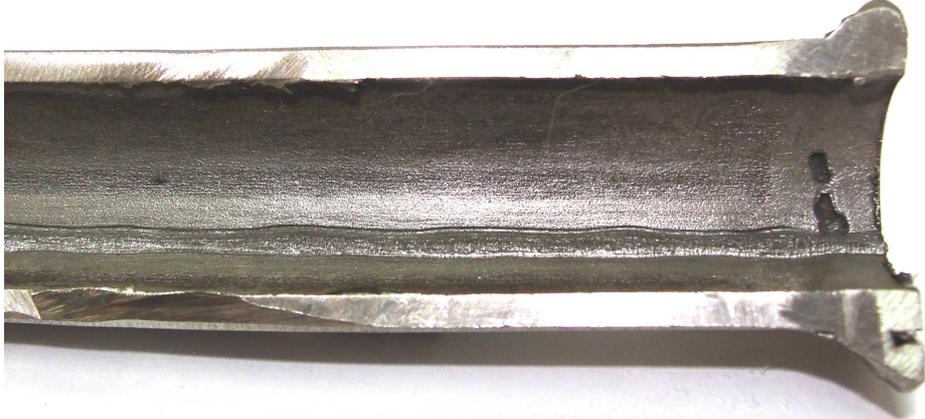
COMPONENTE	
Identificação	Tubulação B-29/A-13:1/2":AISI 316L
Descrição	Tubo com costura, Ø 1/2", SCH 40
Material	AISI 316L
Função	Conduzir corrente de neutralização (água ácida) do biodiesel
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	Água ácida (1,5 - 2,0 % HCl)
Temperatura	69 °C
pH	3,0 - 4,0
Vazão Mássica	575 - 950 kg/h
Campanha	21 meses
FALHA	
	
<p>Figura 83. Corrosão em trecho de tubulação de 1/2", AISI 316L</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) adjacente a junta soldada, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite e (b) em junta soldada
Causas Raiz	I. Material fora de especificação (tubo com costura). II. Procedimento de soldagem com elevado aporte térmico
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 36. Ficha de Falha 18 – Tubulação FIC-360/A-13:1/2":HASTELLOY B3

COMPONENTE	
Identificação	FIC-360/A-13:1/2":HASTELLOY B3
Descrição	Tubo com costura, Ø 1/2", SCH 40
Material	Liga de Níquel HASTELLOY B3
Função	Conduzir HCl concentrado (34%) até a corrente de neutralização do biodiesel
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	HCl concentrado (34% v/v)
Temperatura	30 °C
pH	0,0
Vazão Mássica	40,0 - 70,0 kg/h
Campanha	47 meses
FALHA	
	
<p>Figura 84. Corrosão em componente de tubulação de 1/2", HASTELLOY B3 (à esquerda, face interna da tubulação; à direita, face interna)</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) em junta soldada, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite e (b) em junta soldada
Causas Raiz	I. Material fora de especificação (tubo com costura). II. Procedimento de soldagem com elevado aporte térmico
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 37. Ficha de Falha 19 – Tubulação FIC-347/A-17:1/2":HASTELLOY B3

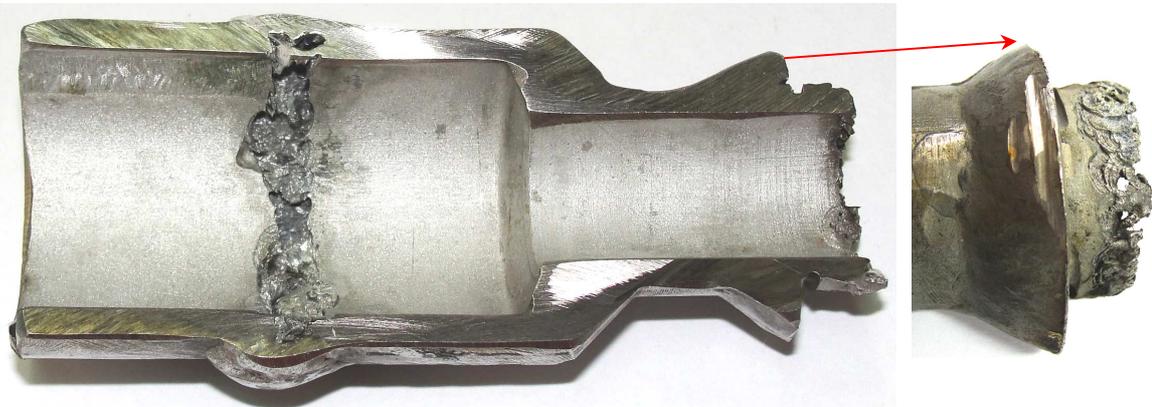
COMPONENTE	
Identificação	FIC-347/A-17:1/2":HASTELLOY B3
Descrição	Redução concêntrica, Ø 1" X 1/2", SCH 40
Material	Liga de Níquel HASTELLOY B3
Função	Conduzir HCl concentrado (34%) para neutralização da corrente de glicerina
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Candeias
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	HCl concentrado (34% v/v)
Temperatura	30 °C
pH	0,0
Vazão Mássica	80,0 - 130,0 kg/h
Campanha	18 meses
FALHA	
	
<p>Figura 85. Corrosão em junta soldada de componente de tubulação 1", HASTELLOY B3 (à esquerda, face interna do componente; à direita, detalhe da face externa da região de encaixe da solda)</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) em junta soldada, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite, (b) em junta soldada e (c) em fresta (região do encaixe da solda)
Causas Raiz	I. Procedimento de soldagem com elevado aporte térmico. II. Falta de selagem do ponto de encaixe da solda, formando região de fresta III. Procedimento de soldagem inadequado (consumível fora de especificação)
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 38. Ficha de Falha 20 – Tubulação FIC-347/A-17:1/2":HASTELLOY B3

COMPONENTE	
Identificação	FIC-347/A-17:1/2":HASTELLOY B3
Descrição	Redução concêntrica, Ø 1" X 1/2", SCH 40
Material	Liga de Níquel HASTELLOY B3
Função	Conduzir HCl concentrado (34%) para neutralização da corrente de glicerina
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Candeias
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	HCl concentrado (34% v/v)
Temperatura	30 °C
pH	0,0
Vazão Mássica	80,0 - 130,0 kg/h
Campanha	38 meses
FALHA	
	
<p>Figura 86. Corrosão em trecho de tubulação de 1", HASTELLOY B3</p>	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em descontinuidade passante (furo) em junta soldada, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características das formas (a) por pite e (b) em junta soldada
Causas Raiz	I. Material fora de especificação (tubo com costura). II. Procedimento de soldagem com elevado aporte térmico
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

Tabela 39. Ficha de Falha 21 – Válvula Esfera TQ-3031

COMPONENTE	
Identificação	Válvula Esfera TQ-3031 - Tanque de armazenamento de HCl
Descrição	Válvula de bloqueio, tipo esfera, \varnothing 3", instalada na tomada de descarga do tanque
Material	AISI 316L
Função	Controlar (<i>on/off</i>) fluxo de descarga do tanque
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	<i>Off site</i>
Etapa	Armazenamento
Fluido	HCl concentrado (34% v/v)
Temperatura	30 °C
pH	0,0
Vazão Mássica	0,0 (válvula fechada)
Campanha	25 horas
FALHA	
	
<p>Figura 87. Corrosão em válvula de bloqueio, tipo esfera, 3", AISI 316L (à esquerda, esfera da válvula íntegra; à direita, corroída)</p>	
Modo de Falha	Severa perda de metal resultando em relevante alteração dimensional, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características da forma (a) generalizada
Causas Raiz	Falha de montagem (na construção da unidade), com utilização de material inadequado (a especificação requer válvula em CPVC para finalidade)
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Vazamento de HCl para o dique de contenção

Tabela 40. Ficha de Falha 22 – Flange da Bomba B-3006

COMPONENTE	
Identificação	Flange da Bomba B-3006
Descrição	Flange de Ø 1", 150 lb, B16.5, instalado na descarga da bomba peristáltica (bombeio HCl)
Material	AISI 304L
Função	Conectar a bomba B-3006 à sua tubulação de descarga
INSTALAÇÃO	
Unidade	Usina de Biodiesel de Montes Claros
Seção	Transesterificação
Etapa	Neutralização
Fluido	HCl concentrado (34% v/v)
Temperatura	30 °C
pH	0,0
Vazão Mássica	80,0 - 140,0 kg/h
Campanha	17 meses
FALHA	
	
Figura 88. Corrosão em flange de bomba peristáltica	
Modo de Falha	Perda de metal resultando em alteração dimensional, com perda de estanqueidade
Mecanismo de Falha	Corrosão em meio ácido, com características da forma (a) generalizada
Causas Raiz	Falha da vedação, permitindo o contato direto da peça com o ácido concentrado
Modo de Detecção	Inspeção de campo
Consequência da Falha	Parada não programada (perda de produção)

5.2. Ensaio em Serviço

Dois parâmetros fundamentais foram considerados na interpretação dos resultados da monitoração em serviço: taxa de corrosão e potencial de corrosividade. Conforme orientação da norma N-2785 da PETROBRAS (2010), o potencial de corrosividade foi determinado em função da taxa de corrosão, onde o potencial é considerado baixo se a taxa de corrosão é menor que 0,025 mm/ano; moderado, se entre 0,025 e 0,125 mm/ano; ou severa, se maior que 0,125 mm/ano.

5.2.1. Cupons de Perda de Massa

No **ponto de monitoração 01 (A-14)**, a jusante do local de inserção da solução de ácido clorídrico na corrente de biodiesel, os aços inoxidáveis AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L foram avaliados em cinco diferentes campanhas. Nas duas últimas campanhas o aço AISI 304L foi substituído pelo aço AISI 317L.

O desempenho do AISI 304L foi substancialmente inferior aos demais, tendo apresentado taxa de corrosão média de 0,4001 mm/ano, 17 vezes maior do que a taxa apresentada pelo AISI 316L e 115 vezes maior do que a taxa de corrosão apresentada pelo AISI 904L.

O AISI 317L apresentou boa performance, apresentando taxa de corrosão média de 0,0007 mm/ano, 7 vezes menor do que a taxa apresentada pelo AISI 316L, e próxima à taxa de corrosão apresentada pelo AISI 904L.

No acumulado das 5 campanhas, os aços AISI 316L e AISI 904L apresentaram baixo potencial de corrosividade, considerando que em ambos a taxa de corrosão foi inferior a 0,025 mm/ano. A taxa de corrosão apresentada pelo AISI 904L foi 7 vezes menor do que a taxa apresentada pelo AISI 316L, comprovando a maior nobreza do material.

Na Tabela 41 e na Figura 89 são apresentadas as taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 01 (A-14), segregadas por campanha e por material. Por incompatibilidade de escala, as taxas do aço AISI 304L não foram plotadas.

No comportamento do AISI 316L observa-se clara redução da taxa de corrosão da primeira para terceira campanha, com estabilização subsequente. Essa redução está relacionada à otimização do sistema de dosagem de ácido clorídrico durante o desenvolvimento deste projeto de pesquisa, que também repercutiu na redução da taxa de falhas por corrosão.

Tabela 41. Taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 01, por campanha

PONTO DE MONITORAÇÃO 01 (A-14)								
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA (1-2-3)	MÉDIA (4-5)	MÉDIA (1-2-3-4-5)
AISI 304L	0,5410	0,5801	0,0791			0,4001		
AISI 316L	0,0521	0,0138	0,0044	0,0046	0,0048	0,0234	0,0047	0,0159
AISI 317L				0,0003	0,0010		0,0007	-
AISI 904L	0,0025	0,0060	0,0019	0,0003	0,0001	0,0035	0,0002	0,0022

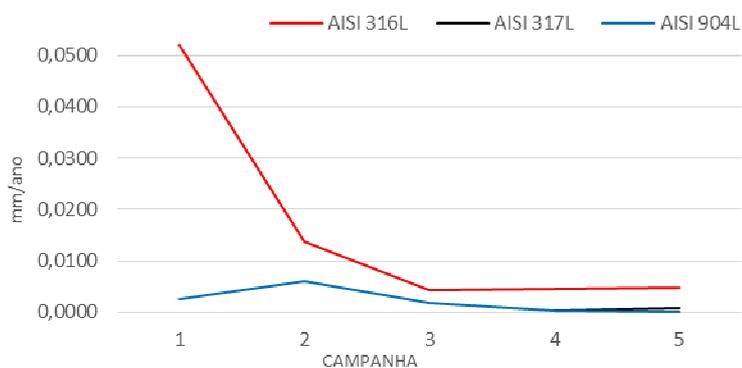


Figura 89. Gráfico com as taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 01

O estado pós exposição dos cupons de perda de massa (frente – F e verso – V) instalados no ponto de monitoração 01 é apresentado na Figura 90.

Nos cupons 13 e 16 a degradação apresenta características da corrosão generalizada. Nos cupons 15 e 31 é possível identificar a ocorrência de ataque localizado, com características das formas alveolar e por pite. Alguns cupons apresentam marcas de corrosão próximas ao orifício central, na região de contato com o anel de isolamento, indicando o desenvolvimento de corrosão do tipo em frestas. As manchas observadas no cupom 61 são decorrentes da limpeza para remoção de óxidos, não tendo relação com a exposição.

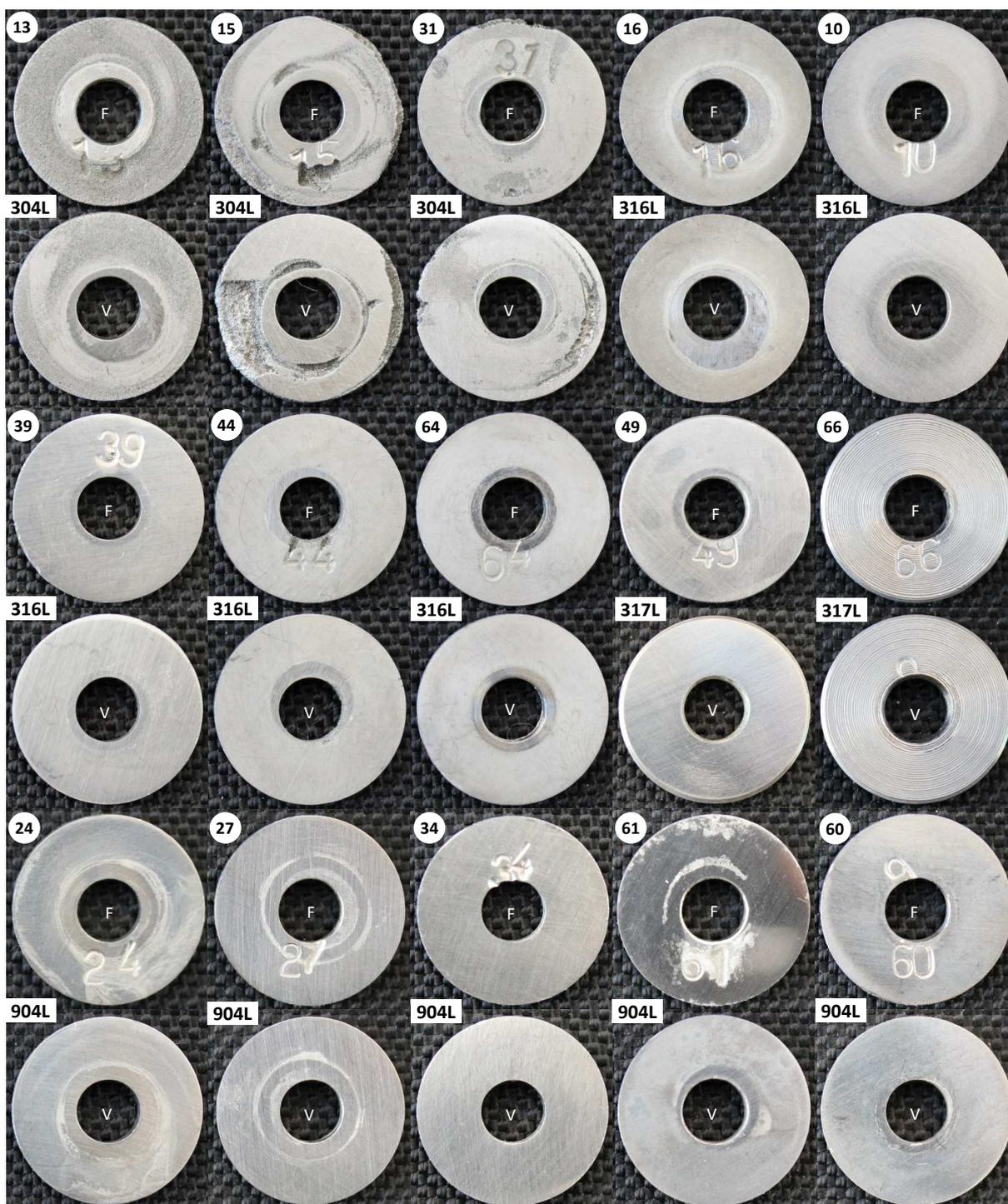


Figura 90. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 01

No **ponto de monitoração 02 (A-16)**, a jusante do local de inserção da solução de ácido clorídrico na corrente de glicerina, os aços inoxidáveis AISI 304L, AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L foram avaliados em cinco diferentes campanhas. Nas duas últimas campanhas o aço AISI 304L foi substituído pelo aço AISI 317L.

O desempenho do AISI 304L foi novamente bem inferior aos demais, tendo apresentado taxa de corrosão média de 0,4790 mm/ano, 33 vezes maior do que a taxa apresentada pelo AISI 316L e 103 vezes maior do que a taxa de corrosão apresentada pelo AISI 904L.

Divergindo do domínio teórico, o aço AISI 317L performou melhor do que o AISI 904L, apresentando taxa de corrosão 52% inferior na média das campanhas em que foram ensaiados simultaneamente.

No acumulado das 5 campanhas, os aços AISI 316L e AISI 904L apresentaram baixo potencial de corrosividade, considerando que em ambos os materiais a taxa de corrosão foi inferior a 0,025 mm/ano. A taxa de corrosão apresentada pelo AISI 904L foi 55% menor do que a taxa apresentada pelo AISI 316L, comprovando a maior nobreza do material.

Na Tabela 42 e na Figura 91 são apresentadas as taxas de corrosão dos cupons instalados no ponto de monitoração 02 (A-16), segregadas por campanha e por material. Por incompatibilidade de escala, as taxas do AISI 304L não foram plotadas. No gráfico é possível observar, nas campanhas 4 e 5, o desempenho relativamente próximo dos aços AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L.

Tabela 42. Taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 02, por campanha

PONTO DE MONITORAÇÃO 02 (A-16)								
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA (1-2-3)	MÉDIA (4-5)	MÉDIA (1-2-3-4-5)
AISI 304L	1,0158	0,3816	0,0396			0,4790		
AISI 316L	0,0120	0,0158	0,0161	0,0172	0,0111	0,0146	0,0141	0,0144
AISI 317L				0,0062	0,0028		0,0045	-
AISI 904L	0,0013	0,0015	0,0112	0,0102	0,0087	0,0046	0,0094	0,0066

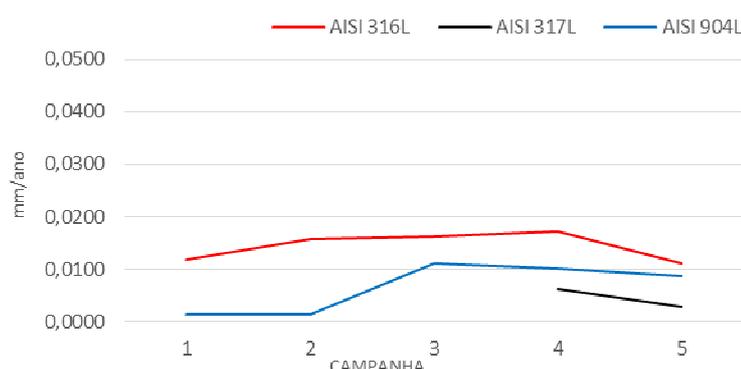


Figura 91. Gráfico com as taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 02

O estado pós exposição dos cupons de perda de massa (frente – F e verso – V) instalados no ponto de monitoração 02 é apresentado na Figura 92. O cupom 22, aquele que registrou a maior taxa de corrosão no ensaio, apresenta severa corrosão com características da forma generalizada. No cupom 5 observa-se ocorrência de ataque localizado, com características das formas alveolar, por pite e em fresta (sob anel de isolamento do porta-cupons).

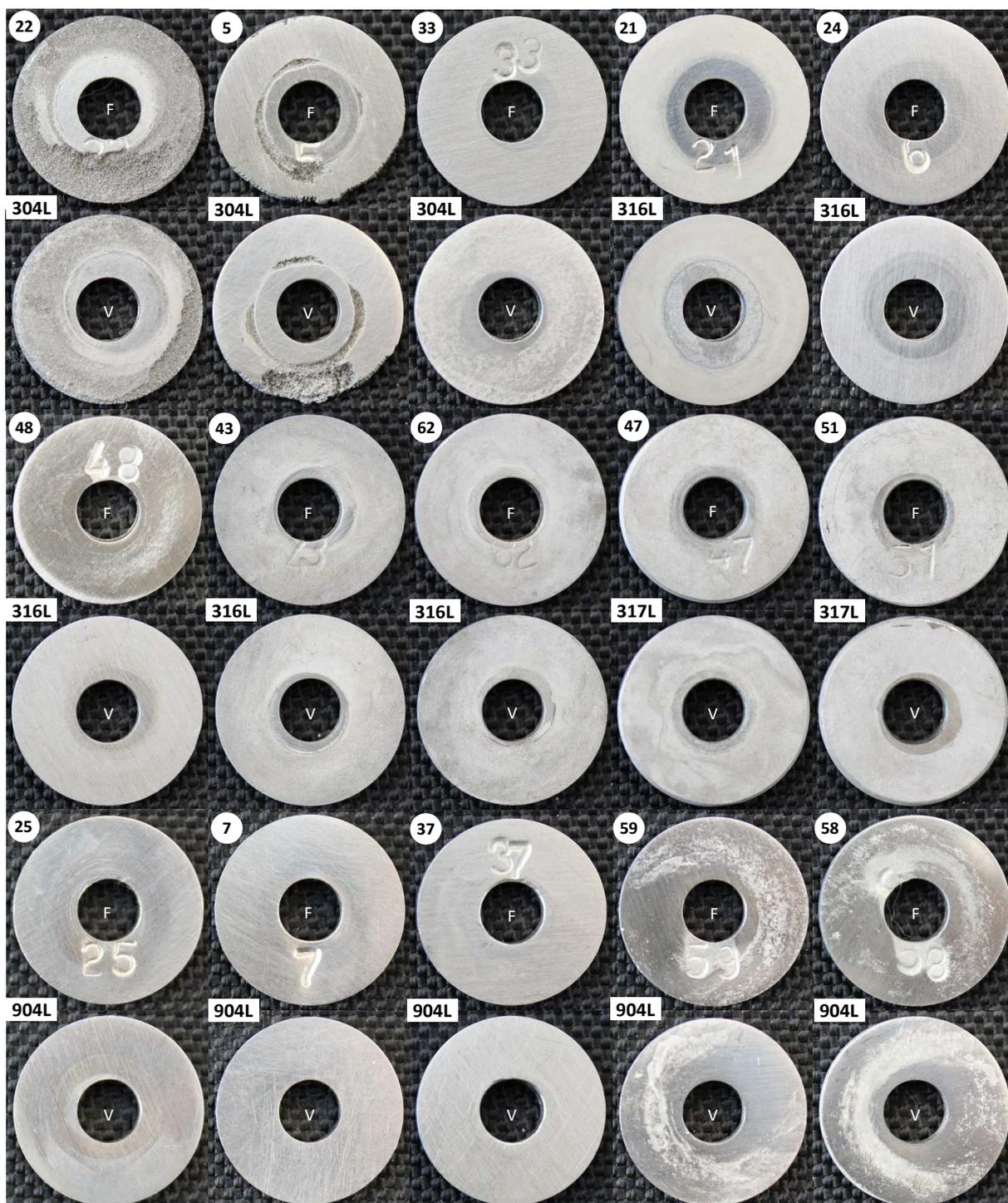


Figura 92. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 02

As marcas observadas nos cupons 58 e 59 estão relacionadas ao ataque ácido, pós exposição, para remoção de óxidos, e não ao desenvolvimento de processo corrosivo, conforme atestado pelas baixas taxas de corrosão registradas.

No **ponto de monitoração 03 (T-2004)**, instalado no costado da torre de biodiesel, foi ensaiado o aço AISI 316L – mesmo material do equipamento, em cinco diferentes campanhas. Nas campanhas 1 e 3 a taxa de corrosão apresentou classificação moderada. Nas demais, manteve-se baixa. No acumulado das 5 campanhas a taxa de corrosão média foi de 0,0320 mm/ano, se enquadrando como moderada – entre 0,025 e 0,125 mm/ano.

Na Tabela 43 e na Figura 93 são apresentadas as taxas de corrosão dos cupons do aço AISI 316L instalados no ponto de monitoração 03.

Tabela 43. Taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 03, por campanha

PONTO DE MONITORAÇÃO 03 (T-2004)						
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA
AISI 316L	0,0839	0,0195	0,0313	0,0222	0,0032	0,0320



Figura 93. Gráfico com as taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 03

No gráfico acima pode ser observada a tendência de redução da taxa de corrosão a partir da segunda campanha. Entende-se que essa redução também está relacionada à implementação de melhorias no controle da dosagem de ácido clorídrico.

O estado pós exposição dos cupons de perda de massa (frente – F e verso – V) instalados no ponto de monitoração 03 é apresentado na Figura 94. Alguns cupons apresentam alterações na rugosidade superficial, próprias da corrosão generalizada.

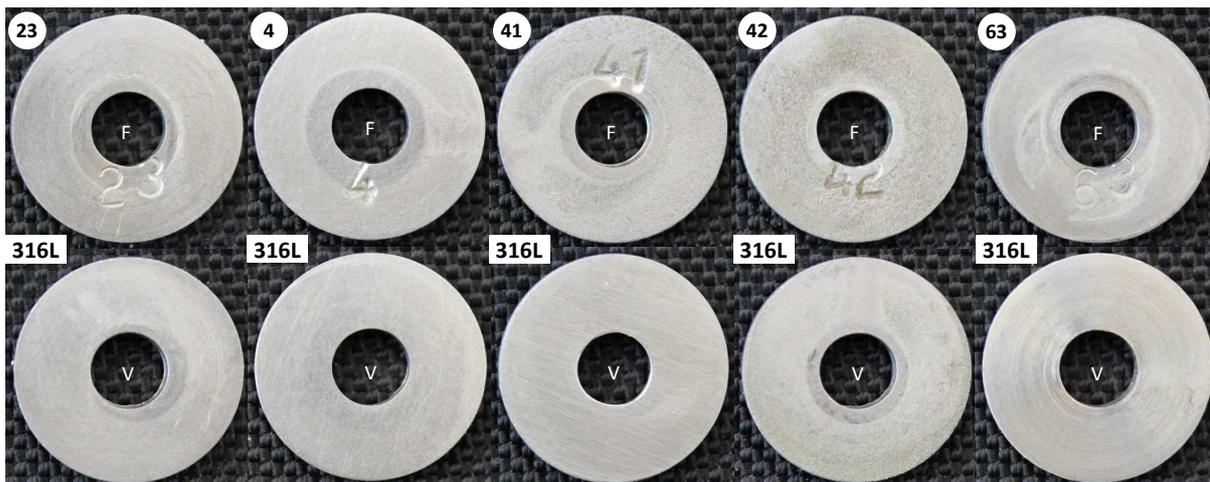


Figura 94. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 03

No **ponto de monitoração 04 (T-2005)**, instalado no costado da torre de glicerina, foi ensaiado o aço AISI 904L – mesmo material do equipamento, em cinco diferentes campanhas. Em todas as campanhas a taxa de corrosão apresentou-se baixa, isto é, inferior a 0,025 mm/ano. No acumulado das 5 campanhas a taxa de corrosão média foi de 0,0015 mm/ano.

Na Tabela 44 e na Figura 95 são apresentadas as taxas de corrosão dos cupons do aço AISI 904L instalados no ponto de monitoração 04. Observa-se no gráfico um pico na segunda campanha, mas ainda com taxa de corrosão muito baixa, sem relevante relação com o processo produtivo.

Tabela 44. Taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 04, por campanha

PONTO DE MONITORAÇÃO 04 (T-2005)						
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA
AISI 904L	0,0000	0,0054	0,0002	0,0014	0,0005	0,0015

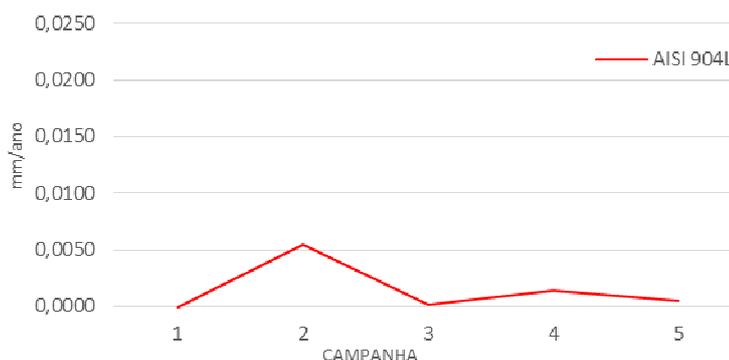


Figura 95. Gráfico com as taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 04

O estado pós exposição dos cupons de perda de massa (frente – F e verso – V) instalados no ponto de monitoração 04 é apresentado na Figura 96.

Os cupons instalados nesse ponto de monitoração não apresentaram marcas de corrosão, tendo todos preservado o acabamento superficial. As marcas observadas no cupom 50 estão relacionadas ao ataque ácido, pós exposição, para remoção de óxidos, e não ao desenvolvimento de processo corrosivo, conforme atestado pela baixa taxa de corrosão registrada.

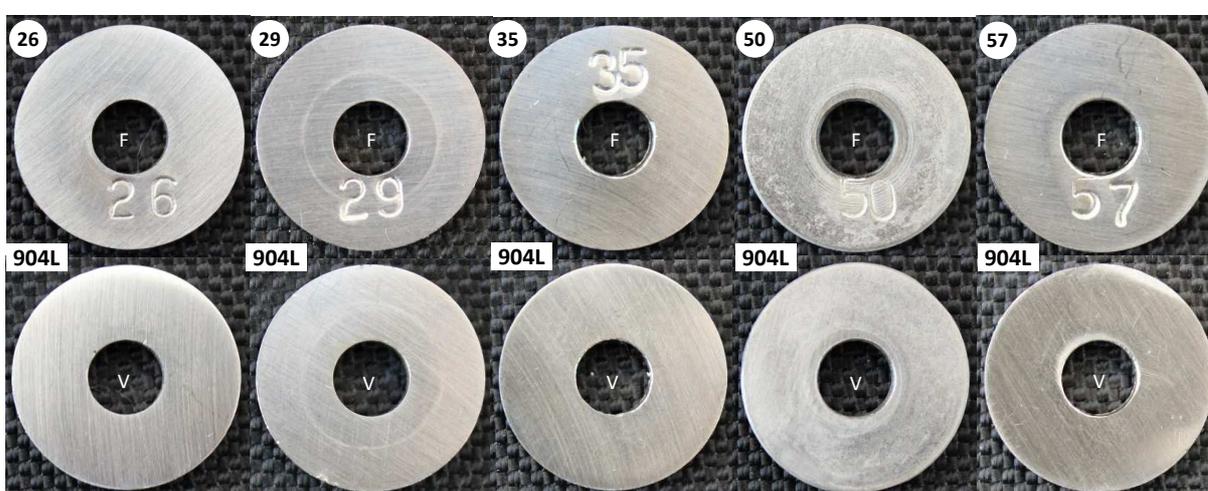


Figura 96. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 04

No **ponto de monitoração 05 (V-2009)**, instalado no costado do vaso de diluição de ácido, foi ensaiado o aço AISI 316L – mesmo material do equipamento, em cinco diferentes campanhas. Em todas as campanhas a taxa de corrosão apresentou-se baixa, isto é, inferior a 0,025 mm/ano. No acumulado das 5 campanhas a taxa de corrosão média foi de apenas 0,0002 mm/ano.

Na Tabela 45 e na Figura 97 são apresentadas as taxas de corrosão dos cupons de AISI 316L instalados no ponto de monitoração 05.

Tabela 45. Taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 05, por campanha

PONTO DE MONITORAÇÃO 05 (V-2009)						
	C1	C2	C3	C4	C5	MÉDIA
AISI 316L	0,0001	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002

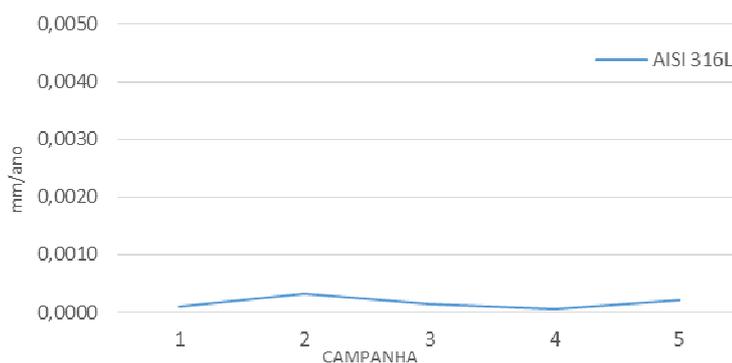


Figura 97. Gráfico com as taxas de corrosão (mm/ano) dos cupons instalados no ponto de monitoração 05

O estado pós exposição dos cupons de perda de massa (frente – F e verso – V) instalados no ponto de monitoração 05 é apresentado na Figura 98.

Os cupons instalados nesse ponto de monitoração não apresentaram nenhuma alteração no acabamento superficial, confirmando que não houve desenvolvimento de processo corrosivo relevante.

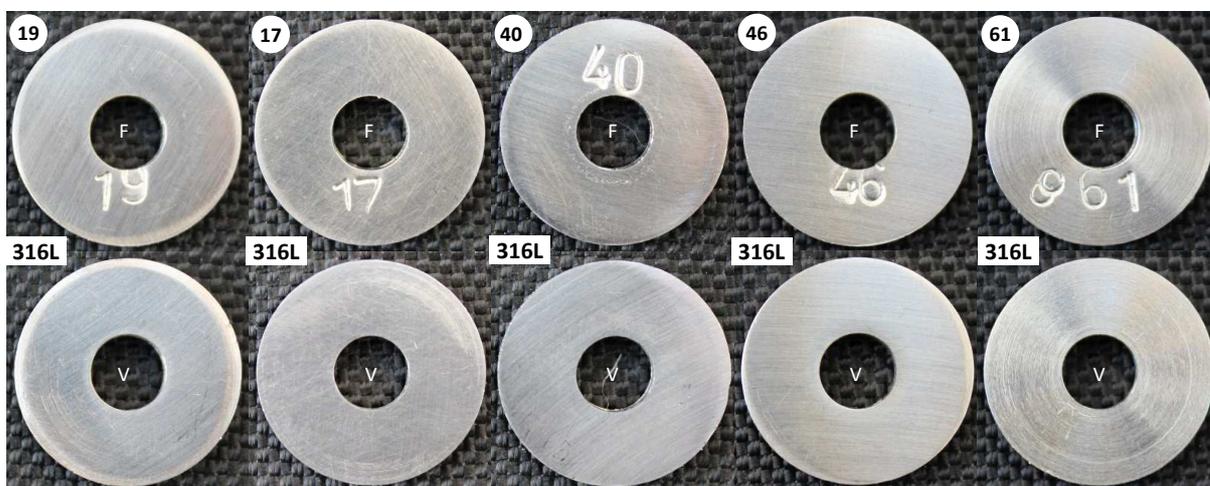


Figura 98. Registro fotográfico pós exposição dos cupons instalados no ponto de monitoração 05

Na Tabela 46 são apresentados os dados consolidados da técnica de monitoração da corrosão com cupons de perda de massa.

Tabela 46. Dados consolidados da técnica de monitoração da corrosão com cupons de perda de massa

LOCAL	N°	MATERIAL	MASSA (g)				DIMENSÕES (mm)			ÁREA EXP. (mm²)	EXPOSIÇÃO				DENS. (g/cm³)	TC (mm/ano)	POTENCIAL DE CORROSIVIDADE
			INICIAL	FINAL	ΔM	Δ%	Φ EXT	Φ ANEL	ESP.		Campanha	INST.	REM.	DIAS			
A-14 (AI-372)	13	AISI 304L	4,5614	4,0773	0,4841	10,61%	19,05	8,25	2,37	604,97	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	7,94	0,5410	SEVERO
	15	AISI 304L	4,7265	3,8719	0,8546	18,08%	19,09	8,25	2,32	604,67	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	7,94	0,5801	SEVERO
	31	AISI 304L	4,8110	4,6133	0,1977	4,11%	18,99	8,25	2,43	604,52	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	7,94	0,0791	MODERADO
	16	AISI 316L	4,7168	4,6696	0,0472	1,00%	19,13	8,25	2,40	612,17	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	7,94	0,0521	MODERADO
	10	AISI 316L	4,7227	4,7024	0,0203	0,43%	19,04	8,25	2,37	604,30	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	7,94	0,0138	BAIXO
	39	AISI 316L	4,8571	4,8460	0,0111	0,23%	19,06	8,25	2,40	607,44	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	7,98	0,0044	BAIXO
	44	AISI 316L	4,8042	4,7731	0,0311	0,65%	19,23	8,25	2,25	609,89	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	7,98	0,0046	BAIXO
	64	AISI 316L	5,0508	5,0051	0,0457	0,90%	19,31	8,25	2,48	629,25	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	7,98	0,0048	BAIXO
	49	AISI 317L	5,0339	5,0318	0,0021	0,04%	19,06	8,25	2,45	610,44	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	7,98	0,0003	BAIXO
	66	AISI 317L	5,0410	5,0317	0,0093	0,18%	19,19	8,25	2,44	618,64	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	7,98	0,0010	BAIXO
	24	AISI 904L	5,2866	5,2842	0,0024	0,05%	19,18	8,25	2,42	616,76	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	8,20	0,0025	BAIXO
	27	AISI 904L	5,1203	5,1109	0,0094	0,18%	19,13	8,25	2,51	618,78	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	8,20	0,0060	BAIXO
	34	AISI 904L	5,2624	5,2574	0,0050	0,10%	19,09	8,25	2,56	619,06	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	8,20	0,0019	BAIXO
	67	AISI 904L	5,2619	5,2601	0,0018	0,03%	19,13	8,25	2,52	619,38	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	8,20	0,0003	BAIXO
60	AISI 904L	4,9905	4,9900	0,0005	0,01%	19,08	8,25	2,36	606,39	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	8,20	0,0001	BAIXO	
A-16 (AI-347)	22	AISI 304L	4,8102	3,8663	0,9439	19,62%	19,31	8,25	2,41	625,00	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	7,98	10,158	SEVERO
	5	AISI 304L	4,7984	4,2258	0,5726	11,93%	19,14	8,25	2,40	612,84	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	7,98	0,3816	SEVERO
	33	AISI 304L	4,7393	4,6394	0,0999	2,11%	19,13	8,25	2,36	609,76	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	7,94	0,0396	MODERADO
	21	AISI 316L	4,8351	4,8240	0,0111	0,23%	19,30	8,25	2,41	624,32	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	7,98	0,0120	BAIXO
	6	AISI 316L	4,9072	4,8832	0,0240	0,49%	19,08	8,25	2,57	618,98	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	7,98	0,0158	BAIXO
	48	AISI 316L	4,8500	4,8084	0,0416	0,86%	19,32	8,25	2,33	620,83	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	7,98	0,0161	BAIXO
	43	AISI 316L	4,8894	4,7731	0,1163	2,38%	19,20	8,25	2,35	613,89	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	7,98	0,0172	BAIXO
	62	AISI 316L	4,9241	4,8202	0,1039	2,11%	19,20	8,25	2,41	617,51	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	7,98	0,0111	BAIXO
	47	AISI 317L	4,9797	4,9382	0,0415	0,83%	19,04	8,25	2,41	606,69	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	7,98	0,0062	BAIXO
	51	AISI 317L	4,9332	4,9073	0,0259	0,53%	19,12	8,25	2,46	615,10	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	7,98	0,0028	BAIXO
	25	AISI 904L	5,3284	5,3272	0,0012	0,02%	19,08	8,25	2,43	610,59	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	8,20	0,0013	BAIXO
	7	AISI 904L	5,2104	5,2081	0,0023	0,04%	19,10	8,25	2,55	619,14	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	8,20	0,0015	BAIXO
	37	AISI 904L	5,1710	5,1418	0,0292	0,56%	19,01	8,25	2,53	611,84	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	8,20	0,0112	BAIXO
	59	AISI 904L	4,9870	4,9161	0,0709	1,42%	19,18	8,25	2,41	616,16	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	8,20	0,0102	BAIXO
58	AISI 904L	4,9713	4,8878	0,0835	1,68%	19,18	8,25	2,37	613,75	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	8,20	0,0087	BAIXO	
T-2004	23	AISI 316L	4,8540	4,7759	0,0781	1,61%	19,31	8,25	2,43	626,21	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	7,98	0,0839	MODERADO
	4	AISI 316L	4,7232	4,6939	0,0293	0,62%	19,20	8,25	2,35	613,89	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	7,98	0,0195	BAIXO
	41	AISI 316L	4,6317	4,5546	0,0771	1,66%	18,90	8,25	2,35	593,73	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	7,98	0,0313	MODERADO
	42	AISI 316L	4,7647	4,6157	0,1490	3,13%	19,16	8,25	2,31	608,78	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	7,98	0,0222	BAIXO
	63	AISI 316L	4,9223	4,8919	0,0304	0,62%	19,35	8,25	2,40	627,12	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	7,98	0,0032	BAIXO
T-2005	26	AISI 904L	5,3114	5,3114	0,0000	0,00%	19,25	8,25	2,43	622,12	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	8,20	0,0000	BAIXO
	29	AISI 904L	5,2888	5,2803	0,0085	0,16%	19,11	8,25	2,60	622,82	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	8,20	0,0054	BAIXO
	35	AISI 904L	5,2348	5,2344	0,0004	0,01%	19,07	8,25	2,53	615,90	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	8,20	0,0002	BAIXO
	50	AISI 904L	4,8620	4,8526	0,0094	0,19%	19,07	8,25	2,36	605,72	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	8,20	0,0014	BAIXO
	57	AISI 904L	5,0101	5,0054	0,0047	0,09%	19,11	8,25	2,39	610,22	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	8,20	0,0005	BAIXO
V-2009	19	AISI 316L	4,9054	4,9053	0,0001	0,00%	19,17	8,25	2,41	615,48	C1	20/04/2012	27/06/2012	68	7,98	0,0001	BAIXO
	17	AISI 316L	4,7970	4,7965	0,0005	0,01%	19,30	8,25	2,36	621,29	C2	27/06/2012	17/10/2012	112	7,98	0,0003	BAIXO
	40	AISI 316L	4,8299	4,8295	0,0004	0,01%	19,06	8,25	2,38	606,24	C3	17/10/2012	25/04/2013	190	7,98	0,0002	BAIXO
	46	AISI 316L	4,8779	4,8775	0,0004	0,01%	19,16	8,25	2,37	612,39	C4	25/04/2013	11/09/2014	504	7,98	0,0001	BAIXO
	61	AISI 316L	4,9602	4,9583	0,0019	0,04%	19,15	8,25	2,42	614,72	C5	11/09/2014	05/08/2016	694	7,98	0,0002	BAIXO

5.2.2. Sondas de Resistência Elétrica

Em razão da degradação da resina epóxi que isola o elemento sensor das sondas de resistência elétrica, foram avaliados neste trabalho somente os dados aquiridos até a terceira campanha, mesmo as sondas tendo ficado instaladas durante toda a monitoração.

Considerando que o objetivo principal da monitoração com sondas de resistência elétrica é analisar o comportamento da corrosão em função do tempo, o parâmetro selecionado para avaliação dos dados levantados por essa técnica foi a perda de espessura.

Nas Figuras 99 a 104 são apresentados os gráficos com a evolução da perda de espessura das sondas de resistência elétrica na primeira campanha – de 20/04/2012 a 27/06/2012 –, instaladas em seis pontos do processo.

Como a perda de metal é irreversível, variações negativas na perda de espessura representam incertezas de medição da técnica, relacionadas ao depósito de substâncias na superfície do elemento sensor e também à formação de frestas decorrente da degradação da resina epóxi isolante.

No gráfico da Figura 99 é apresentada a evolução da perda de espessura da sonda instalada a jusante do misturador A-14, no circuito do biodiesel. Nesse ponto de monitoração a perda de espessura acumulada foi de aproximadamente 2,9 μm , o correspondente a uma taxa de corrosão de 0,0179 mm/ano.

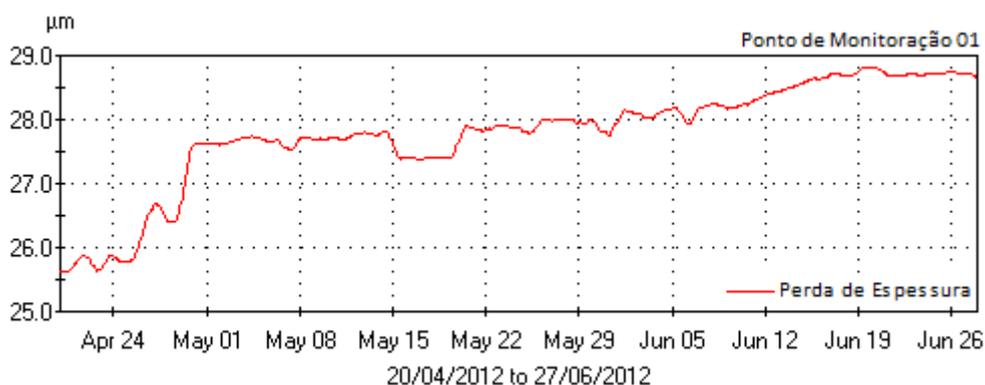


Figura 99. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda instalada a jusante do misturador A-14

Na Figura 100 é apresentada a evolução da perda de espessura da sonda instalada a jusante do misturador A-16, no circuito da glicerina. A perda de espessura acumulada foi de aproximadamente 2,2 μm , o correspondente a uma taxa de corrosão de 0,0126 mm/ano.

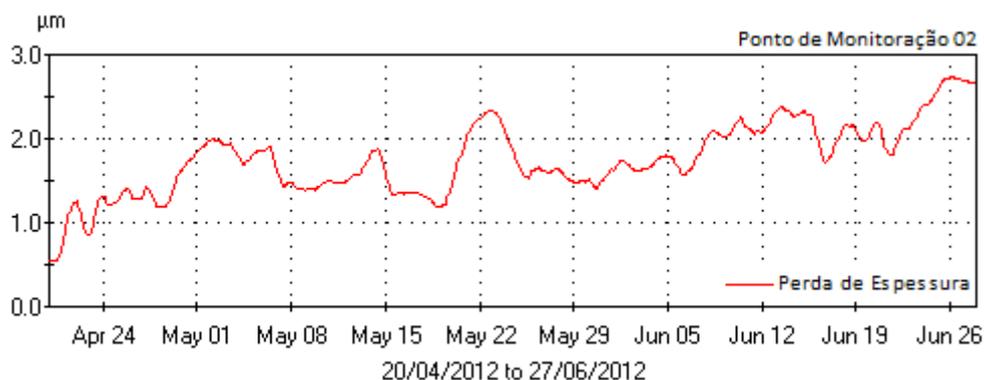


Figura 100. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda instalada a jusante do misturador A-16

Conforme pode ser observado na Figura 101, a perda de espessura acumulada na sonda instalada na torre T-2004 foi de aproximadamente 0,8 μm , o correspondente a uma taxa de corrosão de 0,0078 mm/ano.

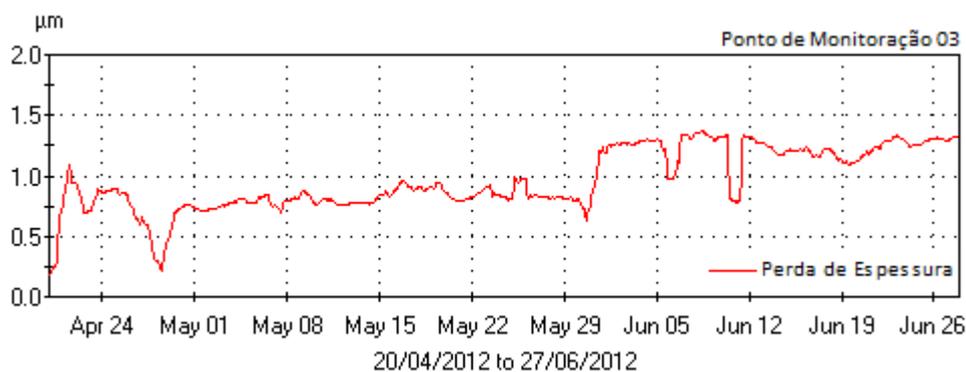


Figura 101. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda instalada na torre T-2004

No gráfico da Figura 102 é apresentada a evolução da perda de espessura da sonda instalada na torre T-2005. A perda de espessura acumulada foi de aproximadamente 5,45 μm , o correspondente a uma taxa de corrosão de 0,0293 mm/ano, a maior registrada pela técnica. Observa-se no gráfico uma evolução com taxa de incremento praticamente constante, sugerindo estabilidade das condições operacionais nesse ponto de monitoração, mas em potencial moderado de corrosão. Todavia, a taxa de corrosão aqisitada tende a ser maior do que a taxa real desenvolvida na torre, haja vista que nesse ponto de monitoração o material da sonda (AISI 316L) é menos nobre do que o material do equipamento (AISI 904L).

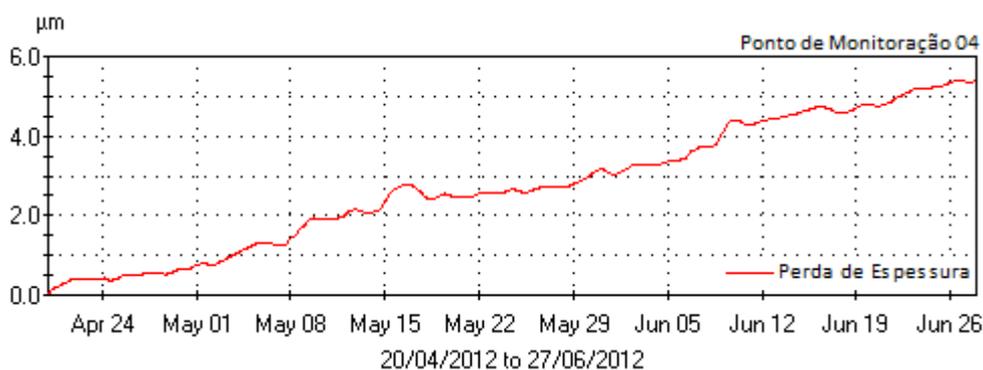


Figura 102. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda instalada na torre T-2005

Na Figura 103 é apresentada a evolução da perda de espessura da sonda instalada no vaso de lavagem do biodiesel V-2009. A perda de espessura acumulada foi de aproximadamente 0,13 μm , o correspondente a uma taxa de corrosão de 0,0006 mm/ano, muito baixa.

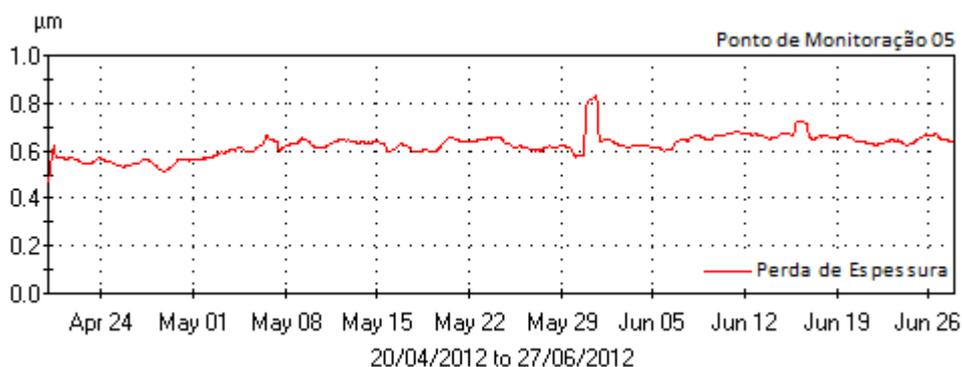


Figura 103. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda instalada no vaso V-2009

Conforme pode ser observado na Figura 104, a perda de espessura acumulada na sonda instalada no vaso decantador V-2007 foi de aproximadamente 0,1 μm , o correspondente a uma taxa de corrosão de 0,0005 mm/ano, a menor registrada pela técnica.

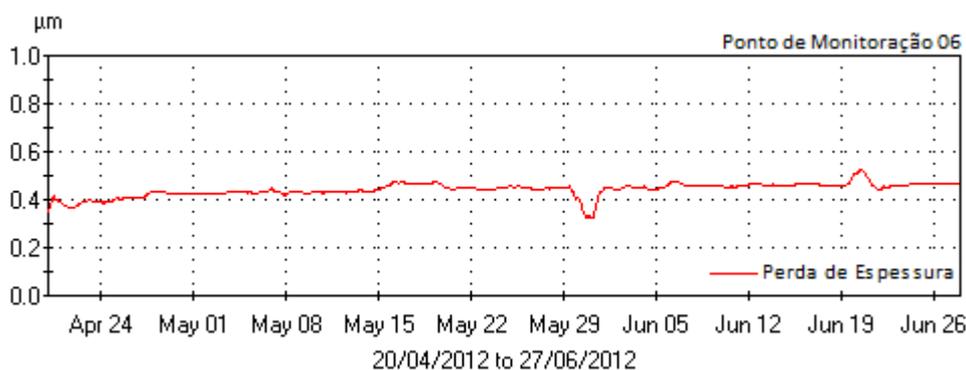


Figura 104. Gráfico com a evolução da perda de espessura da sonda instalada no vaso V-2009

Embora neste trabalho a variável de interesse na monitoração com sondas de resistência elétrica não tenha sido a taxa de corrosão, esse parâmetro foi calculado para propiciar a comparação entre as técnicas aplicadas. Na Tabela 47 são apresentadas as taxas de corrosão das sondas e dos cupons referentes a primeira campanha de monitoração.

Tabela 47. Comparativo entre os dados das técnicas de monitoração na primeira campanha

COMPARATIVO - TAXA DE CORROSÃO - SONDA X CUPOM					
PONTO DE MONITORAÇÃO	SONDA		CUPOM		Δ % Sonda x Cupom
	Ident.	TC (mm/ano)	Ident.	TC (mm/ano)	
1 (A-14)	137422-17603	0,0179	16	0,0521	-191,1%
2 (A-16)	137422-17569	0,0126	21	0,0120	4,8%
3 (T-2004)	137422-17604	0,0078	23	0,0839	-975,6%
4 (T-2005)	137422-17601	0,0293	26	0,0000	-
5 (V-2009)	137422-17597	0,0006	19	0,0001	83,3%
6 (V-2007)	137422-17564	0,0005	-	-	-

Com exceção do ponto de monitoração 03, em todos os pontos onde a comparação foi possível as taxas apresentadas pelas sondas e pelos cupons se enquadraram na mesma ordem de grandeza. Além da própria sensibilidade de cada técnica, as diferenças observadas estão relacionadas à eficácia dos ajustes de *offset* e de compensação de temperatura no tratamento dos dados das sondas. Na torre T-2005 a comparação não foi possível em razão da diferença de materiais – sonda em AISI 316L e cupom em AISI 904L.

Como também observado na análise dos cupons, a sonda instalada a jusante do misturador A-14 registrou significativa atenuação do processo corrosivo no circuito do biodiesel ao longo das campanhas de monitoração. Enquanto na primeira campanha a perda de espessura acumulada foi de 2,2 μm (em 112 dias), na terceira foi inferior a 0,5 μm (em 190 dias), o correspondente a uma redução de 88% na taxa de corrosão. No mesmo período, os cupons em AISI 316L instalados nesse mesmo ponto de monitoração registraram uma redução de 92% da taxa de corrosão, de 0,0521 mm/ano (cupom 16) para 0,0044 mm/ano (cupom 39). Esses resultados atestam a eficácia das melhorias executadas no sistema de dosagem de ácido durante o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

Na Figura 105 é apresentada a evolução da perda de espessura da sonda instalada a jusante do misturador A-14 durante a terceira campanha de monitoração. A perda de espessura acumulada foi de aproximadamente 0,45 μm , o correspondente a uma taxa de corrosão de 0,0015 mm/ano.

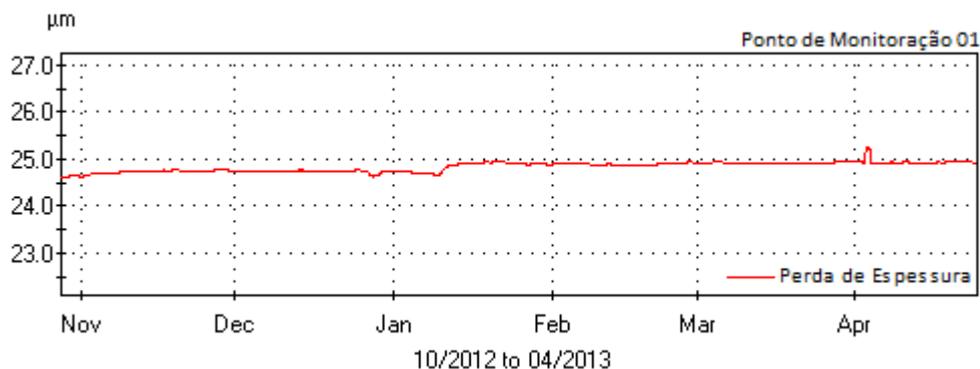


Figura 105. Evolução da perda de espessura na sonda a jusante do misturador A-14 durante terceira campanha

Diferentemente dos cupons de corrosão, que apresentam apenas a perda de massa acumulada no período, as sondas de resistência elétrica revelam a evolução do processo corrosivo com tempo. Essa característica é extremamente importante por possibilitar a correlação dos dados de corrosão com as variáveis de processo, permitindo a atenuação de mecanismos degradantes por meio de ajustes operacionais.

A dosagem de ácido clorídrico para neutralização das correntes de biodiesel e glicerina é o parâmetro de controle operacional que mais exerce influência nos processos corrosivos. Visando melhor compreender esta relação, a perda de espessura registrada pela sonda RE 137422-17603 e o pH mensurado pelo phmetro AI-372, referentes ao ponto de monitoração 01, foram plotados em função do tempo de exposição no gráfico da Figura 106.

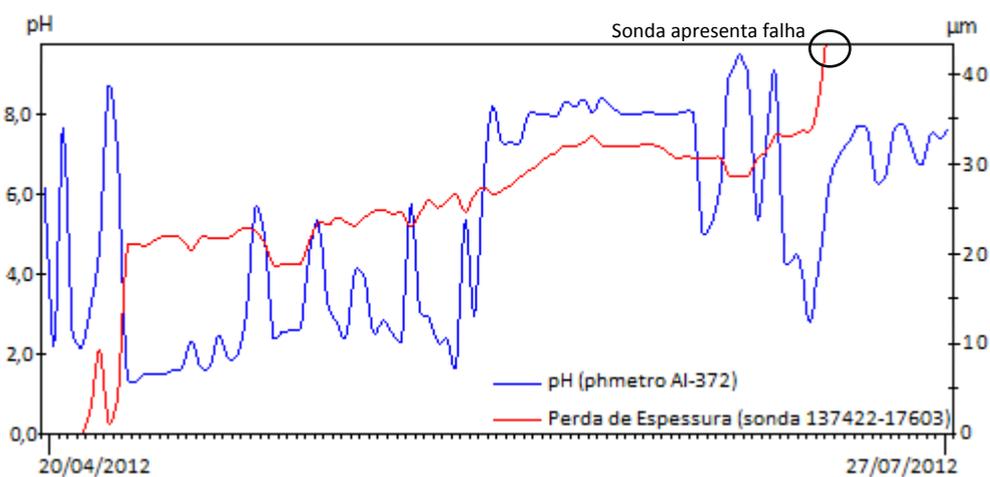


Figura 106. Correlação entre o pH e a perda de espessura no ponto de monitoração 01

Consonante com a percepção técnica, observa-se no gráfico acima clara relação entre a dosagem de ácido clorídrico e a dinâmica do processo corrosivo. Em alguns trechos a curva

da perda de espessura apresenta comportamento similar a uma resposta de fase inversa à curva de pH, sem, contudo, decaimentos expressivos, pois fisicamente a perda de massa é cumulativa. Também de acordo com a teoria, verifica-se que quanto menor o pH, maior tende a ser a perda de espessura por corrosão.

Na prática, a dosagem de ácido clorídrico nas correntes de biodiesel e glicerina é influenciada por diversos parâmetros de processo, incluindo a especificação da matéria-prima, a razão de catalisador e a carga de operação, de modo que o seu controle é bastante complexo. Operacionalmente, picos do pH decorrentes de oscilações no processo são compensados com sobredosagens transientes de ácido. Como consequência, o excesso momentâneo de ácido expõe as tubulações a danos irreversíveis de corrosão, num modo de ocorrência que pode ser interpretado pela seguinte ordem de eventos: (i) oscilações de processo provocam a elevação do pH; (ii) em resposta, a dosagem de ácido é momentaneamente elevada; (iii) como consequência, o pH cai suficientemente para acelerar o processo corrosivo.

O gráfico da Figura 106 retrata o comportamento da unidade antes das intervenções de otimização do sistema de dosagem de ácido clorídrico, iniciadas em agosto de 2012.

A Figura 107 ilustra a degradação da resina epóxi que abriga os sensores das sondas dos pontos de monitoração 01 (A-14), 03 (T-2004) e 04 (T-2005), após a terceira campanha.



Figura 107. Sondas com diferentes níveis de degradação da resina epóxi que abriga o elemento sensor

Por alterar a área exposta, e também por criar regiões de frestas, a deterioração da resina isolante propicia o desenvolvimento de mecanismos de corrosão em condições diferentes daquelas naturalmente atuantes no sistema monitorado, comprometendo a representatividade das medidas registradas pela técnica.

5.3. Ensaio em Laboratório

5.3.1. Técnicas Eletroquímicas

5.3.1.1. Caracterização da Solução

A solução utilizada para representar o fluido de processo nos ensaios eletroquímicos foi de ácido clorídrico (HCl 2% v/v). A Tabela 48 apresenta as medidas de pH e de condutividade da solução. As análises foram realizadas em duplicata, à temperatura de 25,3 °C.

Tabela 48. Medidas de condutividade e pH da solução utilizada nas técnicas eletroquímicas

HCl 2% v/v	Ensaio 01	Ensaio 02
Condutividade	87,1 mS/cm	86,6 mS/cm
pH	0,73	0,74

Embora todos os ensaios tenham sido realizados com a mesma concentração de ácido na solução (2% v/v), análises de condutividade e pH foram realizadas em diferentes concentrações para confirmar a relação de influência. Como esperado, a variação da condutividade com a concentração apresentou comportamento linear, enquanto o pH apresentou comportamento logarítmico, conforme pode ser observado na Figura 108.

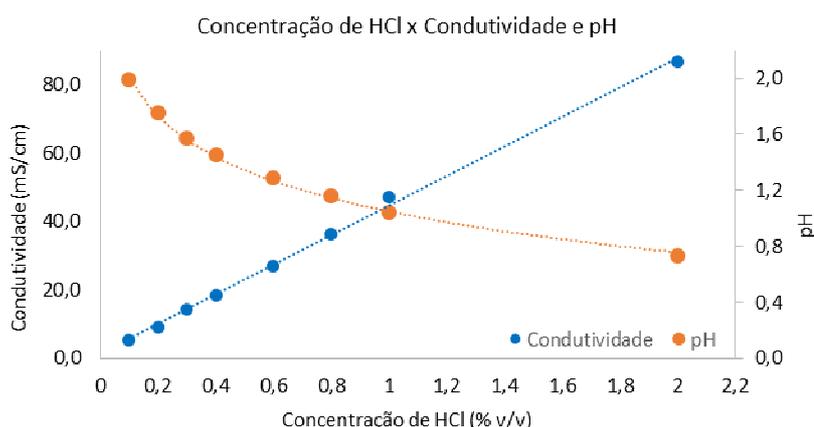


Figura 108. Gráfico com o efeito da concentração de ácido clorídrico na condutividade e no pH da solução

Sob a perspectiva de processo, o sistema de dosagem de ácido clorídrico exerce influência direta na concentração de HCl da solução de neutralização, sendo sua acurácia determinante para manutenção da condutividade e do pH em patamares aceitáveis, tanto em termos de processo quanto de integridade (taxas de corrosão).

5.3.1.2. Medida do Potencial em Circuito Aberto

O potencial em circuito aberto (*Open Circuit Potential – OCP*) é o potencial assumido pelo eletrodo de trabalho quando a reação determinante sobre a dupla camada elétrica é a oxidação do metal, com conseqüente redução das espécies da solução (WOLYNEC, 2003). Dessa forma, após suficiente tempo de estabilização, o OCP é uma boa aproximação do potencial de corrosão.

Os valores médios (ensaios em triplicata) do potencial de corrosão de cada uma das amostras ensaiadas são apresentados na Tabela 49.

Tabela 49. Potenciais de corrosão das amostras analisadas

Região	AISI 316L		AISI 904L	
	Ecorr, médio (mV vs Ag/AgCl)	Desvio Padrão	Ecorr, médio (mV vs Ag/AgCl)	Desvio Padrão
ZF	-29,4	4,6	-47,5	4,8
ZTA	-46,8	3,9	-62,7	8,1
MB	-100,6	5,3	-68,5	6,3
JS	-60,4	1,9	-64,0	5,7

Os desvios padrão indicam baixa dispersão em relação à média, sugerindo boa repetibilidade das triplicatas.

Os gráficos da Figura 109 apresentam as curvas OCP das regiões de solda dos aços AISI 316L e AISI 904L. Verifica-se que a ordem de nobreza identificada pela técnica foi a mesma em ambos os aços, tendo a zona fundida - ZF o maior potencial de corrosão (maior resistência à corrosão), seguida da zona termicamente afetada - ZTA, da junta solda - JS e, por último, do metal base - MB.

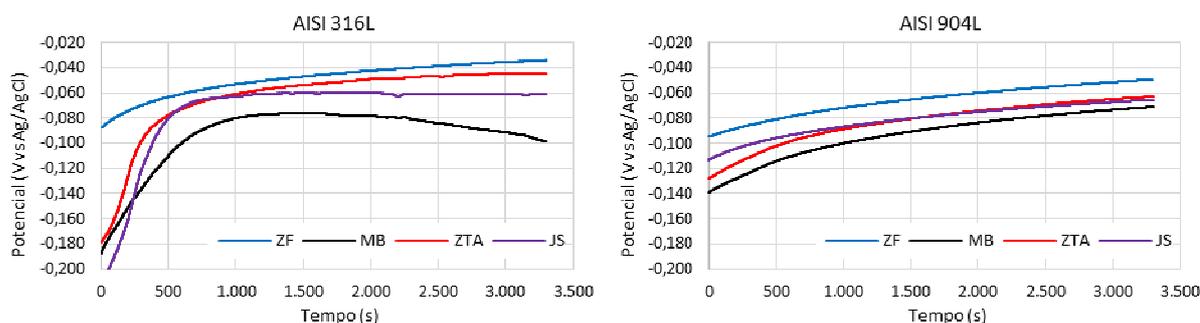


Figura 109. Curvas OCP das regiões de solda dos aços AISI 316L e AISI 904L

Em geral, para suprir perdas de processo os consumíveis de soldagem apresentam maiores teores dos elementos de liga que favorecem a resistência à corrosão, o que justifica o melhor desempenho das zonas fundidas em relação as regiões de metal base. No aço AISI 316L o potencial de corrosão da ZF foi 71% superior ao potencial do MB. No AISI 904L essa diferença foi de 31%.

Os potenciais de corrosão apresentados pelas zonas termicamente afetadas foram maiores do que os potenciais apresentados pelas regiões de metal base, o que pode estar relacionado com o efeito da diluição no procedimento de soldagem, que permite a migração de elementos de liga da ZF para ZTA.

Como mencionado na descrição da metodologia, as amostras denominadas junta soldada - JS buscam representar o comportamento da solda em serviço, e englobam as três regiões características da junta soldada: ZF, ZTA e MB. Dessa forma, os potenciais intermediários (entre MB e ZF) assumidos pelas amostras JS podem estar relacionados com a própria fração que cada região (ZF, ZTA e MB) ocupa na área da superfície ensaiada. Assim, os dados obtidos pela técnica OCP não indicam diferenciação entre os mecanismos de corrosão atuantes no todo (JS) e em cada parte da junta soldada (ZF, ZTA e MB).

Os gráficos da Figura 110 apresentam comparativo entre as curvas OCP dos aços AISI 316L e AISI 904L para as diferentes regiões de solda ensaiadas.

O metal base do aço AISI 904L apresentou potencial de corrosão 32% superior ao potencial do metal base do aço AISI 316L, confirmando sua maior nobreza. Em dissonância com o domínio teórico, o potencial de corrosão da zona fundida do aço AISI 904L foi 38% inferior ao potencial da zona fundida do aço AISI 316L, mesmo possuindo menores teores dos elementos de liga que favorecem a resistência à corrosão, como cromo, níquel e molibdênio. Essa condição pode estar relacionada ao tempo dos ensaios, considerando que as curvas do aço 904L apresentaram maior inclinação no ponto de registro (55 min), sugerindo a possibilidade de superação do potencial de corrosão do aço AISI 316L com mais tempo de imersão.

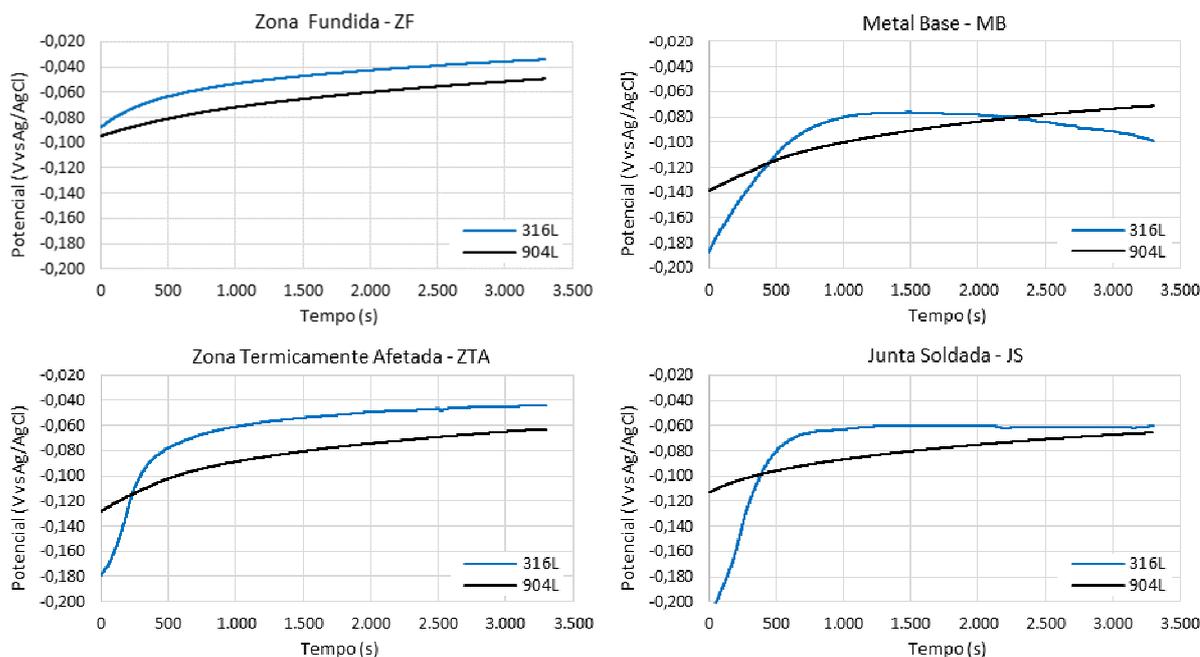


Figura 110. Comparativo entre curvas OCP das regiões de solda dos aços AISI 316L e AISI 904L

É possível observar nos gráficos acima que o potencial de corrosão do AISI 316L foi superior ao potencial do AISI 904L em três regiões, sendo inferior apenas na região de metal base. Essa condição pode estar relacionada com a composição química do consumível utilizado na soldagem do AISI 316L (muito mais nobre do que o metal base), o qual exerce influência na performance das demais regiões. Também está relacionada ao aparente maior tempo demandado para completa estabilização da camada passiva do AISI 904L, que por ser menos ativo (mais nobre), tem uma formação mais lenta de produtos de corrosão na superfície (película passiva). No gráfico da junta soldada - JS, representativa do comportamento da solda em serviço, se percebe a tendência de superação do potencial de corrosão do AISI 316L pelo AISI 904L caso houvesse mais tempo de ensaio.

Com exceção da ZF, as curvas do AISI 316L partiram de potenciais mais baixos, apresentando elevada taxa de incremento (maior atividade) no início dos ensaios. A ascendência da curva OCP está relacionada a oxidação superficial do metal, com formação de produtos de corrosão que agem como camada protetora. Todas as curvas OCP do AISI 904L partiram de patamares mais elevados, e ainda apresentaram significativa inclinação positiva no ponto de registro, indicando a tendência de elevação do potencial com mais tempo de imersão, e confirmando sua maior nobreza em relação ao AISI 316L.

A curva OCP do metal base do aço AISI 316L foi a única que apresentou comportamento descendente, sugerindo a dissolução/degradação da camada passiva pelo meio.

De acordo com os valores dos potenciais de corrosão obtidos, pode-se inferir que no estado original de fornecimento (isento de procedimento de soldagem) o AISI 904L (-68,5 mV) apresenta maior resistência à corrosão do que o AISI 316L (-100,6 mV). Contudo, na condição soldada o AISI 316L (-60,4 mV) apresenta maior potencial de corrosão do que o AISI 904L (-64,0 mV). Porém, essa constatação deve ser analisada com ressalva, haja vista a tendência de superação do potencial de corrosão do AISI 904L caso o tempo de registro fosse maior do que os 55 min (ASTM G5-94) aplicados.

No trabalho de Pereira (2013) foram levantados os potenciais de corrosão de aços inoxidáveis austeníticos em meio à glicerina ácida coletada em etapa intermediária do processo de produção do biodiesel. Os resultados indicam a seguinte ordem crescente de resistência à corrosão: AISI 304L (-308 mV), AISI 316L (-218 mV), AISI 317L (-192 mV) e AISI 904L (-119 mV).

Confrontando os resultados de Pereira (2013) com aqueles obtidos neste trabalho, observa-se, a partir da medida do potencial em circuito aberto, que a glicerina de processo apresenta maior potencial para degradação dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L do que a solução de HCl 2% v/v.

5.3.1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os diagramas obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*) foram analisados no software *Zview* versão 2.9b, utilizando circuitos elétricos equivalentes para interpretação dos dados.

Dois circuitos elétricos foram testados nas simulações: um circuito com apenas um elemento de constante de fase, e outro com dois, conforme arranjos da Figura 111. No circuito com apenas uma constante, R_1 representa a resistência da solução, CPE_1 a capacitância da dupla camada, e R_2 representa a resistência de polarização na interface. No circuito com duas

constantes, as associações em paralelo R_2 com CPE_1 e R_3 com CPE_2 representam, cada uma, um semicírculo associado a um processo físico-químico no sistema sólido/líquido. Nesse circuito, a resistência de polarização é representada por R_3 . Em razão da melhor correlação com as curvas obtidas (menor qui-quadrado e menores erros), apenas o circuito com um elemento constante de fase foi utilizado para determinação das resistências de polarização.

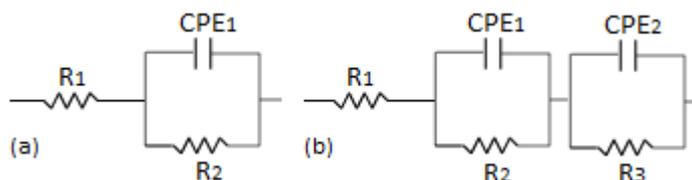


Figura 111. Circuitos elétricos equivalentes: (a) com uma constante, e (b) com duas constantes de fase

Nos diagramas obtidos a partir dos dados da espectroscopia é possível confirmar correspondência do circuito com apenas uma capacitância para ambos os aços. Nos diagramas de *Nyquist* observa-se a presença de um único semicírculo, enquanto nos diagramas de *Bode* as curvas apresentam máximo único e apenas uma inflexão descendente, confirmando a existência de apenas um arco capacitivo, e sugerindo que a transferência de elétrons na interface metal/meio é regida por fenômenos relacionados a capacitância da dupla camada elétrica.

Na Figura 112 é apresentado o diagrama de *Nyquist* das amostras do AISI 316L. Comparando o diâmetro dos arcos capacitivos, verifica-se que a zona fundida apresenta resistência à corrosão bastante superior ao metal base, o que pode ser justificado pelos maiores teores de elementos de liga favoráveis a formação e estabilização da camada passiva, como Cr, Ni e Mo.

A performance da zona termicamente afetada é próxima a da zona fundida, possivelmente em decorrência do efeito da diluição na região de solda, com migração de elementos de liga estabilizadores do filme passivo da ZF para ZTA. Em ambas regiões é observado comportamento típico de superfície passivada, caracterizado por elevados valores de impedância. O comportamento da ZTA sugere que não há sensitização na região.

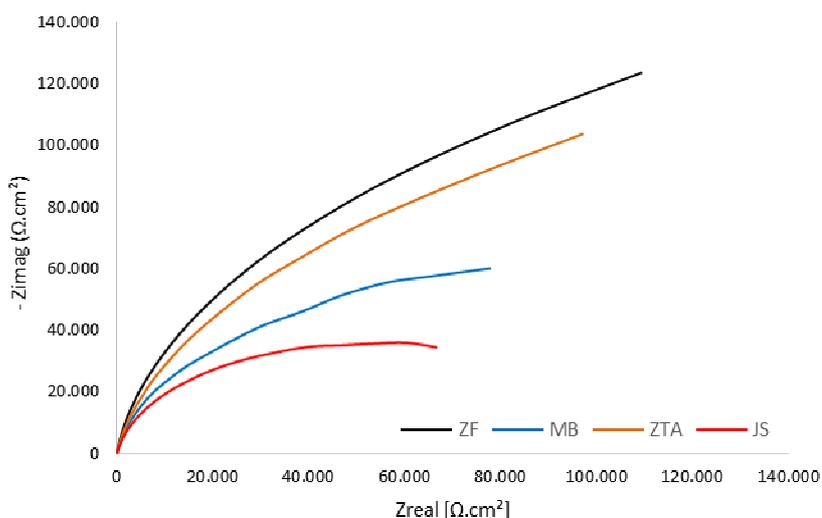


Figura 112. Diagrama de *Nyquist* – EIS das amostras do aço AISI 316L

As curvas do metal base e do conjunto da junta soldada apresentam tendência de fechamento de arco, com valores de resistência de polarização inferiores. Observa-se que o desempenho da junta soldada foi bem inferior ao do metal base, possivelmente em decorrência da significativa diferença de composição química entre o consumível (mais nobre) e o metal base, que tende a gerar uma região menos homogênea, reduzindo a área anódica e degradando a performance do conjunto no ensaio. Considerando que a região de solda possui área de superfície muito menor do que o resto da montagem, é recomendado que os consumíveis aplicados na soldagem dos aços inoxidáveis austeníticos tenham teores de cromo, níquel e molibdênio ligeiramente superiores ao do metal base, de modo a se evitar que a zona fundida se comporte como anodo e seja acometida por rápido ataque corrosivo. Contudo, se a diferença da composição química for expressiva, uma pilha galvânica pode se formar em serviço comprometendo a resistência à corrosão da junta soldada com um todo. No entanto, é conveniente lembrar que no ensaio EIS (circuito fechado) não há pilha galvânica atuante, uma vez que o contra-eletrodo forçadamente se porta como catodo.

Na Figura 113 são apresentados os diagramas de *Bode* das amostras do AISI 316L. O comportamento das curvas sugere que os fenômenos de interface são semelhantes em todas as regiões avaliadas. A zona fundida apresentou, em relação as demais amostras, maiores módulo de impedância e ângulo de fase em baixas frequências, confirmando sua maior resistência a corrosão no meio. A inflexão descendente com início em frequência mais

alta, e os ângulo de fase e módulo de impedância inferiores em baixa frequência, confirmam o pior desempenho da junta soldada - JS em relação as demais regiões.

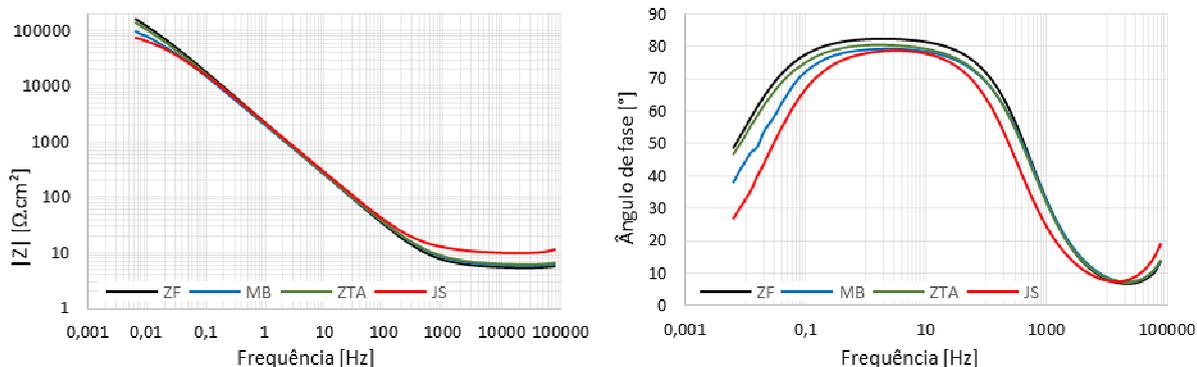


Figura 113. Diagramas de Bode – EIS das amostras do aço AISI 316L

Na Figura 114 são apresentados os diagramas de *Nyquist* das amostras do AISI 904L. O comportamento das curvas sugere performances próximas para as diferentes regiões.

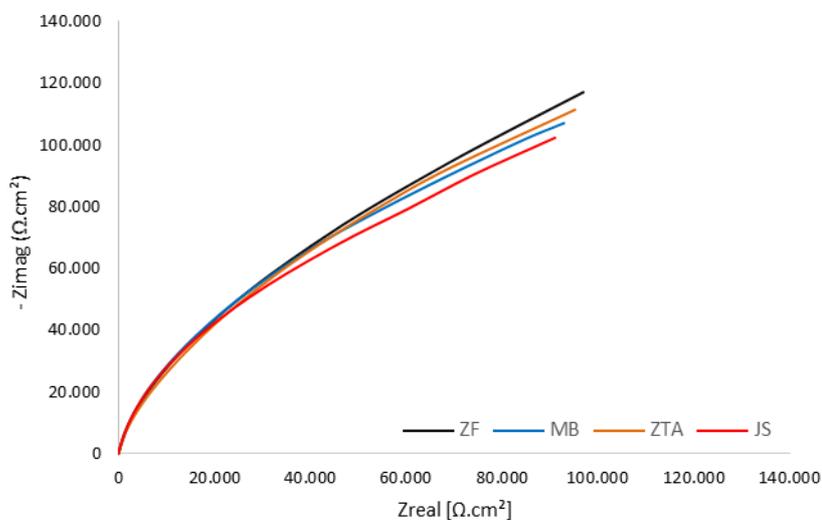


Figura 114. Diagrama de *Nyquist* – EIS das amostras do aço AISI 904L

Pelo diâmetro dos arcos capacitivos, verifica-se que a zona fundida é a região que apresenta maior resistência à corrosão, e a junta soldada, a menor. A performance da ZTA sugere que não há sensitização na região. Diferentemente do comportamento do AISI 316L, o desempenho da zona fundida no AISI 904L não foi substancialmente superior ao desempenho do seu metal base, o que é condizente com a proximidade das composições químicas das amostras.

Na Figura 115 são apresentados os diagramas de *Bode* das amostras do aço AISI 316L. O comportamento das curvas sugere que os fenômenos de interface são semelhantes em todas as regiões avaliadas, em ambos os aços. A amostra que representa o comportamento do conjunto da junta soldada - JS apresentou, em relação as demais regiões, menores módulo de impedância e ângulo de fase em baixas frequências, confirmando sua menor resistência a corrosão no meio.

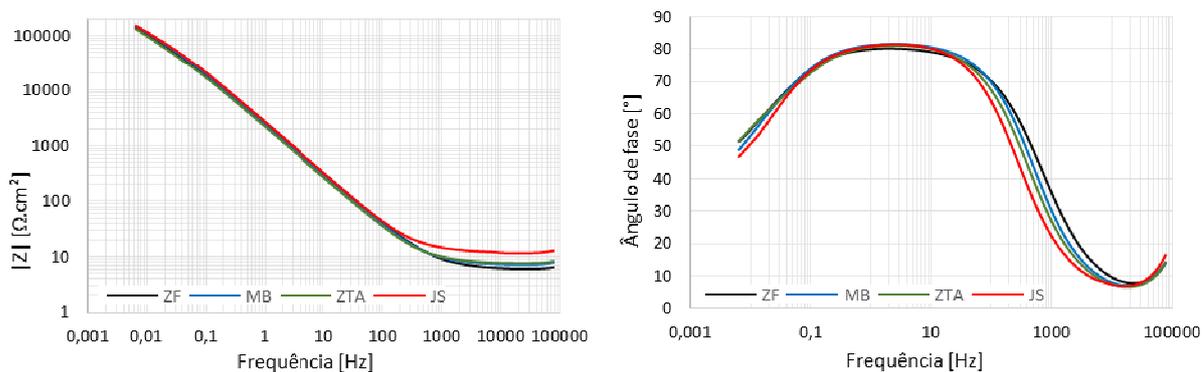


Figura 115. Diagramas de *Bode* – EIS das amostras do aço AISI 904L

Com o intuito de comparar os aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L quanto a degradação da resistência à corrosão em decorrência do procedimento de soldagem, diagrama de *Nyquist* foi plotado com as curvas das amostras representativas do metal base - MB e do conjunto da junta soldada – JS, vide Figura 116. No AISI 904L observa-se a proximidade entre as curvas do metal base e da junta soldada, com diâmetro do arco capacitivo da junta soldada levemente inferior, sugerindo baixa degradação da resistência à corrosão em função da soldagem. No AISI 316L a diferença de performance é evidente, marcada pelo menor diâmetro e pela maior tendência de fechamento do arco capacitivo da junta soldada, sugerindo relevante degradação da resistência à corrosão do conjunto em função do procedimento de soldagem. Ainda em relação ao AISI 316L, verifica-se que o comportamento da junta soldada não segue o comportamento das demais regiões, provavelmente em decorrência da significativa diferença dos teores de Cr, Ni e Mo entre o consumível e o metal base, que tende a gerar uma região menos homogênea, reduzindo a área anódica e degradando a performance do conjunto no ensaio.

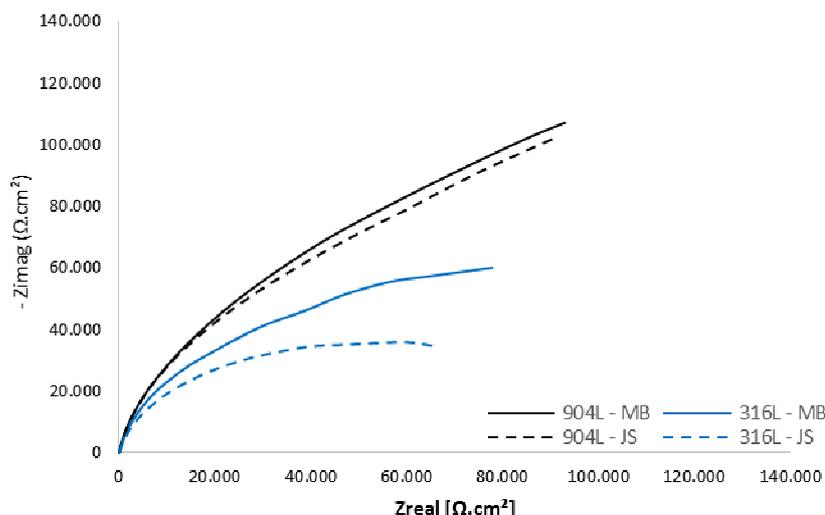


Figura 116. Diagrama de Nyquist – EIS comparativo entre amostras AISI 316L e AISI 904L

Comparando as curvas é possível verificar a superioridade do AISI 904L em relação ao AISI 316L, que é ainda maior na condição soldada do que no estado original de fornecimento (isento de solda).

Na Tabela 50 são apresentados os valores médios das resistências de polarização - R_p e atributos, obtidos a partir de simulações com circuito elétrico equivalente de arranjo ($[R_1(CPE_1 | R_2)]$).

Tabela 50. Valores médios das resistências de polarização e atributos

AISI 316L					AISI 904L				
Região	R_p , médio [k Ω .cm ²]	Desvio Padrão	Erro R_p , médio [%]	qui-quadrado, médio	Região	R_p , médio [k Ω .cm ²]	Desvio Padrão	Erro R_p , médio [%]	qui-quadrado, médio
ZF	261,1	8,7	1,97	0,00267	ZF	245,2	13,4	2,69	0,00412
ZTA	233,6	16,9	2,21	0,00269	ZTA	238,4	17,7	3,26	0,00510
MB	117,7	8,4	1,54	0,00226	MB	232,8	9,1	2,32	0,00412
JS	68,7	5,1	1,41	0,00275	JS	224,6	11,1	3,3	0,00515

Os desvios padrão indicam baixa dispersão em relação à média, sugerindo boa repetibilidade das triplicatas. Os valores do qui-quadrado próximos de zero e os baixos erros sugerem uma satisfatória equivalência do circuito elétrico adotado nas simulações.

O valor médio da resistência da solução (R_1), considerando todos os ensaios, de ambos os aços, foi de 6,68 k Ω .cm², com desvio padrão de 1,07, indicando boa reprodutibilidade dos ensaios quanto ao meio adotado, HCl 2% v/v.

No gráfico da Figura 117 são apresentados os valores da resistência de polarização das diferentes regiões de solda dos aços AISI 316L e AISI 904L. Observa-se que a resistência de polarização dos aços na ZF e na ZTA foram bem próximas. A maior Rp na ZTA do AISI 316L em relação ao seu MB pode estar relacionado ao efeito da diluição, sugerindo a predominância da composição química do consumível na ZTA. Em relação ao metal base, a Rp do AISI 904L é 98% superior a Rp do AISI 316L. No AISI 316L, a Rp da ZF é 122% superior a Rp do MB. No AISI 904L, a Rp da ZF é apenas 5% superior a Rp do MB. Em relação a junta soldada – mais representativa do comportamento da peça em serviço, a Rp do AISI 904L foi 4% inferior a Rp do MB, enquanto no AISI 316L foi 42% inferior, sugerindo, nesse aço, relevante degradação da resistência à corrosão em decorrência do procedimento de soldagem. Por último, verifica-se que a Rp do AISI 904L soldado foi 227% superior a Rp do AISI 316L soldado.

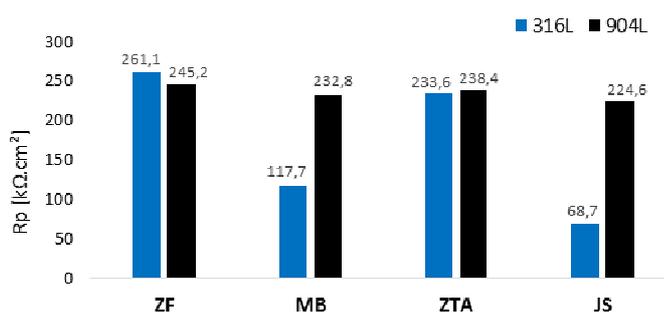


Figura 117. Comparativo entre as resistências de polarização dos aços AISI 316L e AISI 904L

5.3.1.4. Polarização Potenciodinâmica Cíclica

Em complemento ao levantamento do comportamento eletroquímico das amostras soldadas dos aços AISI 316L e AISI 904L, a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica (*Cyclic Potentiodynamic Polarization – CPP*) foi utilizada para obtenção das curvas de polarização e, a partir delas, para avaliação do comportamento corrosivo dos metais na solução de HCl 2% v/v, quanto a predisposição à corrosão uniforme, localizada, ou a passivação.

A análise dos dados obtidos pela técnica foi realizada de acordo com o protocolo de FRANKEL e BEAVERS para interpretação de curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, no qual são mapeadas cinco formas características e seus respectivos comportamentos.

Os gráficos da Figura 118 apresentam as curvas CPP das diferentes regiões de solda do aço AISI 316L.

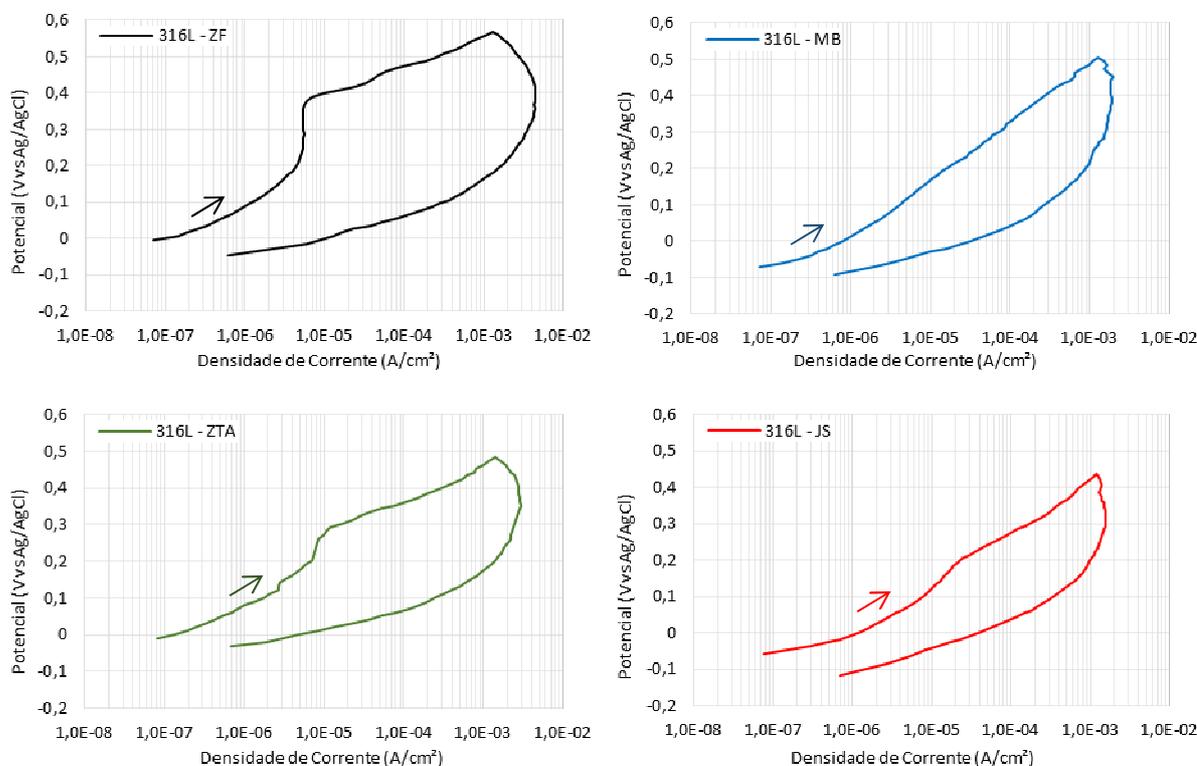


Figura 118. Curvas CPP das amostras do AISI 316L

Observa-se que as amostras das regiões ZF, ZTA e JS apresentam potencial de proteção inferior ao potencial de corrosão, além de ciclo de histerese aberto, sugerindo que não há repassivação após a formação dos pites. Na curva CPP do metal base não há aumento acentuado da corrente marcando a quebra do filme passivo, ao invés disso, a corrente aumenta gradativamente com a elevação do potencial aplicado, indicando o início da dissolução da camada passiva, e até mesmo do próprio metal, em potenciais logo acima do potencial de corrosão.

Conforme pode ser observado na Figura 119, a zona fundida do AISI 316L apresenta performance bem superior à performance do seu metal base. A ZTA apresenta comportamento intermediário, tendendo à forma da ZF. Verifica-se que a curva da amostra que representa o conjunto da junta soldada - JS evoluiu em potenciais abaixo do MB. Dessa forma, tanto o EIS quanto o CPP apontam para a seguinte ordem decrescente de resistência à corrosão das regiões de solda do AISI 316L: ZF, ZTA, MB e JS.

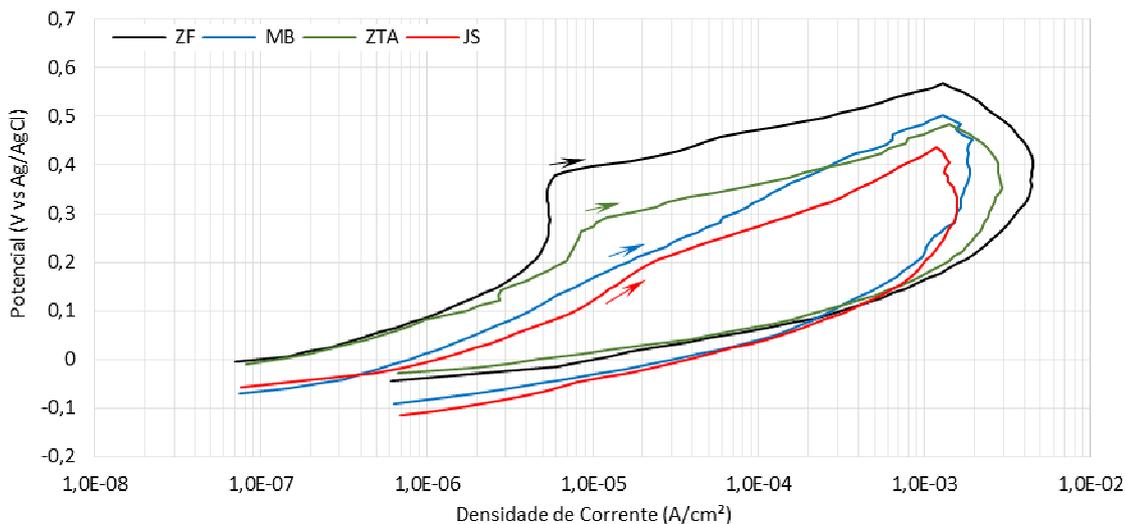


Figura 119. Comparativo entre curvas CPP das diferentes regiões do AISI 316L

Os gráficos da Figura 120 apresentam as curvas CPP das diferentes regiões de solda do aço AISI 904L.

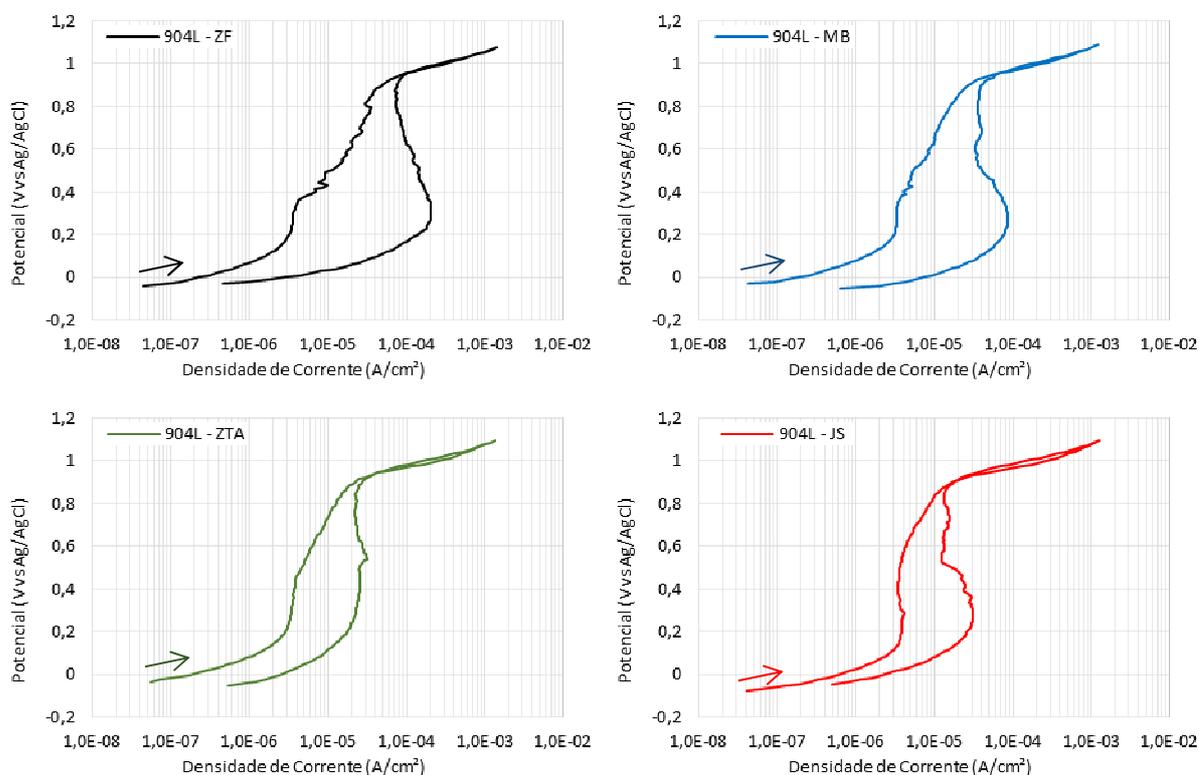


Figura 120. Curvas CPP das amostras do AISI 904L

Verifica-se que as curvas obtidas se enquadram nos casos em que há sobreposição parcial da corrente na varredura direta e reversa, com histerese negativa. Nesse formato de curva, o potencial que marca o disparo da corrente não é relacionado ao potencial de pite, sendo

relativo ao comportamento transpassivo do metal (E_{trans}). Em geral, corrosão por pite ou em frestas quase nunca são identificadas em amostras que apresentam essas características, sugerindo que a solução HCl 2% v/v é incapaz de quebrar a camada passiva das diferentes regiões de solda do aço AISI 904L.

Conforme pode ser observado na Figura 121, o comportamento das curvas CPP das amostras do AISI 904L é próximo, sugerindo que os fenômenos da interface metal/meio são semelhantes nas diferentes regiões de solda avaliadas, e indicando que a ZTA não se encontra na condição sensitizada.

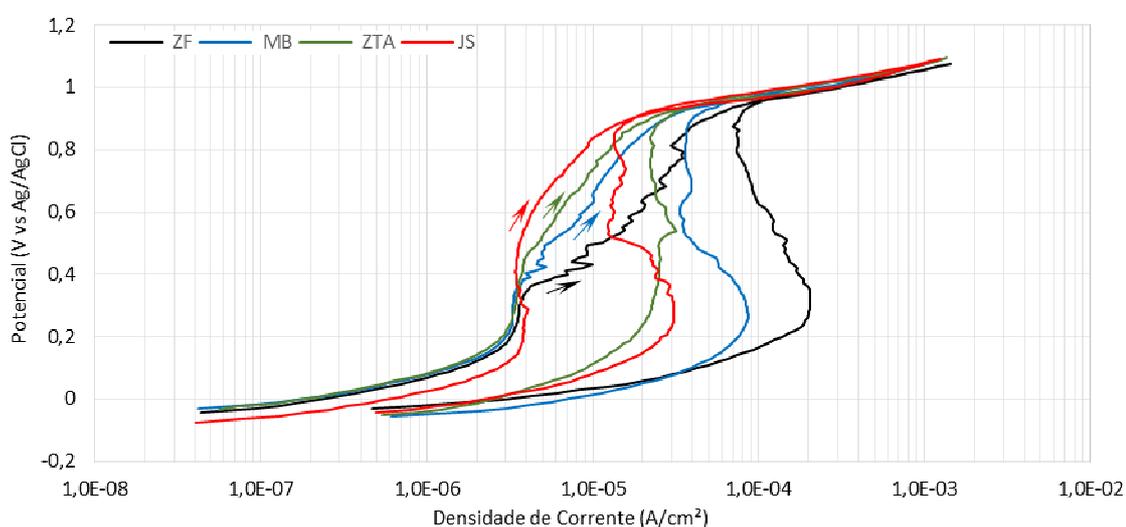


Figura 121. Comparativo entre curvas CPP das diferentes regiões do AISI 904L

Observa-se que as curvas CPP do aço AISI 904L apresentam características distintas das curvas do aço AISI 316L, sugerindo comportamentos corrosivos diferentes no meio.

Na Tabela 51 são apresentados os valores médios dos potenciais de pite e de transpassivação, obtidos através da aplicação do método das tangentes nas curvas CPP.

Tabela 51. Valores médios dos potenciais obtidos no CPP

Região	AISI 316L		AISI 904L	
	E_{pite} , médio (mV vs Ag/AgCl)	Desvio Padrão	E_{trans} , médio (mV vs Ag/AgCl)	Desvio Padrão
ZF	380,1	15,7	908,2	12,4
ZTA	273,3	15,3	903,3	7,6
MB	*	-	896,7	5,8
JS	181,0	18,2	887,1	11,2

* amostras não apresentaram ponto de disparo de corrente - *breakdown*

Os valores dos potenciais das amostras das regiões de solda do aço AISI 904L foram equivalentes, com variação de apenas 2,4% entre o maior (908,2 mV, ZF) e o menor potencial (887,1 mV, JS). No AISI 316L foi observada relevante dispersão entre as performances das regiões, com variação de 110% entre os potenciais da zona fundida (380,1 mV) e da junta soldada (181,0 mV).

Como pode ser observado na Figura 122, consonante com a disposição teórica, o desempenho do aço AISI 904L foi muito superior ao desempenho do aço AISI 316L. No conjunto da junta soldada, que envolve todas as regiões da solda, o potencial do AISI 904L (887,1 mV) foi 390% superior ao potencial do AISI 316L (181,0 mV). A superioridade do AISI 904L decorre dos maiores teores de elementos de liga nobres, estabilizadores da camada passiva, como Cr, Ni e Mo.

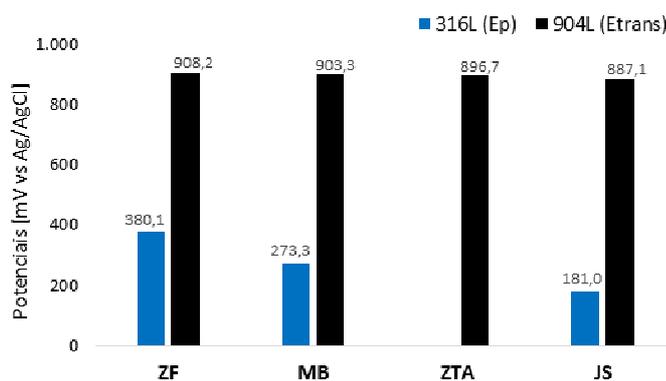


Figura 122. Potenciais médios dos aços AISI 316L e AISI 904L obtidos pela técnica CPP

No trabalho de Menezes (2015), ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram realizados para obtenção dos potenciais de pite (E_{pite}) dos aços AISI 317L e SAF 2304, tendo como eletrólito amostra de glicerina ácida extraída de fase intermediária do processo industrial de produção de biodiesel. Os resultados sugerem que o aço inoxidável duplex SAF 2304, com E_{pite} de 310,83 mV, é mais resistente à corrosão localizada no meio do que o aço AISI 317, com E_{pite} de 143,17 mV.

5.3.1.5. Reativação Potenciocinética de Duplo Loop

Nos gráficos da Figura 123 são apresentadas as curvas das zonas termicamente afetadas dos aços AISI 316L e AISI 904L, obtidas pela técnica de reativação potenciocinética de duplo loop (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation – DL-EPR*).

O índice de sensitização é determinado pela razão entre as correntes máximas de ativação (i_a) e reversão (i_r), estando o material sensitizado caso o quociente seja maior que 5%.

No aço AISI 316L o índice de sensitização obtido foi de 0,61%, sugerindo que as amostras não se encontram sensitizadas. Esse resultado converge com o domínio teórico, que indica baixa susceptibilidade à sensitização dos aços inoxidáveis com teores de carbono inferiores a 0,03%, identificados pelo sufixo L (*low carbono*).

No aço AISI 904L foi observado que a camada passiva não gerou o comportamento de corrente crítica, impedindo a avaliação do grau de sensitização pela técnica sob as condições e parâmetros adotados.

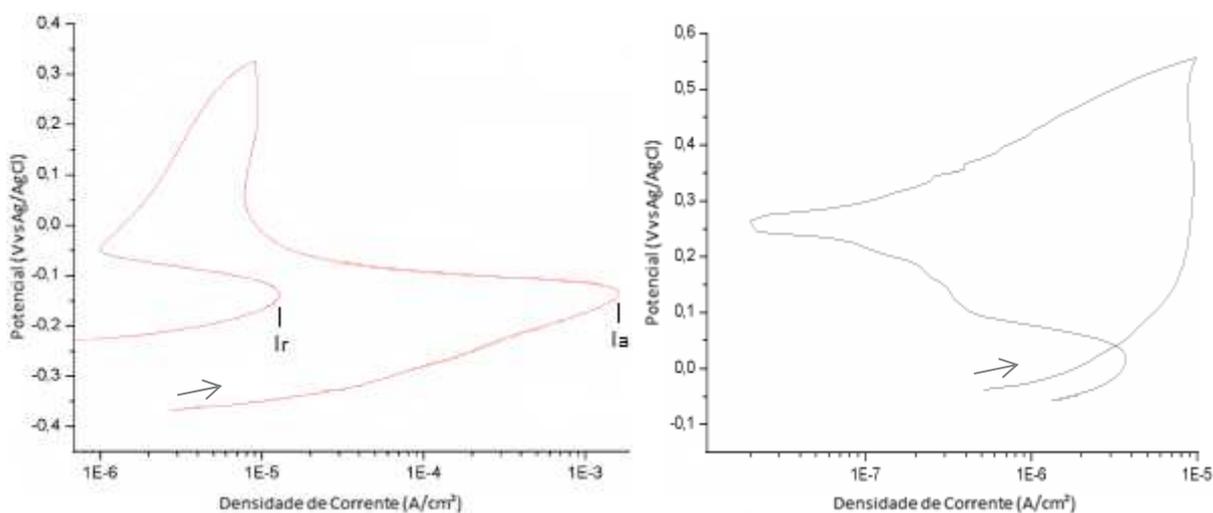


Figura 123. Curvas DL-EPR dos aços AISI 316L (à esquerda) e AISI 904L (à direita)

5.3.2. Técnicas Analíticas

5.3.2.1. Análises Metalográficas

As Figuras 124 e 125 apresentam as imagens utilizadas na avaliação qualitativa do grau de sensitização das amostras da zona termicamente afetada dos aços AISI 316L e AISI 904L. Em nenhum dos aços foi evidenciada a precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grãos, sendo as amostras classificadas como *step*, isto é, não sensitizadas, segundo a norma ASTM A262-14.

Esses resultados, em conjunto com aqueles obtidos no ensaio DL-EPR, corroboram com a boa performance das amostras representantes das zonas termicamente afetadas nos ensaios eletroquímicos.

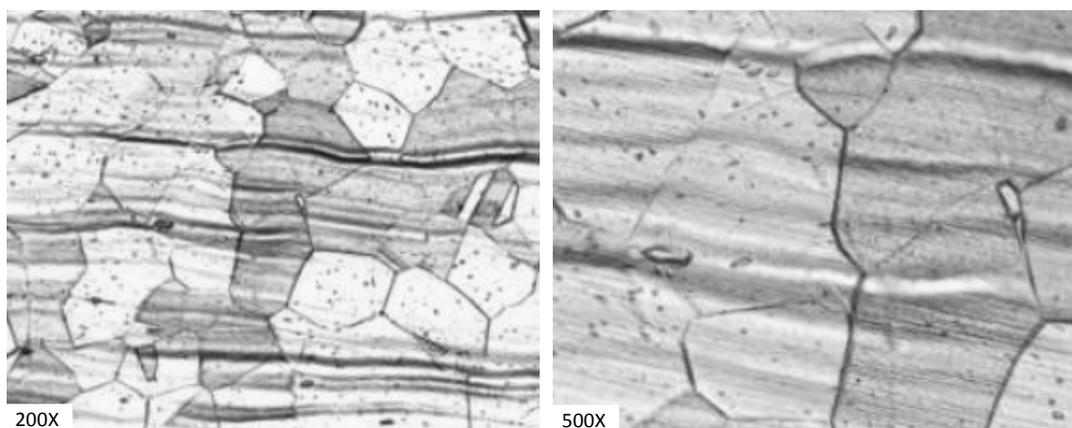


Figura 124. Micrografia de amostra da ZTA do aço AISI 316L

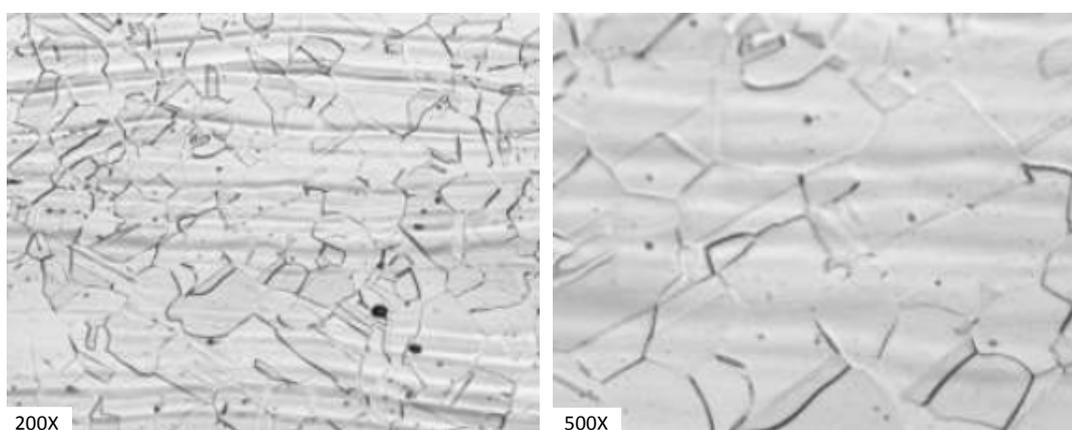


Figura 125. Micrografia de amostra da ZTA do aço AISI 904L

Nas Figuras 126 e 127 são apresentados os perfis metalográficos das zonas termicamente afetadas das amostras dos aços AISI 316L e AISI 904L, com cerca de 2000 μm de comprimento, fotografadas com aumento de 35 vezes em microscópio eletrônico de varredura.

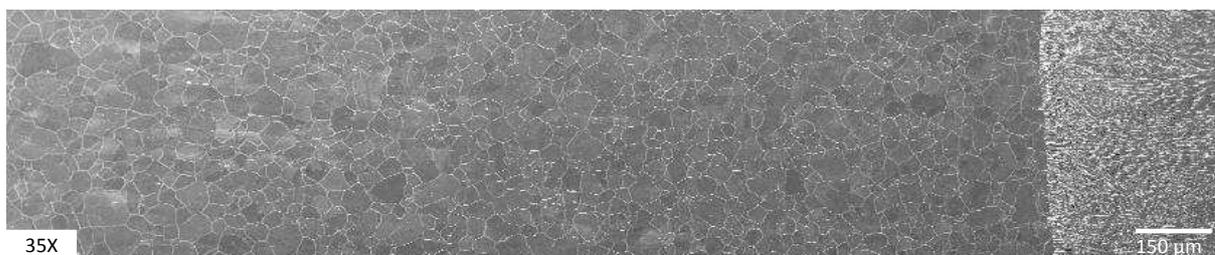


Figura 126. Perfil metalográfico da ZTA do aço AISI 316L



Figura 127. Perfil metalográfico da ZTA do aço AISI 904L

Pelo método dos interceptos médios, não foram observadas variações significativas entre o tamanho dos grãos nos perfis metalográficos e nas amostras do metal base. No AISI 316L, o tamanho médio de grão na ZTA foi de 39,4 μm , enquanto no MB foi de 38,5 μm . No AISI 904L, o tamanho médio de grão na ZTA foi de 21,5 μm e no MB foi de 20,6 μm . Em ambos os aços o aumento do tamanho de grão na ZTA foi inferior a 5%, sugerindo pouca ou nenhuma influência do parâmetro na performance corrosiva da região. Observa-se que o tamanho de grão médio do aço AISI 316L é 87% maior do que o tamanho de grão médio do aço AISI 904L.

Após a última sequência (triplicata) de testes eletroquímicos, as amostras foram avaliadas em microscópio ótico para identificação e registro de eventuais processos corrosivos, principalmente em relação a ocorrência de pites.

Como pode ser observado nas Figuras 128 e 129, no AISI 316L foram identificados pites nas amostras de todas as regiões de solda. Já no AISI 904L, foram observados pites apenas nas amostras da ZTA e do conjunto da junta soldada - JS.

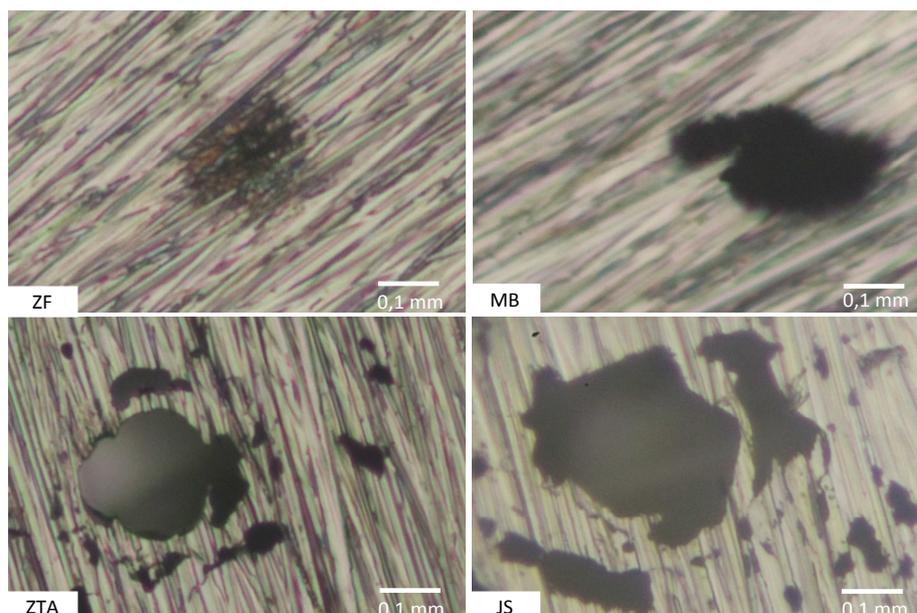


Figura 128. Micrografia das amostras do aço AISI 316L (100X)

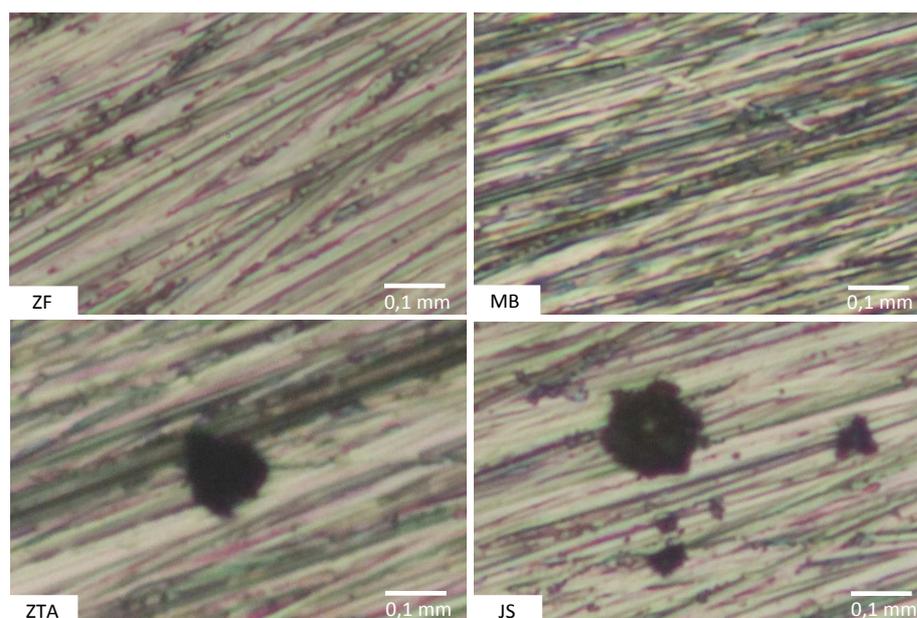


Figura 129. Micrografia das amostras do aço AISI 904L (100X)

Em convergência com os resultados da polarização potenciodinâmica cíclica, verifica-se que as amostras do AISI 316L foram mais acometidas por pites do que as amostras do AISI 904L, tanto em termos de quantidade quanto de dimensões.

Na avaliação microscópica não foram identificadas corrosão em frestas na interface metal/resina epóxi em nenhuma das amostras, descartando a influência deste mecanismo nos resultados obtidos nas técnicas eletroquímicas.

Com intuito de verificar a variação do teor dos principais elementos de liga estabilizadores da camada passiva ao longo da junta soldada, foram realizadas avaliações por microscopia eletrônica de varredura com análise EDS. Nas Figuras 130 e 131 é apresentada a evolução da contagem de cromo, níquel e molibdênio das amostras dos aços AISI 316L e AISI 904L.

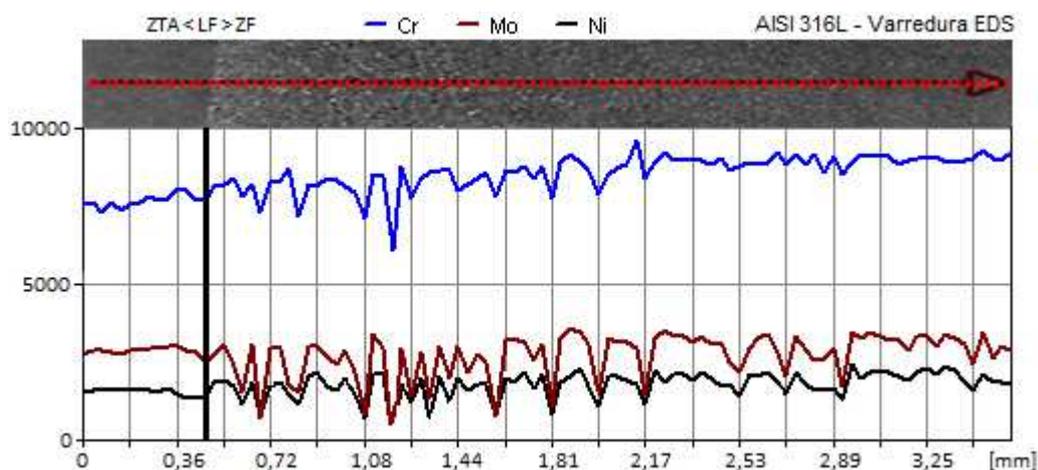


Figura 130. Varredura EDS na junta soldada do aço AISI 316L (AC 15 kV)

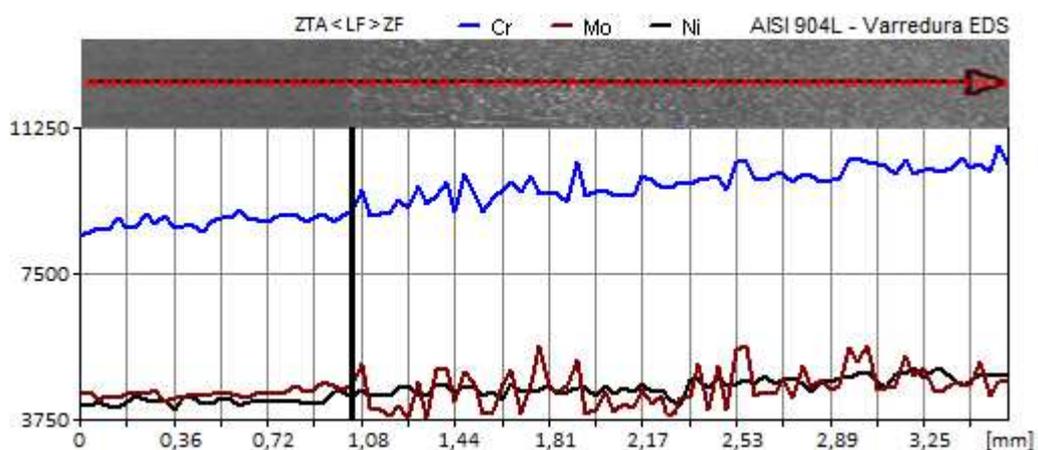


Figura 131. Varredura EDS na junta soldada do aço AISI 904L (AC 15 kV)

Ambos os gráficos apresentam projeção de aumento do teor dos elementos liga a partir da linha de fusão, mas sem uma variação brusca (degrau), o que, com ressalva, pode ser justificado pelo efeito da diluição, considerando que a varredura parte da zona termicamente afetada em direção ao centro da zona fundida.

Um aspecto interessante é a maior variação das medidas após a linha de fusão, provavelmente relacionadas à dinâmica de solidificação da zona fundida, com elevadas taxas de resfriamento e gradientes de difusão que podem prejudicar a homogeneização do teor de elementos na região.

5.3.2.2. Identificação de Elementos de Liga por Fluorescência de Raio X

De modo a quantificar a variação do teor de elementos de liga entre as regiões de solda em estudo, medições foram realizadas utilizando o aparelho *Niton XL3T*. Na Tabela 52 são apresentados os valores obtidos no ensaio, bem como o parâmetro PREN (*pitting resistance equivalente number*) calculado com base nos teores registrados.

Tabela 52. Teores médios (%) de elementos de liga identificados pelo aparelho *Niton XL3T*

		Cr	Δ (%)	Mo	Δ (%)	Ni	Δ (%)	PREN	Δ (%)
AISI 316L	ZF	17,88	10,3%	2,52	21,4%	11,35	12,6%	27,78	12,7%
	MB	16,20	-	2,07	-	10,08	-	24,65	-
	ZTA	16,45	1,5%	2,15	3,8%	10,14	0,5%	25,15	2,1%
	Norma*	16,00	-	2,00	-	10,00	-	24,20	-
AISI 904L	ZF	20,53	3,2%	4,27	0,3%	24,65	0,5%	36,20	1,9%
	MB	19,90	-	4,25	-	24,54	-	35,53	-
	ZTA	20,17	1,4%	4,30	1,1%	24,53	0,0%	35,96	1,2%
	Norma*	19,00	-	4,00	-	23,00	-	33,80	-

* limite inferior estabelecido pela norma ASTM A240/A240M

Em todas as amostras analisadas os teores dos elementos Cr, Ni, e Mo foram superiores aos limites mínimos estabelecidos pela norma de referência, indicando a conformidade dos tubos e consumíveis utilizados.

Corroborando os resultados obtidos através das técnicas eletroquímicas, observa-se que a zona fundida do AISI 316L apresentou teores de cromo, molibdênio e níquel maiores do que o seu metal base, respectivamente, com variação de 10,3%, 21,4% e 12,6%, repercutindo num PREN 12,7% superior. Os maiores teores desses elementos, que atuam como estabilizadores da camada passiva, podem justificar o melhor desempenho da zona fundida em relação as demais regiões do AISI 316L. No AISI 904L foi observada pequena variação na composição química das diferentes regiões, justificando a equivalência das performances nos ensaios eletroquímicos. Provavelmente em decorrência do efeito da diluição, em ambos os aços os teores de Cr, Ni e Mo na ZTA foram levemente superiores em relação ao MB.

Como a técnica aplicada não permite a medição do teor de nitrogênio, no cálculo do PREN foi utilizado o teor normativo de 0,1% para o elemento.

5.3.2.3. Análise Fluidodinâmica Computacional

A região imediatamente a jusante da dosagem de ácido clorídrico na corrente de biodiesel acumula 31,7% das falhas analisadas. Numa condição peculiar, observa-se que as taxas de falha a montante do ponto de mistura são bastante inferiores, tanto para a corrente de biodiesel, onde não há registro de falha por corrosão, quanto para corrente de neutralização (solução HCl 2% v/v), onde ocorreram 5,6% das falhas. Desse modo, em se tratando de um caso particular, o *spool* de neutralização da corrente de biodiesel foi analisado com auxílio da técnica *Computational Fluid Dynamic - CFD* para verificação da influência da fluidodinâmica do escoamento no processo corrosivo da região.

Três geometrias foram avaliadas: original (ortogonal, 90°), atual (oblíqua, 45°) e proposta (com tubo emissor). A geometria do *spool* de neutralização da corrente de biodiesel da Usina de Montes Claros foi alterada no segundo semestre de 2012, de ortogonal para oblíqua, juntamente com a alteração do aço utilizado, de AISI 316L para AISI 904L, além de outros ajustes realizados nos sistemas de alimentação e de controle da dosagem de ácido clorídrico. Como resultado, a taxa de falhas por corrosão no trecho foi reduzida em aproximadamente 94%. Contudo, em razão da sobreposição de intervenções, principalmente quanto a substituição do material, o efeito isolado da alteração da geometria no processo corrosivo não pôde ser avaliado. Com o aprofundamento dos estudos deste trabalho, nova geometria está sendo proposta para o *spool* de dosagem, num arranjo que contempla um tubo emissor para inserção da solução de neutralização na corrente de biodiesel, e que tem como premissa a inibição do contato direto da solução ácida com a parede da tubulação principal.

Na Figura 132 são apresentadas as linhas de fluxo das correntes de biodiesel (em azul) e de neutralização (em vermelho), para cada uma das geometrias analisadas. Vinte e cinco linhas de fluxo foram definidas para cada corrente, partindo de pontos selecionados aleatoriamente. Os resultados sugerem mistura pouco eficiente para as geometrias ortogonal e oblíqua, sendo observada uma tendência ao confinamento da solução ácida numa porção inferior a 25% da secção transversal da tubulação principal, no plano imediatamente a jusante da inserção da solução ácida, em ambos os arranjos. A configuração com tubo emissor apresentou capacidade de mistura bem superior às demais.

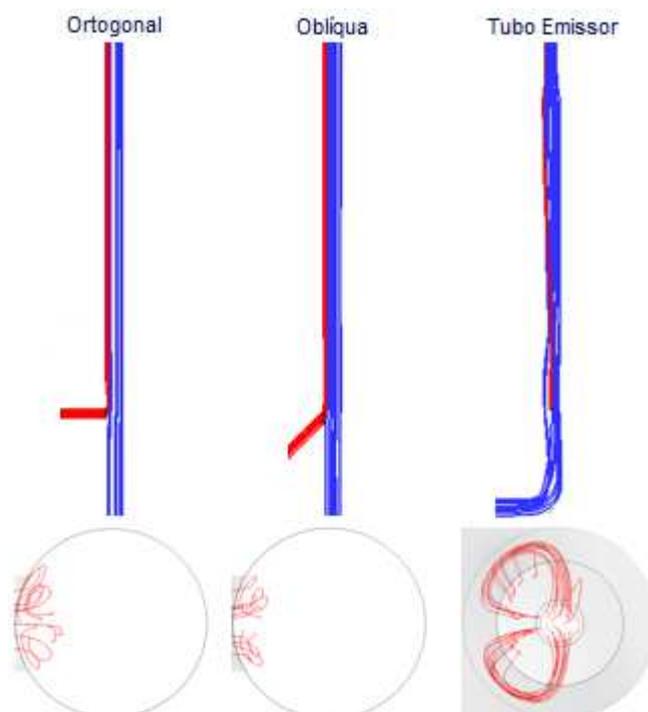


Figura 132. Vistas lateral e superior das linhas de fluxo das geometrias analisadas (biodiesel de processo, em azul; solução ácida, em vermelho)

Outro parâmetro que pode ser usado como elemento inferencial acerca da mistura das correntes é o pH, cuja evolução é dependente da interação entre as espécies *acid* (solução de neutralização) e *alkali* (biodiesel). Os perfis de pH são apresentados na Figura 133.

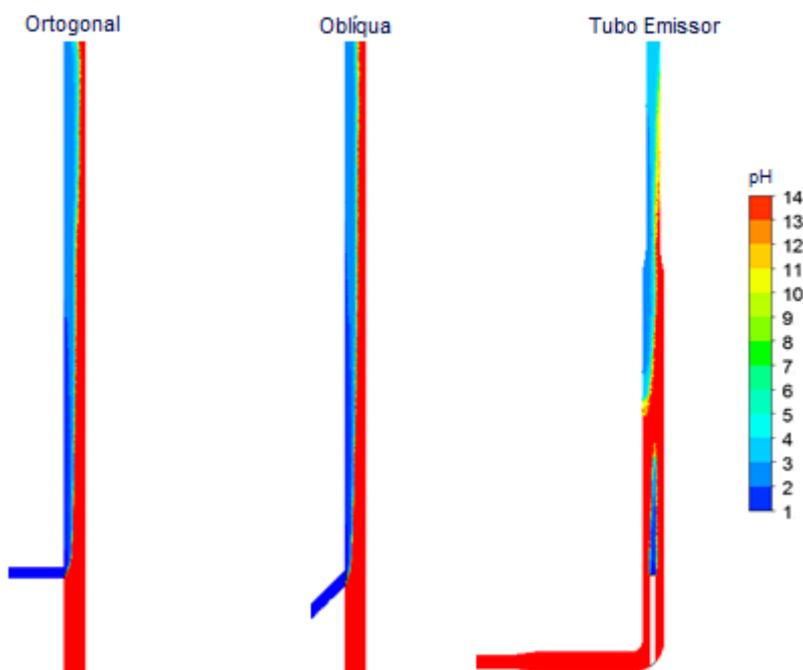


Figura 133. Perfis verticais de pH das geometrias analisadas

Os perfis de pH confirmam a maior propensão à mistura do arranjo com tubo emissor, onde dois metros à frente do ponto de inserção da solução ácida já se observa a homogeneidade do parâmetro. Nos arranjos com inserção ortogonal e oblíqua, nesse mesmo comprimento ainda há nítida diferença de pH entre as correntes, sugerindo menor eficiência de mistura e evidenciando a necessidade do misturador estático na instalação (A-2014).

Na Figura 134 são apresentados os perfis de concentração de cloreto no plano de centro e na parede dos tubos para as geometrias avaliadas. Os perfis de concentração de cloreto são coerentes com o comportamento do escoamento, considerando as linhas de fluxo e os perfis de pH.

Além de permitir a equalização do pH num comprimento muito inferior ao demandado pelos demais arranjos, a configuração com tubo emissor faz com que a distribuição inicial de cloreto ocorra no centro do escoamento, distante da parede do tubo, contribuindo para proteção do material contra corrosão. Nesse arranjo não há o indesejado enclausuramento da solução ácida contra a parede do tubo principal no ponto de dosagem, como ocorre nas geometrias ortogonal e oblíqua.

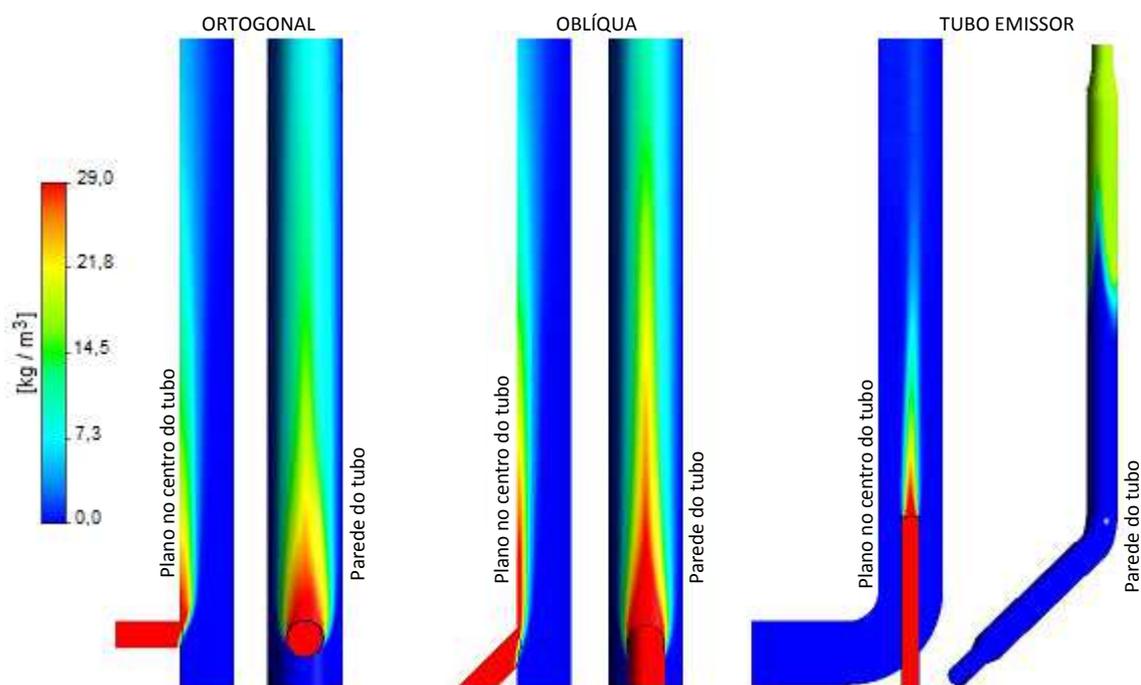


Figura 134. Perfis de concentração de cloreto das geometrias analisadas

Na Figura 135 a morfologia da corrosão apresentada num *spool* de dosagem com inserção oblíqua (vide ficha de falha 4, Tabela 22) é confrontada com os perfis de concentração e de gradiente de fração mássica de cloreto. Verifica-se nítida correspondência entre as marcas de corrosão da peça avariada com as plumas dos perfis. O processo corrosivo na parte central do tubo relaciona-se com a pluma central do perfil de concentração. As marcas de corrosão nas laterais do orifício de inserção da solução ácida relacionam-se com as faixas laterais do perfil do gradiente de fração mássica de cloreto, conforme identificado na Figura.

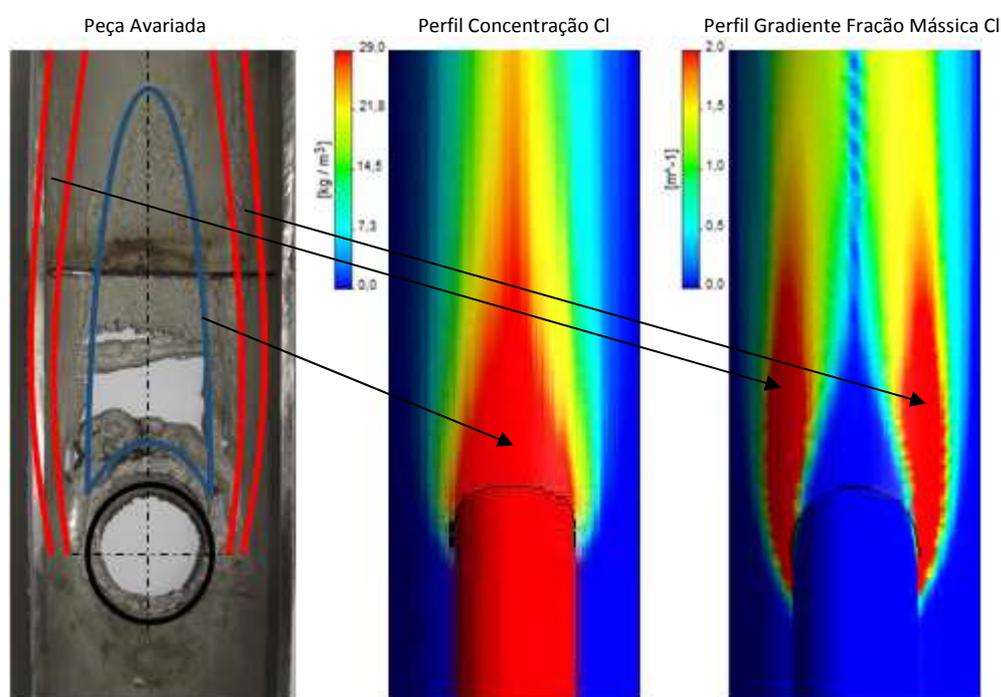


Figura 135. Correlação entre a morfologia da corrosão em peça avariada e perfis de cloreto

Observa-se que o enclausuramento da corrente de neutralização pode ser determinante para o mecanismo de corrosão atuante, considerando a relevante inferioridade da área anódica na região de influência, com efeito na densidade de corrente e, por conseguinte, na intensidade do processo corrosivo. Sob essa perspectiva de análise, o biodiesel, com sua baixíssima condutividade ($<0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$), atua como um verdadeiro isolante, preservando as superfícies sob o seu contato. Por sua vez, a solução ácida atua como um potente eletrólito, com elevada condutividade ($87,1 \text{ mS}/\text{cm}$) e alta concentração de íons cloreto, capazes de degradar a camada passiva e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Propõe-se que a reação de redução seja a de evolução do hidrogênio em meio ácido desaerado, do tipo $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$. Embora o biodiesel evite o contato da maior parcela da superfície do metal com o

eletrólito, há contato elétrico entre as regiões potencialmente anódicas e catódicas pela parede do tubo, numa condição propícia ao processo corrosivo, principalmente quando considerado o comportamento dinâmico do fluxo.

Dessa forma, é razoável inferir que o gradiente de concentração de cloreto, com influência direta sob o gradiente de condutividade, exerce forte influência no processo corrosivo. Duas condições de domínio prático corroboram com esse entendimento: (i) não há histórico relevante de corrosão na tubulação que conduz a solução de neutralização a montante do ponto de inserção, mesmo sendo composta por metalurgia menos nobre (tubulação de AISI 316L, e *spool* de AISI 904L), tão pouco na tubulação que conduz o biodiesel; (ii) também não há histórico de falhas no ponto de neutralização das correntes de glicerina, onde a diferença de condutividade entre as fases é muito menor (glicerina de processo com condutividade de 4,5 mS/cm).

Na Figura 136 são comparados os arranjos ortogonal e oblíquo quanto a concentração de cloreto junto a parede da tubulação principal, num plano da secção transversal a jusante do ponto de inserção da corrente de neutralização. Verifica-se que a geometria oblíqua apresenta o pior desempenho em evitar o confinamento local de cloreto, sugerindo que é mais susceptível ao desenvolvimento da corrosão. Essa condição pode ser justificada pela menor interferência do arranjo na corrente principal, tendo como consequência um comportamento menos turbulento, com menor potencial de mistura.

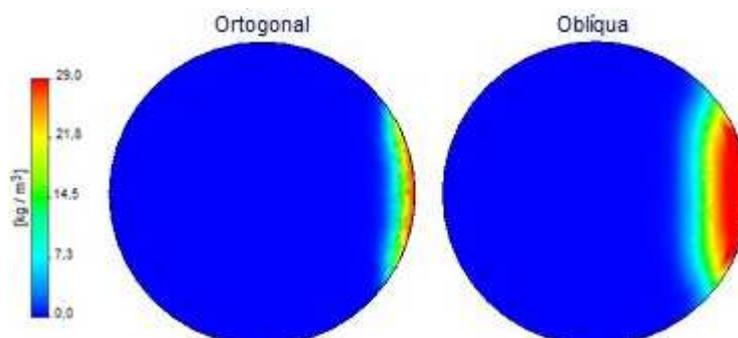


Figura 136. Vista superior do perfil de concentração de cloreto dos arranjos ortogonal e oblíquo

A Figura 137 ilustra a baixa miscibilidade de um sistema composto por biodiesel (fase superior) e solução de HCl 2% (fase inferior). Observa-se que as fases segregam-se, e assim se estabilizam, logo após a mistura para preparação da solução.

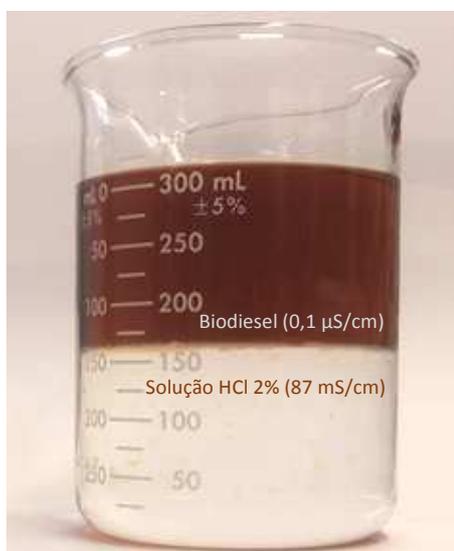


Figura 137. Sistema composto por biodiesel e solução de neutralização

5.4. Avaliação da Adequabilidade dos Aços AISI 316L e AISI 904L

Com o intuito de avaliar, sob a perspectiva da corrosão, a adequabilidade dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L ao processo industrial de produção de biodiesel, os dados de corrosão obtidos pelas diversas técnicas empregadas neste trabalho foram correlacionados com os parâmetros operacionais e econômicos disponíveis.

Considerando os resultados dos ensaios em serviço, ênfase foi dada na avaliação dos pontos de monitoração 01 (a jusante da neutralização do biodiesel) e 02 (a jusante da neutralização da glicerina), locais onde as condições do sistema (metal/meio) são mais favoráveis ao desenvolvimento de processos corrosivos. O histórico de falhas e as taxas de corrosão apresentadas pelos cupons e sondas instalados nos demais pontos de monitoração confirmam a adequação da metalurgia originalmente empregada.

No ponto de monitoração 01, a taxa de corrosão do aço AISI 904L foi, em média, 7,23 vezes menor do que a taxa de corrosão do aço AISI 316L. No ponto de monitoração 02, a taxa de

corrosão do aço AISI 316L foi, em média, 2,18 vezes maior do que a taxa de corrosão do aço AISI 904L. Dessa forma, e conforme disposição teórica, em ambos os pontos é verificada a maior resistência à corrosão do aço AISI 904L.

Nos ensaios eletroquímicos, considerando a condição soldada (amostras JS), a performance do aço AISI 904L foi, em média, 3,27 vezes superior a performance do aço AISI 316L no EIS (parâmetro R_p), e 4,91 vezes superior no CPP (E_{pite}).

Assim, tanto nos ensaios em serviço quanto nos ensaios em laboratório, o aço inoxidável AISI 904L obteve melhor performance, confirmando sua superioridade técnica.

Do ponto de vista econômico, o custo do metro linear de um tubo em AISI 904L chega a ser oito vezes maior do que o custo do metro linear de um tubo equivalente em aço AISI 316L. Em contrapartida, o custo de uma falha simples por corrosão pode alcançar valores expressivos. Desta forma, considerando o histórico de falhas, o desempenho dos aços nos ensaios em serviço e em laboratório, e os custos envolvidos, chega-se ao entendimento de que o robustecimento da metalurgia na região de abrangência dos pontos de monitoração 01 e 02 se justifica técnica e economicamente, com *payback* (tempo para retorno do investimento) de aproximadamente 11 meses para o trecho a jusante da neutralização do biodiesel (ponto de monitoração 01) e de 19 meses para o trecho a jusante da neutralização da glicerina (ponto de monitoração 02), isso sem considerar os benefícios indiretos da otimização, como por exemplo o aumento da confiabilidade operacional do ativo.

No entanto, embora a substituição da metalurgia seja vantajosa em alguns pontos do processo produtivo, essa iniciativa não alcança uma importante causa dos problemas de corrosão estudados neste trabalho, que está relacionada a eficácia do sistema de dosagem de ácido clorídrico. Isso porque, sob a ótica do produto acabado (biodiesel especificado), variações na dosagem de ácido podem ser compensadas sem maiores dificuldades. Contudo, na perspectiva da integridade, danos irreversíveis por corrosão podem ocorrer em condições transientes de sobredosagem, sendo imprescindível a adoção de um sistema de neutralização acurado para o controle da corrosão no processo industrial de produção de biodiesel.

5.5. Resultados Sob a Perspectiva Industrial

Com a premissa de que a pesquisa não pode jamais encontrar um fim em si mesma, se divorciando do desenvolvimento, e tendo como alicerce o conhecimento construído durante o curso deste trabalho, diversas ações foram implementadas na Usina de Biodiesel de Montes Claros para solução dos problemas de corrosão da unidade, com destaque para: (i) otimização do sistema de dosagem de ácido clorídrico, (ii) substituição de trechos de tubulações em AISI 316L por AISI 904L, (iii) alteração da geometria do *spool* de neutralização do biodiesel, de ortogonal para oblíqua, e (iv) revisão dos procedimentos de parada, com adoção de manobras para inibir a segregação da fase ácida.

No sistema de dosagem de ácido, os principais ajustes estão relacionados a individualização da dosagem, com adoção de um conjunto para cada corrente – biodiesel e glicerina; instalação de bombas dosadoras, do tipo peristáltica, equipadas com inversores de frequência; e alteração da lógica de controle.

Em relação aos materiais, trecho da tubulação a jusante do ponto de inserção da solução de neutralização na corrente de biodiesel, até o vaso decantador V-2006, foi substituído por equivalente em aço AISI 904L (original em AISI 316L). No circuito da glicerina, trecho a jusante do phmetro AI-347, até o permutador P-22, foi substituído por tubulação equivalente, fabricada sem costura (costura>soldagem>fragilização>corrosão), mas de mesmo material, AISI 316L.

Com a suspeita de que a fluidodinâmica do fluxo estaria influenciando o processo corrosivo no ponto de inserção da solução de ácido na corrente de biodiesel, a geometria do trecho foi alterada de ortogonal para oblíqua. Como a otimização foi realizada paralelamente a outras, com sobreposição de resultados, foram creditados bons resultados a configuração oblíqua. Posteriormente, de posse dos resultados da análise CFD, verificou-se que o arranjo não é o mais adequado sob ótica da corrosão. Na sequência, nova geometria (inserção com tubo emissor) foi proposta e simulada com auxílio CFD, com excelentes resultados, estando atualmente em fase final de implantação.

Noutra linha de atuação, estudo foi realizado para analisar o maior índice de falhas por corrosão (furos em tubulações) após breves períodos de parada. Como desdobramento, o procedimento operacional de parada foi revisado, com a adoção de manobras que visam inibir a segregação de fase ácida, ou que contemplem a sua drenagem.

Os gráficos da Figura 138 ilustram a eficácia dos ajustes realizados no sistema de neutralização da Usina de Biodiesel de Montes Claros - UBMC, única unidade com a otimização implementada no período avaliado. Estabelecendo faixas quanto a severidade (baixa > 2,0; 1,0 < média < 2,0; alta < 1,0), a evolução do pH medido pelo instrumento AI-334 foi comparada entre usinas. Enquanto na Usina de Candeias - UBC e na Usina de Quixadá - UBQ o percentual de tempo do pH na faixa de severidade alta foi de 53% e 52%, respectivamente, na UBMC foi de apenas 1%.

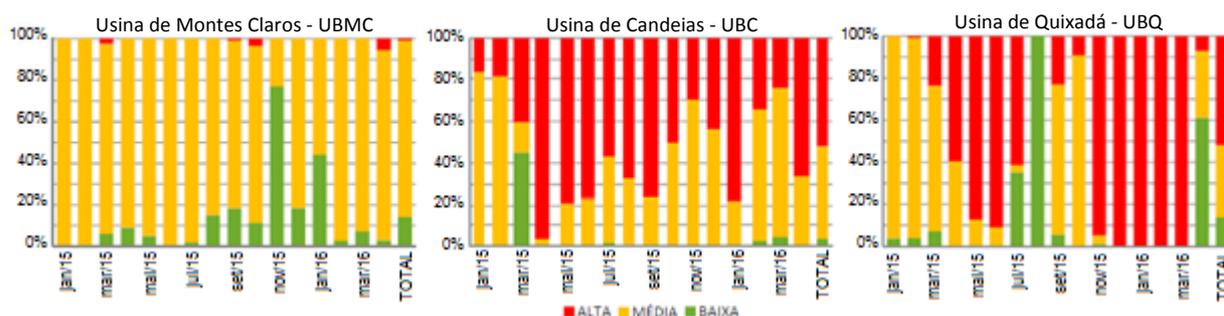


Figura 138. Comparativo entre Usinas PBIO do percentual de tempo com pH em cada faixa de severidade
Fonte: Adaptação de PETROBRAS, 2016

Considerando a forte influência do pH na intensidade dos processos corrosivos, é dedutivo que os níveis de degradação por corrosão apresentados pelos equipamentos dessas Usinas sejam diferentes, numa proporção coerente com o percentual de tempo em operação com o pH na faixa de severidade alta.

Com base em registros fotográficos realizados em maio de 2016, após o período em que a evolução do pH foi analisada, na Figura 139 é comparado o grau de corrosão dos vasos decantadores V-2006 (AISI 904L) das unidades. Verifica-se que o nível de degradação no equipamento da UBMC é substancialmente inferior, com os demais próximos entre si, confirmando o entendimento acima. Destaque para o estágio da corrosão em torno dos cordões de solda do costado e para completa dissolução das chapas coalescedoras dos vasos da UBC e da UBQ. As chapas coalescedoras da UBMC apresentaram-se íntegras.



Figura 139. Comparativo entre Usinas do nível de degradação dos vasos decantadores V-2006

Por último, confirmando a contribuição prática deste trabalho para o desenvolvimento industrial, pondera-se a evolução da taxa de corrosão apresentada pelos cupons em AISI 316L (material predominante na unidade) instalados nos pontos de monitoração 01 e 02, onde as condições de processo são mais agressivas sob a perspectiva da corrosão. No ponto de monitoração 01, a taxa de corrosão foi reduzida em 91% entre a primeira e a última campanha. No ponto de monitoração 02 a redução foi de 8%. Observa-se que na última campanha de monitoração todos os pontos apresentaram baixo potencial de corrosividade, segundo os critérios da norma PETROBRAS N-2785 (2010), atestando o controle dos mecanismos de corrosão atuantes na unidade. Como consequência, a taxa de falhas por corrosão na Usina de Biodiesel de Montes Claros, pioneira na implantação dos ajustes propostos, foi reduzida em até 78%, tomando como base os anos de 2011 e 2016, com reflexo positivo na confiabilidade e na segurança operacional do ativo. Quando considerado o efeito na vida remanescente dos equipamentos, a redução das taxas de corrosão decorrente das melhorias implementadas pode representar ganhos (redução de perdas) milionários.

6. CONCLUSÕES

6.1. Natureza Científica

A avaliação da corrosão num processo industrial é complexa e deve dispor do máximo possível de meios para aquisição de dados, sendo recomendada a adoção de técnicas que envolvam avaliações de campo, ensaios em serviço e ensaios em laboratório, com aplicação de métodos analíticos, eletroquímicos e corrosionais. De modo isolado, as técnicas têm dificuldade para precisar as interações entre os materiais e os meios, comprometendo a representatividade da análise. Por outro lado, a aquisição de dados de corrosão por múltiplos métodos permite a superação das limitações individuais de cada técnica. Neste trabalho por exemplo, embora as taxas de corrosão registradas pelas sondas de resistência elétrica tenham sido menos confiáveis do que aquelas apresentadas pelos cupons de corrosão, a leitura da evolução da perda de massa com o tempo, fornecida pelas sondas, foi crucial para correlação do processo corrosivo com a performance do sistema de dosagem de ácido, possibilitando, assim, a identificação da causa raiz do elevado potencial de corrosividade de alguns trechos do processo.

No circuito de neutralização do biodiesel, a performance dos aços inoxidáveis seguiu rigorosamente o domínio teórico, tendo o aço AISI 904L apresentado a maior resistência à corrosão, seguido dos aços AISI 317L, AISI 316L e AISI 304L. No circuito de neutralização da glicerina, as performances do AISI 904L e do AISI 317L foram equivalentes, seguidas pelas performances do AISI 316L e do AISI 304L.

Nos ensaios eletroquímicos (EIS e CPP), realizados em solução de ácido clorídrico (2% v/v), o desempenho do aço AISI 904L foi substancialmente superior ao desempenho do AISI 316L, tanto na condição soldada (amostras JS), quanto na condição isento de solda (amostras MB).

Os resultados dos ensaios eletroquímicos sugerem que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 316L e AISI 904L é sensivelmente deteriorada pelo procedimento de soldagem adotado (TIG, com baixo aporte térmico), mesmo as amostras analisadas não estando sensibilizadas. Esse resultado é coerente com o histórico de falhas, o qual indica que a

maioria das falhas por corrosão ocorreu próximo ou em juntas soldadas. A degradação da resistência à corrosão das juntas pode estar relacionada ao efeito, em serviço, de pilhas galvânicas decorrentes da diferença do teor de elementos de liga entre o consumível e o metal base.

Considerando a influência de possíveis pilhas galvânicas, a avaliação isolada em laboratório do comportamento corrosivo de uma região específica da junta soldada, por exemplo com auxílio de microeletrodo, tende a não ser representativa da performance corrosiva do conjunto soldado em serviço.

Quando observada a elevada inclinação de algumas curvas OCP no ponto de registro do potencial, constata-se que o tempo de estabilização (55 min) sugerido pela norma ASTM G5-94 não é suficiente para correta medição do potencial de corrosão dos aços AISI 316L e AISI 904L em solução ácida (HCl 2% v/v). No caso do AISI 904L, a tendência é que os potenciais evoluam para patamares mais positivos com mais tempo de ensaio, indicando maior resistência à corrosão do material.

A partir da nítida correspondência entre as plumas geradas pela simulação CFD e as marcas de corrosão de uma peça avariada, conclui-se que a fluidodinâmica do fluxo exerce relevante influência nos mecanismos de corrosão atuantes no ponto de análise, com reflexo na intensidade do ataque corrosivo. Numa condição específica do processo industrial de produção do biodiesel, mas com grau de abrangência capaz de alcançar sistemas presentes no segmento de óleo e gás, verifica-se que a mistura em linha, contínua, de dois fluidos com baixa miscibilidade, desenvolvida em escoamento multifásico, e com elevados gradientes de condutividade e teor de cloreto entre fases, é propensa a ocorrência de severo ataque corrosivo localizado. O mecanismo associado a esse fenômeno deve estar relacionado ao desfavorável desbalanceamento entre as áreas anódicas e catódicas promovido pela interposição da geometria do ponto de inserção com as propriedades dos fluidos envolvidos – de um lado, o biodiesel, isolante ($<0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$); de outro, a solução ácida, potente eletrólito ($87,1 \text{ mS}/\text{cm}$).

6.2. Natureza Tecnológica

Os ensaios e as análises realizadas nesse trabalho sugerem que os aços inoxidáveis AISI 316L, AISI 317L e AISI 904L podem apresentar baixo potencial de corrosividade (taxa de corrosão inferior a 0,025 mm/ano) quando expostos a solução de ácido clorídrico com concentração de até 2% v/v, abaixo da temperatura de 65 °C. Todavia, considerando a sensibilidade da aplicação, o processo deve dispor de rígido controle operacional para que os limites de concentração e temperatura sejam permanentemente respeitados, sob pena de severo ataque corrosivo.

No processo industrial de produção do biodiesel, especial atenção deve ser dada ao desempenho (acurácia) do sistema de neutralização das correntes de biodiesel e glicerina. Embora variações na dosagem de ácido possam ser compensadas operacionalmente sem impacto relevante aos produtos, sobredosagens transientes podem gerar correntes de processo com elevadas concentrações de HCl, favorecendo o desenvolvimento de processos corrosivos. Deste modo, a performance do sistema de dosagem de ácido influencia não somente a reação e a qualidade do produto, mas também a integridade dos equipamentos.

Considerando as dimensões técnica e econômica, o aço AISI 904L apresenta-se mais adequado do que o aço AISI 316L para os trechos críticos do processo, notadamente os trechos a jusante da dosagem de solução ácida nas correntes de biodiesel e glicerina. Embora o aço AISI 317L tenha apresentado bons resultados, a quantidade de dados disponíveis (apenas duas campanhas de cupons de corrosão) prejudicou a análise.

Dada a baixa miscibilidade do sistema composto pela solução ácida e a corrente em neutralização (biodiesel ou glicerina), e considerando que a estagnação do fluxo propicia maior interação entre o metal e o meio, faz-se imprescindível para o controle dos processos corrosivos que os procedimentos de parada de planta contemplem manobras que evitem a segregação da fase ácida nas tubulações, seja pela interrupção antecipada da dosagem de ácido, seja pela drenagem de trechos críticos. O histórico indica maior incidência de falhas no retorno operacional, logo após períodos de parada.

Análise CFD sugere que a geometria do *spool* de neutralização do biodiesel influencia diretamente a intensidade do ataque corrosivo na região, sendo mais adequado o arranjo com tubo emissor, proposto neste trabalho. Contrapondo a percepção de campo, a geometria oblíqua apresenta desempenho inferior em relação a geometria ortogonal, haja vista o maior confinamento da fase ácida e o maior comprimento de tubulação demandado para homogeneização da mistura.

Dada a maior vulnerabilidade das regiões de solda ao ataque corrosivo, é recomendada a adoção de procedimentos de soldagem que garantam bom grau de acabamento no passe de raiz, evitando descontinuidades (frestas, por exemplo) abertas para superfície interna. Em razão da possibilidade de desenvolvimento de pilha galvânica, é importante que sejam selecionados consumíveis com teores de Cr, Ni e Mo o mais próximo possível do metal base. De maneira a se evitar a ocorrência de sensibilização, que tem potencial para prejudicar ainda mais a resistência à corrosão das juntas soldadas, os procedimentos de soldagem devem limitar o aporte térmico ao máximo de 2,2 kJ/mm. Os materiais utilizados devem dispor de baixo teor de carbono (sufixo L) e os tubos devem ser do tipo sem costura.

Considerando que a atuação proativa tende a ser sempre mais vantajosa, tanto técnica quanto economicamente, o estudo da corrosão num processo industrial deve concentrar-se na identificação das causas, que podem estar no projeto, na fabricação, na operação ou mesmo na manutenção do *hardware*. Por meio das otimizações propostas e implementadas no curso deste trabalho, todos os pontos de monitoração da Usina de Biodiesel de Montes Claros foram enquadrados na classificação baixo potencial de corrosividade, sugerindo o controle dos mecanismos de corrosão na unidade. Quando considerado o ganho potencial decorrente do aumento da vida remanescente dos equipamentos, o retorno financeiro desse trabalho alcança cifras milionárias.

Além do ganho econômico, o controle do processo corrosivo agrega valor ao ativo como um todo, na medida em que favorece a performance produtiva, a confiabilidade e a segurança operacional.

7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DA PESQUISA

Avaliar o comportamento corrosivo do aço AISI 317L na condição soldada, nos moldes dos ensaios realizados nos aços AISI 316L e AISI 904L neste trabalho, permitindo comparações quanto ao desempenho desses materiais.

Realizar ensaios eletroquímicos (OCP, EIS e CPP) com o aço AISI 904L, em meio bifásico (biodiesel e solução de HCl 2% v/v), com a amostra disposta na região de interface. Com intuito de verificar a influência do percentual da área da amostra em contato com o eletrólito (solução ácida, fase inferior), sugere-se que os ensaios sejam realizados em três diferentes percentuais (10%, 50% e 90%).

Realizar análise SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) nas amostras JS dos aços AISI 316L e AISI 904L para identificação das regiões potencialmente anódicas e catódicas, permitindo a correlação dessas regiões com a corrosão desenvolvida em peças avariadas em serviço.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AFFONSO, L. O. A. **Equipamentos mecânicos: análise de falhas e solução de problemas**. Qualitymark. Rio de Janeiro – RJ, 2002.

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

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Autorização nº 302**, de 30 de junho de 2011. Concede autorização prévia ao projeto “Estudo da Corrosão em Plantas de Produção de Biodiesel” e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 1 jan. 2011.

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

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2016**, Rio de Janeiro, 2016.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 30, de 24 de junho de 2016**. Institui a resolução técnica nº 02/2016, define a especificação e o controle da qualidade do biodiesel e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 24 jun. 2016.

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

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

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G46-94: **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**, 1994.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G16-95: **Standard Guide fo Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data**, 1995.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03: **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, 2003.

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

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G15-08: **Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing**, 2008.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D6751-09. **Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock for Middle distillate Fuels**, 2009.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G59-97: **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**, 2009.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G3-89: **Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion**, 2010.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G16-95: **Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data**, 2010.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G102-89: **Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**, 2010.

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

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

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A262-14: **Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels**, 2014.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G61-86: **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel, or Cobalt-Based Alloys**, 2014.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G108-94: **Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels**, 2015.

AWS – AMERICAN WELDING SOCIETY. **Welding Encyclopedia**. Eighteenth Edition. Edited by Robert L. O, MIAMI, USA, 1997.

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.

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

BRASIL, **Lei nº 11.097**, de 13 de janeiro de 2005. Introduz o Biodiesel na Matriz Energética Brasileira e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 15 jan. 2005.

BRASIL, **Lei nº 13.033**, de 14 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 15 set. 2014.

BRASIL, **Lei nº 13.263**, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033 e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 24 mar. 2016.

CAER – CÁMARA ARGENTINA DE ENERGÍAS RENOVABLES. **Evolución del Mercado de Biocombustibles en la Argentina**. Embajada de Italia, 2012.

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

CAPOVILLA, A. **Fazer mais com menos deve ser nosso lema**. Disponível em <<http://www.estadao.com.br/noticias/impreso,fazer-mais-com-menos-deve-ser-nosso-lema,705528,0.htm>>. Acessado em 9 de julho 2012.

CARBÓ, H.M. **Aço Inoxidável Aplicações e Especificações** – Acesita 2001. Disponível em: <http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita_Aplica_Especificica.pdf>. Acesso em: 8 de junho de 2012.

CARBÓ, H.M. **Aços Inoxidáveis: Aplicações e Especificações** – AcelorMittal 2008. Disponível em: <<http://guides.com.br/home/wp-content/uploads/2011/12/inonx-apost-tec.pdf>>. Acesso em: 22 de agosto de 2016.

CNPE – CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (BRASIL). **Resolução nº 23, de 9 de novembro de 2017**. Estabelece a adição obrigatória, em volume, de dez por cento de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final. Diário Oficial da União, Brasília, 30 nov. 2017.

COSTA, R. C.; PIEROBON, E. C.; PRATES, C. P. T.. **Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil**. BNDES, 2007. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2502.pdf>. Acesso em 18 de abril de 2012.

DIAS, F. M. S.; CÂNDIDO, L. C. **Efeito da acidez na estabilidade da camada passiva de aços inoxidáveis em soluções contendo íons cloreto**. Disponível em <<http://www.abmbrasil.com.br/materias/download/1016261.pdf>>. Acesso em 08 de maio de 2012.

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

EBB – EUROPEAN BIODIESEL BOARD. **EBB publishes annual biodiesel production and capacities statistics**. Julho, 2010.

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.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas** / editor técnico Sílvio Vaz Junior, 176 p.; Brasília, DF, 2011.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**, Washington, DC, 2009

EPE – EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço energético nacional 2011**: Ano base 2010, 226 p.; Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

FRANKEL, G. S.; BEAVERS, J. A. **Recommended Protocol For Cyclic Potentiodynamic Polarization Curves And Data Analysis**

FHWA – U.S. Federal Highway Administration. **Corrosion costs and preventive strategies in the United States.** Publication n°. FHWA-RD-01-156, 2002.

FORTES, C.; ARAÚJO, W. **Metalurgia da Soldagem**, ESAB, Brasil, 2004.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

Gill, T. P. S. **Proceedings of the Corrosion Management Course**, The Indian Institute of Metals, Kalpakkam, Paper No. L-6, October 1995.

GREENPEACE INTERNACIONAL, Conselho Europeu de Energia Renovável. **Revolução energética. A caminho do desenvolvimento limpo.** Paris, dez. 2010.

GRUBER, T.; SCHALER, R.; OBERNBERGER, I. **Application Of An Empirical Model In FDC Simulations To Predict The Local High Temperature Corrosion Potential In Biomass Fired Boilers**, Biomass and Bioenergy, 145, Austria, 2015.

GUTEMBERG, S. P. **Corrosão: uma abordagem geral.** Disponível em <http://www.iope.com.br/3i_corrosao.htm>. Acessado em 12 de julho de 2012.

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

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

INEE – INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA. **A eficiência energética e o novo modelo do setor energético.** Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

INEE – INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA. **Conservação de energia e emissões de gases do efeito estufa no Brasil**. Rio de Janeiro, 1998.

ISO – INTERNATIONAL STANDARD. ISO 12732. **Corrosion of metals and alloys — Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method**, 2006.

ISSF – INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM. **Introduction to stainless steel**. Disponível em <http://www.worldstainless.org/what_is_stainless_steel/introduction_to_stainless_steel>. Acessado em 21 de outubro de 2012.

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

KNOTHE, G.; van GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do biodiesel**. Primeira edição, p. 340, 2006.

LAZKANO, I.; NOSTBAKKEN, L.; PELLI, M. **From fossil fuels to renewables: The role of electricity storage**, *European Economic Review*, 99, pag 113 – 129, 2017.

Mansfeld, F. **Electrochemical Methods of Corrosion Testing**, ASM Handbook, Vol 13A, ASM International, 2003.

MAINIER, F. B. **Corrosão e revestimentos industriais**. UFF, 601 sl. Niterói, 2006.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (BRASIL). **Brasil - Projeções do Agronegócio 2011/2012 a 2021/2022**. Brasília – DF, 2012.

MARQUES, P.V.; MODENESI, P.J.; BRACARENSE, A.Q. **Soldagem: Fundamentos e Tecnologia**. 1a. ed., UFMG, Belo Horizonte, 2005.

MDA – MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO (BRASIL). **Programa nacional de produção e uso do biodiesel – PNPB**. Disponível em <<http://www.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel>>. Acessado em 2 de outubro de 2012.

MELLO, L. S. **Avaliação de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial**. UFRJ. Rio de Janeiro, 2011.

MENEZES, F. L. **Resistência à corrosão dos aços AISI 317L e SAF 2304 em meio de glicerina acidificada contendo cloretos obtida na produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (BRASIL). Biodiesel. **O novo combustível do Brasil**. Brasília – DF, 2004.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (BRASIL). **Matriz energética nacional 2030**; colaboração da Empresa de Pesquisa Energética. 254 p.; Brasília – DF, 2007.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (BRASIL). **Plano nacional de eficiência energética**. Brasília – DF, 2011.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (BRASIL). **Resenha energética brasileira**. Brasília – DF, 2007.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. 1. ed. ABS Associação Brasileira de Soldagem. São Paulo – SP, 2001.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade de Algumas Ligas Metálicas**. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2011.

MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V.; SANTOS, D. B. **Introdução à Metalurgia da Soldagem**. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2012.

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

NETO, M. A. M.; SOBRAL, A. V. C. **Caracterização microestrutural e de corrosão do aço inoxidável duplex**. 22° CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador, 2002.

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. UFES, Vitória-ES, 2009.

NUNES, V. M. B., **ELECTROQUÍMICA E CORROSÃO**, 2003.

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

PARENTE, E. J. S. **Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. Unigráfica, 2003.

PAUL, G. T., ROSS, R. W. **Corrosion Performance in FGD Systems at Laramie River and Dallman Stations**, Paper 194, NACE, 1983

PELLICCIONE, A. S.; MELLO, L. F.; MORAES, M. F. **Noções sobre normas de identificação e classificação dos aços**.

PELLICCIONE, A. S.; MORAES, M. F.; GALVÃO, J. L. R.; SILVA, L. A. M. E. S. **Análise De Falhas Em Equipamentos De Processo**, Mecanismos de Danos e Casos Práticos, Interciência, Rio de Janeiro, 2012.

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

PEREIRA, A. P. **Resistência à corrosão de aços austeníticos utilizados em meio a glicerina ácida em uma planta de produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

PETROBRAS. **Biocombustíveis: O que você precisa saber sobre este novo mercado**. Cartilha, 2ª Edição, Atualizada e ampliada. Rio de Janeiro – RJ, 2008.

PETROBRAS. **Histórico do pH no fundo do decantador II**. Coordenação de Otimização de Processos. 2016.

PETROBRAS. N-133 (Rev. H). **Soldagem**, 2000.

PETROBRAS. N-2301 (Rev. D). **Elaboração da Documentação Técnica de Soldagem**, 2014.

PETROBRAS. N-2781 (Rev. B). **Técnicas Aplicáveis à Engenharia de Confiabilidade**, 2010.

PETROBRAS. N-2784 (Rev. A). **Confiabilidade e Análise de Riscos**, 2010.

PETROBRAS. N-2785 (Rev. A). **Monitoração, Interpretação e Controle da Corrosão Interna em Dutos**, 2010.

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

PETROBRAS. **Plano básico de gestão dos macroprocessos**. Rio de Janeiro – RJ, abril de 2010.

PIMENTA, G. S. **Conceito de Corrosão**, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em <<http://www.abraco.org.br/biblioteca/>>. Acessado em 10 de dezembro de 2012.

PINTO, A. K.; XAVIER, J. A. N. **Manutenção: função estratégica**. Qualitymark. Rio de Janeiro – RJ, 2001.

QIAO, Q.; CHENG, G.; WEIWU, LI, Y.; HUANG, H.; ZEFENGWEI. **Failure Analysis Of Corrosion At An Inhomogeneous Welded Joint In A Natural Gas Gathering Pipeline Considering The Combined Action Of Multiple Factors**, Engineering Failure Analysis, 64, pag 126 – 143, 2016.

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

RAMALHO, G. L. B.; PINHEIRO, V. M.; GUIMARAES, R. F.; FREITAS, F. N.C. **Avaliação Qualitativa do Grau de Sensitização em Aços Inoxidáveis Austeníticos por Imagem**. CONNEPI – Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. Palmas, 2012.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química, v. 3 (5), p. 385 – 405, 2011.

RAYMUNDI, J. F. **Projeto e avaliação técnica da separação e esterificação do MONG no processo de produção de biodiesel Crown Iron**. Trabalho final do mestrado profissional. FTC, 2012.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**, McGraw-Hill: USA, 1999.

SANTOS, E. M.; FAGÁ, M. T. W.; BARUFI, C. B.; POULALLION, P. L. **Gás natural: a construção de uma nova civilização**. Estudos Avançados, 21 (59), 2007.

SANTOS, M. G. R. S.; MOTHÉ, C. G. **Fontes alternativas de energia**. Revista Analytica, nº 32, dezembro, 2007.

SCULLY, J. R.; TAYLOR, D. W. **Electrochemical Methods of Corrosion Testing**, ASM Handbook, Vol 13, ASM International, 1993.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**. Artigo Publicado nos Anais do VIII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 2006.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. **Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205**. Materials Science and Engineering A 418, p. 250–256, 2006.

SILVA, L. I. **Monitoramento da corrosão de aços inoxidáveis imersos em fluidos da produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

Site da ABINOX. **ABC do aço inox**. Disponível em <<http://www.abinox.org.br/aco-inox-abc-do-aco-inox.php>> . Acessado em 18 de junho de 2012.

Site da ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Dados estatísticos mensais**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=59236&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1360105629855>>. Acessado em 10 de setembro de 2016.

Site da ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletins Mensais de biodiesel**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=63697&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1360105896831>>. Acessado em 21 de agosto de 2012.

Site da NACE – NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **Corrosion 101**. Disponível em <<http://www.nace.org/Corrosion-101/>>. Acessado em 11 de julho de 2012.

Paul, G. T. and Ross, R, W, Jr. **Corrosion Performance in FGD Systems at Laramie River and Dallman Stations**, Paper 194, presented at Corrosion/83, National Association of Corrosion Engineers, 1983

Site da METALSAMPLES. **Cupons**. Disponível em <<http://www.alspi.com/coupons.htm>>. Acessado em 23 de agosto de 2012.

Site da METALSAMPLES. **Electrical Resistance Probes**. Disponível em <<http://www.alspi.com/probes.htm>>. Acessado em 23 de agosto de 2012.

Site da NACE – NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **Corrosion 101**. Disponível em <<http://www.nace.org/Corrosion-101/>>. Acessado em 11 de julho de 2012.

Site da PETROBRAS. **Nossas Atividades, Usinas de Biodiesel**. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/usinas-de-biodiesel/>>. Acessado em 2 de dezembro de 2016.

Site da SANDVIK. **Pitting corrosion**. Disponível em <<http://www2.sandvik.com/sandvik/0140/internet/se01659.nsf/7f048ba378c4283dca2569130080416c/00cb4e68b7653027c1256761002178e3!OpenDocument>>. Acessado em 17 de agosto de 2012.

Site do BIODIESELBR. **Biodiesel no Mundo**. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acessado em 12 de julho de 2012.

Site do IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Indicadores de valores e volumes correntes**. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=2093>. Acessado em 18 de novembro de 2012.

Site do INPE – INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Vantagens e Necessidade da Fusão**. Disponível em <http://www.plasma.inpe.br/LAP_Portal/LAP_Sitio/Texto/Vantagens_da_Fusao.htm>. Acessado em 19 de agosto de 2012.

STREICHER, M. A. **Theory And Application Of Evaluation Tests For Detecting Susceptibility To Intergranular Attack In Stainless Steels And Related Alloys - Problems and Opportunities, in Intergranular Corrosion of Stainless Alloys**, STP 656, American Society for Testing and Materials, 1978

TANG, J., SHAO, Y., ZHANG, T., MENG, G., WANG, F. **Corrosion behaviour of carbon steel in different concentrations of HCl solutions containing H₂S at 90 °C**. Corrosion Science. v. 53, p. 1715-1723, 2011.

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

TORRES, C. E. A. S.; COSTA, C. G. F.; PEREIRA, A. P.; CASTRO, M. M. R.; LINS, V. F. C. **Corrosion failure analysis in a biodiesel plant using electrical resistance probes**. Engineering Failure Analysis, 66, pag 365 – 372, 2016.

UN – UNITED NATIONS. Rio+20. **Outcome of the conference**. In: **United Nations Conference on Sustainable Development**. Brazil, 2012.

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

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

USDA – UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **India Biofuels Annual**. 2011.

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

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

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

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics**. The Finite Volume Method. 2^o Edition. Pearson, 2007

VIANA, D. S. **Viabilidade técnica e econômica do uso de biodiesel de gordura animal na frota de transporte da região metropolitana de Curitiba**. Monografia, UFTPR. Curitiba – PR, 2007.

WASHKO; AGGEN, G. **Wrought Stainless Steels**, ASM Handbook, Vol 1, ASM International, 1993.

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

X. GUAN, X.; ZHANG, D.; WANG, J.; JIN, Y.; LI, Y. **Numerical and electrochemical analyses on carbon dioxide corrosion of X80 pipeline steel under different water film thicknesses in NACE solution**, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 37, pag 199 – 216, 2017.

XUE, J.; GRIFT, T. E.; HANSEN, A. C. **Effect of biodiesel on engine performances and emissions**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, p. 1098 – 1116, 2011.