



## CORROSÃO SOB TENSÃO DE AÇOS CARBONO EM MEIO ETANÓLICO

Fulvio Faria Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano  
Gomes

Rio de Janeiro  
Junho de 2012

# CORROSÃO SOB TENSÃO DE AÇOS CARBONO EM MEIO ETANÓLICO

Fulvio Faria Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

---

Prof. Fernando Luiz Bastian, D.Sc.

---

Prof. Alysson Helton Santos Bueno, D.Sc.

---

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2012

Silva, Fulvio Faria

Corrosão sob tensão de aços carbono em meio etanólico/  
Fulvio Faria Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XV, 84p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p.78-83.

1. Etanol. 2. Corrosão sob tensão. 3. Baixa taxa de  
deformação. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II.  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa  
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*O conhecimento promove a evolução humana.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Isabel pelo incentivo, pelo carinho e, de forma mais direta, as horas dedicadas à formatação desta dissertação.

Agradeço imensamente aos meus pais por toda educação até então. Verdadeiros professores, eu aprendo com seus erros e acertos. Agradeço da forma mais sincera e honesta possível tudo pelo que fizeram por mim, algumas vezes deixando de fazer por vocês para atender minhas necessidades, obrigado pelo amor.

A toda minha família, minhas doces irmãs Tatiana, Karine e Yasmine. Aos meus tios Hélio, Noêmia, Emmanuel, Aparecida, Fátima, Ricardo, vocês me ajudaram muito sem nunca pedir nada em troca, lhe dou meu carinho e agradecimento.

Aos meus primos Rodolfo e Frederico que certamente são mais que isso, são grandes amigos que nunca esqueço.

Aos demais primos, Bianca, Daiane, Emmanuelle, Caio, Guilherme, Vinícius, Gustavo.

Aos meus amigos ao longo de todo esse caminho. Amigos da infância, em especial ao grande amigo Carlos Vitor.

A minha avó, dona Paulinha, a qual transmite a calma e a certeza de que tudo vai dar certo.

A todos que passam e contribuem com sua passagem, história e exemplos. Colegas de escola, bairro, esportes, são detalhes que promovem revoluções.

Sem esquecer-se dos agregados e não menos importantes, Claudio, Gustavo F., Márcio, Carol, Jorge, Gustavo L., Conceição.

A todos os meus professores, seria injusto se não reconhecesse que qualquer mérito que eu venha a ter, em parte, se deve a vocês.

Em especial um agradecimento ao Professor Ponciano que sempre orientou com uma precisão incrível, antevendo dificuldades e incentivando o conhecimento.

Ao meu amigo Otávio que foi sempre um incentivador e me ajudou em incontáveis desafios.

Ao Alecir, Flávio, Denisar, Ivan, que contribuíram diretamente no desenvolvimento dos experimentos.

A todos do laboratório, Eduardo, Laisa, Janaína, Adriana, Vanessa, Aline, Elaine e todos os outros alunos que promoveram uma convivência prazerosa.

A todas as pessoas que esqueci de mencionar diretamente mas para quem tenho muito carinho, eu agradeço.

Curioso fico quando percebo que por mais analítico, cartesiano, que sejamos, e aparentemente isso nos isole as relações humanas nunca nos abandonam, pelo contrário, a cooperação, a união ou a vontade dela é que promove toda e qualquer evolução no conhecimento humano. Por isso, agradeço a vocês, a todos pela presença e pelo carinho altruísta.

Resumo da Dissertação Apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência (M.Sc.)

## CORROSÃO SOB TENSÃO DE AÇOS CARBONO EM MEIO ETANÓLICO

Fulvio Faria Silva

Junho/2012

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste estudo buscou-se determinar a suscetibilidade do aço carbono AISI/ASME 1020 à corrosão sob tensão em meio contendo etanol e impurezas como água e cloreto.

Foram realizados testes de tração em baixa taxa de deformação (BTD) em diferentes combinações de contaminantes e estudada sua influência na corrosão sob tensão (CST). Para testes polarizados a correção de queda ôhmica precisa ser conhecida, então foram realizados testes ON/OFF (potencial de polarização quando ligada, ON, e ao ser desligada, OFF), que serão detalhados ao longo do trabalho, para se caracterizar a queda ôhmica e compreender a influência da polarização no processo.

Os corpos de prova pós ensaio BTD foram levados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), onde foi observada a superfície de fratura e se havia trincas secundárias na superfície lateral no corpo de prova. Foram visualizadas trincas em todos os meios de ensaios, exceto ao ar. Quando polarizado anodicamente, todos os ensaios provocaram CST nas amostras e inúmeras trincas secundárias surgiram, indicando um processo muito mais agressivo do que quando não polarizado anodicamente.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## STRESS CORROSION CRACKING OF CARBON STEEL IN ETHANOLIC MEDIUM

Fulvio Faria Silva

June/2012

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this study we attempted to determine the susceptibility of AISI/ASME 1020 carbon steel in stress corrosion cracking(SCC) in a medium containing ethanol and impurities such as water and chloride.

Slow strain rate testing were carried out using different combinations of contaminants in order to evaluate stress corrosion cracking (SCC).

Ohmic drop needs to be known for polarized testing. For this reason, the ON/OFF tests were carried out to characterize the ohmic drop and understand the influence of polarization in the process.

The samples after the SSRT were taken to the scanning electron microscope (SEM) in order to analyse craking and secondary craking at the fracture surface. Cracks were found in all midias, except the air. When polarized anodically, all tests resulted in SCC and a lot of secondary cracks appeared, indicating a much more aggressive than when non-polarized anodically tests.

## SUMÁRIO

|                     |                                                                          |           |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO I</b>   | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                   | <b>1</b>  |
| <b>CAPÍTULO II</b>  | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                       | <b>2</b>  |
| <b>II.1.</b>        | <b>A IMPORTÂNCIA DO ETANOL.....</b>                                      | <b>2</b>  |
| II.1.1.             | Estratégia e Potencialidade do Etanol Nacional.....                      | 2         |
| II.1.2.             | Produção e Distribuição do Etanol.....                                   | 4         |
| <b>II.2.</b>        | <b>CORROSÃO PELO ETANOL .....</b>                                        | <b>5</b>  |
| II.2.1.             | Introdução .....                                                         | 5         |
| II.2.2.             | Efeito da Água .....                                                     | 11        |
| II.2.3.             | Efeito do Cloreto.....                                                   | 15        |
| II.2.4.             | Efeito do Potencial Eletroquímico/ Oxigênio .....                        | 18        |
| II.2.5.             | Dificuldades Devido à Alta Resistividade do Eletrólito .....             | 22        |
| II.2.6.             | Correção por Queda Ôhmica.....                                           | 23        |
| <b>II.3.</b>        | <b>CORROSÃO SOB-TENSÃO .....</b>                                         | <b>27</b> |
| II.3.1.             | Introdução .....                                                         | 27        |
| II.3.2.             | Compreendendo o Fenômeno .....                                           | 28        |
| <b>CAPÍTULO III</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                         | <b>39</b> |
| <b>III.1.</b>       | <b>MATERIAIS.....</b>                                                    | <b>39</b> |
| III.1.1.            | Eletrodos .....                                                          | 39        |
| III.1.2.            | Reagentes Químicos.....                                                  | 41        |
| <b>III.2.</b>       | <b>METODOLOGIA.....</b>                                                  | <b>42</b> |
| III.2.1.            | Preparação dos Eletrodos .....                                           | 42        |
| III.2.2.            | A Célula de Ensaio.....                                                  | 43        |
| III.2.3.            | Ensaio em Baixa Taxa de Deformação (BTD).....                            | 45        |
| III.2.4.            | Ensaio ON/ OFF.....                                                      | 47        |
| <b>CAPÍTULO IV</b>  | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                      | <b>49</b> |
| <b>IV.1.</b>        | <b>MEDIDAS ON/OFF .....</b>                                              | <b>49</b> |
| <b>IV.2.</b>        | <b>ENSAIOS REALIZADOS EM MÁQUINA BTD(BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO) .....</b> | <b>52</b> |
| IV.2.1.             | Ensaio BTD ao ar .....                                                   | 52        |
| IV.2.2.             | Ensaio BTD com etanol puro .....                                         | 53        |
| IV.2.3.             | Ensaio BTD com etanol e água .....                                       | 54        |
| IV.2.4.             | Ensaio BTD com etanol, água e cloreto .....                              | 55        |
| IV.2.5.             | Ensaio BTD com etanol, água, cloreto e polarização.....                  | 56        |
| IV.2.6.             | Ensaio BTD com etanol e polarização .....                                | 56        |

|                                                                                                     |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| IV.2.7. Síntese dos ensaios.....                                                                    | 58        |
| <b>IV.3. ANÁLISE DOS CORPOS DE PROVA AO MEV .....</b>                                               | <b>61</b> |
| IV.3.1. MEV dos ensaios ao ar.....                                                                  | 62        |
| IV.3.2. MEV dos ensaios com etanol puro.....                                                        | 64        |
| IV.3.3. MEV dos ensaios com etanol e água.....                                                      | 66        |
| IV.3.4. MEV dos ensaios com etanol, água e cloreto .....                                            | 68        |
| IV.3.5. MEV dos ensaios com etanol, água, cloreto e polarização .....                               | 71        |
| IV.3.6. MEV dos ensaios com etanol e polarizados.....                                               | 74        |
| IV.3.7. Síntese dos ensaios no MEV .....                                                            | 75        |
| <b>CAPÍTULO V CONCLUSÕES.....</b>                                                                   | <b>77</b> |
| <b>CAPÍTULO VI REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                   | <b>78</b> |
| <b>CAPÍTULO VII ANEXOS .....</b>                                                                    | <b>84</b> |
| <b>VII.1. CÓPIA DO RELATÓRIO DE ANÁLISE QUÍMICA DO AÇO UTILIZADO COMO ELETRODO DE TRABALHO.....</b> | <b>84</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Evolução e perspectiva do mercado interno brasileiro para o etanol carburante de 2008 a 2017 [2].....                                                                                                             | 2  |
| Figura 2- Evolução das exportações brasileiras para o etanol [2]. ....                                                                                                                                                      | 3  |
| Figura 3- Localização das usinas de etanol no Brasil [2]. ....                                                                                                                                                              | 3  |
| Figura 4- Representação da cadeia de distribuição do etanol nos <i>EUA</i> [4]. ....                                                                                                                                        | 4  |
| Figura 5-Efeito da água no $E_{corr}$ (potencial de corrosão), $E_{rp}$ (potencial de repassivação), e corrente estimada em SFGE aerado (solução contendo 0,5% de metanol, 32mg/L NaCl e 56mg/L de ácido acético [10]. .... | 6  |
| Figura 6-Efeito da água no tamanho de pite e na densidade de pites em SFGE aerado [10]. ....                                                                                                                                | 7  |
| Figura 7- Efeito do cloreto no $E_{corr}$ , $E_{rp}$ e corrente estimada em SFGE aerado [10]. ....                                                                                                                          | 8  |
| Figura 8- Polarização em condições aeradas e desaeradas em SFGE[10]. ....                                                                                                                                                   | 8  |
| Figura 9-Representação de célula em sua vista lateral (esquerda) a vista de topo (direita) [10]. .                                                                                                                          | 9  |
| Figura 10-Efeito da queda de potencial. Curva sem compensação, com compensação automática e a calculada [10]. ....                                                                                                          | 10 |
| Figura 11-Mudança de potencial do aço carbono em etanol em diferentes eletrodos de referência [11]. ....                                                                                                                    | 11 |
| Figura 12-Taxa de corrosão e o potencial para soluções em etanol/água em liga de alumínio, aço e cobre [1]. ....                                                                                                            | 12 |
| Figura 13-Suscetibilidade a CST no metanol versus porcentagem de água [1]. ....                                                                                                                                             | 12 |
| Figura 14-Absorção de água no etanol anidro exposto ao ar [1]. ....                                                                                                                                                         | 13 |
| Figura 15- Efeito da água na velocidade e densidade de trincas em SFGE aerado contendo 5mg/L de NaCl. [14]. ....                                                                                                            | 14 |
| Figura 16-Efeito do etanol com a taxa de corrosão em diferentes ligas metálicas [15]. ....                                                                                                                                  | 14 |
| Figura 17-Diagramas de Nyquist para o sistema etanol VETEC P.A./aço-carbono sem e com contaminantes, em meio aerado [16]. ....                                                                                              | 15 |
| Figura 18-Diagrama de Bode Fase para o sistema etanol VETEC P.A./aço-carbono sem e com contaminantes, em meio aerado [16]. ....                                                                                             | 16 |
| Figura 19-Efeito do cloreto na velocidade e densidade de trincas em SFGE aerado [14]. ....                                                                                                                                  | 17 |
| Figura 20-Relação entre o potencial de pite, o deformação e as concentrações de cloreto [18].                                                                                                                               | 18 |
| Figura 21-Influência do oxigênio no potencial de corrosão [1]. ....                                                                                                                                                         | 19 |
| Figura 22-Curvas do teste BTD de Carga vs Deslocamento ao ar, aerado( $O_2$ ) e desaerado( $N_2$ ); em w, solda ( <i>weld</i> ) e bm para metal de base ( <i>base metal</i> ) [19]. ....                                    | 20 |
| Figura 23-Potencial de circuito aberto do aço carbono em diferentes condições de aeração [23]. ....                                                                                                                         | 21 |
| Figura 24-Relação entre potencial de circuito aberto do aço em condições desaeradas [24]. ....                                                                                                                              | 22 |

|                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25-Efeitos dos Métodos da Correção da Queda Ôhmica nas Curvas de Polarização [1].                                                                                          | 24 |
| Figura 26-Evolução da resistência do eletrólito e da resistência de polarização com o tempo e com a água, o que indica a formação e quebra do filme de passivação [26].           | 25 |
| Figura 27-Curva de polarização (esquerda) e fotografias do metal no MEV (direita) [24].                                                                                           | 26 |
| Figura 28-Esquema do efeito da quebra do filme passivo expondo o aço e a tensão atuando, orientando a trinca.                                                                     | 27 |
| Figura 29-Curva anódica esquemática para ilustrar as zonas onde ocorrem a CST [28].                                                                                               | 29 |
| Figura 30-Relação entre velocidade de propagação de trinca e o fator intensidade de tensões [34].                                                                                 | 30 |
| Figura 31-Curva potencial vs. tempo (a) e tensão vs. tempo (b) em corpo de prova para tração [14].                                                                                | 31 |
| Figura 32-Curva potencial vs. tempo (a) e tensão vs. tempo (b) em corpo de prova para tração pré-trincado [14].                                                                   | 32 |
| Figura 33-Comparação entre cargas máximas entre as soluções estudadas [37].                                                                                                       | 32 |
| Figura 34-Comparação de tamanhos de trinca entre as soluções estudadas [37].                                                                                                      | 33 |
| Figura 35- Comparação entre redução de área, deformação e taxa de deformação [39].                                                                                                | 34 |
| Figura 36- CST na liga NiCrMo em metanol(esquerda) e etanol (direta). Solução de $10^{-1}\text{mol.m}^{-3}$ de LiCl e $10^{-1}\text{mol.m}^{-3}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4$ [41]. | 35 |
| Figura 37-Relação entre a taxa de crescimento de trinca e o potencial. [42].                                                                                                      | 36 |
| Figura 38-Relação entre a taxa de crescimento de trinca e o potencial relacionado ao método usado [24].                                                                           | 37 |
| Figura 39-Relação entre ângulo de fase máximo, frequência do ângulo de fase máxima, tensão e tempo(deslocamento) [43].                                                            | 38 |
| Figura 40-Eletrodo de referência.                                                                                                                                                 | 40 |
| Figura 41- Desenho do corpo de prova utilizado nos ensaios.                                                                                                                       | 41 |
| Figura 42- Foto do corpo de prova utilizado nos ensaios.                                                                                                                          | 41 |
| Figura 43- FISPQ do etanol utilizado nos ensaios.                                                                                                                                 | 42 |
| Figura 44- Foto da célula montada com o corpo de prova internamente.                                                                                                              | 44 |
| Figura 45- Foto ilustra parte da máquina BTM, relógio comparador, célula de carga, e potenciostato.                                                                               | 45 |
| Figura 46- Esquemático da célula montada.                                                                                                                                         | 47 |
| Figura 47- Foto ilustra AutoLab e célula montada durante ensaio ON/OFF.                                                                                                           | 48 |
| Figura 48- Ensaios ON/OFF para a solução de etanol com água e cloreto.                                                                                                            | 50 |
| Figura 49- Curvas do ensaio ON/OFF para as soluções polarizadas.                                                                                                                  | 51 |
| Figura 50-Gráfico potencial vs. tempo do CP23.                                                                                                                                    | 55 |
| Figura 51- Relação entre corrente e tempo no ensaio do CP05.                                                                                                                      | 58 |
| Figura 52-Redução de área para os ensaios BTM representativos.                                                                                                                    | 59 |

|                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 53- Gráfico tensão vs. tempo de ensaio. ....                                                                                                                                                                            | 60 |
| Figura 54- Máximo, mínimo, primeiro quartil e terceiro quartil dos conjuntos de ensaios. ....                                                                                                                                  | 61 |
| Figura 55- a) Medida do diâmetro final b) ampliação de 50 vezes lateralmente ao plano de fratura c) ampliação de 200 vezes na borda d) de 200 vezes no centro ao plano de fratura, do corpo de prova ao ar, CP11. ....         | 62 |
| Figura 56- CP11 com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura.....                                                                                                                                               | 63 |
| Figura 57- CP10 com medida de seu diâmetro final. ....                                                                                                                                                                         | 63 |
| Figura 58- Corpo de prova testado com etanol puro, CP20, a) com medida de seu diâmetro final b) ampliação de 200 vezes na borda da superfície de fratura. ....                                                                 | 64 |
| Figura 59- CP20 com ampliação de 22 vezes lateralmente ao plano de fratura.....                                                                                                                                                | 64 |
| Figura 60- CP19 com medida de seu diâmetro final. ....                                                                                                                                                                         | 65 |
| Figura 61- Corpo de prova testado com etanol puro, CP19, a) com ampliação de 50 vezes, b) com ampliação de 200 vezes e c) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura. ....                                    | 65 |
| Figura 62- Corpo de prova testado com etanol e água, CP01, a) com medida de seu diâmetro final, b) com ampliação de 22 vezes, c) ampliação de 100 vezes e d) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura. .... | 66 |
| Figura 63- Corpo de prova testado com etanol e água, CP23, a) com medida de seu diâmetro final, b) com ampliação de 200 vezes na borda do corpo de prova e c) com ampliação de 200 vezes no centro do corpo de prova. ....     | 67 |
| Figura 64- Corpo de prova testado com etanol e água, CP23, a) com ampliação de 50 vezes, b) com ampliação de 200 vezes e c) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura. ....                                  | 68 |
| Figura 65- CP14 com medida de seu diâmetro final. ....                                                                                                                                                                         | 69 |
| Figura 66- Corpo de prova testado com etanol, água e cloreto, CP14, a) com ampliação de 100 vezes e b) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura.....                                                        | 69 |
| Figura 67- Corpo de prova testado com etanol, água e cloreto, CP08, a) com medida de seu diâmetro final e b) com ampliação de 22 vezes lateralmente ao plano de fratura. ....                                                  | 70 |
| Figura 68- Corpo de prova testado com etanol, água e cloreto, CP08, a) com ampliação de 100 vezes b) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura. ....                                                         | 71 |
| Figura 69- Corpo de prova polarizado testado com etanol, água e cloreto, CP13, a) com medida de seu diâmetro final b) com ampliação de 22 vezes lateralmente ao plano de fratura.....                                          | 72 |
| Figura 70- Corpo de prova polarizado testado com etanol, água e cloreto, CP13, a) com ampliação de 100 vezes, b) ampliação de 350 vezes e c) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura. ....                 | 73 |
| Figura 71- Corpo de prova polarizado testado com etanol, CP05, com medida de seu diâmetro final.....                                                                                                                           | 74 |

|                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 72- Corpo de prova polarizado testado com etanol, CP05, a) com ampliação de 30 vezes e b) com ampliação de 100 vezes lateralmente ao plano de fratura. ....                                                              | 74 |
| Figura 73- Fotos dos CPs ao MEV 50X. Ao ar(0),CP18, etanol puro(1), CP22, etanol com água(2), CP23, etanol com água e cloreto(3), CP08, etanol com água, cloreto e polarizado(4), CP13, e etanol com polarização(5), CP05. .... | 75 |

## LISTA DE SIGLAS

|                |                                                              |
|----------------|--------------------------------------------------------------|
| <b>ANFAVEA</b> | Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores  |
| <b>Ag/AgCl</b> | Prata/cloreto de prata                                       |
| <b>API</b>     | <i>American Petroleum Institute</i>                          |
| <b>BTD</b>     | Baixa Taxa de Deformação                                     |
| <b>CE</b>      | Contra-Eletrodo                                              |
| <b>CST</b>     | Corrosão Sob Tensão                                          |
| <b>CP</b>      | Corpo de Prova                                               |
| <b>EIS</b>     | <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>                |
| <b>EtOH</b>    | Etanol- <i>Ethanol</i>                                       |
| <b>EUA</b>     | Estados Unidos da América                                    |
| <b>FISPQ</b>   | Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico         |
| <b>IR</b>      | Produto da corrente(I) e resistência(R).                     |
| <b>MEV</b>     | Microscópio Eletrônico de Varredura                          |
| <b>OCP</b>     | <i>Open Circuit Potential</i> – Potencial de circuito aberto |
| <b>RFA</b>     | The Renewable Fuels Association                              |
| <b>SCC</b>     | <i>Stress Corrosion Cracking</i>                             |
| <b>SFGE</b>    | <i>Simulated Fuel Grade Ethanol</i>                          |

## CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

É crescente a busca por novas fontes de energia, objetivando uma menor dependência dos combustíveis fósseis. O Brasil é, desde a década de 70, um impulsionador da utilização do etanol como fonte de energia, sendo sua maior aplicação como combustível automotivo. Atualmente, além do Brasil, outros países como Argentina, Índia e Estados Unidos da América (EUA) estão produzindo etanol.

Observou-se nos EUA, casos de falhas de materiais no armazenamento do etanol desde os anos 90. Após o encontro de estudiosos no assunto em janeiro de 2003 em Richmond na Califórnia, percebeu-se que havia pouco conhecimento sobre o assunto. Motivados para entender melhor a corrosão sob tensão (CST) promovida pelo etanol a API (*American Petroleum Institute*), juntamente com a RFA (*The Renewable Fuels Association*), a Honeywell Process Systems, Southwest Research Institute e CC Technologies Laboratories desenvolveram uma pesquisa iniciada em 2003 e publicada em 2007, com dados de grande valia para futuros estudos. Em paralelo, outros trabalhos foram publicados de diversas fontes possibilitando obter uma bibliografia, de certa forma, ampla.

Foi observado que a corrosão se dá apenas em partes da cadeia de distribuição do etanol o que sugere que alguma impureza vai sendo adquirida durante o processo de sua distribuição. A corrosão sob tensão (CST) foi encontrada no aço-carbono em contato com etanol apenas nos terminais de distribuição do etanol combustível ou usuários finais que misturam o etanol combustível com a gasolina, antes da mistura (*blending*). Não há casos relatados de CST nas usinas produtoras de etanol, caminhões-tanque, barcas ou após a mistura do etanol combustível com a gasolina.

Entre 1992 a 2007, 14 casos foram identificados, sendo a maioria esporádicos. No entanto, mais de uma falha no mesmo local foram encontrados em outros casos[1]. Gera-se então a suspeita de ocorrer casos de CST não estudados tanto no Brasil quanto em outros lugares, como os EUA.

A magnitude do problema atinge altos valores econômicos e ambientais. Os prejuízos diretos nos últimos anos superam US\$ 1 milhão[1]. O etanol já foi armazenado em mais de 3000 tanques nos EUA[1]. Além disso, com a estimativa de elevação da produção o problema da CST pelo etanol se torna ainda mais preocupante, caso venha a confirmar sua relevância como risco a integridade estrutural das instalações de produção, armazenamento e transporte.

## CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1. A Importância do Etanol

#### II.1.1. Estratégia e Potencialidade do Etanol Nacional

O etanol tem como principal função servir como combustível para automóveis, ainda sendo utilizado em pequenas proporções na indústria química ou farmacêutica.

Com o crescimento da produção de carros *flex-fuel* a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores) divulgou que as vendas desta categoria de veículos atingiram 2.032.361 unidades em 2007, representando mais de 86,1% dos veículos leves vendidos no mercado interno.

A Figura 1 ilustra a perspectiva da demanda por etanol até o ano de 2017. Um crescimento saindo de 18,7 bilhões de litros em 2008 para 53,2 bilhões em 2017[2].

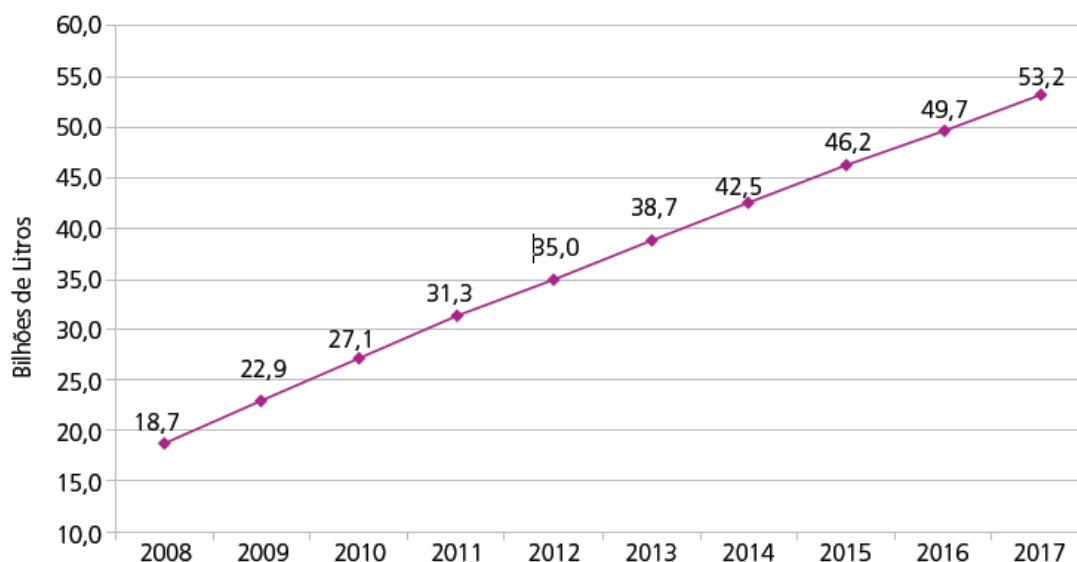


Figura 1- Evolução e perspectiva do mercado interno brasileiro para o etanol carburante de 2008 a 2017[2].

Para o mercado internacional é projetado que o Brasil aumentará a produção de 4,2 para 8,3 bilhões de litros exportados para EUA, União Européia (EU), Japão e outros. A Figura 2 ilustra a evolução das exportações do etanol do Brasil.

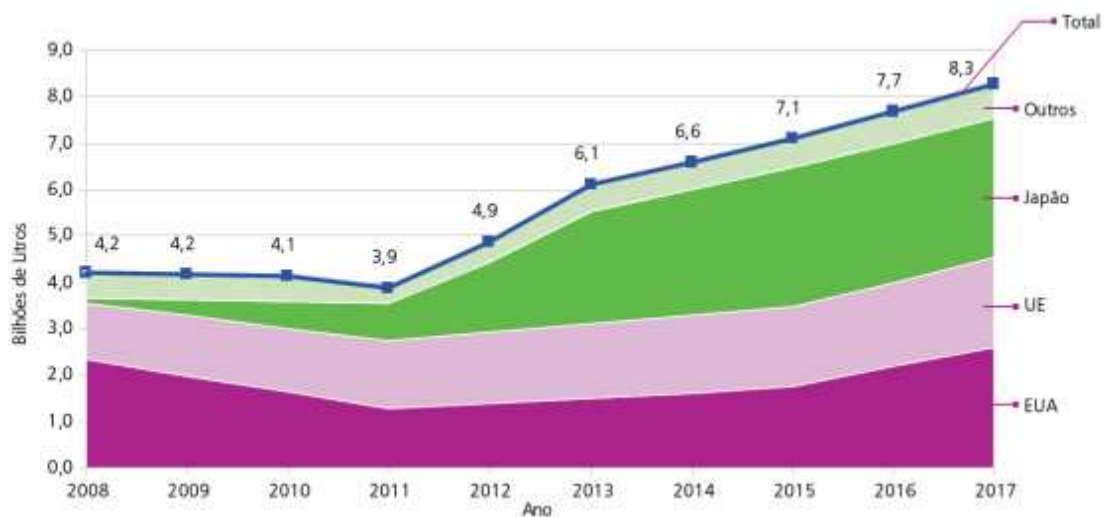


Figura 2- Evolução das exportações brasileiras para o etanol[2].

A figura 3 mostra a distribuição das usinas de etanol no Brasil. Percebe-se grande concentração no litoral do Nordeste e crescente evolução no número de usinas no Centro-Sul do país.

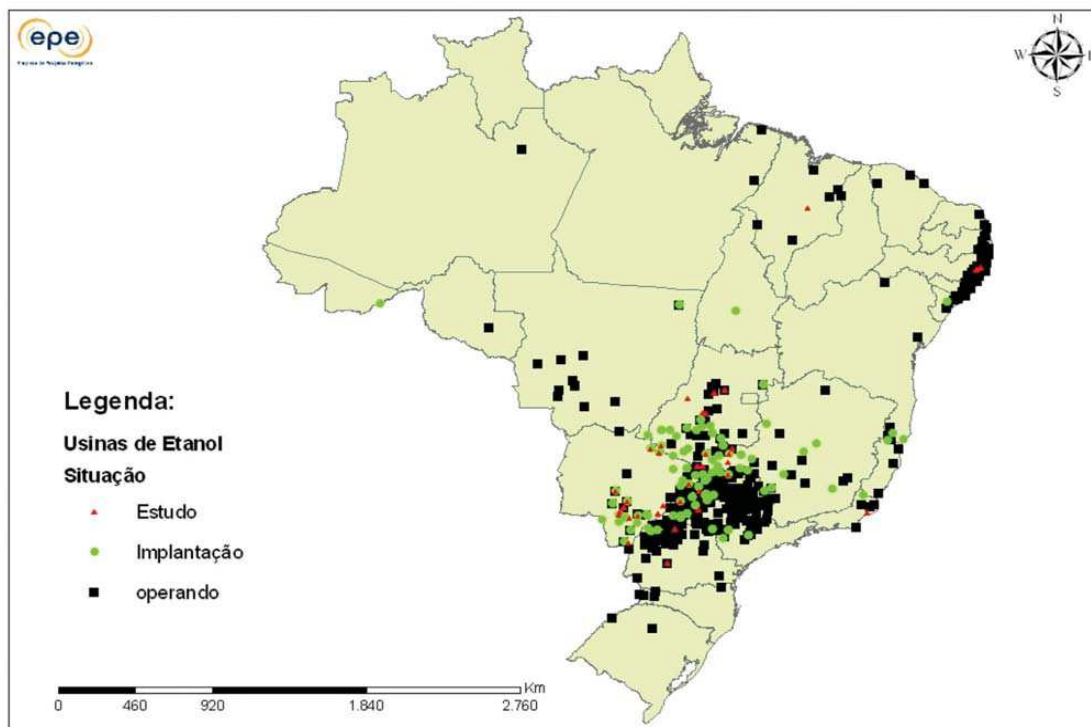


Figura 3- Localização das usinas de etanol no Brasil[2].

### II.1.2. Produção e Distribuição do Etanol

A produção do etanol no Brasil é feita basicamente a partir da cana-de-açúcar. Nos EUA a principal fonte é o milho.

A produção do etanol derivada da cana-de-açúcar passa pelos seguintes processos: moagem da cana, produção do melaço, fermentação do melaço e destilação do mosto fermentado. Na moagem da cana extrai-se o caldo de cana, ou garapa, com alto teor de sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ). Na segunda etapa a garapa é aquecida para obter o melaço. Nessa etapa aproximadamente 40% da massa é sacarose. Na fermentação é inserido o fermento biológico que quebra a molécula de sacarose produzindo o etanol. Nesta etapa o produto chama-se mosto fermentado e contém 12% de etanol em volume. Na última etapa, ocorre a destilação do mosto fermentado, onde atinge o teor de álcool, grau Gay-Lussac (GL°) desejado [3]. Na Figura 4 há uma representação da cadeia de distribuição do etanol pelos EUA. Ressalta-se que não se têm registros nos EUA de CST nas indústrias produtoras de etanol nem após a mistura, *blending*, com gasolina. Há relatos somente nos usuários finais antes da mistura com a gasolina.

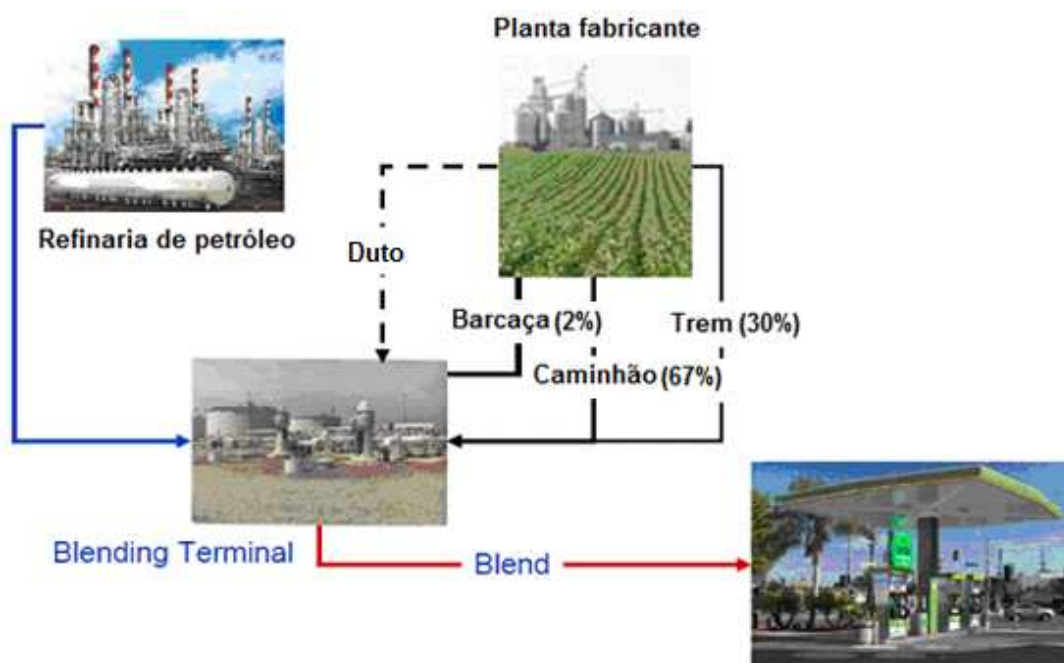


Figura 4- Representação da cadeia de distribuição do etanol nos EUA[4].

## II.2. Corrosão pelo Etanol

### II.2.1. Introdução

O processo de corrosão pelo etanol já foi muito debatido no Brasil nas décadas de 70 e 80. Foi realizado levantamento bibliográfico referente ao assunto. Os principais fatores estudados foram a contaminação por água, cloreto e oxigênio.

TANAKA e WOLYNEC [5] fizeram uma extensa pesquisa bibliográfica sobre a corrosão do etanol até a década de 80. Grande parte dos estudos refere-se ao comportamento ativo passivo que a água pode ocasionar no metal. Ainda na mesma pesquisa foi constatado que o eletrólito suporte, usado para aumentar a condutividade, influencia no comportamento corrosivo do meio. Isso levou a conclusões divergentes, segundo diferentes autores.

AMBROZIM *et alli* [6] produziram um resumo bibliográfico dos estudos sobre corrosividade dos combustíveis, dentre eles o etanol. Referente à corrosão sob tensão, informa que a influência de diversos parâmetros sobre este tipo de corrosão foi investigada através do uso de técnicas eletroquímicas. Determinou-se que oxigênio e cloretos são os principais fatores que afetam a corrosão sob tensão fraturante de aço em meio com etanol. Também aponta que o ácido acético, presente no etanol, ocasiona a diminuição do pH e, por consequência, maior suscetibilidade à corrosão sob tensão.

WOLYNEC [7] estudou a corrosão em diferentes metais em meio com etanol. Motivado pelo Proalcool, que por sua vez foi motivado pela crise do petróleo no final da década de 70, os carros foram convertidos a álcool, etanol, com apenas algumas mudanças de peças. Percebeu-se logo um grave problema de corrosão, tornando necessária a adequação dos materiais para o sucesso do programa. Componentes como tanque de combustível, a bomba de combustível, o filtro, o carburador e o motor eram afetados pela corrosão.

Para solucionar o problema substituiu-se o material de várias peças, e em outras, adotaram um revestimento metálico. No tanque aplicou-se cobertura de estanho. As peças de zinco, cromadas ou não, foram substituídas por cádmio ou componentes cromados.

GONÇALVES [8] estudou o furfural como inibidor de corrosão para aço carbono em etanol. Concluiu que o furfural é um bom inibidor e eficiente, diminuindo em até 90% a taxa de corrosão.

BLACK [9] apresenta um estudo de casos de corrosão em destilarias, e descreve fenômenos de pites, crevice e corrosão sob tensão, percebendo que a maioria dos casos está associado a altas temperaturas, pH e o alto teor de cloreto.

LOU e SINGH [10] estudaram a corrosão do aço API 5L X65 em uma solução que simula o etanol combustível, *simulated fuel grade ethanol* ou SFGE, com diferentes impurezas, água, acidez, cloreto e oxigênio. Quanto à água, observa-se que aumentando o teor da mesma no meio a corrente elétrica será maior (Figura 5).

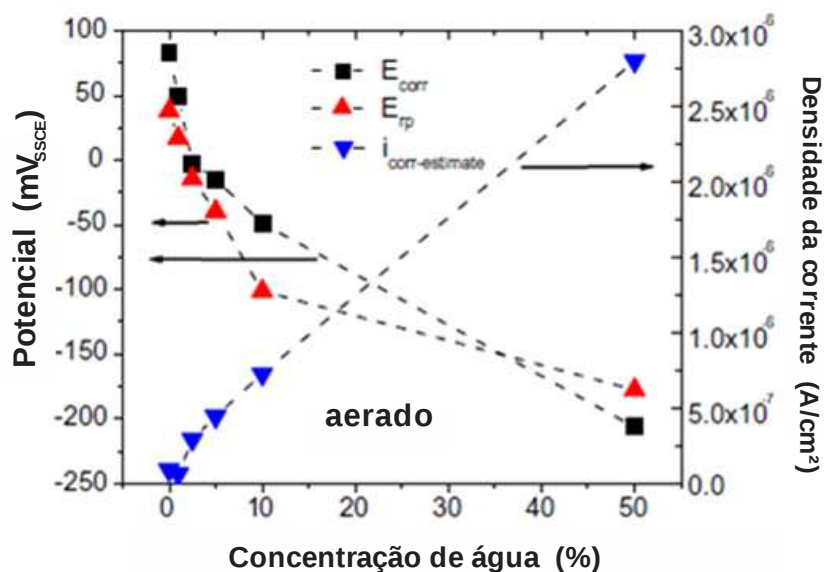


Figura 5-Efeito da água no  $E_{corr}$ (potencial de corrosão),  $E_{rp}$ (potencial de repassivação), e corrente estimada em SFGE aerado (solução contendo 0,5% de metanol, 32mg/L NaCl e 56mg/L de ácido acético[10]).

Com 5% de volume de água, a suscetibilidade à ocorrência de pites é máxima (Figura 6).

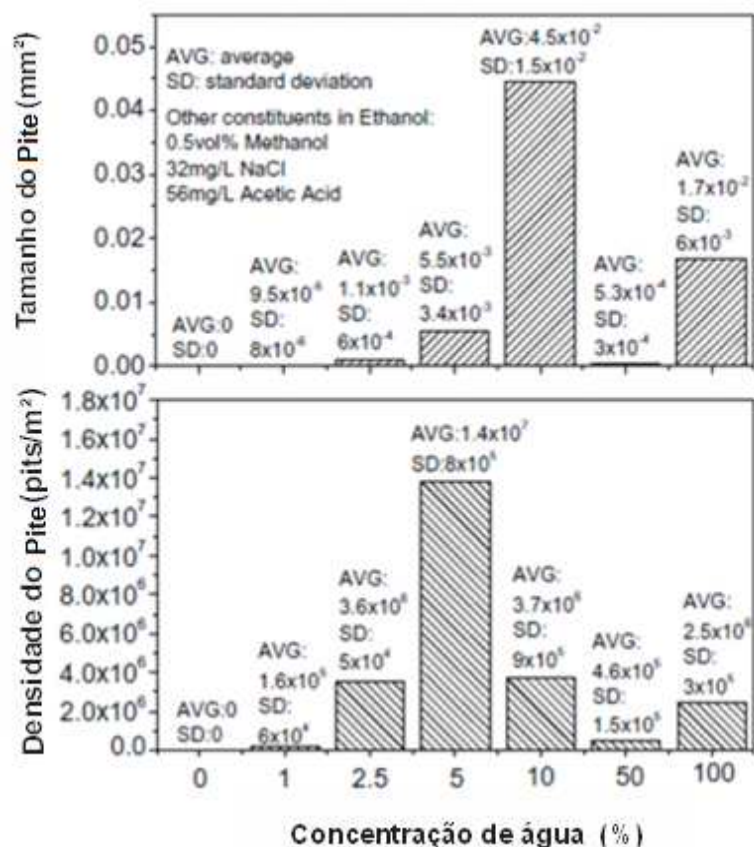


Figura 6-Efeito da água no tamanho de pite e na densidade de pites em SFGE aerado[10].

O autor relata que o SFGE (*simulated fuel grade ethanol*) com 2,5% de volume de água exibe um estado de competição entre passivação e a quebra do filme. Medidas eletroquímicas não mostram claramente passivação ou dissolução ativa.

Quanto à acidez, o autor diz que a redução da acidez reduz tanto a corrosão por pite quanto a corrosão generalizada em SFGE. Já quanto ao cloreto ele aumenta a perda de massa e a tendência de ocorrência de corrosão em forma de pites. Sem cloretos, a corrosão em forma de pite não foi observada. O cloreto desempenha um papel significativo na desestabilização da película na superfície, resultando em decréscimos tanto no potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , quanto no potencial de repassivação,  $E_{rp}$  (Figura 7).

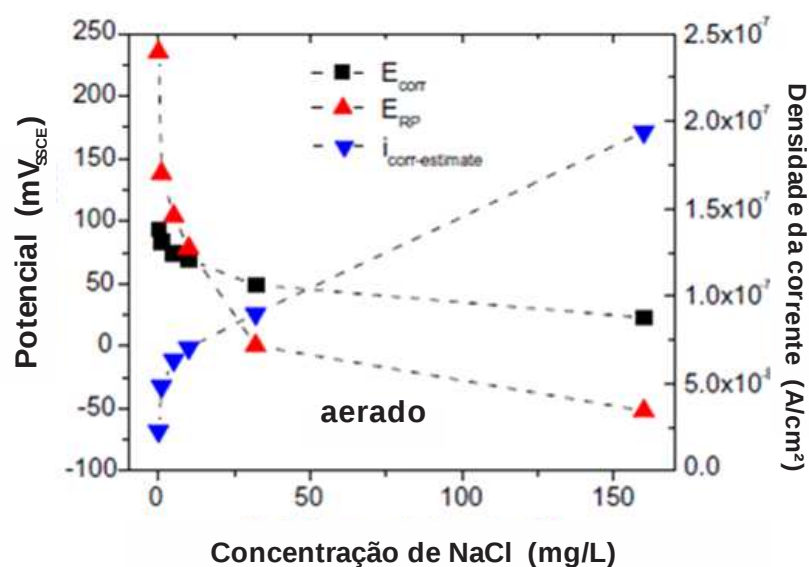


Figura 7- Efeito do cloreto no  $E_{corr}$ ,  $E_{Rp}$  e corrente estimada em SFGE aerado[10].

Foi avaliada a influência do oxigênio no fenômeno (Figura 8). Uma diminuição no oxigênio dissolvido reduz mas não elimina a suscetibilidade ao pite.  $E_{corr}$  e  $E_{Rp}$  são ambos significativamente reduzidos, devido à alteração na reação catódica e a diminuição da cinética de passivação sob condição desaerada.

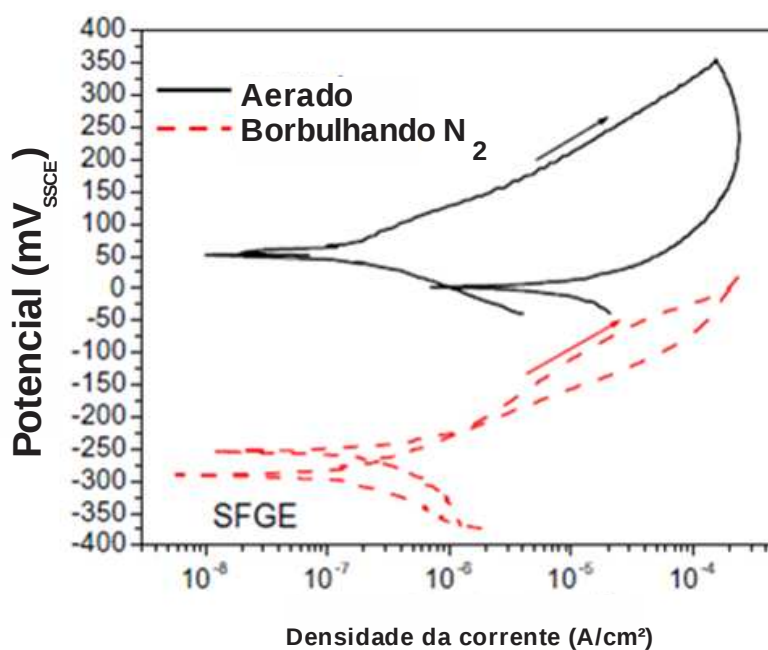


Figura 8- Polarização em condições aeradas e desaeradas em SFGE[10].

Ainda sobre o mesmo trabalho [10] além das conclusões anteriores cabe ressaltar o importante trabalho feito na compensação da queda ôhmica.

A célula foi montada de tal forma que o contra eletrodo, CE, ficasse equidistante do eletrodo de trabalho, WE, 1,5mm, tal arranjo possibilita uma simplicidade no modelo matemático para a compensação ou correção da queda ôhmica do eletrólito (Figura 9).

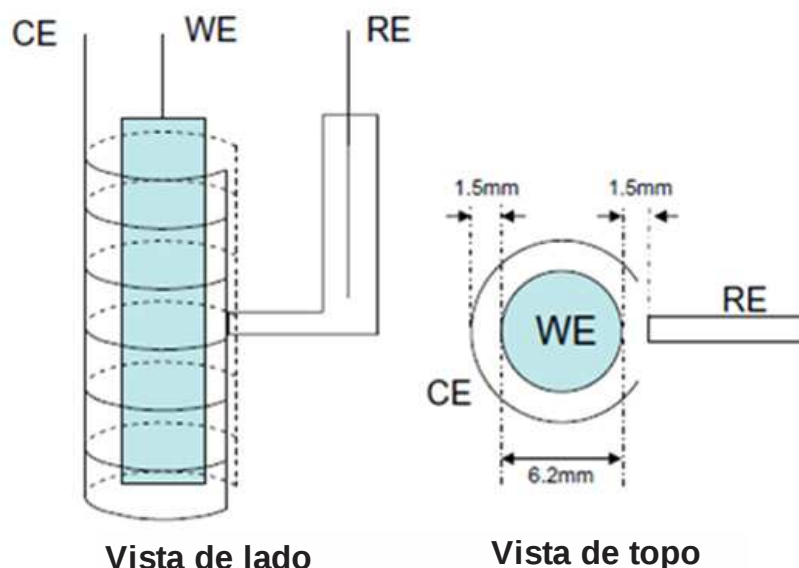


Figura 9-Representação de célula em sua vista lateral (esquerda) a vista de topo (direita)[10].

Com o arranjo da figura acima os autores utilizaram a equação 1 que envolve a resistividade elétrica do eletrólito, a distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e a área do eletrodo de trabalho.

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad \text{Equação 1}$$

Para validar a equação proposta foi utilizado o método de compensação automática e a correção pela equação em uma curva de polarização. Foi observado que praticamente se sobrepõem, como pode ser visto na Figura 10.

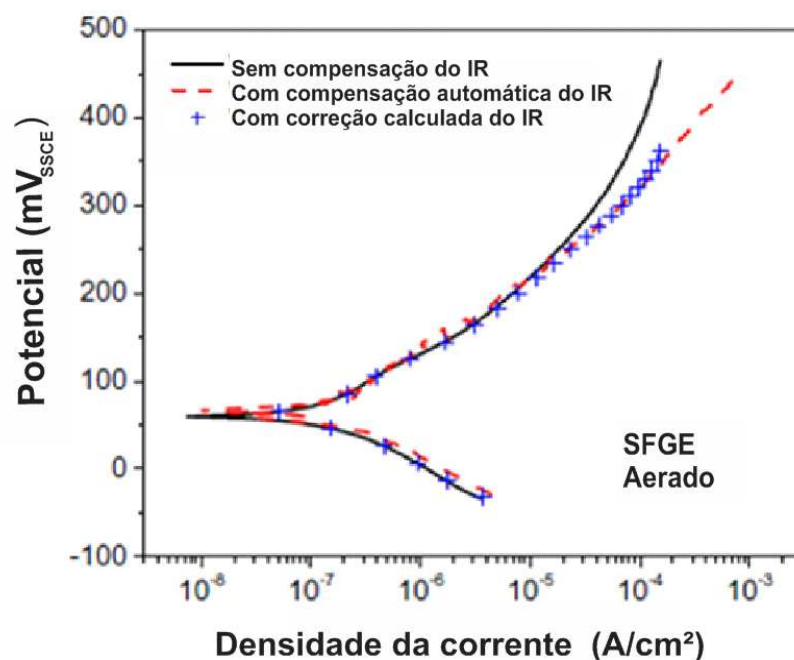


Figura 10-Efeito da queda de potencial. Curva sem compensação, com compensação automática e a calculada [10].

GUI, SRIDHAR e BEAVERS [11] buscaram desenvolver um eletrodo de referência para uso de campo capaz de evitar a contaminação da solução e do eletrodo. Avaliam que a corrosão sob tensão se deve ao oxigênio, capaz de provocar variação de potencial no meio. Foi lembrado pelos autores que o etanol solubiliza dez vezes mais oxigênio que a água.

A Figura 11 mostra a estabilidade do eletrodo desenvolvido,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ , comparado ao  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . O potencial ao longo dos dias de ensaio mostrou-se estável validando a aplicabilidade do eletrodo desenvolvido.

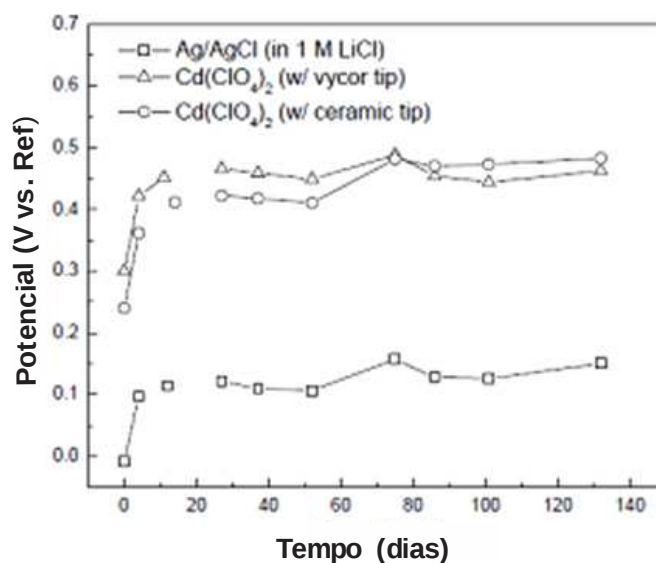


Figura 11-Mudança de potencial do aço carbono em etanol em diferentes eletrodos de referência[11].

## II.2.2. Efeito da Água

A água é um fator determinante na CST. Há vários indícios de sua participação no fenômeno. A Figura 12 representa os potenciais do alumínio, aço e cobre em 15 dias (curvas 1, 2 e 3) e o potencial final de corrosão (curvas 1', 2' e 3').

Em soluções contendo metanol (CH<sub>3</sub>OH) a água afeta a CST. Quando sua concentração está entre 0,05% e 0,5% a probabilidade de haver CST está demonstrada na Figura 13. No eixo vertical está a probabilidade de haver CST e no eixo horizontal a porcentagem de águas no metanol. No metanol em solução aerada, quando a água está presente com teor de 0,2%, existem mais de 60% de chances de ocorrer a corrosão sob tensão e acima de 1% não detectou-se CST. Não está explícito na fonte bibliográfica estudada [1] que os testes foram realizados com a metodologia BTB (ASTM G129) ou a metodologia do CP dobrado em forma de U, *U-bend* (ASTM G30).

Devido ao fato de o etanol ser higroscópico, possuir afinidade com a água, o teor de água cresce rapidamente nas primeiras horas, saindo de 0,04% até 1% em menos de 3 horas. Com 25 horas o teor de água no etanol é de 25%. A Figura 14 ilustra a evolução da absorção da água pelo etanol.

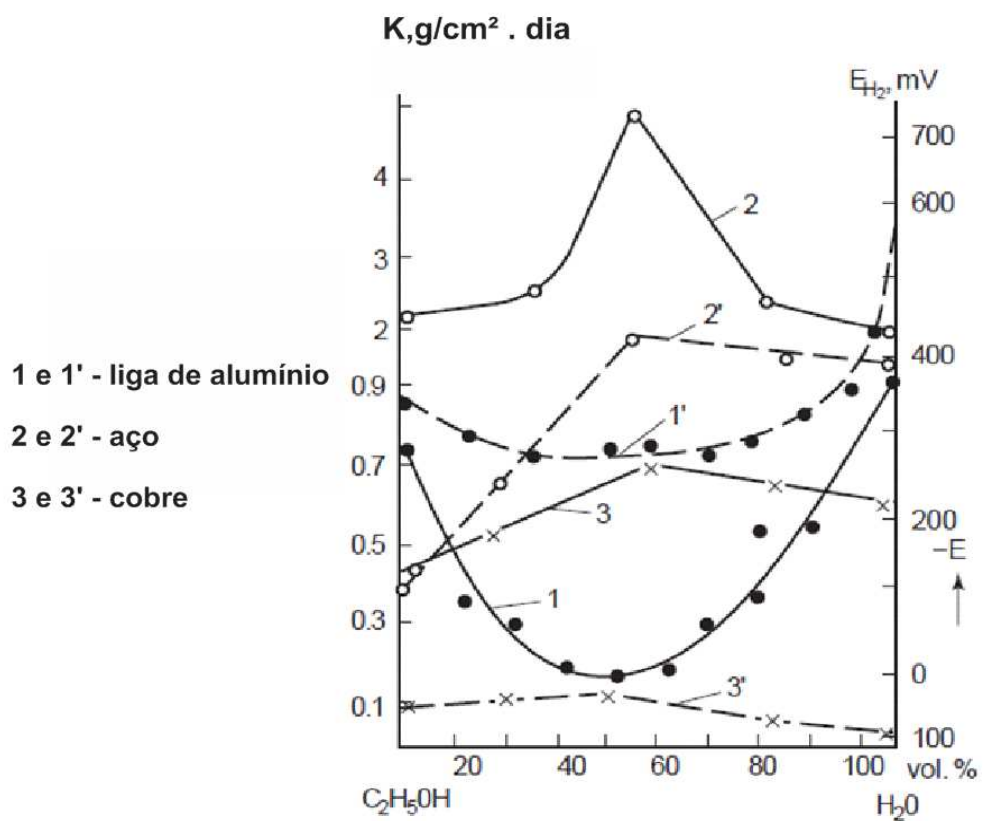


Figura 12-Taxa de corrosão e o potencial para soluções em etanol/água em liga de alumínio, aço e cobre[1].

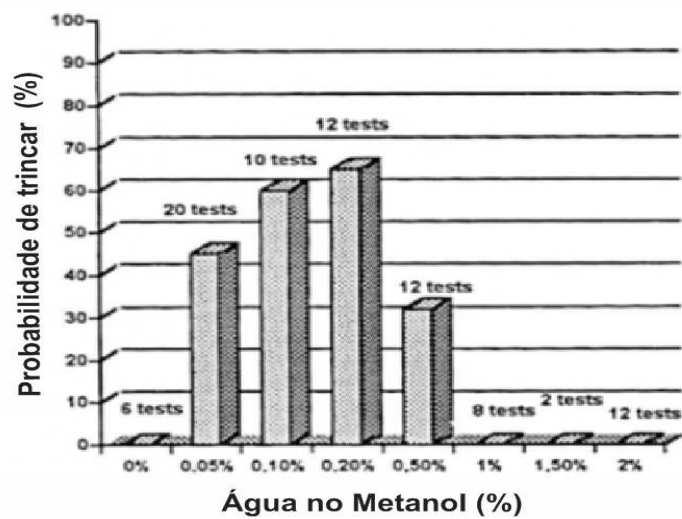


Figura 13-Suscetibilidade a CST no metanol versus percentagem de água[1].

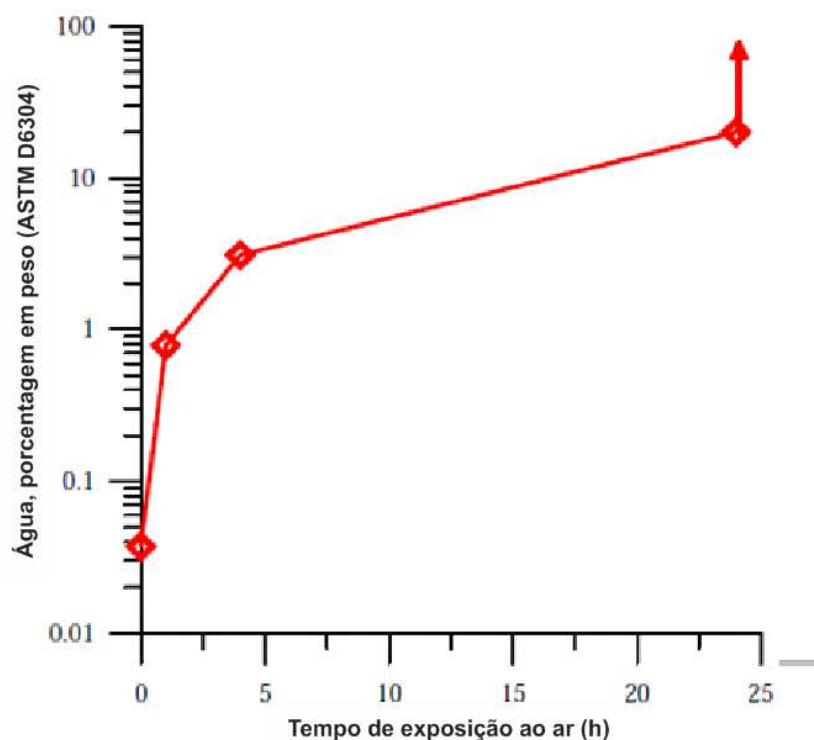


Figura 14-Absorção de água no etanol anidro exposto ao ar [1].

ENGLERT [12] estudou o aço AISI 1010 em meio contendo etanol P.A. com adição de 3,5% de água e notou que há um período de incubação até aparecer pites no aço, isso pode estar relacionado ao fato que a CST no etanol só foi percebida em usuários finais.

A empresa BCS em seu relatório [13] de estudo da corrosão em duto para transporte de etanol, o ORNL, indica que concentrações entre 0,1 a 0,2% de água podem passar o metal, mas em maiores concentrações outros mecanismos de corrosão aparecem. Relata que na gasolina a corrosão não é problema mesmo contendo água, possivelmente por sua baixa condutividade, mas com etanol é um problema. Informam no relatório que o efeito corrosivo da mistura gasolina/etanol precisa ser conhecido e estudado sendo pouco conclusivo.

LOU *et alli*[14] estudaram a corrosão sob tensão no aço API 5L X-65 no etanol combustível simulado. Em relação à água perceberam que a mesma é determinante para a passivação e a corrosão localizada. Sem água a velocidade de propagação de trinca está próximo de  $1,5 \times 10^{-7}$  mm/s, tendo um pico em 1% de água com  $4 \times 10^{-7}$  mm/s, já em 5% de concentração de água não há trinca (Figura 15).

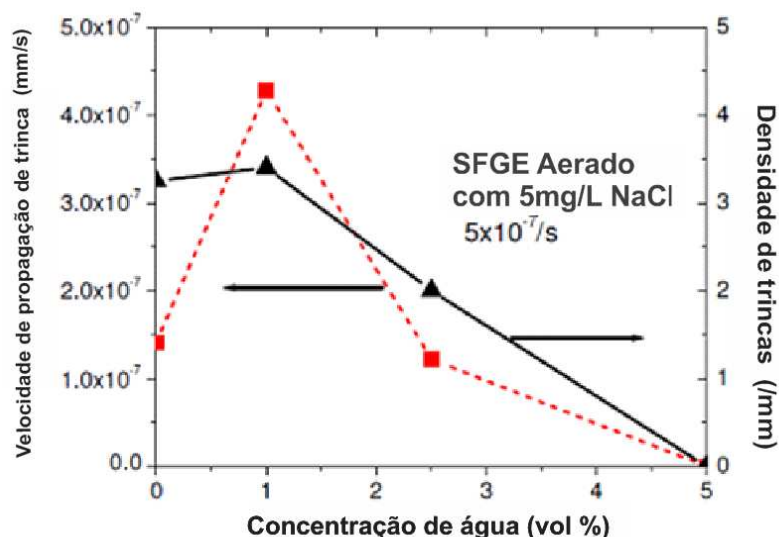


Figura 15- Efeito da água na velocidade e densidade de trinca em SFGE aerado contendo 5mg/L de NaCl. [14]

JAFARI *et alli* [15] estudaram com a técnica de impedância eletroquímica (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*) o comportamento de diferentes materiais, aço inoxidável 304, aço de baixo carbono, aço de médio carbono, Al 6061 e cobre em diferentes meios, com 0%, 5%, 10% e 15% de etanol, sem eletrólito suporte. A Figura 16 resume o trabalho mostrando a taxa de corrosão dos diferentes materiais nos diferentes meios.

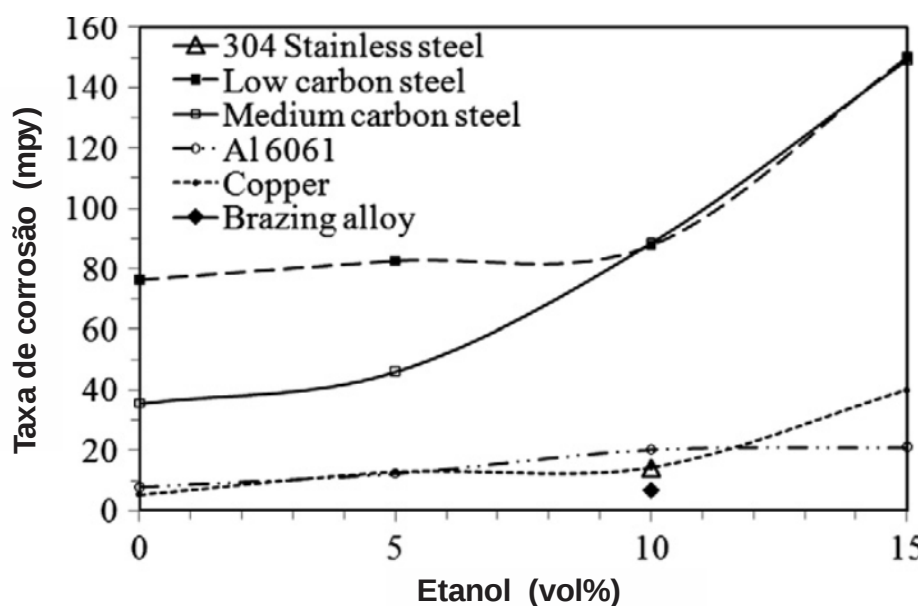


Figura 16-Efeito do etanol com a taxa de corrosão em diferentes ligas metálicas[15].

### II.2.3. Efeito do Cloreto

Em seu estudo SANTOS *et alli*[16] mostraram que o etanol anidro é pouco agressivo ao aço carbono. A adição de 1 % de água e de 1 % de água + ácido acético ao etanol anidro não tornou os meios mais agressivos e houve a formação de uma película protetora sobre a superfície do aço-carbono nessas condições. A presença de cloreto, na concentração estudada, 52,8mg/L de cloreto de sódio, mostrou-se agressiva indicando um processo corrosivo. Na Figura 18 há uma elevação no ângulo de fase em baixa frequência da solução contendo cloreto, indicando um processo corrosivo, como sugerem os autores[16].

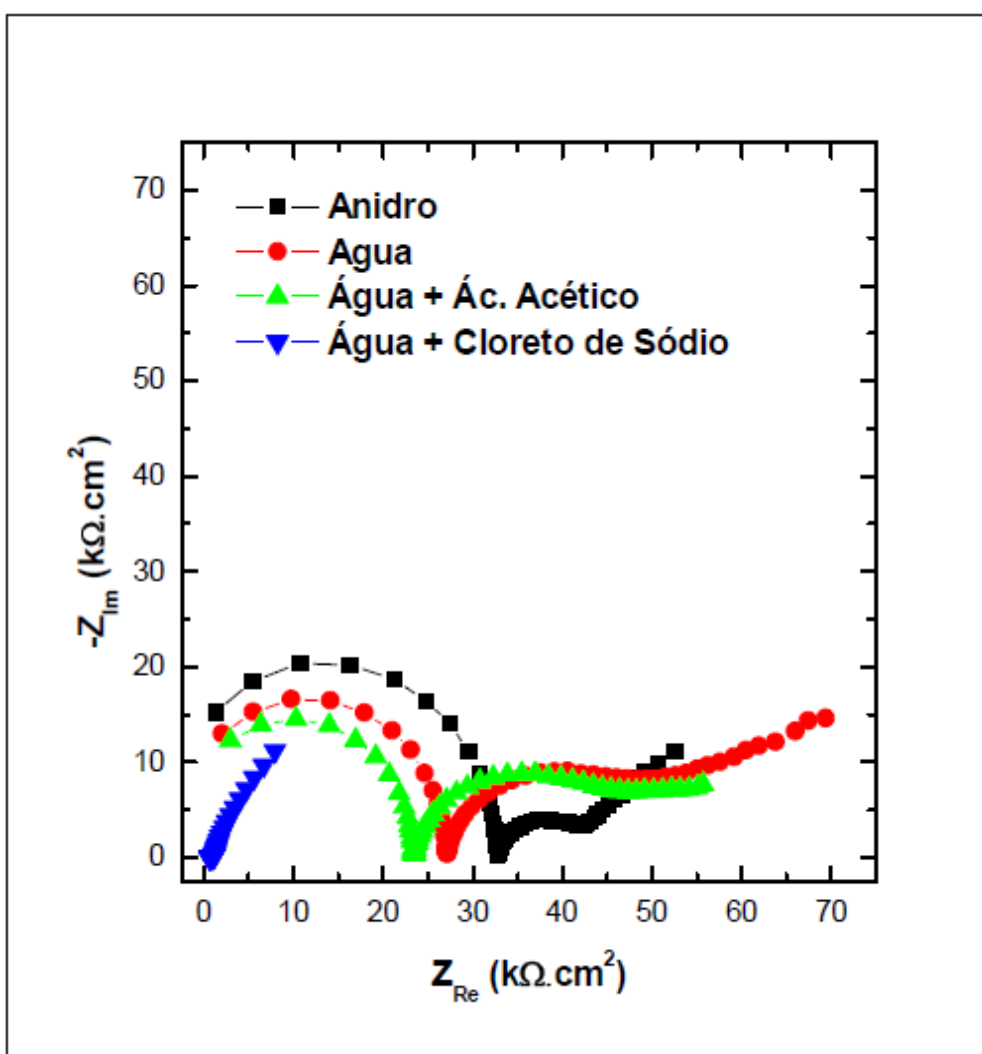


Figura 17-Diagramas de Nyquist para o sistema etanol VETEC P.A./aço-carbono sem e com contaminantes, em meio aerado [16].

Para esses autores, e demais, a intersecção do primeiro arco com o eixo da impedância real fornece o valor de RM (resistência do eletrolito) para os meios estudados.

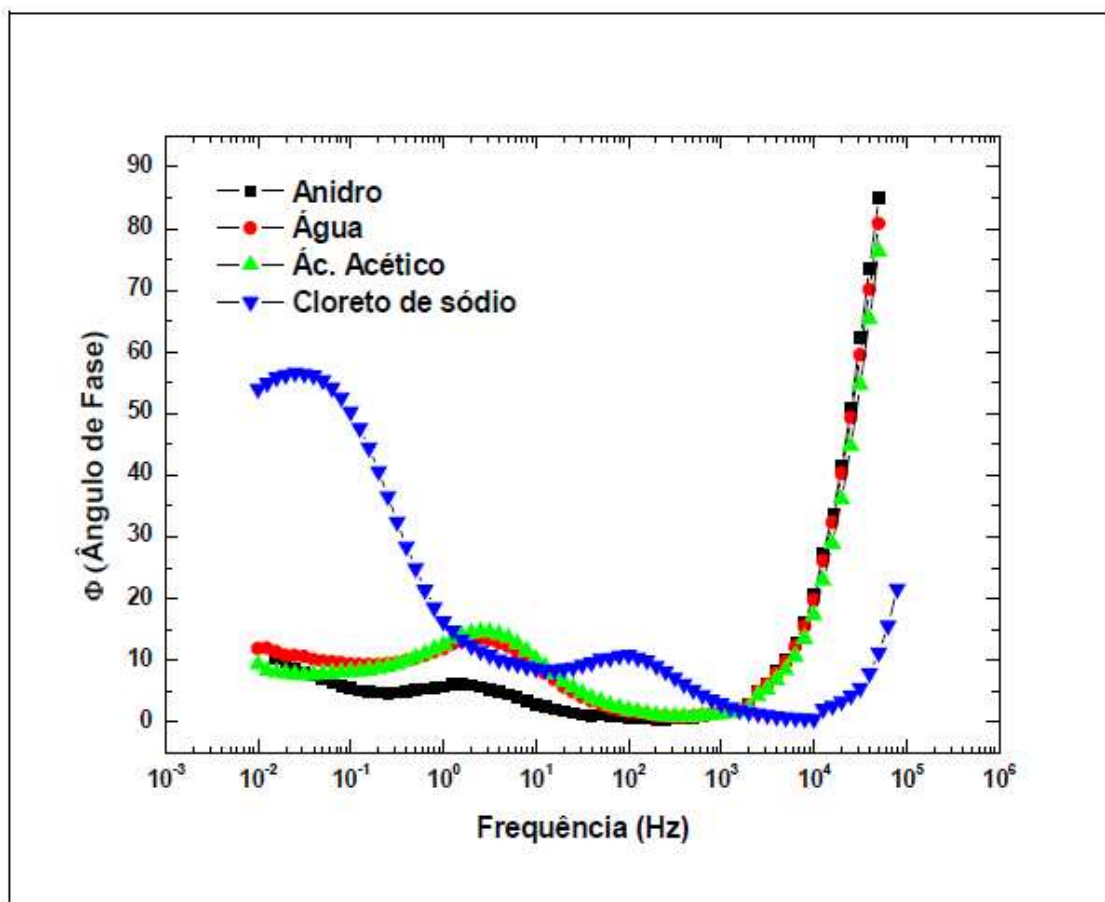


Figura 18-Diagrama de Bode Fase para o sistema etanol VETEC  
P.A./aço-carbono sem e com contaminantes, em meio aerado[16].

LOU *et alli* [14] estudaram a corrosão sob tensão no aço API 5L X-65 no etanol combustível simulado. Consideraram que o aumento da concentração de cloreto aumenta a suscetibilidade a CST do API 5L X-65 no etanol.

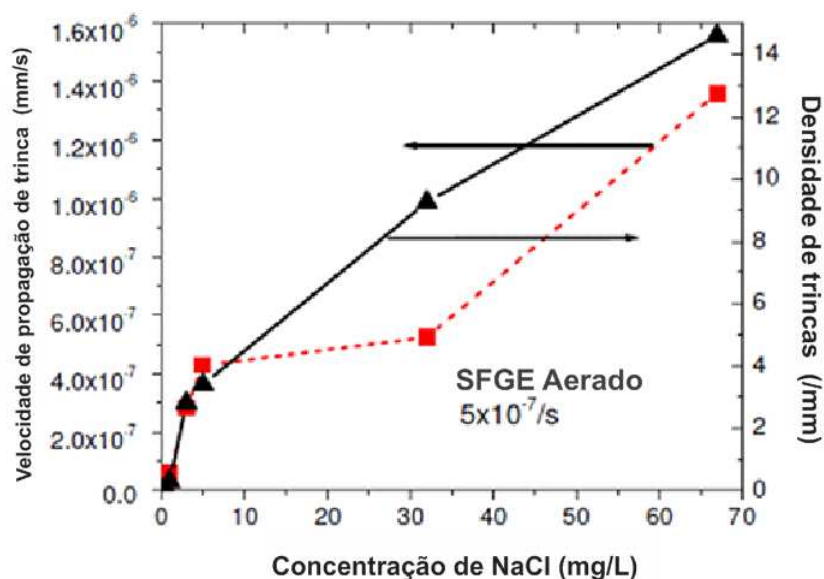


Figura 19-Efeito do cloreto na velocidade e densidade de trincas em SFGE aerado [14].

ATHAYDE, MATTOS e SATHLER [17] estudaram o comportamento anódico do ferro em soluções com etanol e água na presença e ausência de  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito suporte. Concluíram que a adição de perclorato muda o comportamento anódico do ferro, introduzindo uma transição ativo-passivo no sistema e eleva o potencial do metal para a região que precede a passivação.

LÜ GUOCHENG *et alli* [18] estudaram o efeito da tensão e do cloreto na susceptibilidade a corrosão do tipo pite no aço austenítico 304. Os autores demonstram a correlação entre o potencial eletroquímico, e a deformação aplicada ao corpo de prova com a aparição de pites no aço austenítico 304. Quanto maior o teor de cloreto e a deformação aplicada mais susceptível o aço à corrosão por pites. Na Figura 20 está o gráfico que resume o estudo. Abaixo da curva, para tal concentração, 60, 90 ou 180mg/L, o aço não deverá sofrer ataque por pites, já acima da curva a corrosão do tipo pite é provável.

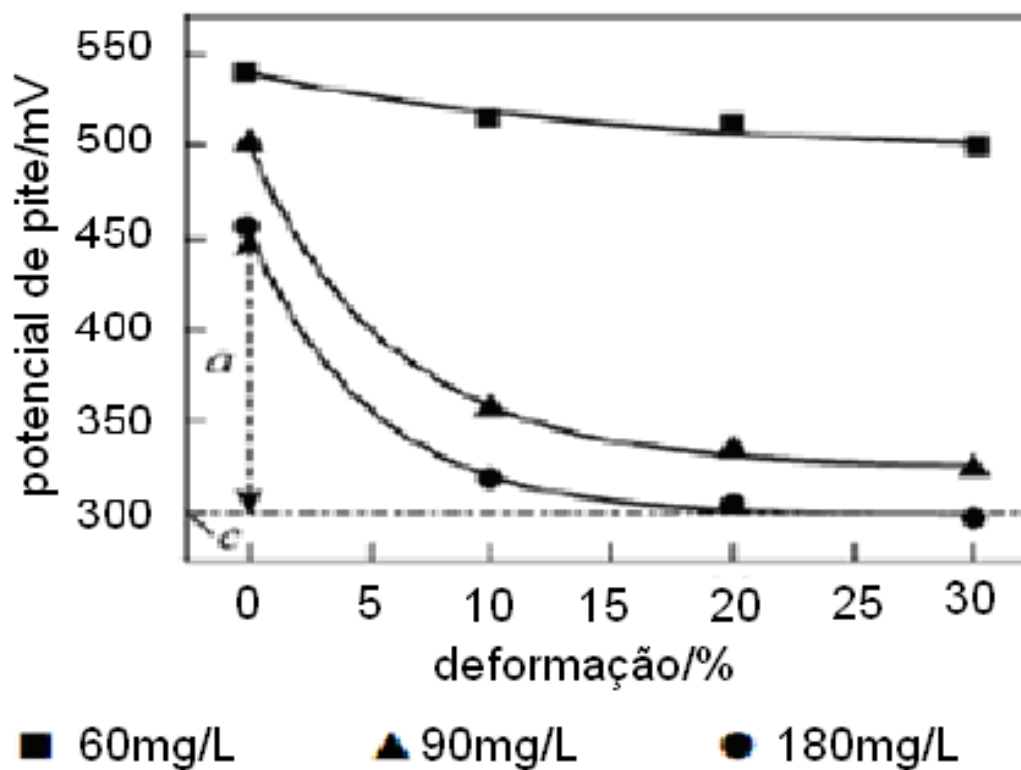


Figura 20-Relação entre o potencial de pite, o deformação e as concentrações de cloreto[18].

#### II.2.4. Efeito do Potencial Eletroquímico/ Oxigênio

Assim como a água, o oxigênio pode ser absorvido durante a distribuição. Estima-se que ao sair da destilaria, devido às altas temperaturas, tanto a água quando o oxigênio estejam em baixos teores no etanol. Durante as operações de transporte, numa operação de carregamento ou descarregamento, por exemplo, pode haver o contado com o ar e o etanol absorve o oxigênio da atmosfera.

O oxigênio está intimamente relacionado ao potencial de corrosão do sistema. A Figura 21 mostra a variação do potencial em relação à aeração do eletrólito usado pela CC Technologies (CCT) [1].

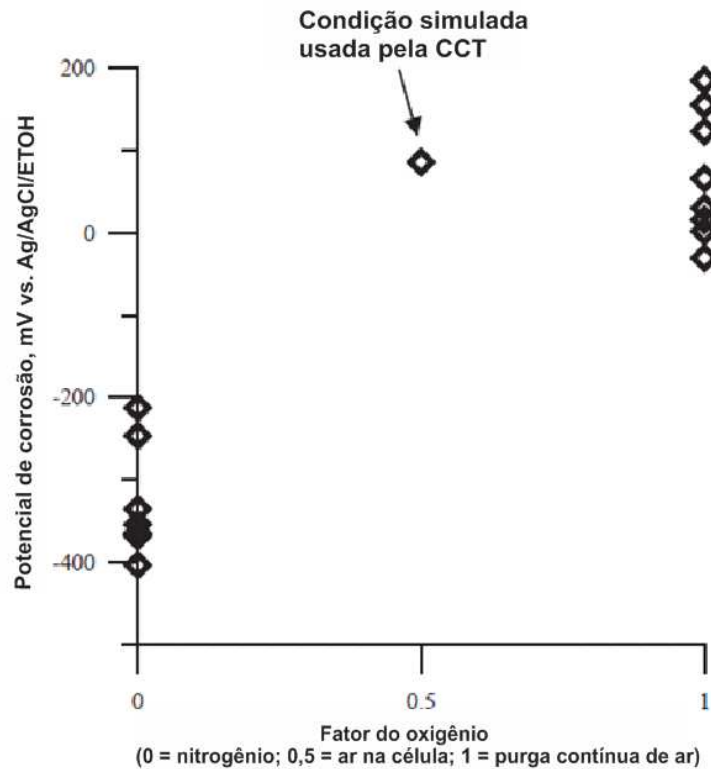


Figura 21-Influência do oxigênio no potencial de corrosão[1].

HÖRSTEMEIER[19] estudou a suscetibilidade do aço API 5L X70 em etanol anidro, dentro da especificação brasileira. Ensaio de BTB e dobramento em 4 pontos, *4point-bend*, foram realizados. Na Figura 22 estão as curvas obtidas nos ensaios BTB. As curvas na cor vermelha são para os ensaios dos corpos de prova tracionados na solda. As curvas em azul refletem o comportamento do metal base. Foram realizados ensaios ao ar, aerado e desaerado para ambos.

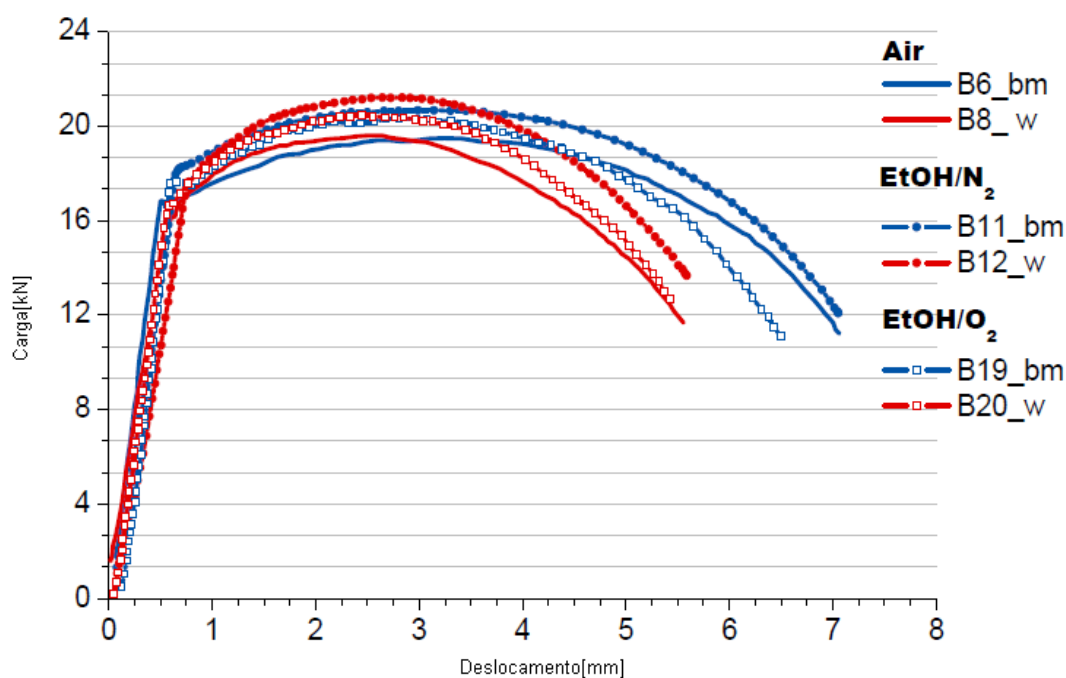


Figura 22-Curvas do teste BTB de Carga vs Deslocamento ao ar, aerado(O<sub>2</sub>) e desaerado(N<sub>2</sub>); em w, solda (*weld*) e bm para metal de base (*base metal*) [19].

O autor concluiu que não ocorreu CST nos ensaios realizados justificando seu raciocínio através da pouca variação, próximo ou acima de 100%, nos parâmetros tanto de deformação plástica quanto de redução de área.

MALDONADO e SHIDHAR[20] estudaram o comportamento da corrosão sob tensão do aço carbono ASTM A36 em combustível E-85(composto de 85% de etanol e 15% de gasolina), e etanol de milho, tanto fabricado pelo processo de moagem a seco quanto no processo de moagem úmida. Notaram que testes de baixa taxa de deformação em condições desaeradas não provocam CST. Já em condições aeradas o E-85 apresentou CST apesar de não haver relatos na prática. Em potenciais acima de 600mV ,referentes ao eletrodo de Ag/AgCl/EtOH, o aço ASTM A36 mostrou-se resistente a CST.

BEAVERS e SHIDHAR [21] estudaram diferentes graduações API de aços em diferentes áreas metalúrgicas, metal de base, zona termicamente afetada e metal de adição para correlacionar a corrosão sob tensão. Os autores chegaram a conclusão que com uma mistura aerada de 10% de etanol e os 90% de gasolina, E10, não ocorre corrosão sob tensão, ao contrário do que se observa em mistura com mais de 20% de etanol.

Sobre as diferentes zonas de uma solda, o efeito metalúrgico não provocou grandes diferenças quanto à corrosão sob tensão.

BEAVERS, BRONGERS e AGRAWAL [22] não observaram CST em potenciais mais negativos que -100mV Ag/AgCl EtOH, já entre +50mV a 200mV foi encontrada severa CST exceto com presença do inibidor dietanolamina, reduzindo em cinco vezes a taxa de crescimento da trinca.

Outro fator observado foi que com sequestrante de oxigênio, hidrazina, na concentração de 1000 ppm reduz o potencial de 100mV para -350mV Ag/AgCl EtOH e evitou completamente a CST.

Ainda sobre o estudo, foi simulada testes BTB para batelada de etanol após batelada de diesel, ou seja, solução de etanol com diesel, acreditando que o diesel poderia ter efeito de inibidor da corrosão, porém não foi observado. Esse fato é importante já que no Brasil não se tem relatos de CST e era uma suspeita que a batelada de diesel anterior a batelada de etanol seria um fator de inibição da CST, porém ocorreu corrosão sob tensão com tais testes diminuindo a possibilidade do diesel inibir a CST do aço em etanol.

BEAVERS e GUI [23] fazem relatos sobre os avanços nos estudos da CST e mostram a perspectiva de aumento de demanda do produto nos Estados Unidos. Relatam que o principal fator é o oxigênio, o qual altera o potencial da solução como mostra a Figura 23.

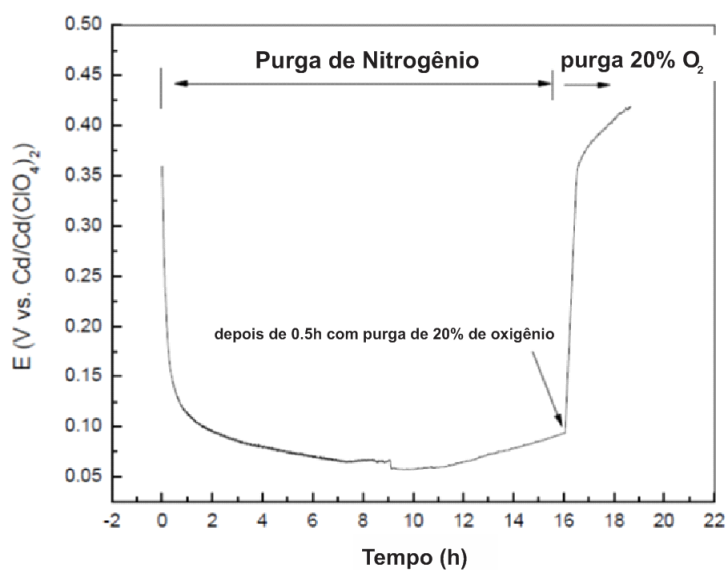


Figura 23-Potencial de circuito aberto do aço carbono em diferentes condições de aeração[23].

CAO, FRANKEL e SRIDHAR [24] apresentaram trabalho do estudo de eletrólito suporte na corrosão do aço carbono em etanol. Encontraram CST em ensaios desaerados. A Figura 24 mostra a faixa de potencial eletroquímico onde foi encontrada CST, entre +100mV e +500mV (Ag/AgCl/LiCl/EtOH).

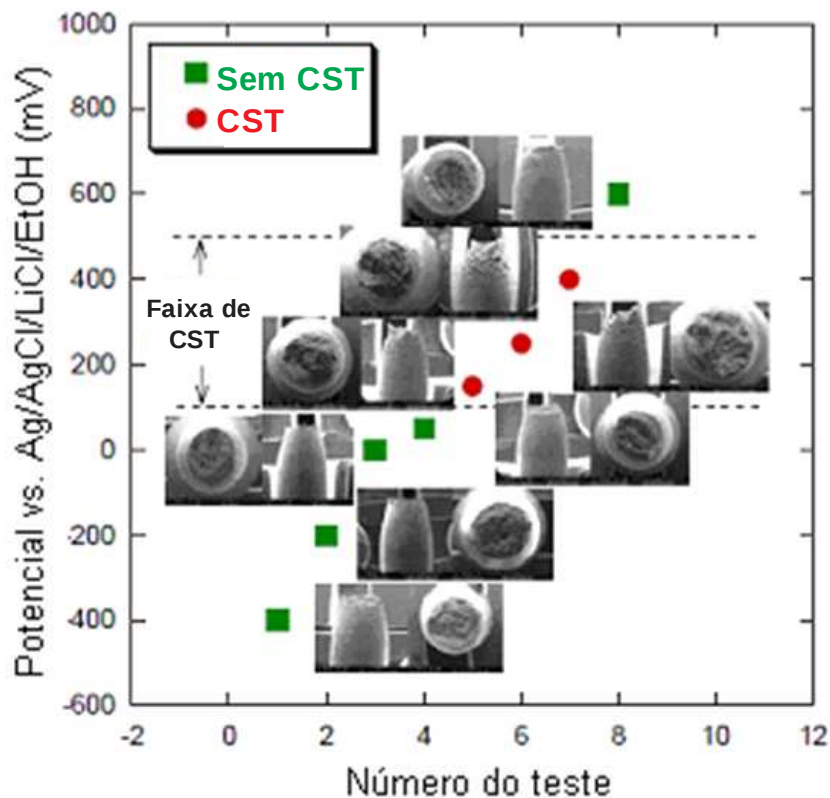


Figura 24-Relação entre potencial de circuito aberto do aço em condições desaeradas [24].

## II.2.5. Dificuldades Devido à Alta Resistividade do Eletrólito

SANTOS *et alli* [16] estudou o aço carbono em diferentes meios etanólicos e concluiu que a técnica da impedância eletroquímica mostrou-se adequada para o estudo em meio com etanol. Contudo, foi necessário um profundo estudo anterior sobre o comportamento eletroquímico dos meios orgânicos para viabilizar a interpretação dos resultados obtidos.

AMBROZIN *et alli* [6] fazem uma revisão de processos corrosivos em combustíveis, tanto a gasolina, diesel e etanol. Os autores concluem que um campo bastante desafiador na área de corrosão metálica associada à utilização de (bio)combustíveis é o desenvolvimento de técnicas que permitam a avaliação rápida de processos corrosivos em meios com baixa condutividade. O uso de técnicas eletroquímicas foi proposto, mas exige, na maioria dos casos, a utilização de eletrólitos suporte, que podem “mascarar” os resultados. A técnica que parece ser mais promissora

é a espectroscopia de impedância eletroquímica. Além disso, o uso de microeletrodos é bastante apropriado, já que o problema resultante da queda ôhmica é minimizado.

#### II.2.6. Correção por Queda Ôhmica

A não compensação da queda ôhmica, devido à alta resistividade do eletrólito e das películas superficiais, frequentemente chamada de *queda  $iR$* , pode gerar dados de polarização completamente inadequados para a determinação da taxa de corrosão pelo método de polarização linear [25].

A equação 2 mostra a relação entre o potencial medido inicialmente ( $\Delta E'$ ), o potencial real ( $\Delta E$ ), que se busca obter somado a queda ôhmica,  $iR$ . A corrente é representada pela letra “ $i$ ” e a resistência do eletrólito é representada por “ $R$ ”.

$$\Delta E' = \Delta E + iR \quad \text{Equação 2}$$

A correção da queda ôhmica pode ser feita automaticamente, usando a compensação da queda ôhmica, empregando valores de impedância que podem ser medidos periodicamente, ou fazendo correção manualmente. A correção automática é a melhor opção, por ser mais precisa, porém não pode ser usada para altas densidades de corrente, pois perde o controle do potencial[1]. Quando isso ocorre, as correções manuais são as opções preferidas, e podem ser feitas no início da polarização ou no final. A correção com a medida da impedância no início do teste provoca um erro maior que a impedância no final da polarização. Dessa forma a correção deve ser feita usando o valor da resistência obtido após a polarização. O valor de impedância utilizado na correção de queda ôhmica é o ponto de primeiro arco ao tocar o eixo real. A Figura 25 ilustra o efeito das diferentes correções.

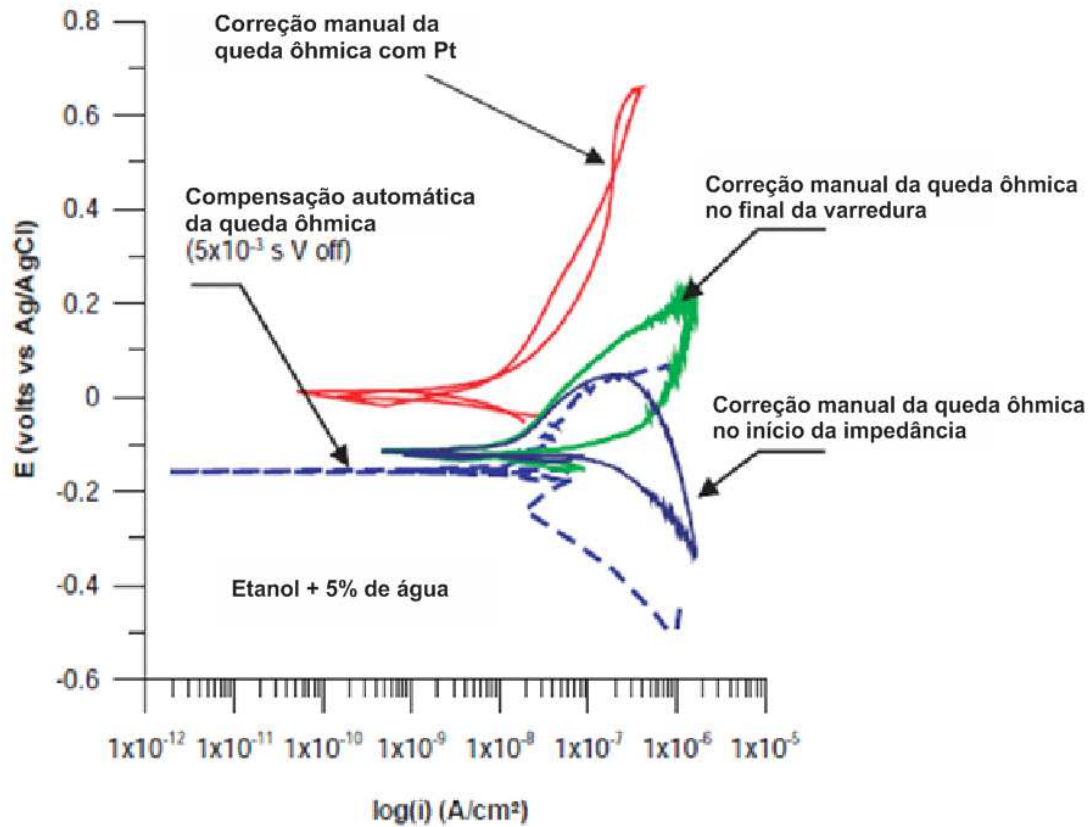


Figura 25-Efeitos dos Métodos da Correção da Queda Ôhmica nas Curvas de Polarização[1].

LOU *et alli*[26] estudaram a cinética de passivação do aço carbono em etanol e observou que há uma relação da resistência do eletrólito e a polarização com água. Ainda pôde observar que há uma relação temporal com a resistência elétrica (Figura 26).

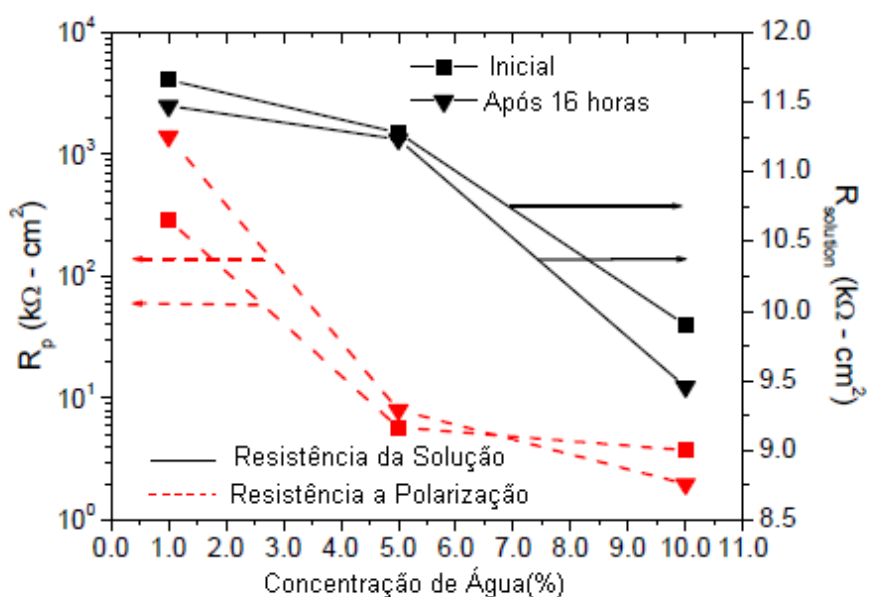


Figura 26-Evolução da resistência do eletrólito e da resistência de polarização com o tempo e com a água, o que indica a formação e quebra do filme de passivação[26].

CAO *et alli* [24] apresentaram trabalho sobre estudo de eletrólito suporte na corrosão do aço carbono em etanol. Foram estudados diferentes eletrólitos suportes com o objetivo de descobrir um eletrólito suporte que reduza a resistência do eletrólito (etanol) e seja inerte ao processo corrosivo. O cloreto de lítio, o nitrato de lítio, perclorato de lítio e o tetrabutylamônio tetrafluorborato (TBA-TFB) foram os sais estudados. Desses, segundo o autor, o único com resultado satisfatório foi o TBA-TFB. A Figura 27 mostra a esquerda as curvas de polarização sem e com o eletrólito suporte de TBA-TFB, à direita mostra o aspecto da superfície após ensaio e percebeu-se que o aspecto visual é semelhante com e sem o eletrólito suporte de TBA-TFB.



## II.3. Corrosão Sob-Tensão

### II.3.1. Introdução

A corrosão sob tensão (CST) é um fenômeno que necessita de pelo menos três elementos para ocorrer: o meio, o metal e tensões mecânicas.

A teoria mais aceita para explicar a CST é que o metal passivado, ou seja, com uma camada protetora entre o metal e o eletrólito é atacado quando ocorre uma quebra nessa camada protetora, expondo o metal base à solução. A tensão então orienta a propagação da trinca acelerando o processo da degradação do metal. A Figura 28 ilustra o que foi apontado no parágrafo.

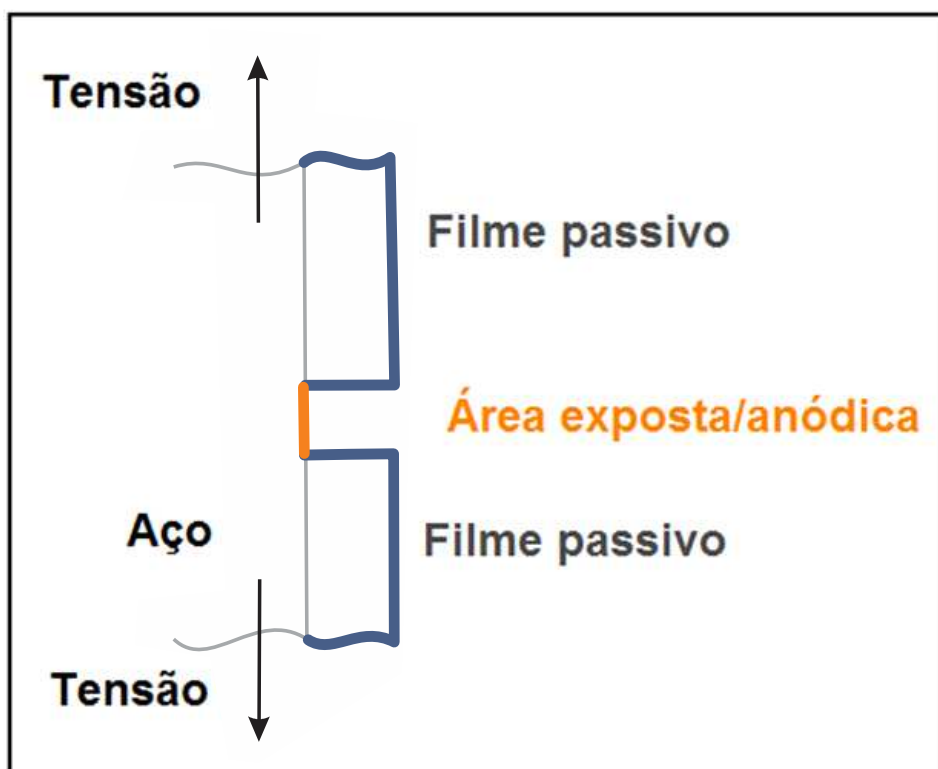


Figura 28-Esquema do efeito da quebra do filme passivo expondo o aço e a tensão atuando, orientando a trinca.

O meio compreende o eletrólito, gases dissolvidos, temperatura e suas impurezas. Em alguns casos, pequenas faixas de concentração de impurezas podem determinar um estado suscetível à corrosão sob tensão. Alterando essa concentração fora da faixa suscetível, a corrosão sob tensão deixa de ocorrer.

A temperatura em alguns fenômenos exerce papel primordial. De forma geral, quanto maior a temperatura maior a possibilidade do fenômeno da CST ocorrer. Caso típico é o aço austenítico em meio com cloreto [28].

As tensões mecânicas trativas favorecem a CST visto que aumentam a abertura da trinca, e na maioria das vezes, o oposto ocorre com tensões compressivas. A tração além de quebrar o possível filme entre o metal base e o eletrólito, ajuda e orienta o processo corrosivo localizado. As tensões podem ser provenientes de cargas aplicadas ou uma tensão residual, solda, dobramento a frio.

KANE e MALDONADO[29] em 2004 iniciaram a discussão do processo de corrosão sob tensão em etanol. Foi um trabalho baseado no relatório da API 939D [30] de 2003, sua primeira versão. Em relação a cinética do fenômeno, foi visto que alguns casos relatados na prática ocorreram com menos de um ano de exposição ao etanol.

Em seu trabalho, CURLEY.[31] faz uma análise referente aos casos de falha relatados no relatório API 939D. Mostra que grande parte das falhas poderiam ter sido evitadas se fossem melhor projetadas as tubulações para reduzir a concentração de tensões. Em sua visão a corrosão sob tensão é preocupante mas não impossibilita a construção de oleodutos para transportar etanol.

NEWMAN [32] em seu estudo sobre o mecanismo de corrosão sob tensão do aço carbono em alcoóis afirma que o processo de corrosão sob tensão está mais próximo de reações anódicas do que a fragilização por hidrogênio.

### **II.3.2. Compreendendo o Fenômeno**

O objetivo deste tópico é explicitar casos de corrosão sob tensão que possuam metal, meio ou método em semelhança com o que estudaremos.

GENTIL[33] explica o mecanismo de CST e lembra que é preciso duas etapas para CST, a nucleação de trincas e a propagação. A primeira se caracteriza por um tempo de indução e está associada à formação de pites ou descontinuidades no material. A propagação pode intergranular ou transgranular.

É importante salientar que a corrosão sob tensão não precisa, necessariamente, de uma tensão mecânica aplicada para se manifestar. Tensões residuais provocadas por tratamentos térmicos, trabalho a frio, etc. também induzem esse tipo de ataque.

O potencial eletroquímico tem um efeito crítico na CST. Na Figura 29 está apresentada esquematicamente uma curva de polarização anódica para uma liga que sofre transição ativa/passiva sendo resistente à corrosão. Neste esquema estão indicadas duas regiões, representadas pelas áreas tracejadas, onde ocorrem fenômeno em questão. A passivação parece ser um pré requisito para a CST, entretanto, esta ocorre nas zonas de transição entre as regiões ativa/passiva e passiva/transpassiva, nesta última o aumento da corrente pode significar o surgimento de pites.

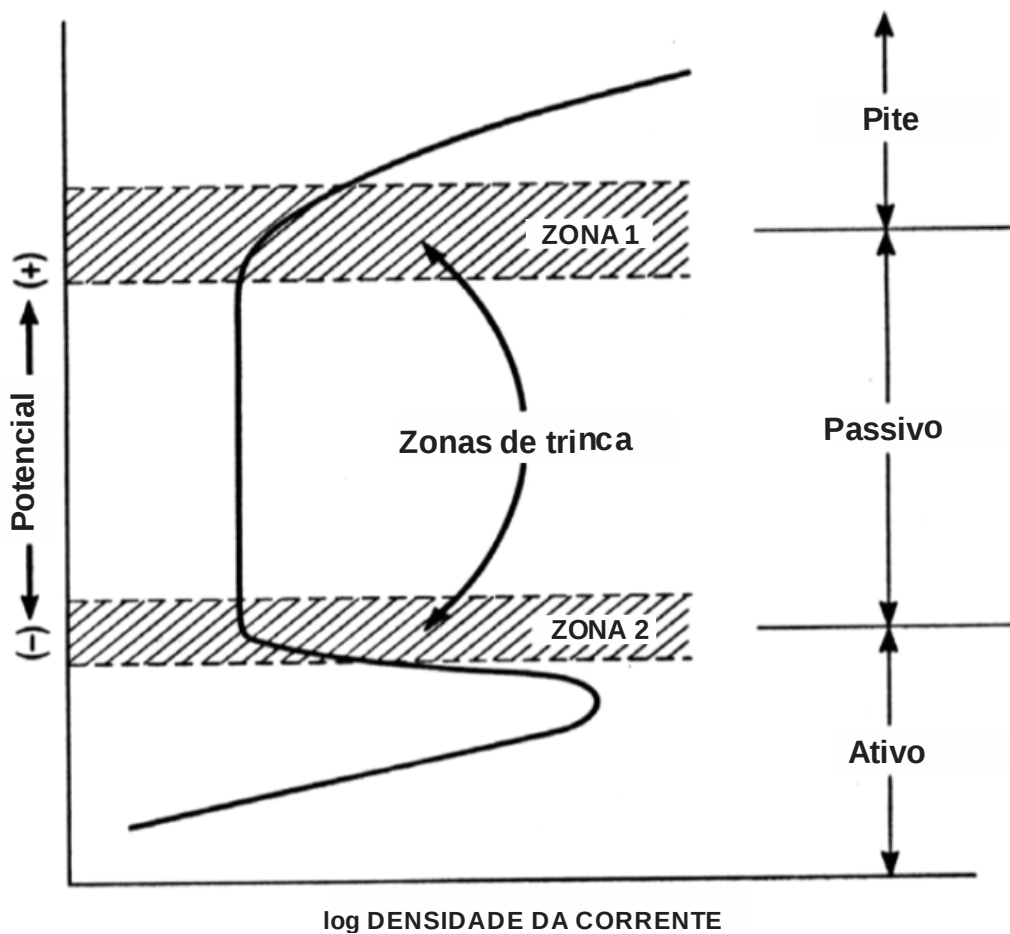


Figura 29-Curva anódica esquemática para ilustrar as zonas onde ocorrem a CST[28].

A NATIONAL PHYSICAL LABORATORY [34] realizou um guia com boas práticas para o controle da corrosão sob tensão. Nele explica o fenômeno e as formas de mitigar o problema. O gráfico da Figura 30 ilustra o fator de intensidade de tensão com a velocidade de propagação de trincas.

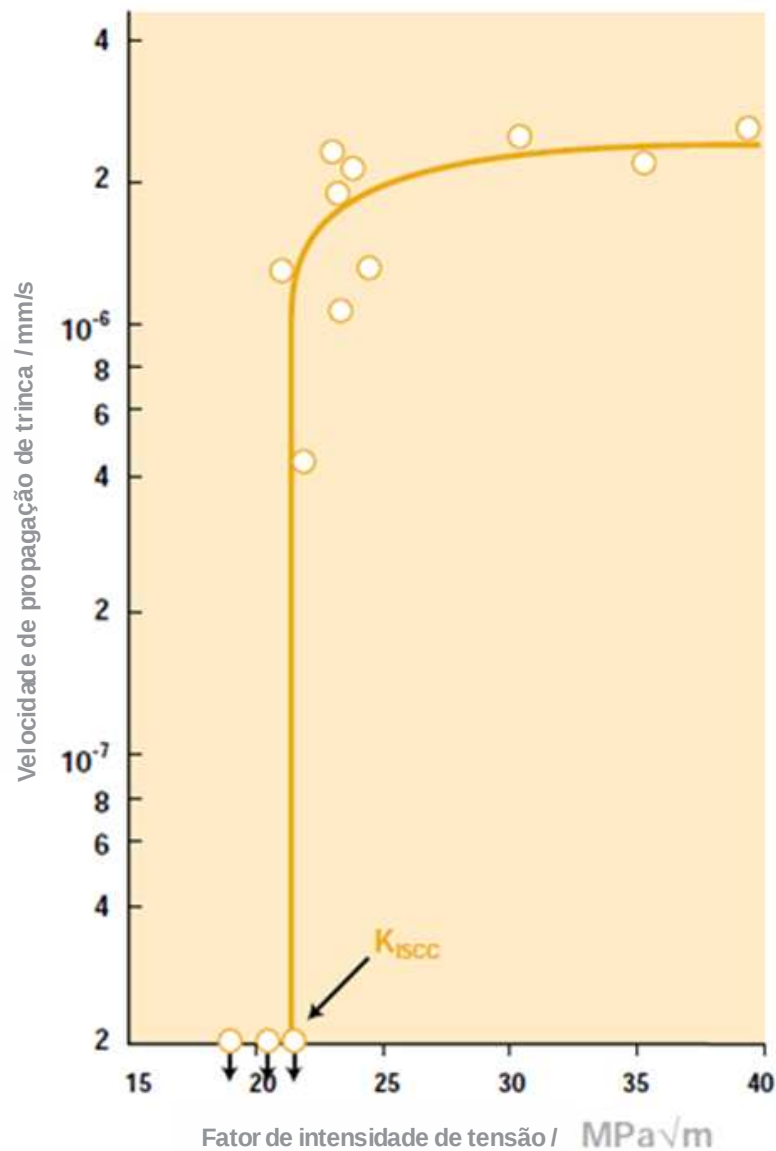


Figura 30-Relação entre velocidade de propagação de trinca e o fator intensidade de tensões [34].

SILVA [35] mostra as diferentes especificações para cada país do etanol.

A respeito da CST ele afirma:

- A origem e o processo de fabricação de etanol têm um impacto significativo no desenvolvimento de CST.
- O desenvolvimento de CST é bastante reduzido pela diminuição do teor de oxigênio dissolvido do etanol combustível, independente de sua origem.
- Processos para evitar CST foram identificados e estão em testes.
- Testes prévios indicam que a mistura E10 pode ser transportada nos dutos existentes sem produzir CST.

O autor aponta que ainda é necessário conhecer as reações do etanol com outros produtos e resíduos nos dutos; efeito em selos e juntas; efeito do etanol em materiais poliméricos em sistemas de recepção e distribuição.

TRASATTI e SIVIERI [36] realizaram estudo eletroquímico da corrosão sob tensão do titânio em soluções de iso-propanol e n-propanol. Chegou-se à conclusão que para evitar a corrosão sob tensão no iso-propanol e n-propanol o teor de água deve ser maior que 0,1% e 2% respectivamente. A influência da água é fator primordial, similar a conclusão do efeito da água no sistema com metanol.

LOU *et alli* [14] estudaram a corrosão sob tensão no aço API 5L X-65 no etanol combustível simulado. Uma importante observação é que com medidas eletroquímicas, potencial de circuito aberto, a trinca aparece logo após o limite de escoamento indicando que a deformação plástica tem um papel importante. Percebe-se isso com a queda do potencial eletroquímico, indicando uma exposição do metal ao meio, e conseqüentemente a corrosão já que o potencial continua baixo por longo período de tempo (vide Figura 31 e Figura 32 onde na esquerda há um gráfico entre potencial de circuito aberto e tempo, e na direita um gráfico de tensão com o tempo).

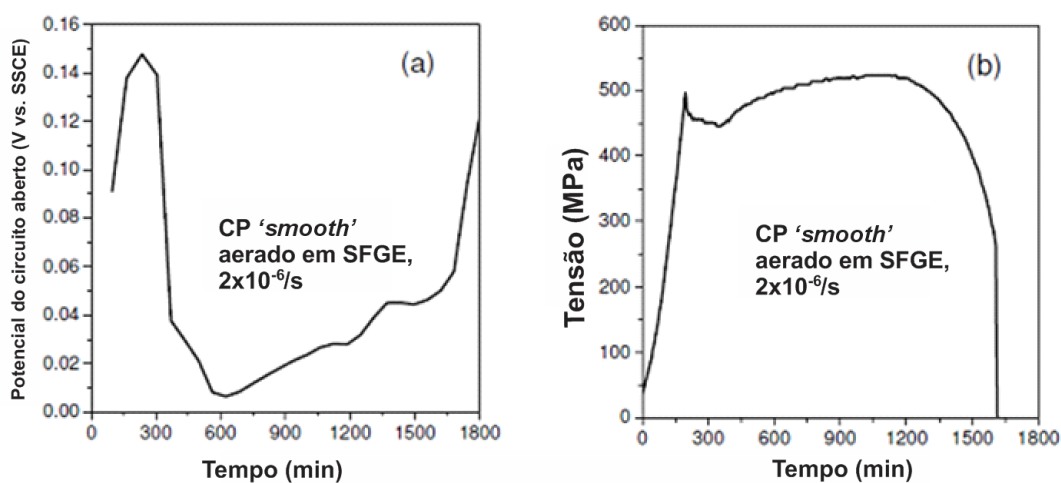


Figura 31-Curva potencial vs. tempo (a) e tensão vs. tempo (b) em corpo de prova para tração [14].

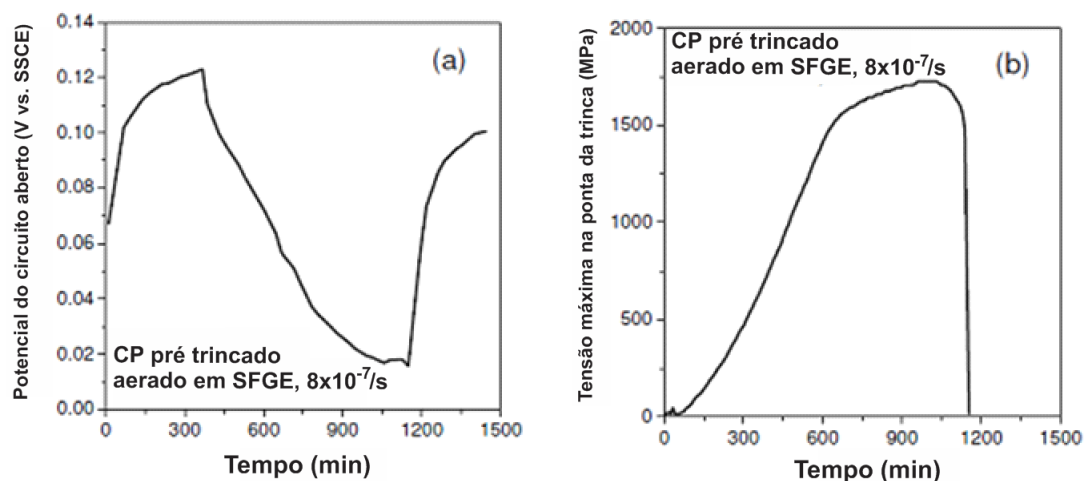


Figura 32-Curva potencial vs. tempo (a) e tensão vs. tempo (b) em corpo de prova para tração pré-trincado [14].

Os autores [14] também informam que a quebra do filme e repassivação controla o processo de propagação da trinca.

GUI *et alli* [37] estudaram a CST no aço carbono API 5L X-46. Diferentes fontes de etanol foram estudadas e codificadas por questões de sigilo e observa-se que em uma fonte a suscetibilidade a CST é bem menor que nas outras fontes. A solução de etanol com o código 1526470 possibilitou um maior carregamento, que pode ser visto na Figura 33, e uma menor penetração das trincas (Figura 34).

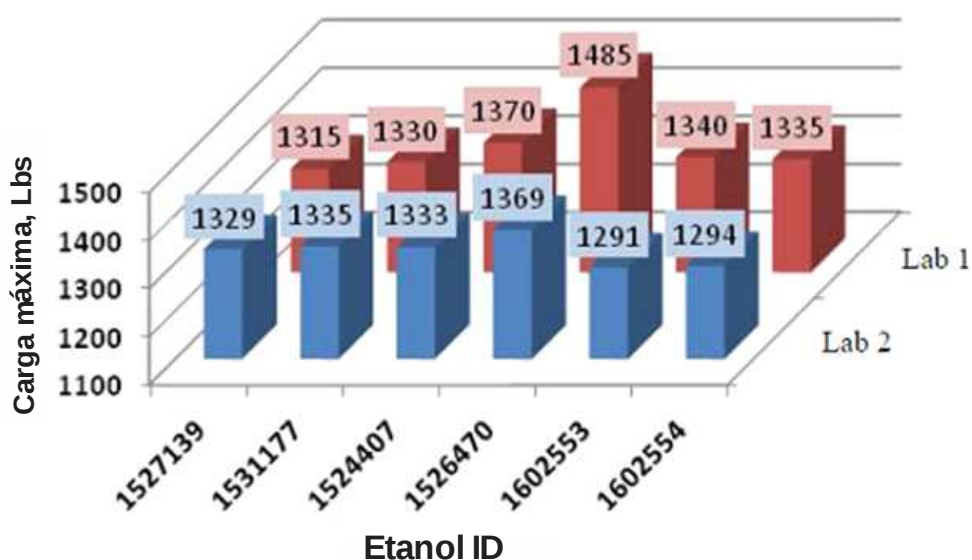


Figura 33-Comparação entre cargas máximas entre as soluções estudadas [37].

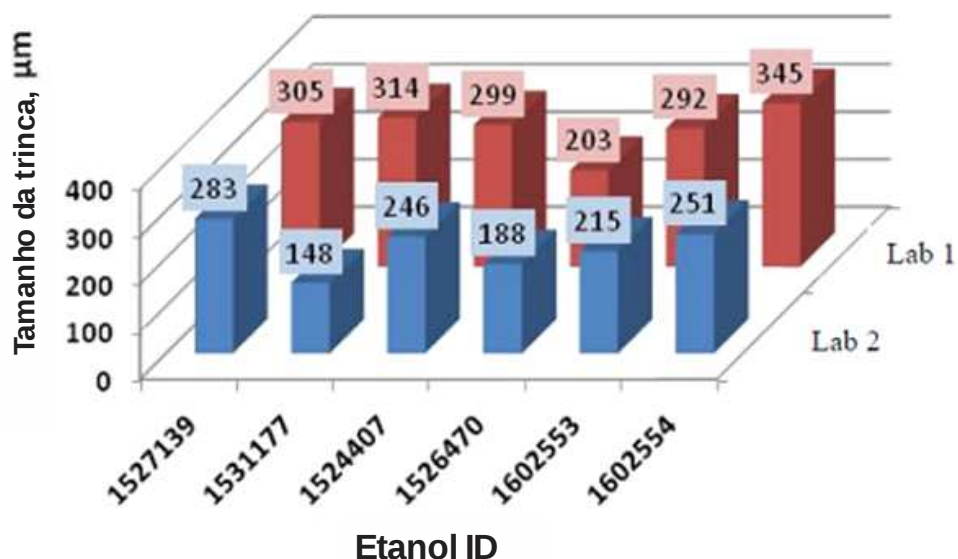


Figura 34-Comparação de tamanhos de trinca entre as soluções estudadas [37].

A composição de alguns elementos de algumas misturas estão na Tabela 1:

Tabela 1-Elementos dissolvidos nas soluções [37].

| Sample ID         | S, ppb | P, ppb | Na, ppb | Si, ppb | Ca, ppb |
|-------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 200 Proof Ethanol | 77.1   | 151    | 96.4    | 27.8    | 36.9    |
| 1524407           | 302    | 297    | 110     | 44.2    | 41.8    |
| 1526470           | 172    | 300    | 124     | 83.5    | 49.1    |
| 1527139           | 177    | 235    | 117     | 51.4    | 78      |
| 1531177           | 509    | 121    | 415     | 76.5    | 68.4    |

Percebe-se que a solução com menor teor de enxofre resultou em melhores características mecânicas no aço. Ainda assim os autores em suas conclusões afirmam que não é possível correlacionar bem as impurezas com a corrosão sob tensão.

VENKATESH *et alli*[38] estudaram a CST, envolvendo técnicas de mecânica da fratura como o J-Integral e o K<sub>I</sub>scc. O etanol estudado foi produzido no Brasil e o aço foi o API 5L X-52.

Foi observado que o K<sub>I</sub>scc está entre 55 a 65 ksi.in<sup>1/2</sup> enquanto ao ar foi encontrado 91 ksi.in<sup>1/2</sup>.

A taxa de crescimento de trinca variou entre 2,73 x 10<sup>-6</sup> mm/s até 5,71 x 10<sup>-6</sup> mm/s.

Os autores informam que as taxas de CST do fenômeno estudado são similares as taxas de outros sistemas como a CST da amina, carbonato e soda cáustica.

Segundo os autores não foi encontrado tendência do efeito da água na CST faixa estudada, 0,15% a 0,7%.

Outra conclusão é a de que a ligação, formando um par galvânico, entre o duto, API 5L X-52, e o aço inox não aumentou a tendência de CST.

LOU *et alli* [39] fazem as importantes conclusões:

1. A taxa de deformação do corpo de prova influencia no comportamento da corrosão. Em velocidades mais lentas,  $10^{-7} \text{s}^{-1}$ , a redução de área e a deformação são menores quando comparados a taxa de  $10^{-6} \text{s}^{-1}$ , como ilustra a Figura 35.

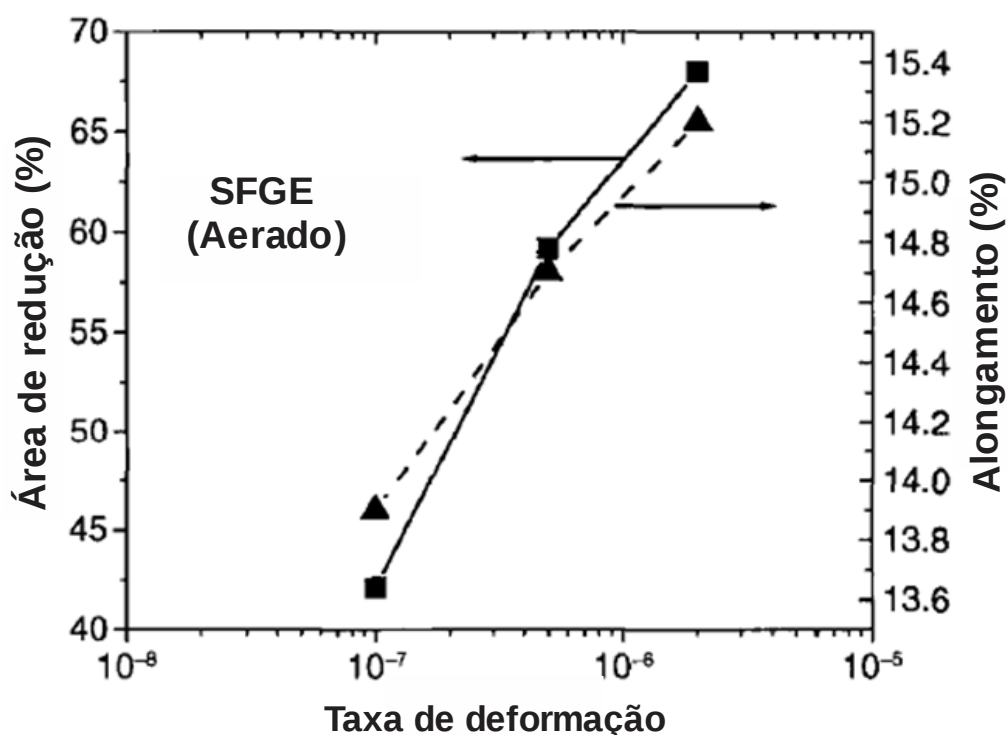


Figura 35- Comparação entre redução de área, deformação e taxa de deformação [39].

2. O cloreto promove tanto o início da CST quanto o crescimento de trinca.
3. A depender da concentração de água pode ocorrer CST ou pite. Com 2,5% de água foram observadas trincas pré-iniciadas por pite, já com 5% de água não foi encontrado CST porém um grande número de pites na superfície do metal foi encontrado.
4. O aumento do pH inibe a CST do aço carbono.

5. A retirada do oxigênio elimina a ocorrência de trincas. Porém sem oxigênio encontrou-se ferro na solução, indicando corrosão, e visto que a superfície fica rica em cementita.

BEAVERS *et alli* [40] estudaram tubos de diferentes processos de fabricação quanto à suscetibilidade a CST em meio com etanol. Não foi encontrada influência do processo de fabricação na resistência a corrosão.

Foi visto que acima de 4,5% de água em peso no etanol a CST é mitigada. Esta é uma quantidade muito maior do que no sistema com metanol ou amônia.

A remoção do oxigênio de forma mecânica, química ou eletroquimicamente resultou em prevenção do aço em meio com etanol.

FARINA e GRASSINI [41] estudaram a liga NiCrMo em soluções orgânicas, metanol, etanol, 2-propanol dentre outros. Na Figura 36 pode ser visto as trincas provocadas no aço pela ação tanto do etanol quanto do metanol.

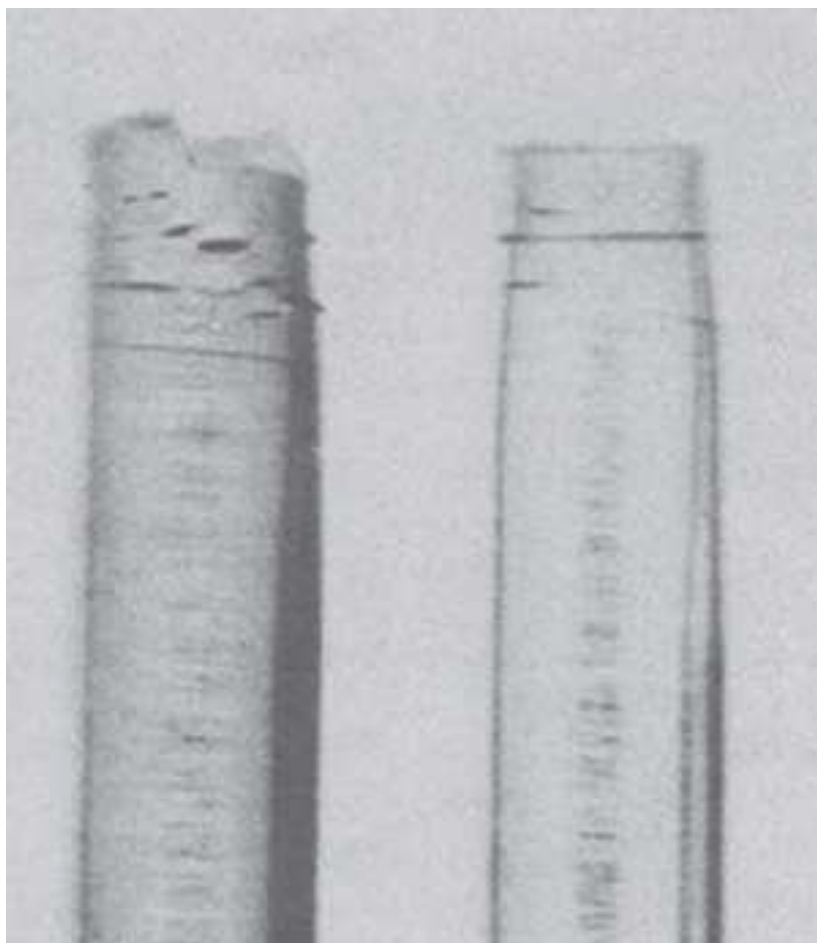


Figura 36- CST na liga NiCrMo em metanol(esquerda) e etanol (direita). Solução de  $10^{-1}\text{mol.m}^{-3}$  de LiCl e  $10^{-1}\text{mol.m}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [41].

VENKATESH e KANE[42] estudaram a mecânica da fratura do aço ASTM A 36 usando o método de baixa taxa de deformação com entalhe em meio com etanol. Uma importante relação entre o potencial de corrosão e taxa de crescimento de trinca é ilustrada na Figura 37. Observa-se que só houve trinca em potenciais entre 0 e 400 mv (Ag/AgCl EtOH)

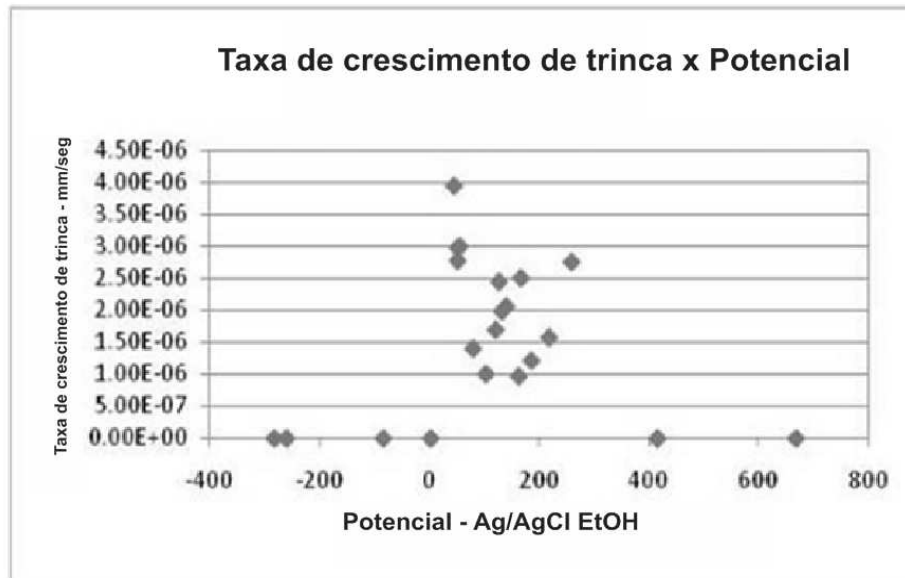


Figura 37-Relação entre a taxa de crescimento de trinca e o potencial.  
[42].

BEAVERS e SRIDHAR [24] mostram que o oxigênio possui papel importante no processo de CST, e os meios que retiram o oxigênio da solução inibiram a CST. A lâ de aço, desaeração por nitrogênio ou desaeração mecânica eliminaram a CST. Tal análise pode ser vista no gráfico da Figura 38.

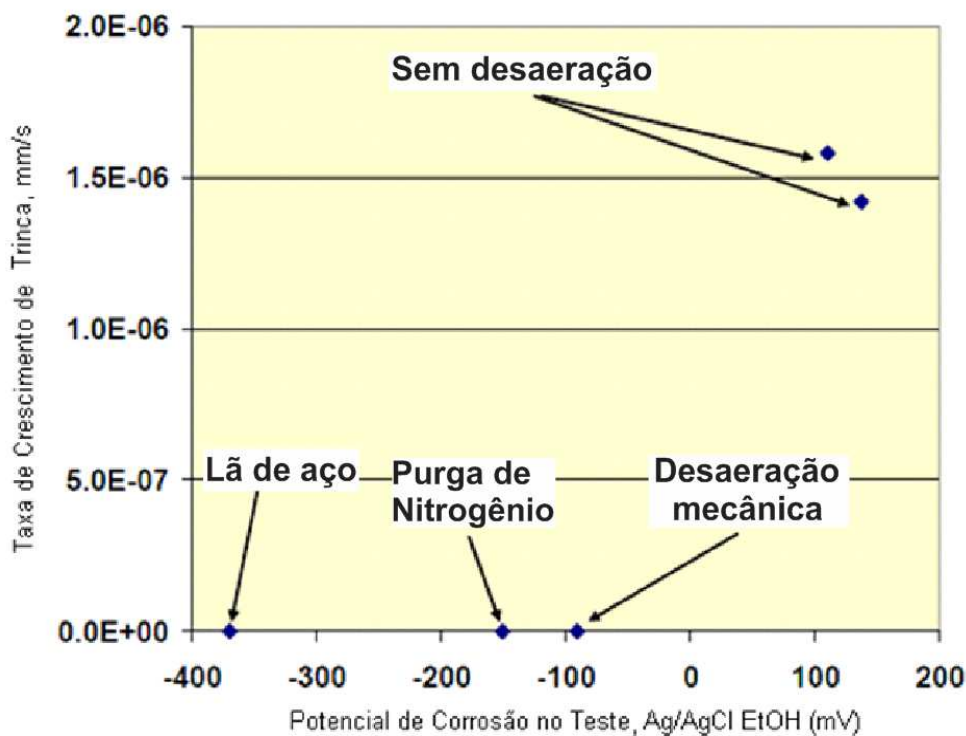


Figura 38-Relação entre a taxa de crescimento de trinca e o potencial relacionado ao método usado[24].

XIAOYUAN e SINGHT [43] estudaram a relação do ângulo de fase com corrosão sob tensão em aço carbono API 5L X65 em meio contendo etanol. A Figura 39 resume bem as principais contribuições do trabalho. Ao correlacionar ângulo de fase máximo, frequência do ângulo de fase máximo, tensão e tempo, vemos que há uma transição de patamares próximo dos 400 minutos tanto no ângulo de fase máximo quanto na frequência do ângulo de fase máximo, indicando mudanças de fenômenos eletroquímicos do regime elástico para o plástico. Tal comportamento pode ser explicado estimando que na região elástica o fenômeno de passivação é o dominante. Já no início do plástico a trinca começa a surgir. Ainda na mesma figura, segundo os autores, após certo tamanho de trinca o fenômeno de corrosão diminui sua gravidade e é quando o ângulo de fase começa a subir, momento da estrição do corpo de prova.

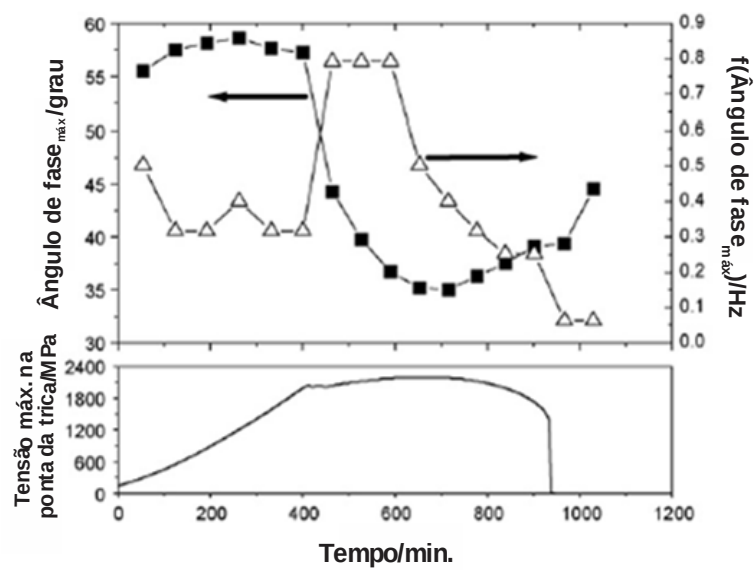


Figura 39-Relação entre ângulo de fase máximo, frequência do ângulo de fase máxima, tensão e tempo(deslocamento) [43].

## **CAPÍTULO III      MATERIAIS E MÉTODOS**

### **III.1. Materiais**

#### **III.1.1. Eletrodos**

##### **Eletrodo de Referência**

Devido à contaminação da água ser um fator a ser estudado, foi interessante possuir um eletrodo de referência que não contaminasse a solução etanólica. Há relatos de uso de eletrodo de Ag/AgCl(EtOH), que não possui água como solvente e sim etanol(EtOH) [1] [44].

O eletrodo de Ag/AgCl(EtOH) é uma adaptação do eletrodo desenvolvido por BROSSIA e KELLY [44] para soluções contendo metanol.

Para desenvolvimento dos estudos foi utilizado um eletrodo próprio para ser utilizado em soluções com etanol. O eletrodo é fornecido pela Analion, possui uma dupla junção, com base de Ag/AgCl com solução de etanol saturada com cloreto de lítio para realizar a função de uma ponte salina. A Figura 40 mostra o eletrodo.

Todos os potenciais medidos apresentados nos resultados estão referenciados ao eletrodo de prata/cloreto de prata para etanol.



Figura 40-Eletrodo de referência

### **Eletrodo de Trabalho**

O eletrodo de trabalho é o aço carbono AISI 1020, usado largamente na indústria. O anexo VII.1 mostra o certificado do aço, uma análise química indicando teor de carbono 0,219.

O corpo de prova foi usinado de acordo com o desenho na Figura 41, por sua vez, o desenho foi elaborado baseado na norma ASTM E8. A Figura 42 mostra a foto do corpo de prova.

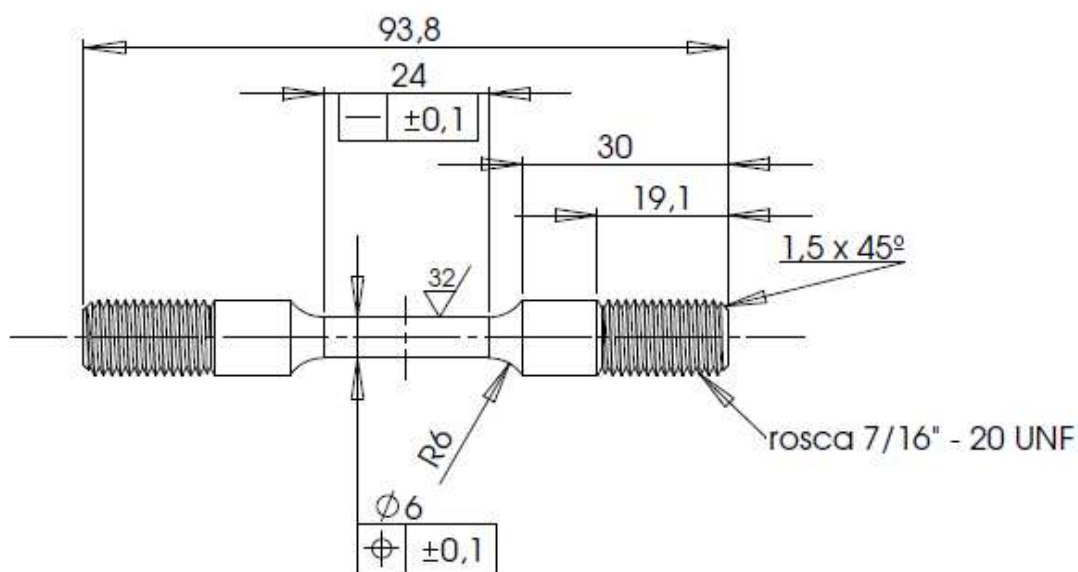


Figura 41- Desenho do corpo de prova utilizado nos ensaios.



Figura 42- Foto do corpo de prova utilizado nos ensaios.

### III.1.2.Reagentes Químicos

Os reagentes usados na solução foram o Etanol PA Vetec, água destilada e cloreto de sódio P.A. da Vetec.

A ficha de informações de segurança de produto químico (FISPQ) do etanol utilizado nos ensaios está na Figura 43. O parâmetro que a princípio possui maior importância é o teor de água. Na FISPQ é informado que a concentração de água não é maior que 0,2%.

### Álcool Etílico Absoluto P.A. (Etanol) ACS

ETHANOL P.A. (ETHYL ALCOHOL)

ETANOL P.A.

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O

PM:46,07

1 l = 0,79 Kg

#### BOLETIM DE GARANTIA

|                                                                                                 |                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Dosagem                                                                                         | mín. 99,8%        |
| Resíduo após evaporação                                                                         | máx. 0,001%       |
| Ácidos tituláveis                                                                               | máx. 0,0005 meq/g |
| Bases tituláveis                                                                                | máx. 0,0002 meq/g |
| Água (H <sub>2</sub> O)                                                                         | máx. 0,2%         |
| Óleo Fusel                                                                                      | Passa no teste    |
| Solubilidade em água                                                                            | Passa no teste    |
| Subst. que escurecem pelo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                        | Passa no teste    |
| Subst. que reduzem o KMnO <sub>4</sub>                                                          | Passa no teste    |
| Metanol(CH <sub>3</sub> OH)                                                                     | Máx. 0,1%         |
| Acetona e Álcool isopropílico.(Limite aprox. 0,001% de Acetona e 0,003% de Álcool Isopropílico) | Passa no teste    |
| Cor (Apha)                                                                                      | Máx. 10           |

Figura 43- FISPQ do etanol utilizado nos ensaios.

Foram utilizadas três soluções nos testes. Uma solução era composta apenas do etanol PA. A outra solução era 1% em volume de água em etanol PA. A última é o etanol com 1% de H<sub>2</sub>O e 40 ppm de Cl<sup>-</sup>.

## III.2. Metodologia

### III.2.1.Preparação dos Eletrodos

O eletrodo de trabalho para o ensaio de baixa taxa de deformação foi usinado de acordo com a norma ASTM E8.

Antes de montar a célula para o ensaio o corpo de prova é lixado com lixa 600, limpo com etanol para retirar as impurezas, medido o diâmetro da seção mais fina com o paquímetro e finalmente, montado a célula.

### **III.2.2.A Célula de Ensaio**

A célula de ensaio é o equipamento que limita a região entre o eletrólito, no caso, a solução de etanol, com o meio externo. Necessita ser estanque para evitar vazamentos e precisa possuir acessibilidade para introduzir o eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo e o eletrodo de referência.

A célula foi feita de poliuretano, já que era conhecido que o acrílico não é compatível com o etanol, o poliuretano se mostrou adequado para essa aplicação. Na tampa foram feitos cinco furos. Um, central, para o CP transpor a célula e ser rosqueado na garra. Outro furo, inclinado, direcionado para o centro da célula para o eletrodo de referência, dessa forma a distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência fica reduzida. Outro furo foi utilizado para se posicionar o contra-eletrodo. Dois furos adicionais, para uma possível recirculação de fluido, foram feitos. Quando não utilizados, os dois furos adicionais eram vedados com rolhas. As vedações da célula são feitas por O-rings.



Figura 44- Foto da célula montada com o corpo de prova internamente.

A célula deve ser lavada para evitar contaminações residuais, e completamente seca, para evitar variações indesejadas na concentração de água, antes de realizar a montagem para os ensaios.

### III.2.3. Ensaio em Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Os ensaios foram feitos com base na norma ASTM G129. O ensaio de baixa taxa de deformação, BTD, consiste em impor uma velocidade de deslocamento lenta e contínua ao corpo de prova até seu rompimento. A Figura 45 ilustra a máquina de baixa taxa de deformação instrumentada com a célula de carga, o relógio comparador para medida de deslocamento e o potenciostato para polarização do corpo de prova.

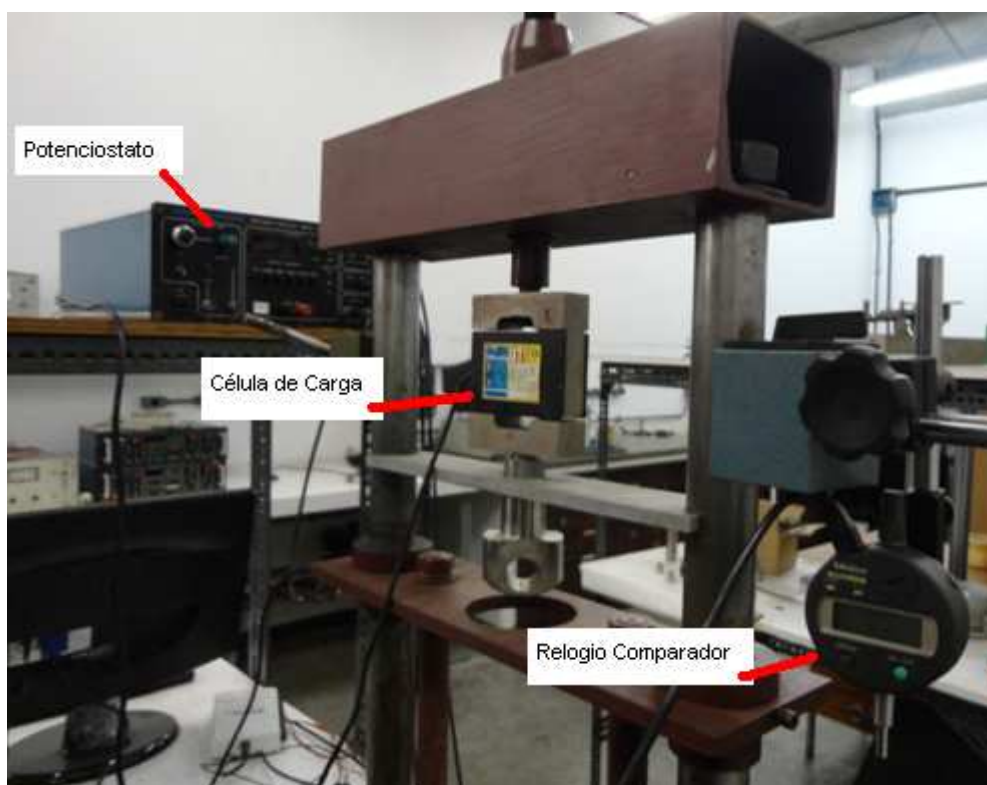


Figura 45- Foto ilustra parte da máquina BTD, relógio comparador, célula de carga, e potenciostato.

No caso estudado, após leitura dos trabalhos existentes decidiu-se que a taxa de deformação seria na ordem dos  $1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ , o que implicou em manter a máquina BTD na segunda relação de redução e em modo de velocidade lenta.

Para realizar a aquisição de dados, força e deslocamento, a máquina de tração é dotada de célula de carga para medida da força aplicada e de relógio comparador digital para medida de deslocamento. Um programa de computador registra as informações dos instrumentos a uma taxa definida pelo usuário, no caso, 60 segundos, e as salva em um arquivo \*.txt, que por sua vez pode ser exportado para gerar os gráficos de tensão vs. deformação.

Foi elaborado um guia, um *check list*, para os ensaios contendo os passos necessários para realizar o ensaio na máquina BTM. Identificar o corpo de prova, preparar solução, lixar o corpo de prova, checar o diâmetro, limpar e secar a célula de ensaio, montar a célula, checar a estanqueidade, polarizar quando for o caso, zerar relógio comparador, a ligar o programa que registra os dados são tarefas que constam no *check list* e orientaram o bom andamento dos ensaios.

Quando polarizado, era usado o potenciostato para provocar e controlar a diferença de potencial desejado, no caso, 800mV Ag/AgCl(EtOH). A Figura 46 é um esquemático da célula polarizada com os três eletrodos.

Em alguns ensaios BTM foi medida a corrente ou o potencial, ao longo do teste, através da placa de aquisição da National Instruments, que por sua vez, possui interface com o LabView onde há vários programas prontos para aquisição de dados dos quais fiz-se uso.

Com a realização do ensaio BTM é possível determinar diretamente ou com simples relações matemáticas, a tensão máxima, deformação máxima e tempo de ruptura.

Um importante procedimento a ser adotado após os ensaios na BTM é com o corpo de prova rompido levar ao MEV, observar frontalmente e lateralmente a superfície de fratura. Avalia-se se há trincas, trincas secundárias, mede-se o diâmetro final do corpo de prova para calcular a redução de área.

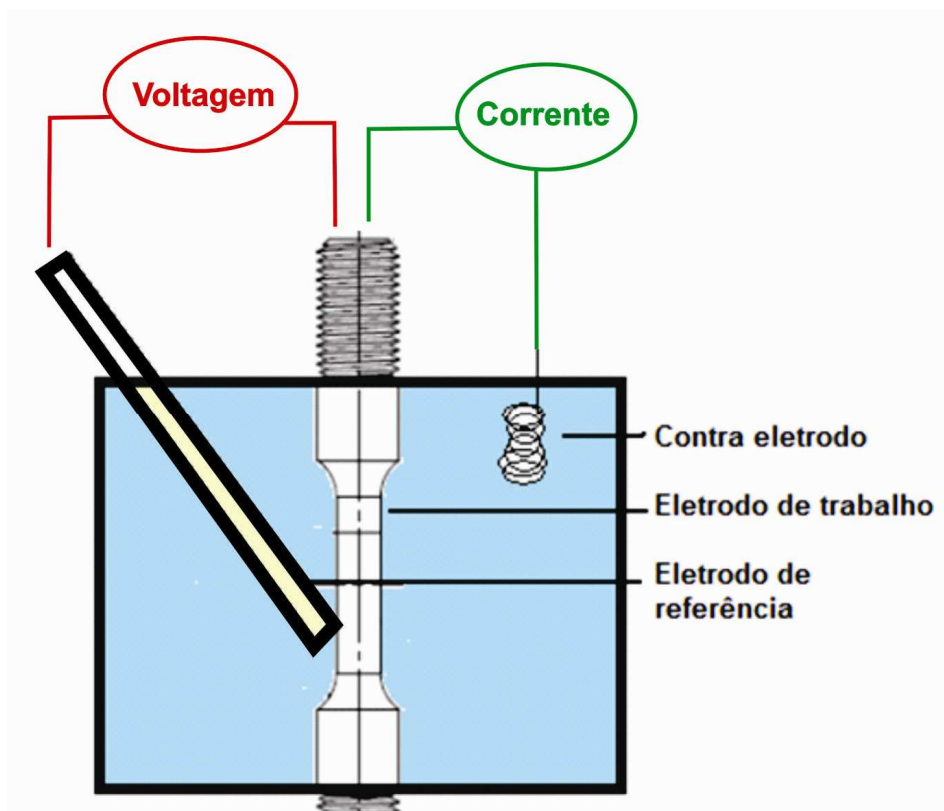


Figura 46- Esquemático da célula montada.

#### III.2.4.Ensaio ON/ OFF

Os ensaios de determinação de potenciais ON/OFF consistem em determinar o comportamento eletroquímico do sistema, relacionado com a resistência do eletrólito. O objetivo desse ensaio foi corrigir e conhecer os potenciais aplicados, sem queda ôhmica, ao corpo de prova.

Consiste em um método galvanostático onde se aplica uma corrente, espera-se o potencial estabilizar, sendo esse potencial denominado potencial ON. A corrente é então interrompida implicando em uma queda abrupta do potencial, até um potencial denominado potencial OFF. Após essa queda, o potencial continua a cair lentamente até que seja atingido o potencial natural do sistema, também denominado potencial de corrosão. Este ensaio foi feito utilizando-se um potenciostato Autolab 302, como mostra a Figura 47.

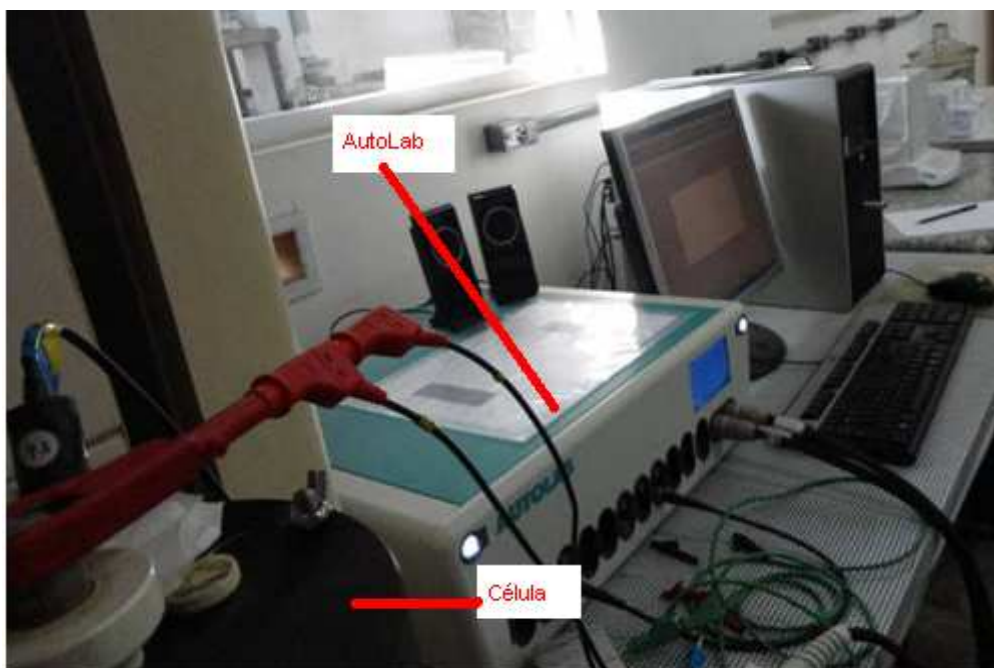


Figura 47- Foto ilustra AutoLab e célula montada durante ensaio ON/OFF.

Os ensaios foram feitos com taxa de aquisição de dados de 20 pontos por segundo. Essa é a menor taxa que o programa admite. Outra condição limite é a de que a aquisição de dados não pode ser maior que 10000 pontos. Com isso o tempo total de ensaio ON/OFF fica limitado a 500 segundos. Vale lembrar que essa limitação não ocorreu nos ensaios BTB pois neste usou-se um potenciostato convencional.

## **CAPÍTULO IV      RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os ensaios foram realizados com intuito de compreender o efeito da água, do cloreto e da polarização anódica no sistema do aço carbono AISI 1020 com etanol.

Os resultados apresentados inicialmente são os: ensaios complementares de potencial ON/OFF, que possuem como objetivo primário a correção da queda ôhmica em soluções onde foram aplicados o potencial anódico. Essa técnica procura levantar informações relativas ao comportamento eletroquímico do aço AISI 1020 em etanol. Busca-se com esses ensaios recursos para correção da queda ôhmica nos ensaios sob polarização.

Após, são apresentados os ensaios de maior importância para esse trabalho, que são os ensaios de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) e as respectivas observações no MEV.

### **IV.1. Medidas ON/OFF**

Foram levantadas as curvas objetivando alcançar o potencial ON o mais próximo de 800mV Ag/AgCl(EtOH), visto que os ensaios na máquina BTD foram, quando polarizados, realizados a 800mV Ag/AgCl(EtOH) . Há uma limitação na aquisição de dados que não permite aquisições de dados por mais que 500 segundos, isso se deve a taxa mínima de aquisição de dados ser alta. A taxa de aquisição mínima é de uma amostra a cada 0,05 segundos.

Foram realizados vários testes até se chegar a uma corrente que estabilizada produzisse um potencial próximo a 800mV Ag/AgCl(EtOH). Após algumas tentativas chegou-se a uma corrente que estabilizou o potencial próximo aos 800mV Ag/AgCl(EtOH) que para o caso do etanol puro é 0,02mA e para a solução com etanol, água e cloreto a corrente é de 0,12mA.

Na Figura 48 está o gráfico para todas as correntes testadas na solução de etanol com água e cloreto para se chegar na corrente que quando estabilizada estivesse próximo de 800mV Ag/AgCl(EtOH). No caso em questão a corrente escolhida foi a de 0,12mA. Quando o potencial ON ficava acima dos 800mV Ag/AgCl(EtOH) para o próximo ensaio diminuía-se a corrente, caso contrário aumentava-se, até atingir um patamar próximo a 800mV Ag/AgCl(EtOH). Isso foi feito para todas as soluções estudadas.

Comprova-se através da Figura 48 que o sistema não segue exclusivamente a lei de Ohm, pois não é linear a relação entre potencial e corrente indicando que elementos capacitivos estão presentes no fenômeno e não somente resistivos.

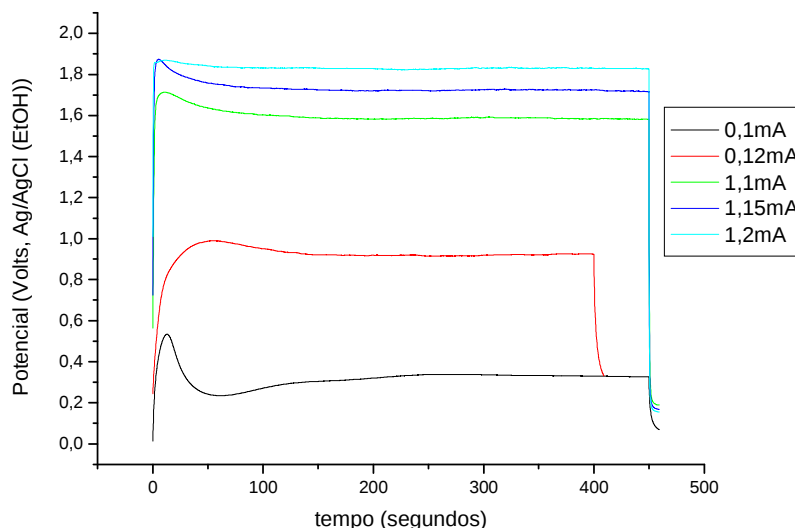


Figura 48- Ensaios ON/OFF para a solução de etanol com água e cloreto.

Na Figura 49 podem ser vistos diferentes comportamentos. Para o etanol puro, a trajetória do potencial é sempre crescente, tendendo a estabilizar próximo aos 800mV com a corrente aplicada de 0,02mA. Após a abertura do sistema, ou seja, corrente igual a zero, percebe-se que o potencial cai, porém comparativamente ao outro meio cai pouco.

Para o sistema etanol, água e cloreto, a corrente de 0,12mA foi a que proporcionou maior proximidade com 800mV Ag/AgCl(EtOH). Possui um pico de potencial que decai e estabiliza próximo aos 950mV. Ao final do ensaio observou-se uma grande queda indicando que o eletrólito possui característica resistiva. Em seu último ponto, após 10 segundos de corrente nula, o potencial é de 331mV Ag/AgCl(EtOH) para o sistema com etanol, água e cloreto enquanto para o sistema com etanol puro é de 548mV Ag/AgCl(EtOH).

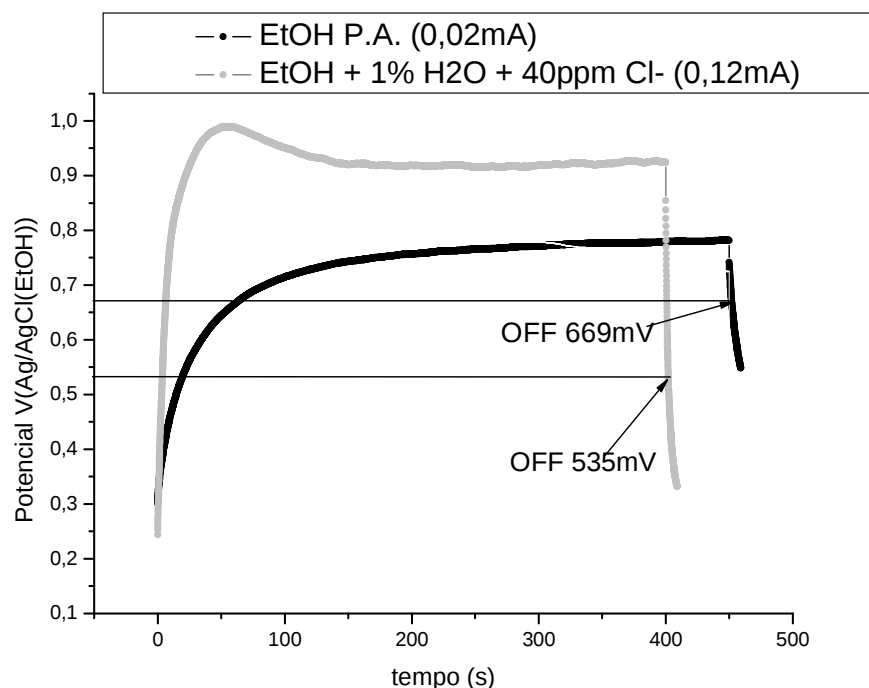


Figura 49- Curvas do ensaio ON/OFF para as soluções polarizadas.

O objetivo maior desse ensaio, ON/OFF, é poder corrigir a queda ôhmica a 800mV Ag/AgCl(EtOH), potencial onde foi realizado os ensaios de BTd polarizados. Para se corrigir o queda ôhmica basta ler o potencial OFF, pois é esse potencial que de fato está influenciando no processo corrosivo, a diferença entre potenciais, ON e OFF, é a queda ôhmica.

A metodologia aplicada para se determinar o potencial ON é simples, basta obter o último valor medido antes da corrente igualar a zero. Foi assumido que o potencial OFF é o potencial medido dois segundos após a corrente ser nula.

Dessa forma a apresentação dos potenciais ON e OFF de cada solução estudada está na Tabela 2.

Tabela 2- Potenciais ON/OFF para as soluções estudadas em potenciais próximos a 800mV Ag/AgCl(EtOH)

| Solução                             | ON    | OFF   |
|-------------------------------------|-------|-------|
| EtOH PA                             | 782mV | 669mV |
| EtOH PA + 1% de água + 40ppm de Cl- | 942mV | 535mV |

O tempo de aquisição dos dados com a corrente igual a zero foi de dez segundos, porém o critério adotado para se determinar o potencial OFF foi obter o potencial dois segundos após a interrupção da corrente no sistema.

Há um ponto de atenção que é o valor da queda ôhmica no meio condutor, solução com etanol com água e cloreto, ser maior do que no meio não condutor, com etanol puro, Isso é contrário ao previsto antes dos testes, já que se espera uma queda ôhmica maior no meio mais resistivo. Para explicar esse comportamento são necessários estudos futuros.

Com os dados da Figura 49 e da Tabela 2, podemos estimar que ensaios na BTM que foram polarizados a 800mV no caso do etanol puro, seu potencial corrigido fica próximo aos 700mV. Já com a solução contendo água e cloreto seu potencial corrigido nos ensaios polarizados a 800mV fica próximo a 500mV.

Conclui-se então que nos ensaios BTMs realizados a 800mV, com sua correção para a solução de etanol puro o potencial corrigido é próximo de 700mV. Já para a solução com etanol, água e cloreto é próximo de 500mV.

## **IV.2. Ensaios Realizados em máquina BTM(baixa taxa de deformação)**

Os ensaios BTM foram realizados de forma que a comparação entre resultados proporcionasse uma caracterização da influência de cada elemento, água, cloreto e também a influência da polarização no processo de corrosão sob tensão do aço AISI/ASME 1020 tendo o etanol como solvente.

É importante informar que apesar da análise dos CPs ao MEV ser posterior, as informações de redução de área aqui apresentadas dependem do diâmetro final do CP que foi medido no MEV.

### **IV.2.1. Ensaio BTM ao ar**

Os ensaios ao ar servem para a base de comparação entre os outros ensaios. Visto que a corrosão não atua nesse meio, seus parâmetros servem para fazer futuras comparações com ensaios em meios corrosivos. No caso desse estudo os meios seriam os ensaios com etanol puro, com água, com água e cloreto, água, cloreto e polarizado e finalmente com água e polarizados.

Foram realizados quatro testes ao ar. A tabela 3 mostra os principais parâmetros obtidos nos testes ao ar na máquina BTB.

Tabela 3- Parâmetros dos testes ao ar na máquina BTB

| 0-Ao Ar                                             |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------|------|------|------|------|
|                                                     | CP0  | CP11 | CP10 | CP18 |
| Taxa de Def. ( $10^{-6}s^{-1}$ )                    | 13   | 1,1  | 1,1  | 1,1  |
| Tensão Máxima Mpa                                   | 599  | 626  | 626  | 587  |
| Tempo de ruptura (de 100kgf até romper), em minutos | 275  | 3044 | 2467 | 3157 |
| Diâmetro inicial                                    | 6,00 | 5,80 | 5,85 | 6,10 |
| Diâmetro final (mev)                                | 3,79 | 4    | 3,59 | 3,81 |
| Redução de área                                     | 60,1 | 52,4 | 62,3 | 61,0 |

#### IV.2.2. Ensaios BTB com etanol puro

Os ensaios com etanol puro consistiram de uma solução de etanol P.A., com as características mostradas na Figura 43. Para o conjunto de ensaios com etanol puro foram realizados cinco ensaios que estão representados na Tabela 4.

Tabela 4- Resultados dos testes com etanol P.A. na máquina BTB

| 1-EtOH P.A.                                         |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                                                     | CP9  | CP2  | CP20 | CP22 | CP19 |
| Tensão Máxima(Mpa)                                  | 583  | 607  | 563  | 640  | 632  |
| Tempo de ruptura (de 100kgf até romper), em minutos | 3204 | 3197 | 2996 | 3075 | 3123 |
| Diâmetro inicial (mm)                               | 6    | 6    | 5,85 | 5,9  | 5,9  |
| Diâmetro final (mev) (mm)                           | 3,72 | 3,78 | 3,65 | 3,62 | 3,76 |
| Redução de área (%)                                 | 61,6 | 60,3 | 61,1 | 62,4 | 59,4 |

Comparando os resultados ao ar com os ensaios do etanol puro percebe-se grande similaridade em todos os aspectos. Tensões máximas, tempos de ruptura e reduções de área possuem valores próximos. Isso sugere que o meio com etanol puro não possui capacidade de provocar alterações mecânicas no aço, ou seja, provavelmente não ocorrerá CST de forma severa.

#### IV.2.3. Ensaios BTB com etanol e água

Os ensaios do etanol com água consistem uma solução com 1% de água em volume e os outros 99% com etanol.

A Tabela 5 mostra os dados obtidos com os quatro ensaios realizados para o conjunto etanol com água.

Tabela 5- Resultados dos testes com etanol com água na máquina  
BTB

| 2-EtOH P.A + 1% H2O                                 |      |       |       |
|-----------------------------------------------------|------|-------|-------|
|                                                     | CP4  | CP1   | CP23  |
| Tensão Máxima(Mpa)                                  | ---- | 642   | 542   |
| Deformação Máxima/Ruptura(%)                        | ---- | 19,38 | 19,99 |
| Tempo de ruptura (de 100kgf até romper), em minutos | ---- | 3056  | 2938  |
| Diâmetro inicial(mm)                                | 6    | 5,8   | 6     |
| Diâmetro final (mev) (mm)                           | 3,65 | 3,71  | 3,79  |
| Redução de área %                                   | 63,0 | 59,1  | 60,1  |

Na Figura 50 está representado o gráfico do potencial vs o tempo onde podemos observar que o potencial inicialmente em -100mV Ag/AgCl(EtOH) eleva-se rapidamente até -30mV Ag/AgCl(EtOH) tendendo a se estabilizar próximo a 0mV Ag/AgCl(EtOH). Porém ao atingir a estrição o potencial decai, indicando que há uma provável exposição do metal ao meio possibilitando a corrosão localizada. O potencial cai de 0mV para -50mV onde tende a permanecer. Porém essa exposição não altera a curva tensão tempo como será apresentado na Figura 53. No rompimento do corpo de prova vemos uma queda no potencial, isso se explica pois possivelmente há uma área não passivada após o rompimento na superfície de fratura. Após um curto período há forte elevação do potencial indicando que a superfície de fratura também foi passivada, e o potencial tende a estabilizar-se próximo a zero mV. Esse raciocínio vai ao encontro com o que foi observado por LOU e SINGH [10].



Figura 50-Gráfico potencial vs. tempo do CP23.

#### IV.2.4. Ensaios BTB com etanol, água e cloreto

Esse conjunto de testes é similar aos testes IV.2.3 acrescidos apenas do cloreto. Foi preparada solução com 40ppm de cloreto com o sal cloreto de sódio, NaCl.

Na Tabela 6 estão os dados obtidos nos quatro ensaios para esse conjunto de teste.

Tabela 6- Resultados dos testes com etanol, água e cloreto na máquina BTB

| 3-EtOH P.A + 1% H <sub>2</sub> O + 40ppm Cl <sup>-</sup> |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------|------|------|------|------|
|                                                          | CP14 | CP12 | CP03 | CP08 |
| Tensão Máxima(Mpa)                                       | 636  | 635  | 528  | 616  |
| Tempo de ruptura (de 100kgf até romper), em minutos      | 3243 | 3143 | 3067 | 3097 |
| Diâmetro inicial (mm)                                    | 5,85 | 5,8  | 5,9  | 6    |
| Diâmetro final (mev) (mm)                                | 3,65 | 3,76 | 3,65 | 3,87 |
| Redução de área (%)                                      | 61,1 | 58,0 | 61,7 | 58,4 |

Até então percebe-se uma semelhança dos resultados, principalmente quanto à redução de área. A redução de área sempre fica próximo dos 60%. Isso é visto para todos os ensaios, ao ar, com etanol puro, etanol com água e o etanol com água e cloreto.

Devido à proximidade dos parâmetros mecânicos dos ensaios ao ar quanto a dos ensaios em solução com etanol água e cloreto afirma-se que não ocorreu danos significativos ao CP durante ensaios nessa solução. Essa afirmação será confirmada no MEV onde por sua vez foi medido o diâmetro final do CP que será usada para calcular a redução de área.

#### IV.2.5. Ensaios BTB com etanol, água, cloreto e polarização

A preparação para esse conjunto de teste é similar ao conjunto IV.2.4 com o detalhe a mais da polarização.

A Tabela 7 mostra os dados obtidos nos quatro ensaios da solução de etanol com água, cloreto e polarizados. Problemas na alimentação elétrica prejudicaram em parte os ensaios com o CP25, CP26 e CP17.

Tabela 7- Resultados dos testes com etanol, água, cloreto e polarização na máquina BTB

| 4-EtOH P.A + 1% H <sub>2</sub> O + 40ppm Cl <sup>-</sup> + polarização |       |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------------|-------|------|------|------|
|                                                                        | CP25  | CP13 | CP26 | CP17 |
| Tensão Máxima(Mpa)                                                     | ----- | 575  | 570  | 618  |
| Tempo de ruptura (de 100kgf até romper), em minutos                    | ----- | 2643 | 3000 | ---  |
| Diâmetro inicial(mm)                                                   | 5,9   | 5,9  | 5,9  | 6    |
| Diâmetro final (mev) (mm)                                              | 3,92  | 4,18 | 3,89 | 3,87 |
| Redução de área %                                                      | 55,9  | 49,8 | 56,5 | 58,4 |

É possível perceber que em um dos ensaios que não apresentaram problemas, CP13, seu valor de redução de área é menor que 50%. Esse dado é uma forte indicação de que possa ter ocorrido CST nesse CP. Isso se mostrará verdadeiro quando observado ao MEV.

#### IV.2.6. Ensaios BTB com etanol e polarização

Os ensaios em BTB com etanol e polarizados tinham como objetivo determinar se a água ou cloreto possuíam papel determinante na CST do aço AISI/ASME 1020 em etanol.

Observou-se que o principal fator é o potencial, a água e cloreto não desempenham papel fundamental na CST do aço AISI/ASME 1020 em etanol. O potencial aplicado de +800mV Ag/AgCl(EtOH) favoreceu a propagação de inúmeras

trincas no corpo de prova que podem ser vistas até mesmo a olho nu, e observadas no MEV constatou-se as trincas.

O potencial elevado pode ocorrer na prática com o aumento da concentração de oxigênio ou algum outro elemento que possa com o tempo ser degradado e seja oxidante. Lembrando que na prática o fenômeno de corrosão sob tensão só foi visto nos usuários finais, nunca nas destilarias ou após a mistura com a gasolina. A Figura 4 mostra o esquema de distribuição do etanol onde é possível ver na cadeia logística onde ocorreram as corrosões sob tensão.

A Tabela 8 mostra os resultados dos três ensaios feitos nas condições de etanol puro polarizado. Percebe-se que a redução de área é bem menor comparado aos outros ensaios onde não é polarizado.

Tabela 8- Resultados dos testes com etanol e polarizados na máquina  
BTD

| 5-EtOH P.A + polarização                            |                  |      |      |
|-----------------------------------------------------|------------------|------|------|
|                                                     | CP27             | CP28 | CP05 |
| Observação sobre o ensaio                           | Queda de energia |      |      |
| Tensão Máxima(Mpa)                                  | -----            | 568  | 612  |
| Tempo de ruptura (de 100kgf até romper), em minutos | -----            | 2846 | 3003 |
| Diâmetro inicial (mm)                               | 5,95             | 5,8  | 6    |
| Diâmetro final (mev) (mm)                           | 4,42             | 3,99 | 4,36 |
| Redução de área (%)                                 | 44,8             | 52,7 | 47,2 |

Comparativamente aos ensaios não polarizados, a redução de área dos ensaios realizados com etanol puro e polarizados mostrou-se menor indicando que o material sofreu algum processo de degradação mecânica.

Na Figura 51 observamos uma corrente elevada no início do ensaio que tende a estabilizar em 6mA. Há duas descontinuidades fazendo a corrente ir a zero, isso aconteceu porque o potenciostato acusou um *overflow* e interrompeu a corrente que foi reestabelecida assim que *resetado* o potenciostato. Vemos que após determinado período, a corrente começa a subir, a essa altura do ensaio o corpo de prova está no regime plástico, provavelmente ocorrem sucessivas quebras e repassivações do filme, aumentando a corrente. Em determinado período atinge seu pico, e começa a cair onde tende a se estabilizar próximo a 8mA. Observado que a corrente no regime elástico era

em torno de 6mA. Isso indica a possibilidade de ter havido um processo corrosivo. Esse resultado está de acordo com o que LOU[43] sugere.

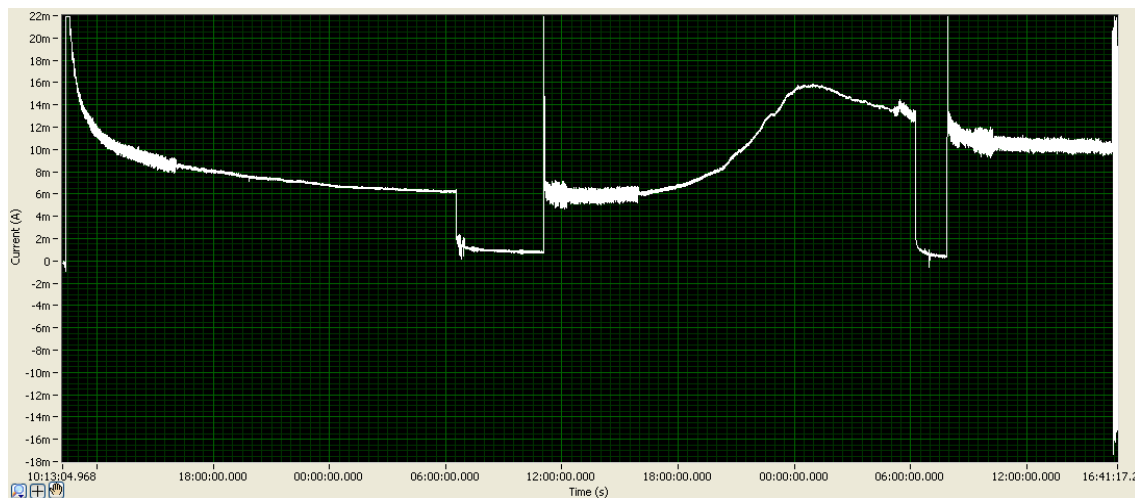


Figura 51- Relação entre corrente e tempo no ensaio do CP05.

#### IV.2.7. Síntese dos ensaios

Os testes com a máquina de baixa taxa de deformação, BTB, foram o foco desse trabalho.

Na Tabela 9 está a síntese dos ensaios mais representativos para cada série de ensaios.

Ao ar está o CP18, com etanol puro o CP22, para o etanol com água o CP23, já com etanol água e cloreto o CP representativo é o 08, nos ensaios com polarização contendo etanol água e cloreto o CP representativo é o 13 e por último na série de teste polarizando a solução com etanol puro é o CP05.

Tabela 9- Síntese dos ensaios BTB.

|                                       | Redução de área (%) | Tensão máxima(MPa) | Tempo de Ruptura( min) |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|
| 0-Ao Ar                               | 61                  | 587                | 3157                   |
| 1-EtOH PA                             | 62                  | 640                | 3075                   |
| 2-EtOH 1% $H_2O$                      | 60                  | 542                | 2938                   |
| 3-EtOH + 1% $H_2O$ + 40ppmCl-         | 58                  | 616                | 3097                   |
| 4-EtOH + 1% $H_2O$ + 40ppmCl- + 800mV | 50                  | 575                | 2643                   |
| 5-EtOH + 800mV                        | 47                  | 612                | 3003                   |

Observa-se que o principal indicador que aparenta ser representativo quanto a gravidade do meio é a redução de área. A tensão máxima e o tempo de ruptura não são bons parâmetros para caracterizar se a corrosão sob tensão ocorreu. A corrosão sob tensão só pode ser percebida quando vista, seja com o MEV ou a olho nu. Ao levar no

MEV o diâmetro final pode ser medido e finalmente calcular a redução de área. A Figura 52 mostra graficamente as diferenças na redução de área para cada ensaio.

A redução de área foi calculada através da equação 3. Para se calcular a área inicial é preciso saber o diâmetro inicial, medido antes do CP ser ensaiado, já para se calcular a área final é preciso saber o diâmetro final, medido no MEV após ensaio BTB:

$$\text{Redução de área} = 100 * \left[ 1 - \left( \frac{\text{área final}}{\text{área inicial}} \right) \right] \quad \text{Equação 3}$$

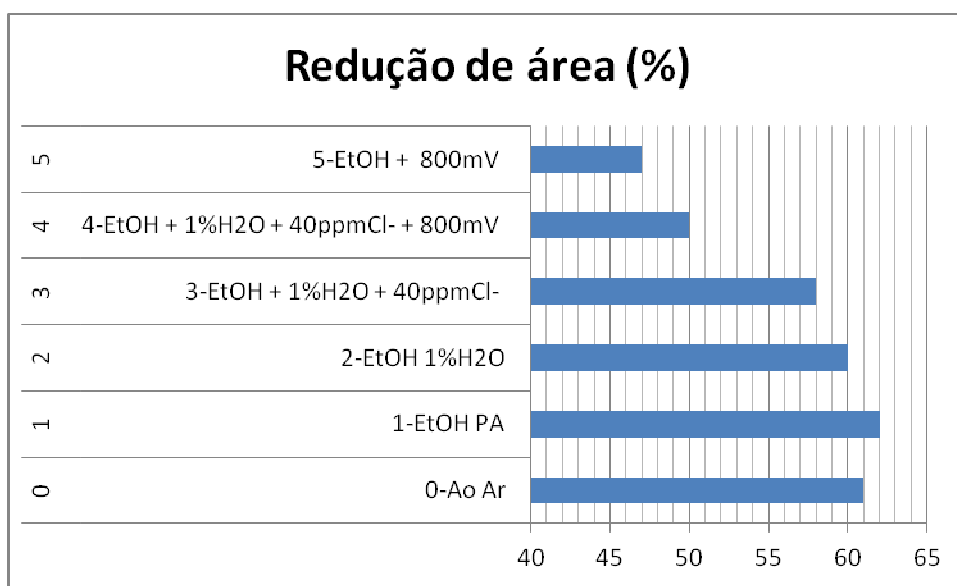


Figura 52-Redução de área para os ensaios BTB representativos.

A Figura 52 apresenta indicações importantes. Percebe-se diferentes patamares de redução de área entre os CP polarizados e os não polarizados. Os CPs polarizados apresentam reduções de área próximas de ou abaixo de 50%, enquanto os não polarizados apresentam reduções de áreas próximas ou superior a 60%.

Com a redução de área é possível correlacionar parâmetros mecânicos do ensaio destrutivo de tração do CP com o fenômeno de corrosão sob tensão em meio contendo etanol. É necessário ressaltar a diferença encontrada entre os ensaios polarizados e os ensaios não polarizados. A redução de área ficou menor nos ensaios polarizados indicando uma fragilização ou degradação do material.

A Figura 53 correlaciona tempo de ruptura e tensão ilustrada que a curva de tensão vs. tempo ou deslocamento não é um bom parâmetro para caracterizar se há ou não corrosão sob tensão. Fica evidente que não é possível caracterizar se o material está

sofrendo corrosão ou não com os parâmetros de tensão máxima e ou tempo de ruptura da forma como foi ensaiado.

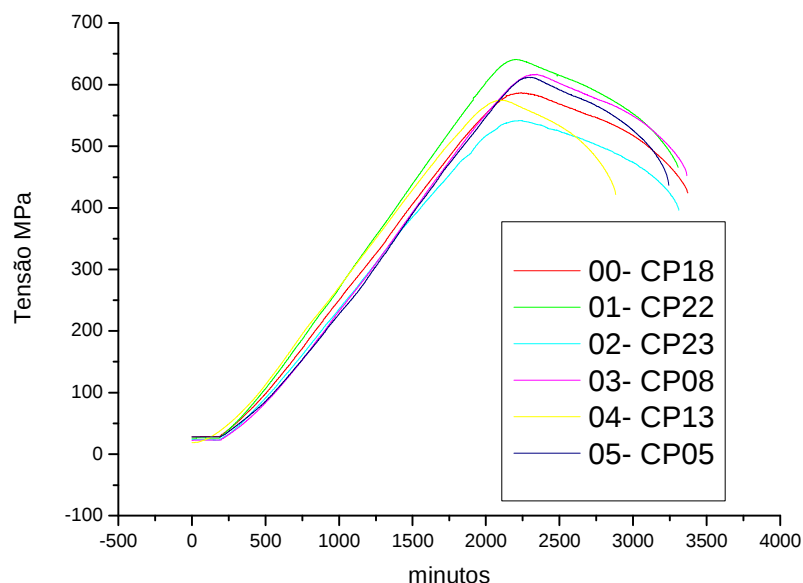


Figura 53- Gráfico tensão vs. tempo de ensaio.

A Figura 53 não apresenta diretamente nenhuma indicação de degradação do material. O mesmo foi observado por HÖRSTEMEIER[19] como pode ser visto na Na Figura 22.

Uma análise estatística dos ensaios realizados gerou o gráfico da Figura 54- Máximo, mínimo, primeiro quartil e terceiro quartil dos conjuntos de ensaios. Figura 54. Nela está representado o máximo, mínimo, primeiro e terceiro quartil em cada conjunto de ensaios. O conjunto de ensaios 0 corresponde ao ar; 1 ao etanol puro; 2 ao etanol com 1% de água; 3 ao etanol com água e cloreto; 4 etanol com água cloreto e polarizado e; 5 etanol e polarizado.

A principal indicação do gráfico é poder observar que é possível ver um comportamento distinto quando os ensaios são polarizados e quando não são. Quando polarizado sua redução de área apresentou-se menor.

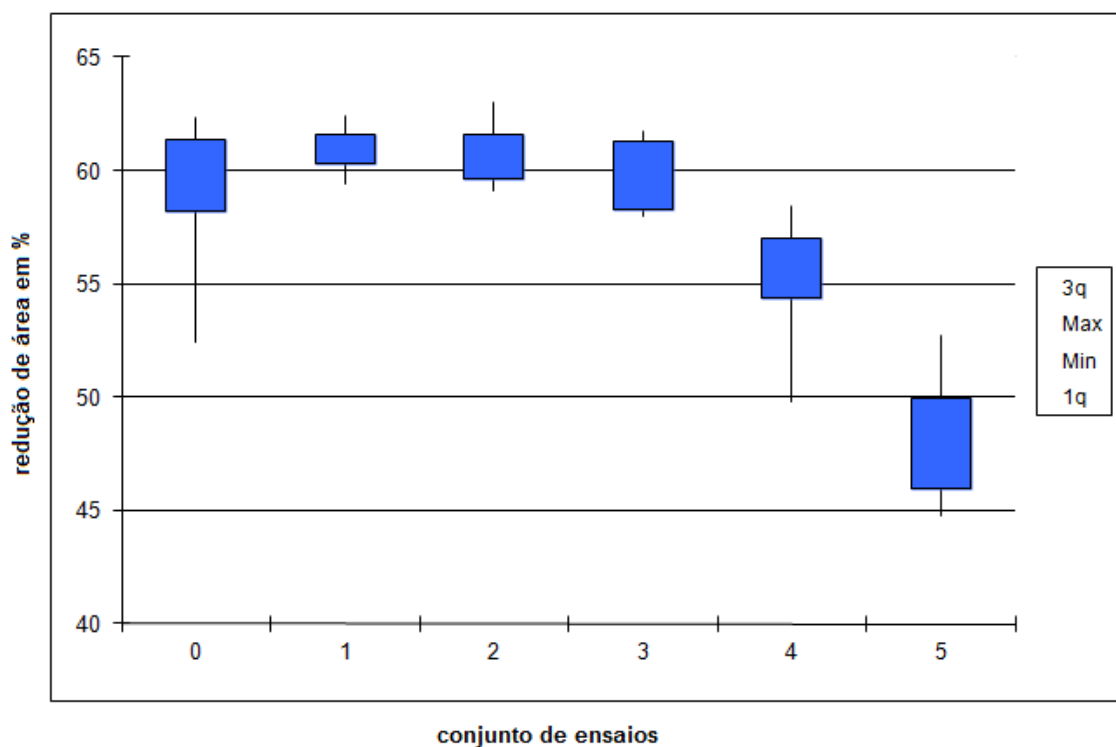


Figura 54- Máximo, mínimo, primeiro quartil e terceiro quartil dos conjuntos de ensaios.

### IV.3. Análise dos Corpos de Prova ao MEV

Os ensaios de MEV se mostraram fundamental visto que os parâmetros adquiridos nos ensaios BTDR, tempo de ruptura e tensão máxima, por si só, não se mostraram suficientes para caracterizar se houve ou não corrosão sob tensão. O complemento com o MEV é importante pois pode-se observar se existem trincas secundárias e ainda medir o diâmetro final do corpo de prova, após rompimento, fundamental para se calcular a redução de área já apresentado no tópico IV.2.

Nas seções que se seguem serão apresentados várias fotos onde é possível ver o estado final do corpo de prova, seu diâmetro final e se existem trincas secundárias na lateral do corpo de prova. Será discutida a interpretação dos resultados que só se concluem após a análise no MEV relacionando com os resultados com a bibliografia estudada.

#### IV.3.1.MEV dos ensaios ao ar

Nesta seção estão alguns resultados, vista frontal e lateral da superfície de fratura nos ensaios ao ar. Estão representados os diâmetros finais dos corpos de prova, ampliações na borda da superfície de fratura e do centro e vistas ampliadas da superfície lateral ao plano da fratura.

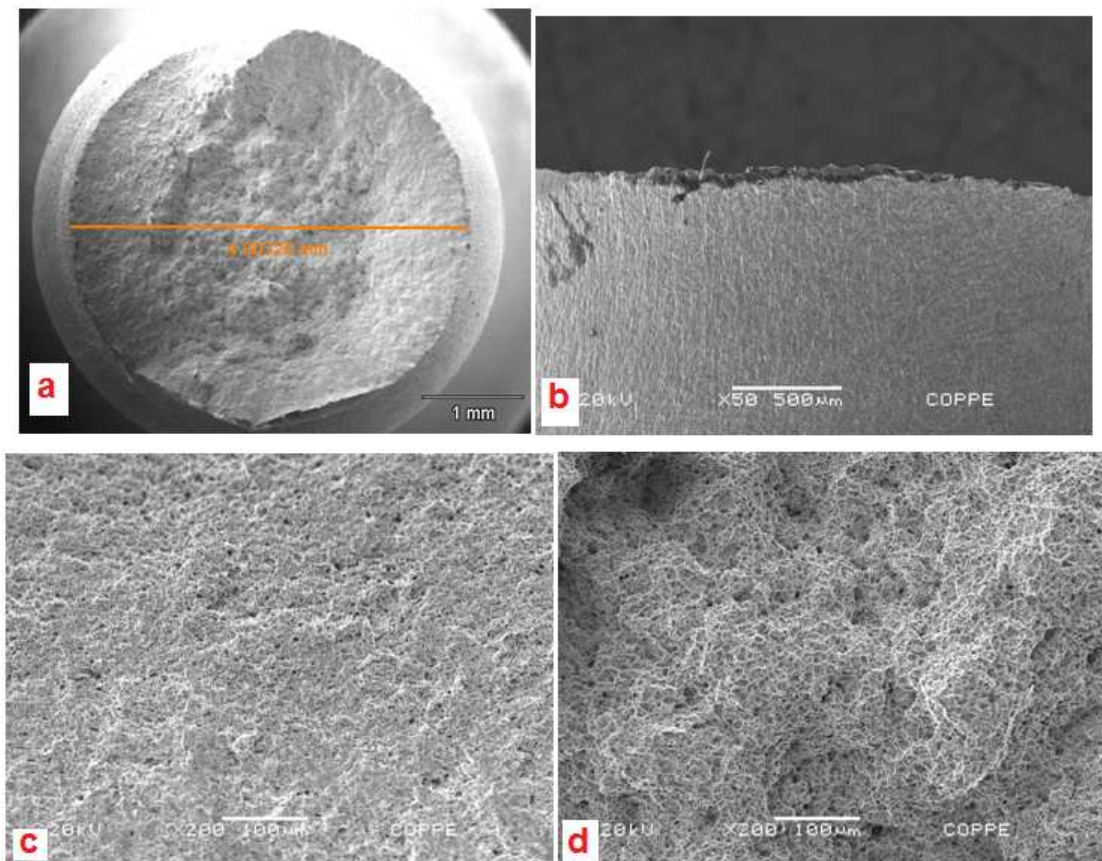


Figura 55- a) Medida do diâmetro final b) ampliação de 50 vezes lateralmente ao plano de fratura c) ampliação de 200 vezes na borda d) de 200 vezes no centro ao plano de fratura, do corpo de prova ao ar, CP11.

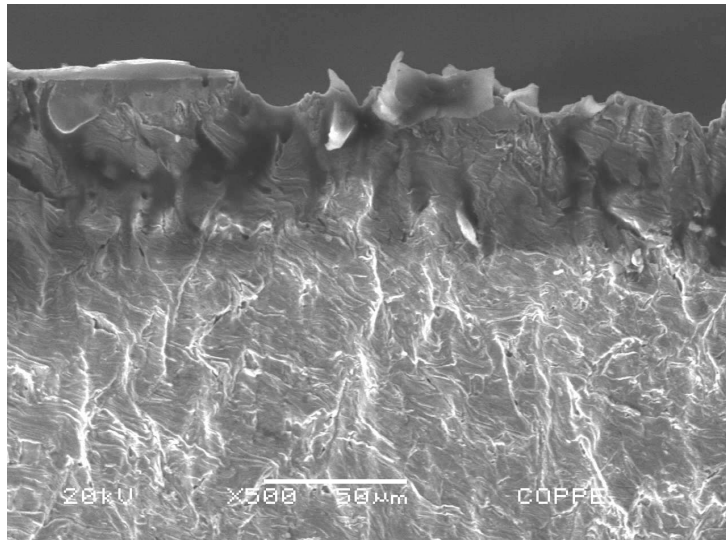


Figura 56- CP11 com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura.

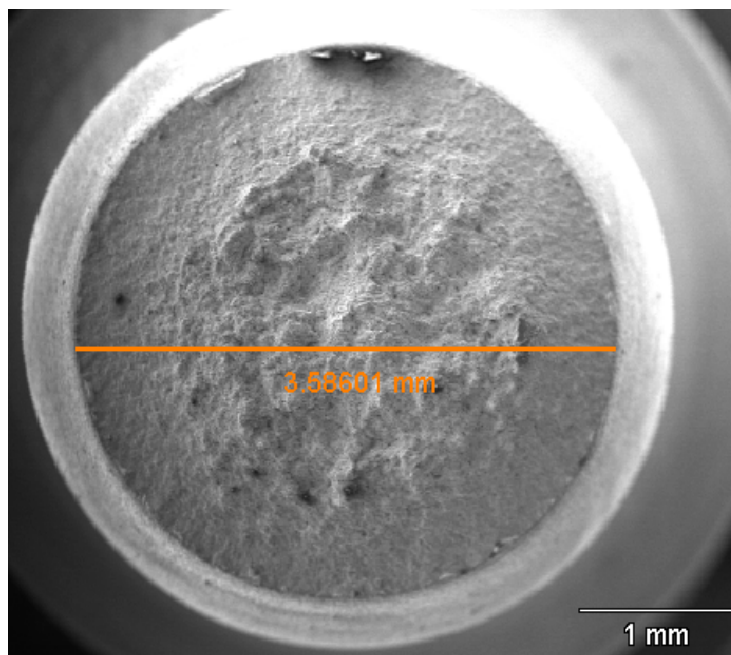


Figura 57- CP10 com medida de seu diâmetro final.

Como é de se esperar não foi encontrado trincas de corrosão sob tensão nos ensaios ao ar.

#### IV.3.2.MEV dos ensaios com etanol puro

Nesta seção estão as figuras da vista frontal da superfície de fratura nos ensaios realizados com etanol puro. Estão também representados os diâmetros finais dos corpos de prova e fotos laterais, perpendiculares à superfície da fratura.

No CP20 não foi observado CST como mostra a Figura 58 e Figura 59. Já no CP19 foram encontradas trincas como pode ser visto na Figura 61. Porém, as trincas encontradas no CP22 e CP19 são incipientes.

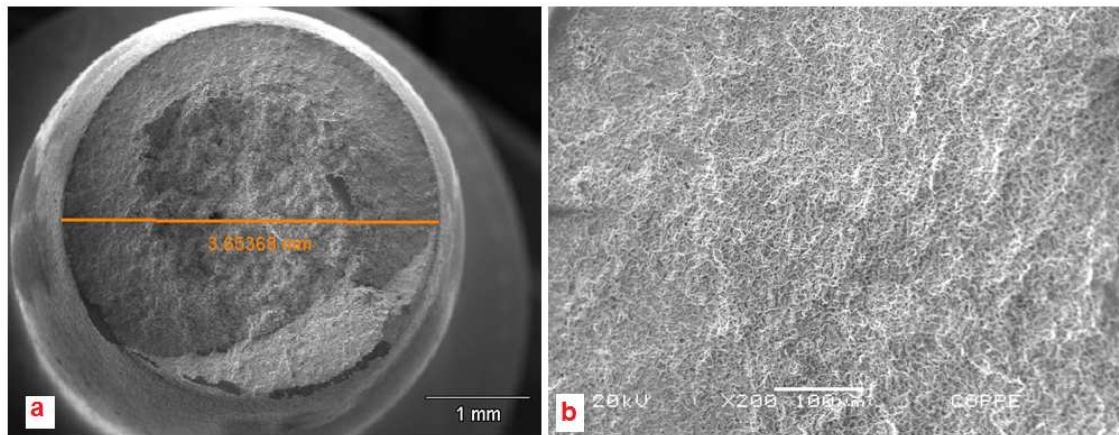


Figura 58- Corpo de prova testado com etanol puro, CP20, a) com medida de seu diâmetro final b) ampliação de 200 vezes na borda da superfície de fratura.

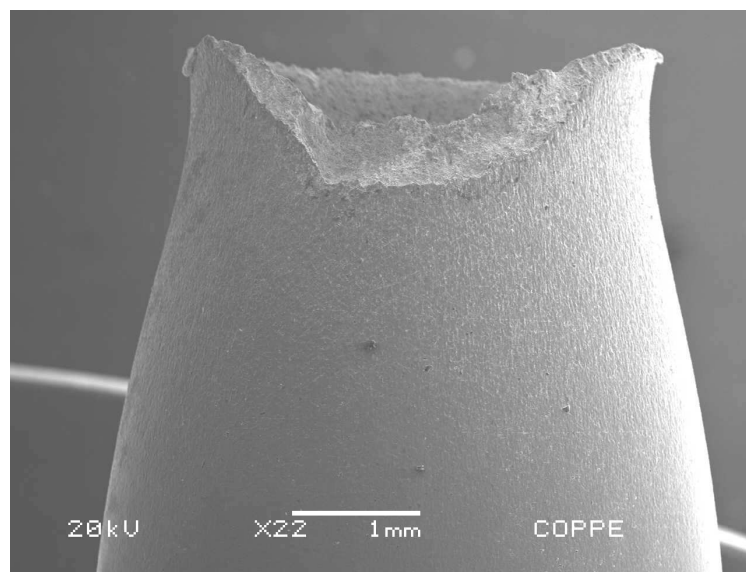


Figura 59- CP20 com ampliação de 22 vezes lateralmente ao plano de fratura.

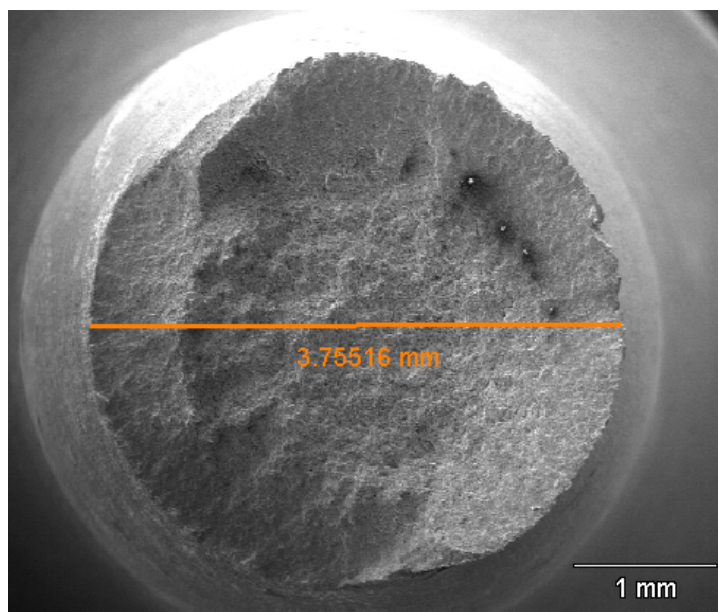


Figura 60- CP19 com medida de seu diâmetro final.

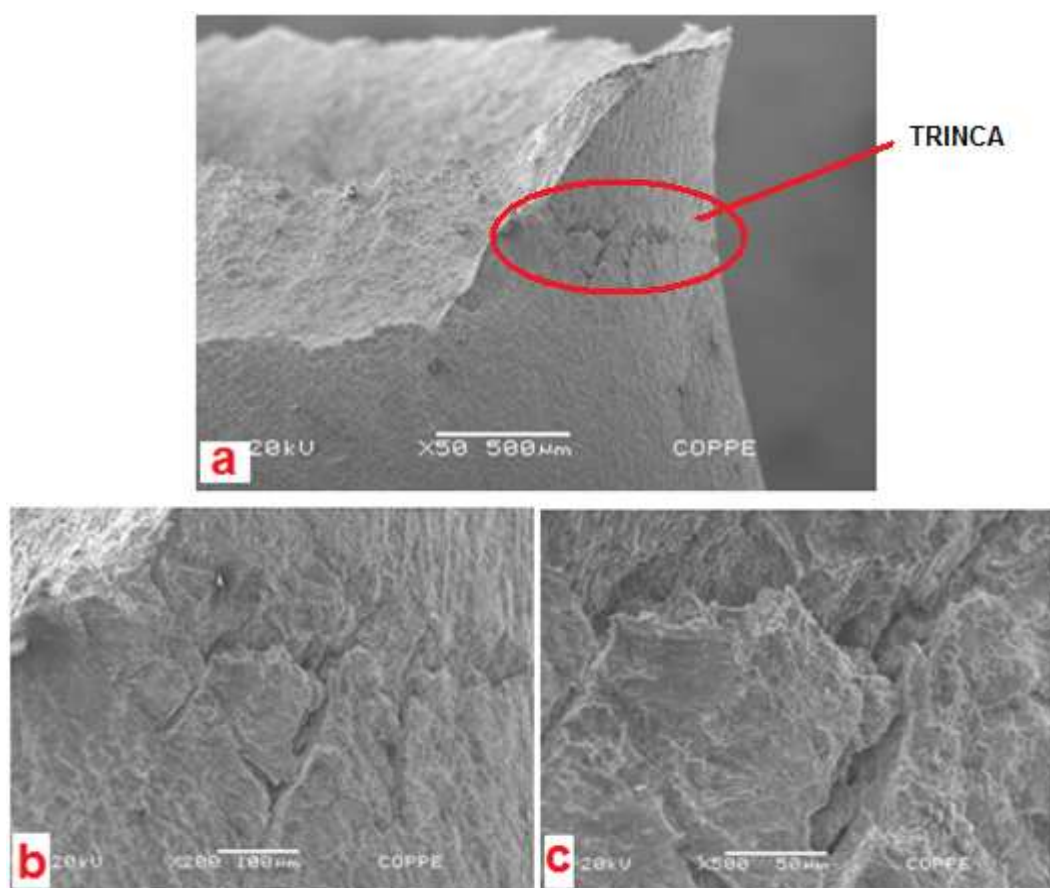


Figura 61- Corpo de prova testado com etanol puro, CP19, a) com ampliação de 50 vezes, b) com ampliação de 200 vezes e c) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura.

Foram realizados cinco testes na condição com etanol puro e em dois foram encontradas trincas incipientes e nos outros três não foram observadas trincas.

Correlacionando os resultados obtidos, com o observado por LOU *et alli* [14] na Figura 15 reparamos que também foram encontradas trincas nos ensaios em BTB realizados com SFGE (*simulated fuel grade ethanol*) sem água.

#### IV.3.3.MEV dos ensaios com etanol e água

Nesta seção as figuras da visão frontal e lateral da superfície de fratura nos ensaios realizados com etanol e água são apresentadas. Estão também representados os diâmetros finais dos corpos de prova.

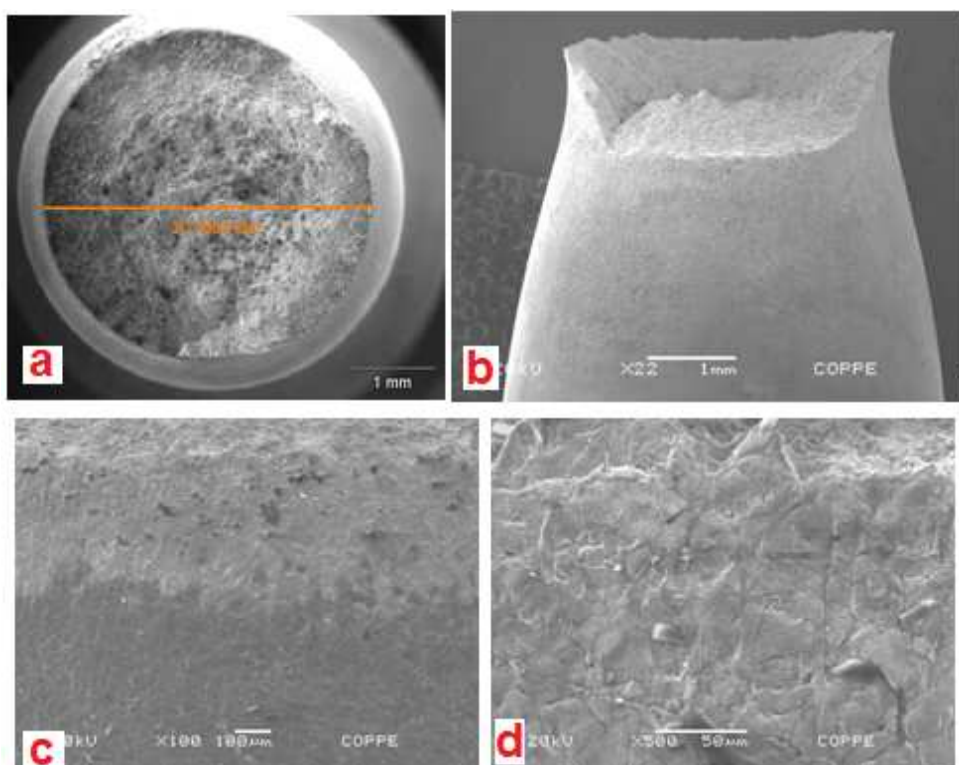


Figura 62- Corpo de prova testado com etanol e água, CP01, a) com medida de seu diâmetro final, b) com ampliação de 22 vezes, c) ampliação de 100 vezes e d) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura.

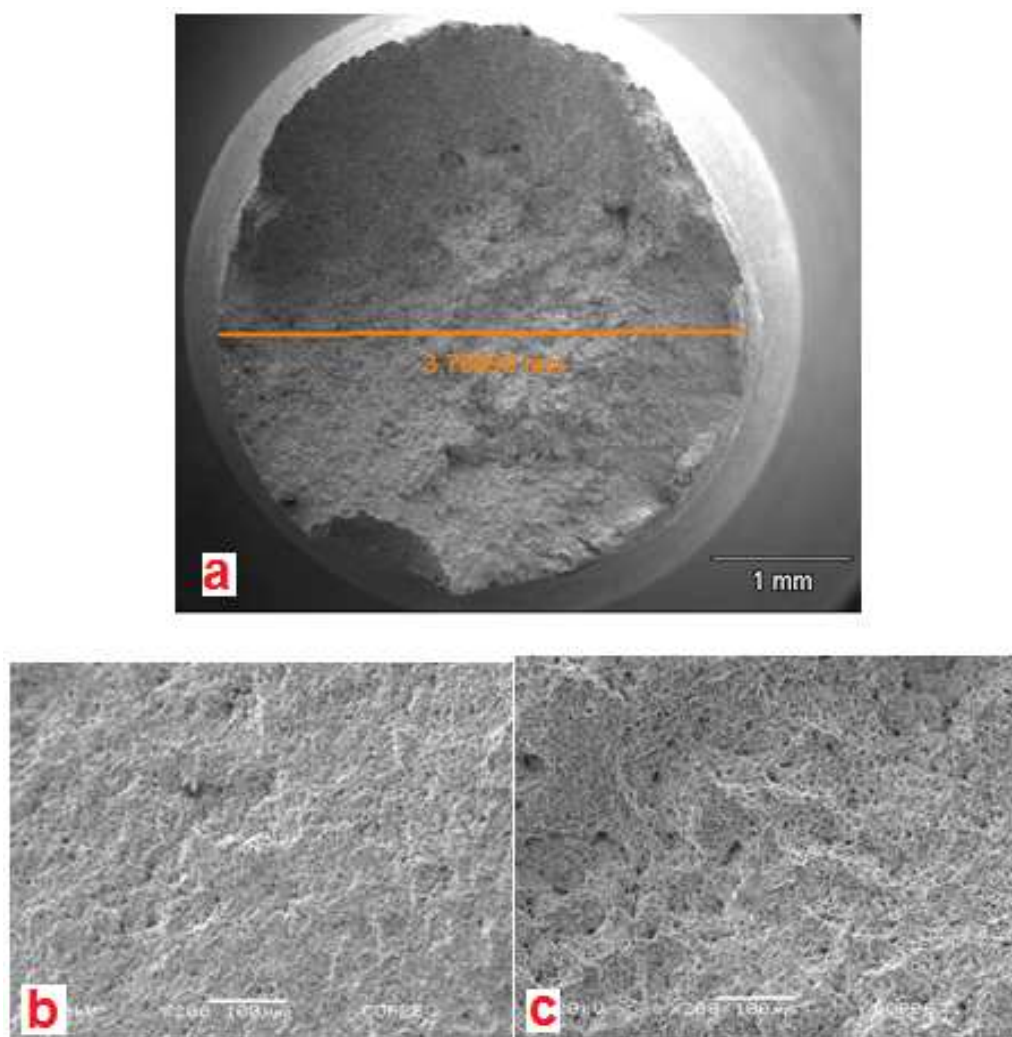


Figura 63- Corpo de prova testado com etanol e água, CP23, a) com medida de seu diâmetro final, b) com ampliação de 200 vezes na borda do corpo de prova e c) com ampliação de 200 vezes no centro do corpo de prova.

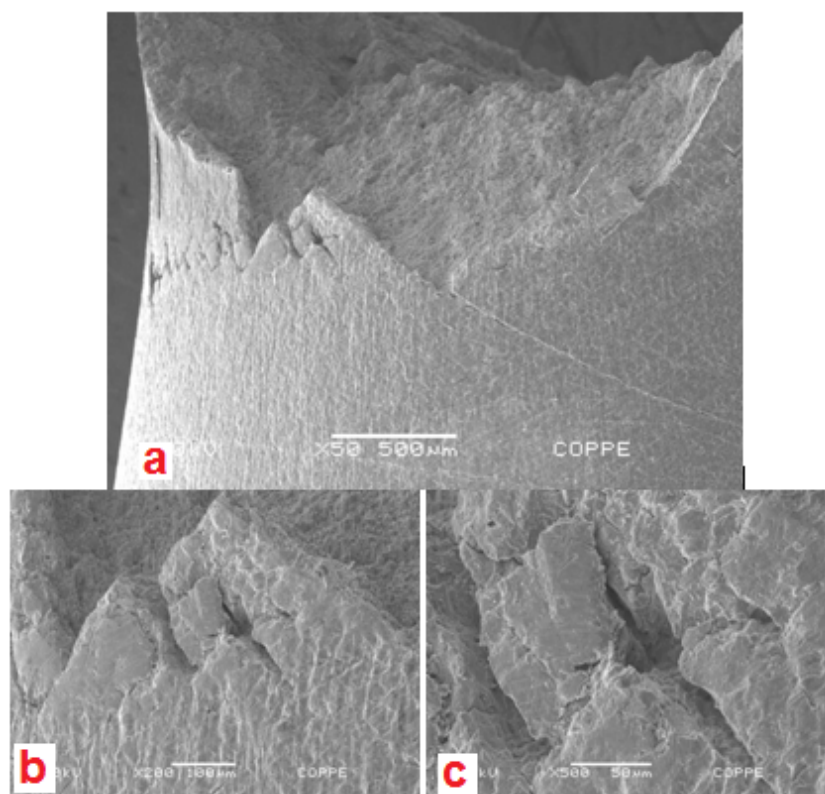


Figura 64- Corpo de prova testado com etanol e água, CP23, a) com ampliação de 50 vezes, b) com ampliação de 200 vezes e c) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura.

Correlacionando os resultados obtidos com o observado por LOU *et alli* [14] na Figura 15 reparamos que também foram encontradas trincas, segundo os autores, indicando uma suscetibilidade à CST nos ensaios em BTD realizados com SFGE(*simulated fuel grade ethanol*) com 1% de água. Nesse teor foi justamente o ápice de velocidade de propagação de trinca e da densidade de trincas, ou seja, a condição mais severa para esses autores em relação ao teor de água.

Os resultados dos ensaios com etanol puro e com etanol com 1% de água possuem grande semelhança. Isso indica que traços de água ou 1% em volume aparentemente não influem ou alteram a interação do aço com o meio.

#### IV.3.4.MEV dos ensaios com etanol, água e cloreto

Nesta seção estão as figuras da visão frontal da superfície de fratura nos ensaios realizados com etanol, água e cloreto. Estão também representados os diâmetros finais dos corpos de prova.

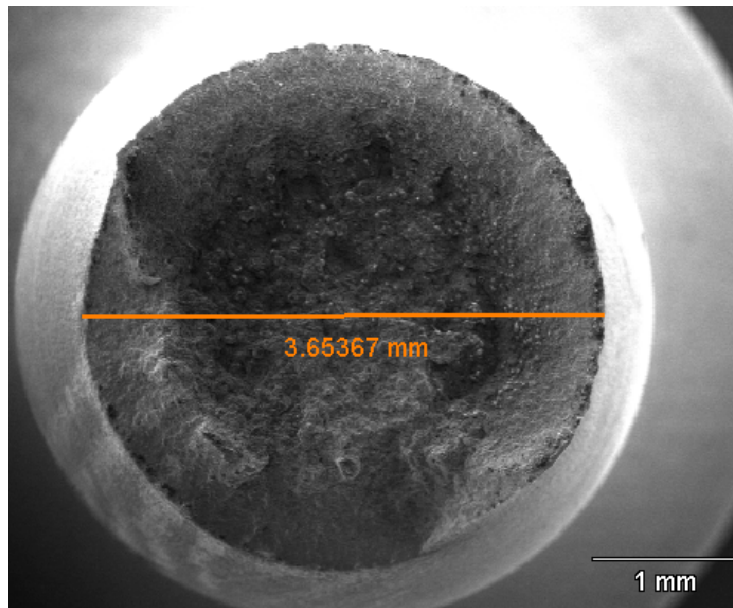


Figura 65- CP14 com medida de seu diâmetro final.

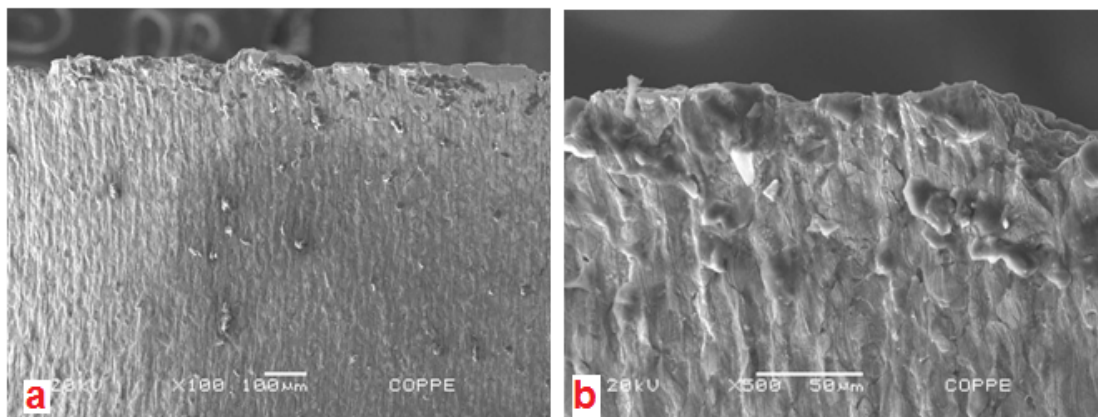


Figura 66- Corpo de prova testado com etanol, água e cloreto, CP14,  
a) com ampliação de 100 vezes e b) com ampliação de 500 vezes  
lateralmente ao plano de fratura.

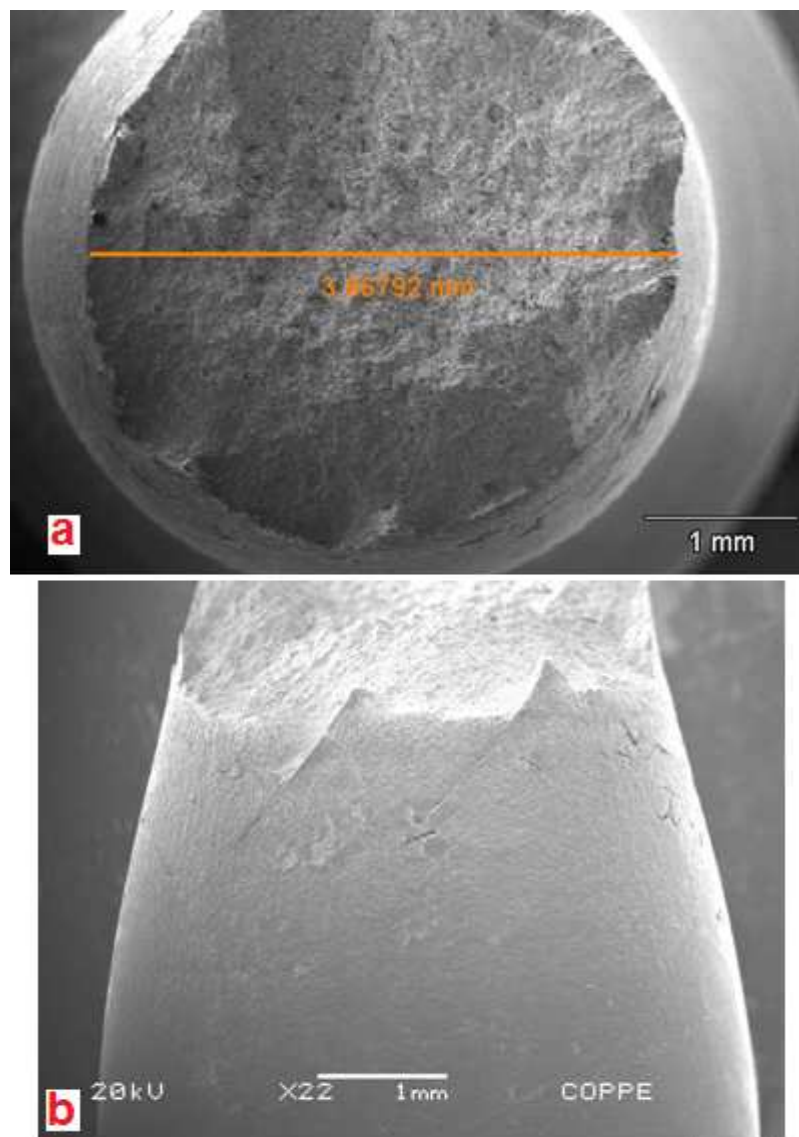


Figura 67- Corpo de prova testado com etanol, água e cloreto, CP08, a) com medida de seu diâmetro final e b) com ampliação de 22 vezes lateralmente ao plano de fratura.

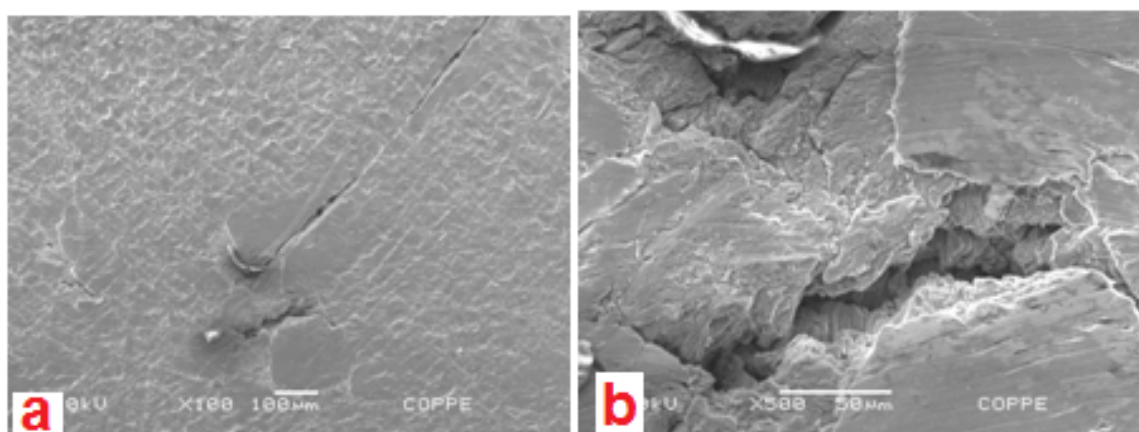


Figura 68- Corpo de prova testado com etanol, água e cloreto, CP08,  
a) com ampliação de 100 vezes b) com ampliação de 500 vezes  
lateralmente ao plano de fratura.

SANTOS *et alli* [16] mostraram que a presença de cloreto, na concentração estudada, 52,8mg/L de cloreto de sódio, mostrou-se agressiva indicando um processo corrosivo e LOU *et alli* [14] consideraram que o aumento da concentração de cloreto aumenta a suscetibilidade a velocidade de propagação de trinca e da densidade de trincas. Foram observadas trincas em dois corpos de prova dos quatro ensaiados nesse conjunto de ensaio um desses corpos de prova é o CP08 que pode ser visto na Figura 67 e Figura 68.

Percebe-se até aqui que todas as trincas observadas são incipientes visto que não alteraram os parâmetros mecânicos, oriundos dos testes BTB. Conclui-se então que apesar de promover, em alguns CPs testados, trincas, em meio com etanol puro, etanol com 1% de água e etanol com 1% de água e cloreto, mecanicamente o corpo de prova não foi afetado, já que características como tensão máxima e redução de área não foram alteradas.

#### **IV.3.5.MEV dos ensaios com etanol, água, cloreto e polarização**

Nesta seção estão algumas das figuras da vista frontal da superfície de fratura nos ensaios realizados com etanol, água, cloreto e sob polarização. Estão também representados os diâmetros finais dos corpos de prova.

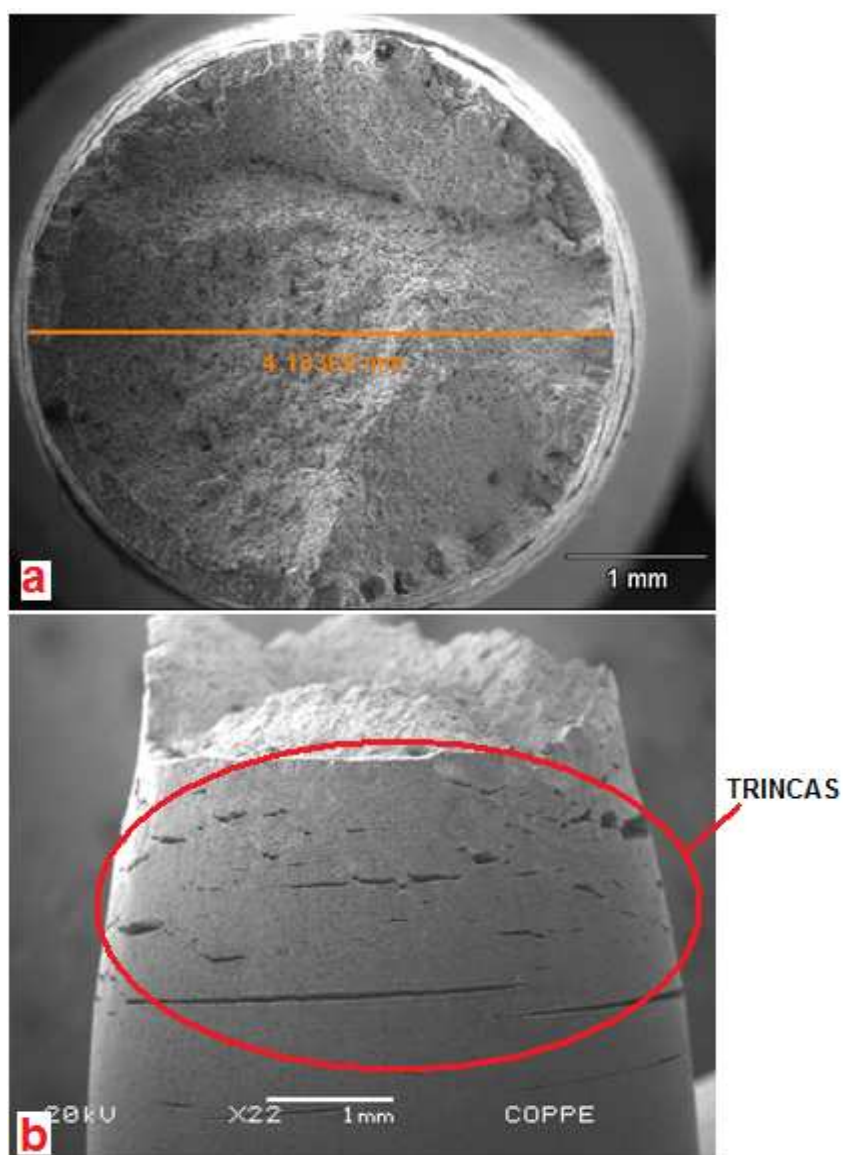


Figura 69- Corpo de prova polarizado testado com etanol, água e cloreto, CP13, a) com medida de seu diâmetro final b) com ampliação de 22 vezes lateralmente ao plano de fratura.

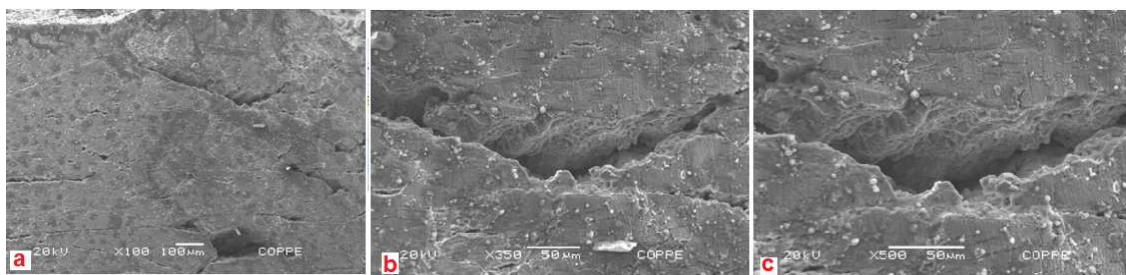


Figura 70- Corpo de prova polarizado testado com etanol, água e cloreto, CP13, a) com ampliação de 100 vezes, b) ampliação de 350 vezes e c) com ampliação de 500 vezes lateralmente ao plano de fratura.

Nesse conjunto de ensaios, dos quatro testes realizados, todos os CPs foram observados no MEV com trincas. É possível ver algumas imagens das trincas no CP13 na Figura 69 e Figura 70.

Comparando os ensaios sem polarização com o dessa seção é possível observar que os CPs polarizados apresentam trincas numa maior quantidade e aparentemente mais profundas. Esse aspecto gera um impacto na redução de área. Nos CPs polarizados dessa seção, a redução de área ficou menor que os testes apresentados anteriormente, sem polarização.

Na bibliografia estudada vários casos de CST relacionados ao potencial são indicados. CAO *et alli* [24], VENKATESH e KANE[42] encontraram CST entre potenciais variando de 50 a 500mV Ag/AgCl(EtOH). Lembrando que polarizado a +800mV Ag/AgCl(EtOH) e fazendo a correção, o potencial fica próximo dos 500mV Ag/AgCl(EtOH).

#### IV.3.6.MEV dos ensaios com etanol e polarizados

Nesta seção estão as figuras do CP05. Sua superfície de fratura onde está representado o diâmetro final do corpo de prova.

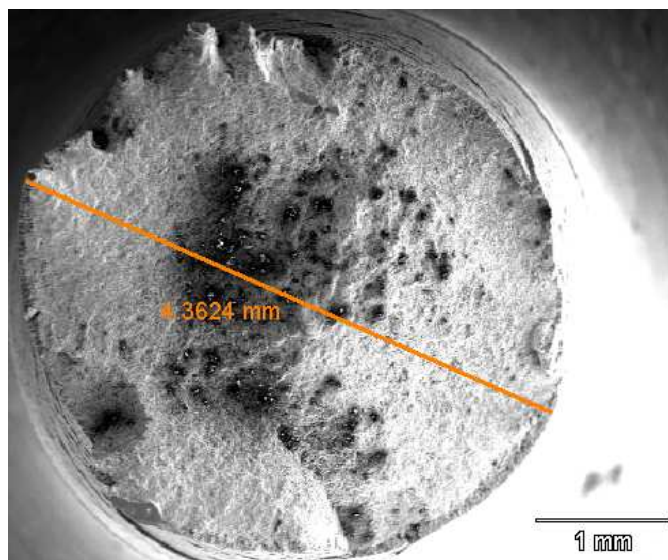


Figura 71- Corpo de prova polarizado testado com etanol, CP05, com medida de seu diâmetro final.

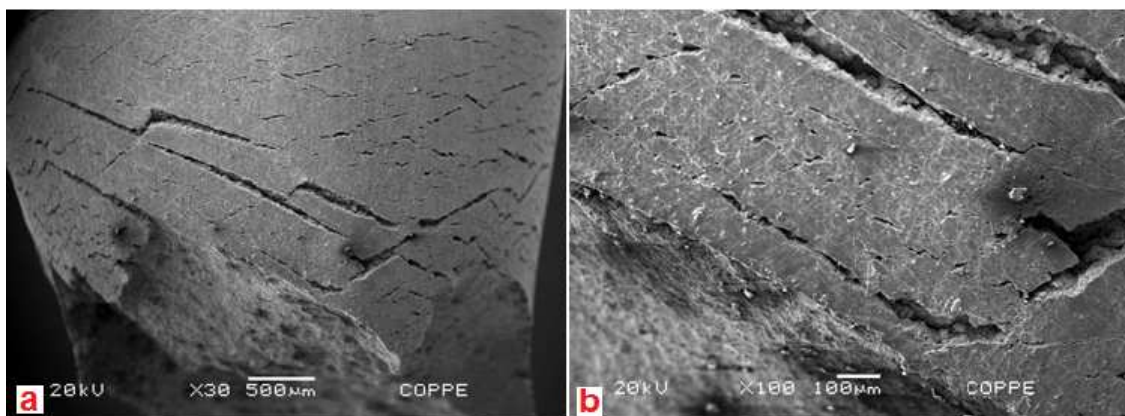


Figura 72- Corpo de prova polarizado testado com etanol, CP05, a) com ampliação de 30 vezes e b) com ampliação de 100 vezes lateralmente ao plano de fratura.

Todos os ensaios realizados com etanol e polarizados a 800mV Ag/AgCl(EtOH) foram vistos com inúmeras trincas, similar aos testes realizados nos CPs com água, cloreto e polarizados. Assim sendo isto indica que a polarização

desenvolve maior importância na corrosividade do que a água e cloreto. Lembrando que o potencial corrigido aplicado com a metodologia ON/OFF adotada é próximo de 700mV Ag/AgCl(EtOH).

Semelhante ao observado na seção anterior, os CPs dessa apresentaram uma quantidade de trincas e aparentemente mais profundas que os CP's ensaiados sem polarização. Observou-se que a redução de área é menor para os corpos de prova polarizados se comparados aos sem ensaios sem polarização.

#### IV.3.7. Síntese dos ensaios no MEV

Ao término dos ensaios BTD foi levado ao microscópio eletrônico de varredura, MEV, o corpo de prova rompido para ser observado a superfície de fratura.

Na Figura 73 estão fotos dos corpos de provas para cada conjunto de ensaio, ao ar; etanol puro; etanol com água; etanol com água e cloreto; etanol com água cloreto e polarizado; e etanol com polarização.

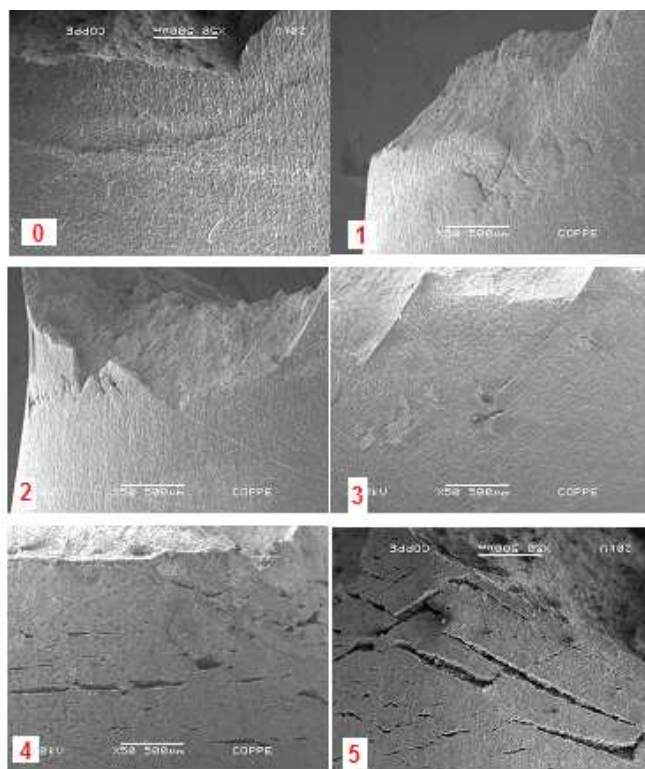


Figura 73- Fotos dos CPs ao MEV 50X. Ao ar(0),CP18, etanol puro(1), CP22, etanol com água(2), CP23, etanol com água e cloreto(3), CP08, etanol com água, cloreto e polarizado(4), CP13, e etanol com polarização(5), CP05.

Observa-se que existe ao menos um CP por conjunto de ensaio com trinca, exceto o corpo de prova ensaiado ao ar. Percebe-se que a quantidade de trincas quando o CP é polarizado anodicamente a 800mV, aumenta significativamente, observar Figura 73. A polarização com potencial anódico possui grande influência no fenômeno de CST. A redução de área é bem menor nos testes polarizados do que os testes não polarizados indicando que quando o potencial é elevado, polarizado, a CST pode vir a ocorrer

Um possível contaminante que pode vir a aumentar o potencial da solução em relação ao aço é o oxigênio e sua contaminação pode ser gradual, lenta, ao longo da cadeia logística visto que na prática apenas os usuários finais (*blending users*) sofreram com a CST.

A Tabela 10 mostra de forma resumida a quantidade de CP onde trincas foram vistas e também quantidade como os ensaios onde não encontraram CST.

Tabela 10- Resultado do MEV se há ou não CST para cada conjunto de ensaios realizados na máquina BTM.

| Código da série do conjunto de ensaios | Características do ensaio                              | Qtd. de CPs com trincas vistas no MEV | Qtd. de CPs sem trincas vistas no MEV |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0                                      | ao ar                                                  | 0                                     | 4                                     |
| 1                                      | EtOH PA                                                | 2                                     | 3                                     |
| 2                                      | EtOH PA + 1% de água                                   | 1                                     | 2                                     |
| 3                                      | EtOH PA + 1% de água + 40ppm de Cl <sup>-</sup>        | 2                                     | 2                                     |
| 4                                      | EtOH PA + 1% de água + 40ppm de Cl <sup>-</sup> +800mV | 4                                     | 0                                     |
| 5                                      | EtOH PA +800mV                                         | 3                                     | 0                                     |

## CAPÍTULO V CONCLUSÕES

O presente trabalho gerou informações suficientes para poder afirmar que:

1. O sistema etanol e aço carbono é suscetível a corrosão sob tensão em ensaio de BTD à taxa de  $10^{-6}\text{s}^{-1}$ .
2. Nas condições ensaiadas a polarização anódica possui maior importância no fenômeno de CST que a água e o cloreto.
3. Com a polarização anódica, a corrosão sob tensão se apresentou mais intensa, com menor redução de área. Sugere-se que o oxigênio não necessariamente reaja na oxidação do ferro, mas gera um ambiente (potencial) propício à CST do aço carbono AISI/ASME 1020 em etanol. A polarização simula concentrações de oxigênio, visto que quanto maior a concentração de oxigênio maior o potencial. A redução de área dos corpos de prova quando polarizados anodicamente ficou bem abaixo dos outros ensaios, indicando que o material sofreu de forma mais intensa o efeito da corrosão sob tensão.
4. Os testes BTD não produzem parâmetros diretos capazes de correlacionar se o sistema testado é capaz de provocar a CST. É necessário levar o CP ao MEV para caracterizar se há ou não o fenômeno corrosivo. Tensão máxima não é um bom indicador para caracterizar a existência da CST em ensaios com a configuração realizada. O tempo de ruptura proporciona uma indicação, porém não é tão claro quanto o parâmetro de redução de área.
5. O parâmetro redução de área mostrou-se propício para caracterizar se houve ou não a CST do aço AISI/ASME 1020 no etanol. Para isso a utilização do MEV fez-se necessária após ensaios na máquina BTB.

## CAPÍTULO VI REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. R. D. KANE, et al. **Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol: Review, Experience Survey, Field Monitoring, and Laboratory Testing**. American Petroleum Institute (API). [S.l.]. 2007.
2. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, E. D. P. E. **Plano de Expansão de Energia 2008/2017**. EPE. [S.l.]. 2009.
3. <http://www.brasilecola.com/quimica/producao-etanol.htm>. Acesso em: 18 nov. 2009.
4. BEAVERS, J. et al. Overview of Materials Compatibility Issues With Fuel Grade Ethanol. **JTM**, maio 2009.
5. WOLYNEC, S.; TANAKA, O. K. Corrosão de metais pelos alcoois. **3º Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool, Secretaria de Tecnologia Industrial, Ministério da Indústria e do Comércio**, 7,8 e 9 Dezembro 1983.
6. AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. CORROSÃO METÁLICA ASSOCIADA AO USO DE COMBUSTÍVEIS MINERAIS E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Quim. Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910-1916, 2009.
7. WOLYNEC, S.; TANAKA, O. K. Corrosion in ethanol fuel powered cars: problems and remedies. **International Congress on metallic corrosion**, Toronto, 3 a7 Junho 1984. 468-474.
8. SPINELLI, A.; NOVAES, R. S. G. Curvas de Polarização Parcial do Aço 1005 em Presença de Álcool Propargílico. **14º Seminário da ABRACO**. 548-558.
9. BLACK, A. **CORROSION IN DISTILLATION UNITS FOR THE RECOVERY OF ETHANOL, A REVIEW**. FORCE technology. [S.l.].

10. LOU, X.; SINGH, P. M. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2303-2325, 2010.
11. GUI, F.; SRIDHAR, N.; BEAVERS, J. Techniques for Monitoring Conditions Leading to SCC of carbon Steel in Fuel Grade Ethanol. **NACE International**, 2009.
12. ENGLERT, G. E. Estudo da corrosão do aço ABNT 1010 em álcool etílico adicionado de inibidores. **PPGEMM**, Porto Alegre, 1981.
13. BCS. **ORNL Ethanol Pipeline Corrosion Literature Study Final Report**. [S.l.]. 2008.
14. XIAOYUAN LOU et al. Film Breakdown in Bio-ethanol during stress corrosion cracking. **NACE International**, 2010.
15. JAFARI, H. et al. EIS study of corrosion behavior of metallic materials in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. **Fuel**, v. 90, p. 1181-1187, 2011.
16. SANTOS et al. Estudos de corrosão em meio de etanol. **Intercorr**, Fortaleza, 2012.
17. ATHAYDE, M. G.; MATTOS, O. R.; SATHLER, L. The anodic behaviour in ethanol-water solutions in the presence and absence of NaClO<sub>4</sub> as the supporting electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 909-913, 1987.
18. GUOCHENG, L.; CHENG HAIDONG, X. C.; ZONGHU, H. LÜ Guocheng; CHEE Effect of Strain and Chloride Concentration on Pitting Susceptibility for Type 304 Austenitic Stainless Steel. “**Effect of Strain and Chloride Concentration on Pitting**Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 16, n. 2, p. 314-319, 2008.

19. HÖRSTEMEIER et al. **SCC Resistance of X70 SAW Helical Seam Welded Pipes in Fuel Grade Ethanol**. Mannesmann Forschung GmbH. Duisburg, Alemanha.
20. N., S.; MALDONADO, J. G. Scc of carbon steel in fuel ethanol service: effect of corrosion potential and ethanol processing source. **Sridhar N.; J.G. Maldonado, "Scc of carbon steel in fuel ethanol service: effect of corrosion potential and NACE Corrosion Conference & EXPO, 2007.**
21. BEAVERS, J.; SRIDHAR, N. Recent Advances in Understanding Ethanol SCC of Pipelines. **API pipeline conference, 2008.**
22. BEAVERS, J. A. et al. PREVENTION OF INTERNAL SCC IN ETHANOL PIPELINES. **NACE International, 2008.**
23. BEAVERS, J.; GUI, F.; SRIDHAR, N. RECENT PROGRESS IN UNDERSTANDING AND MITIGATING SCC OF ETHANOL PIPELINES. **NACE International, 2010.**
24. LIU CAO, G. S. F.; SRIDHAR, N. Corrosion and Cracking of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol – Supporting Electrolyte and Susceptible Potential Regime. **NACE International, 2011.**
25. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
26. LOU, X.; SINGH, P. M. **Passivation Kinetics of Carbon Steel in Simulated Fuel-Grade Ethanol**. 17. Passivation Kinetics of Carbon Steel in Simulated Fuel-Grade Ethanol XiaoyuaSchool of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology Atlanta. Atlanta.
27. ABERG, S. Measurement of uncompensated resistance and double layer capacitance during the course of a dynamic measurement: correction for IR drop and charging currents in arbitrary voltammetric techniques.

**Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 419, p. 99-193, 1996.

28. PONTE, H. D. A. **FUNDAMENTOS DA CORROSÃO**. [S.l.]: UFPR.
29. KANE, R. D.; MALDONADO, J. G.; KLEIN, J. L. STRESS CORROSION CRACKING IN FUEL ETHANOL: A NEWLY RECOGNIZED PHENOMENON. **NACE International**, 2004.
30. R.D. KANE, J. G. M. **Relatório 939D**. API American Petroleum Institute. Washington. 2003.
31. CURLEY, M. P. E. Can Ethanol Be Transported In A Multi-Products Pipeline? **Pipeline & Gas Journal**, Tulsa, Maio 2008.
32. NEWMAN, A. C. Review and Hypothesis for the Stress Corrosion Mechanism of Carbon Steel in Alcohols. **Corrosion, ProQuest Science Journals**, v. 64, n. 11, p. 819, Novembro 2008.
33. GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª Edição. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
34. NATIONAL PHYSICAL LABORATORY. **Guides to Good Practice in Corrosion Control**. [S.l.]. 2000.
35. JR., J. F. S. Harmonização da Especificação de Etanol Combustível e Corrosão, Mesa Redonda: Biocombustível - Corrosão é um Problema? **INTERCOOR 2008, 28º Congresso Brasileiro de Corrosão**, Recife, 12-16 Maio 2008.
36. TRASATTI, S. P.; SIVIERI, E. Electrochemical and stress corrosion cracking behaviour of titanium in n-propanol and iso-propanol solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, p. 367-372, 2004.
37. FENG GUI, N. S. et al. Effect of Ethanol Composition on the SCC Susceptibility of Carbon Steel. **NACE International**, 2010.

38. VENKATESH, A.; CHAMBERS, B.; KANE, R. D. Evaluation of Stress Corrosion Cracking Behavior of Steel in Multiple Ethanol Environments. **NACE International**, 2010.
39. LOU, X.; YANG, D.; SINGH, P. M. Effect of Ethanol Chemistry on Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol. **Corrosion, ProQuest Science Journals**, p. 785-797, Dezembro 2009.
40. BEAVERS, J. A.; GUI, F.; SRIDHAR, N. Effects of Environmental and Metallurgical Factors on the Stress Corrosion Cracking. **Corrosion, ProQuest Science Journals.**, v. 67, n. 2, p. D1, Fevereiro 2011.
41. FARINA, C. A.; GRASSINI, U. Stress corrosion cracking in non-aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 997-980, 1987.
42. VENKATESH, A.; KANE, R. D. Fracture Analysis of Slow Strain Rate Test for Stress Corrosion Cracking. **NACE International**, 2009.
43. LOU, X.; SINGH, P. M. Phase angle analysis for stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol: Experiments and simulation. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1835-1847, 2011.
44. BROSSIA, C. S.; KELLY, R. G. A reference electrode for use in methanol solutions. **Electrochimica Acta**, **41**, 1996. 2579-2585.
45. ULLER, I. D. D. P. D. D. M. E. P. C. L. et al. **Diagnósticos dos Problemas de Desgaste Mecânico e por Corrosão em Equipamentos de Usinas de Açúcar**. 14º Seminário da ABRACO. [S.l.]: [s.n.]. p. 5-14.
46. TANAKA, D. K. **Corrosão do Aço Carbono Pelo Etanol**. Tese de doutorado USP. São Paulo. 1984.
47. STEVENS, D. A. et al. **High throughput screening of potential ethanol oxidation catalysts for PEM fuel cells**. Departments of Physics

and Chemistry Dalhousie University, Halifax, NS, Canada. [S.l.].

48. SANCHEZ, A. V. G.; FARINA, S. B.; DUFFÓ, G. S. Effect of temperature on the stress corrosion cracking of zircaloy-4 in iodine alcoholic solutions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3112-3117, 2007.
49. RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e Seu Controle**. [S.l.]: Hemus Editora.
50. KURI, S. E.; KAWAKAMI, K. **Resistência à Corrosão de Ligas FeMnAl em Soluções Alcoólicas de NaClO<sub>4</sub>**. 14° Seminário da ABRACO. [S.l.]: [s.n.]. p. 559-565.
51. JUNIOR, J. F. S. **V Seminário Rio-Metrologia**. [S.l.]: [s.n.]. 2007.
52. C., A. M. et al. **Monitoração da Corrosão Interna em Dutos de Transporte de Álcool e Derivados**. 14° Seminário ABRACO. [S.l.]: [s.n.]. p. 429-441.
53. BEAVERS, J.; SRIDHAR, N.; ZAMARIN, C. EFFECTS OF STEEL MICROSTRUCTURE AND ETHANOL-GASOLINE BLEND RATIO ON SCC OF ETHANOL PIPELINES. **NACE International**, Atlanta, 2009.

## CAPÍTULO VII ANEXOS

### VII.1. Cópia do relatório de análise química do aço utilizado como eletrodo de trabalho.

| <br><b>Tecmetal Consultoria em Materiais LTDA</b><br><small>Estrada dos Bandeirantes, 28000<br/> Vargem Grande - Rio de Janeiro - RJ - CEP 22785-092<br/> Tel/Fax 55 212428-1080 - www.tecmetal.com.br<br/> CNPJ 02.60.447/000172</small> |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------|------------------------|-------------|---------|--------------------|---------|----------------|---------|--------------|
| Relatório de Análise Química                                                                                                                                                                                                                                                                                                |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         | Nº 0226/2010 |
| <b>Dados do Cliente</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| Razão Social                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |         |                           |                        |             |         | CNPJ               |         |                |         |              |
| FUNDAÇÃO COORDENAÇÃO PROJETOS PESQUISAS ESTUDOS TECNOL                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |                           |                        |             |         | 72.060.999/0001-75 |         |                |         |              |
| <b>Dados dos Equipamentos</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                               |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| Máquina de Ensaio                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |                           |                        |             |         | Calibração         |         |                |         |              |
| Espectômetro de Emissão Ótica - ESPECTROMAX                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |                           |                        |             |         | Spectro 18032008   |         |                |         |              |
| Desvio                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| Para teores superiores a 1% desvio de 1%; Para teores superiores a 0,1% e inferiores a 1% desvio de 2%; Para teores superiores a 0,01% e inferiores a 0,1% desvio de 5%; Para teores inferiores a 0,01% desvio de 10%                                                                                                       |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| <b>Dados dos Ensaio</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Hora    | Temperatura (°C)          |                        | Umidade (%) |         | Método             |         |                |         |              |
| 19/3/2010                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 11:54   | 22                        |                        | 48          |         | Fe-10-F            |         |                |         |              |
| Projeto                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |         | Identificação do Material |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| 008-013/10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |         | corpo de prova            |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Si      | Mn                        | P                      | S           | Cr      | Ni                 | Mo      | Al             | Cu      | Co           |
| 0,219                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,11    | 0,49                      | 0,0200                 | 0,02        | 0,03    | 0,01               | 0,01    | 0,045          | 0,197   | 0,0044       |
| Ti                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Nb      | V                         | W                      | Pb          | B       | Sn                 | Zn      | As             | Bi      | Ca           |
| 0,0056                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | < 0,003 | < 0,001                   | < 0,01                 | < 0,003     | < 0,000 | 0,018              | < 0,002 | 0,0093         | < 0,002 | 0,0011       |
| Ce                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Zr      | La                        | Fe                     |             |         |                    |         |                |         |              |
| < 0,003                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 0,0031  | 0,0012                    | 98,8                   |             |         |                    |         |                |         |              |
| Observações                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| <b>Responsabilidades</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |
| Técnico Responsável                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |                           | Engenheiro Responsável |             |         | Cliente            |         | Acompanhamento |         |              |
| Estes resultados se referem exclusivamente aos itens ensaiados<br>Este relatório só deve ser reproduzido integralmente e com aprovação do cliente                                                                                                                                                                           |         |                           |                        |             |         |                    |         |                |         |              |