

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Verificação da ocorrência de corrosão em frestas em etanol anidro por meio de ensaios de imersão

Célia A. L. dos Santos^a, José Veríssimo S. dos Santos^b, Juliana P. Flor^c, Zehbour Panossian^d,
Marcelo Araújo^e, Gutemberg de S. Pimenta^f

Abstract

The aim of this study was to verify the occurrence of crevice corrosion of low carbon steel in ethanol fuel. Ethanol samples, collected at different point of REPLAN Refinery, and an imported ethanol sample were tested. The immersion tests were carried out for 21 days and absolute ethanol was used for comparison, under three different atmospheres: forced aeration, natural aeration and deaeration (nitrogen atmosphere). The specimens were fixed by means of Teflon[®] crevice formers which were also used to access the susceptibility to crevice corrosion. In tests conducted with REPLAN-ethanol samples and with absolute ethanol under forced and natural aeration, no sign of corrosion was observed on the carbon steel specimens whether at the free surfaces or in the crevices. In tests conducted under a deaerated condition, all REPLAN-ethanol samples presented dark spots only in the crevices. Under the latter condition, no sign of corrosion was observed on the steel specimens immersed in absolute ethanol. In imported ethanol, dark spots were observed in the crevices under the three tested atmospheres. Analyses were performed by scanning electron microscopy (SEM) associated with elemental microanalyses (EDS) which detected sulfur (S) at the corroded sites. This result indicates that the contamination of the ethanol by sulfur compounds favors the occurrence of crevice corrosion.

Keywords: ethanol fuel, crevice corrosion, carbon steel.

Resumo

O objetivo deste estudo foi verificar a ocorrência de corrosão em fresta do aço baixo carbono em meio de etanol combustível. Amostras de etanol coletadas em diferentes pontos da refinaria REPLAN e uma amostra de etanol importado foram ensaiadas. Os ensaios de imersão foram realizados por 21 dias e se utilizou o etanol anidro P.A. para comparação, sob três atmosferas diferentes: aeração forçada, naturalmente aerada e desaerada. Os corpos de prova foram fixados por meio de um dispositivo de formação de frestas de Teflon[®] os quais foram empregados para verificar a susceptibilidade à corrosão em frestas. Nos ensaios realizados com etanol Replan e com etanol anidro P.A., sob atmosfera de aeração forçada e naturalmente aerada, não se observou corrosão em quaisquer dos corpos de prova seja em suas superfícies, ou, nas frestas. Para os ensaios sob atmosfera desaerada, todos os lotes de etanol Replan apresentaram manchas escuras somente na região de frestas. Nesta última

^a Dra., Bacharel em Química – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

^b Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

^c Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

^d Dra., Bacharel em Física – Doutora em Ciências, Responsável pelo Laboratório de Corrosão e Proteção do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT e Professora convidada da EPUSP – Departamento de Materiais e Metalurgia

^e Engenheiro Mecânico – CENPES/PETROBRAS

^f Mestre, Engenheiro Mecânico – CENPES/PETROBRAS

condição, não se observou qualquer corrosão nos corpos de prova imersos em etanol anidro P.A. Para o etanol importado, foram observadas manchas escuras nas frestas para as três atmosferas estudadas. Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à microanálise elementar (EDS) que detectou a presença do elemento enxofre (S) nas regiões corroídas. Este resultado indica que a contaminação do etanol por compostos de enxofre favorece a ocorrência de corrosão em frestas.

Palavras-chave: etanol combustível, corrosão em frestas, aço-carbono.

Introdução

O Brasil lidera os esforços para a consolidação de uma fonte energética renovável desde 1975, com o Programa Nacional do Alcool – Proálcool. Na década de 1970, buscava-se a substituição do combustível fóssil motivada pelos choques de preço do petróleo ocorridos naquela época. Hoje em dia, procura-se por uma fonte de energia não somente renovável como também ambientalmente sustentável. Com o desenvolvimento da tecnologia do carro bicombustível (*flex fuel*), a partir de 2003, o país recebeu novo impulso para a produção de etanol com o aumento significativo do consumo (1).

Dentro deste contexto, os estudos sobre a corrosividade do etanol combustível passaram a ter relevância, novamente, principalmente devido à necessidade de movimentar grandes volumes do produto através de dutos dedicados, os chamados alcooldutos.

O presente trabalho tem como objetivo verificar a corrosividade do etanol anidro, por meio de ensaios de imersão (aço-carbono AISI 1005 em contato com amostras nacionais coletadas na refinaria REPLAN e uma amostra de etanol importado). Os ensaios foram realizados por 21 dias empregando-se o etanol anidro P.A. para controle, sob três atmosferas: com aeração forçada com ar sintético superseco, naturalmente aerada e desaerada com nitrogênio ultrapuro.

Metodologia

Os corpos de prova de aço-carbono AISI 1005, com dimensões aproximadas de 6,0 cm de comprimento por 2,0 cm de largura e 0,14 cm de espessura, foram jateados com microesfera de vidro para a obtenção do perfil de rugosidade R_y entre 20 μm e 25 μm e limpos com banho ultrassom previamente aos ensaios de imersão.

As massas dos corpos de prova foram determinadas antes e após os ensaios. A massa final foi determinada após decapagem de acordo com a norma ASTM G 1: 2003 (2), seguido do cálculo da perda de massa. As taxas de corrosão foram calculadas a partir dos valores de perda de massa.

As amostras de etanol nacional coletadas (etanol anidro combustível) vieram do centro produtor de Araraquara até o terminal TEFER acondicionadas em vagões. Foi reservado um vagão para realizar as coletas no início, meio e fim do descarregamento do etanol. Paralelamente, foram realizadas coletas no parque de bombas do TEFER e na linha TEFER/REPLAN. Finalmente, foi coletada uma amostra no tanque TQ 4730, o qual recebeu o etanol de todos os vagões.

As amostras coletadas foram denominadas de:

- Vagão Início, Vagão Meio, Vagão Fim;
- Parque de Bombas Início, Parque de Bombas Meio e Parque de Bombas Fim;
- TEFER-REPLAN Início, TEFER-REPLAN Meio, TEFER-REPLAN Fim e;
- Tanque REPLAN.

Foram realizados ensaios de imersão com etanol anidro P.A. para efeito de controle e comparação dos resultados e com uma amostra de Etanol importado.

O tempo de exposição dos ensaios de imersão foi de 21 dias e todos foram realizados empregando-se o dispositivo formador de frestas confeccionado em Teflon[®] e adaptado da norma ASTM G 48: 2009 (3), como pode ser visto no desenho esquemático apresentado na Figura 1.

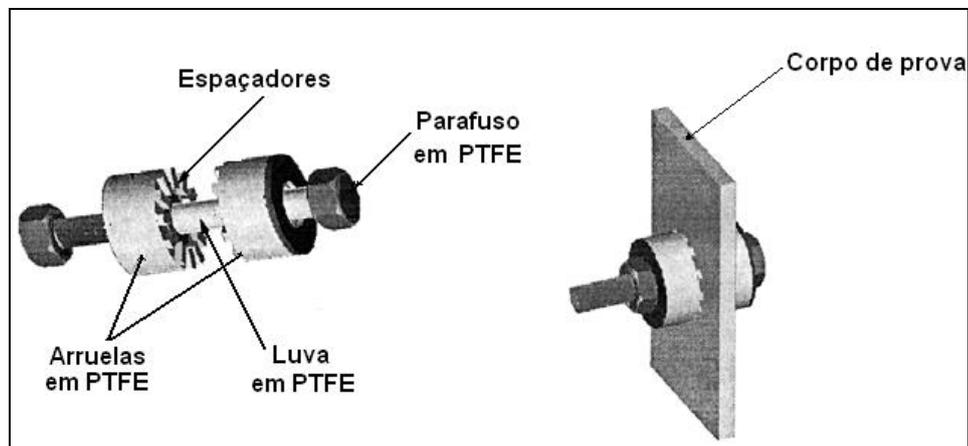


Figura 1 – Desenho esquemático do dispositivo formador de frestas. Adaptado da norma ASTM G 48: 2009 (2)

Os trabalhos foram realizados empregando-se recipientes desenvolvidos especialmente para a condução dos ensaios em etanol, conforme descrito em trabalho anterior (4), sob três condições de atmosfera:

- aeração forçada com ar sintético superseco;
- aeração natural e;
- desaeração com nitrogênio ultrapuro.

Na Figura 2, apresenta-se o recipiente com tubo em “S” para os meios com aeração natural, isto é, em contato com o ar atmosférico. O tubo em “S” foi preenchido por zeólitas e sílica gel para absorver a umidade relativa do ar e impedir que o etanol sofresse contaminação de água proveniente da atmosfera ambiente. Neste caso, a sílica gel agiu, também, como um indicador: quando azul, sabia-se que não havia absorção de umidade, quando rosa, substituía-se o tubo em “S” por outro contendo zeólitas e sílica gel regeneradas.

A caracterização da superfície dos corpos de prova após os ensaios de imersão foi feita por microscopia eletrônica de varredura empregando-se um microscópio eletrônico de varredura do tipo *field emission gun* (FEG) modelo FEI Quanta 400 em conjunto com a microanálise por energia dispersiva de raios X (EDS) para determinação dos elementos químicos presentes.

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).



Figura 2 – Recipiente de ensaio com tubo em S para os meios em contato com o ar atmosférico

Resultados

Nas Tabelas 1 e 2, são apresentadas as fotografias dos corpos de prova, após os ensaios de imersão para as amostras nacionais, para o etanol anidro P.A. (branco), e para o etanol importado, considerando-se as três atmosferas de ensaio.

^a Dra., Bacharel em Química – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

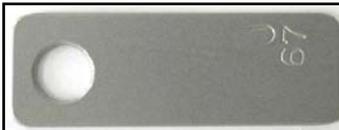
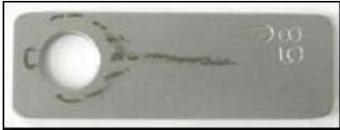
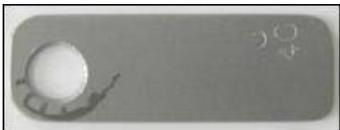
^b Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

^c Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

^d Dra., Bacharel em Física – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

^e Mestre, Engenheiro Mecânico – CENPES/PETROBRAS

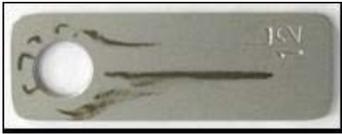
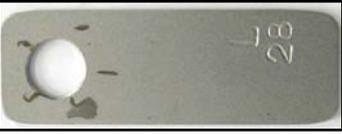
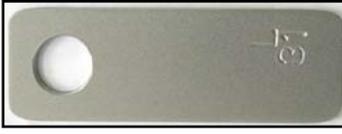
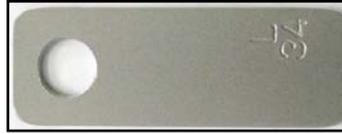
Tabela 1 – Fotografias dos corpos de prova após os ensaios de imersão para os meios: Vagão Início, Vagão Meio, Vagão Final, Parque de Bombas Início, Parque de Bombas Meio, Parque de Bombas Fim, para as atmosferas: desaerada, com aeração forçada e com aeração natural

Etanol	Atmosferas		
	Desaerada	Aeração Forçada	Aeração natural
Vagão Início			
Vagão Meio			
Vagão Fim			
Parque de Bombas Início			
Parque de Bombas Meio			
Parque de Bombas Fim			

Nas Tabelas 1 e 2, verifica-se que todos os corpos de prova ensaiados nas amostras de etanol coletadas no terminal ferroviário TEFER-REPLAN não apresentaram quaisquer alterações sob as atmosferas de aeração forçada e aeração natural. Em contra partida, todos os corpos de prova ensaiados nas amostras de etanol sob atmosfera desaerada apresentaram manchas escuras nas frestas.

Os corpos de prova ensaiados em etanol importado apresentaram manchas escuras nas frestas para todas as atmosferas estudadas, sendo que, para a atmosfera desaerada, foram observadas também manchas ao longo dos corpos de prova, Tabela 2.

Tabela 2 – Fotografias dos corpos de prova após os ensaios de imersão para os meios: linha TEFER-REPLAN Início, linha TEFER-REPLAN Meio, linha TEFER-REPLAN Fim, Tanque REPLAN, Etanol importado, Etanol Anidro P.A., para as atmosferas: desaerada, com aeração forçada e com aeração natural

Etanol	Atmosferas		
	Desaerada	Aeração Forçada	Aeração natural
TEFER-REPLAN Início			
TEFER-REPLAN Meio			
TEFER-REPLAN Fim			
Tanque REPLAN			
Etanol importado			
Etanol Anidro P.A.			

Os corpos de prova mantidos em contato com o etanol anidro P.A. não exibiram qualquer alteração de cor nem a ocorrência de pontos escuros, ou, manchas em todas as condições de ensaio, evidenciando que o etanol com elevado grau de pureza não é agressivo, para as três atmosferas estudadas, (ver Tabela 2).

Os valores das taxas de corrosão estão apresentadas na Tabela 3. Pode-se verificar que eles foram muito baixos, para todas as amostras de etanol nas três atmosferas estudadas, e se mantiveram inferiores a 0,002 mm/ano. Por se tratar de medidas muito próximas dos limites de precisão dos instrumentos utilizados, os desvios experimentais foram elevados. Apesar disto, observa-se uma tendência predominante: as taxas de corrosão para a atmosfera desaerada foram as maiores dentre as atmosferas estudadas, exceto para o etanol importado.

Tabela 3 – Taxas de corrosão (mm/ano) do aço-carbono em diferentes amostras de etanol

Etanol	Taxa de corrosão (mm/ano)					
	Desaerada		Aeração Forçada		Aeração natural	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Vagão Início	0,0009	0,0004	0,0006	0,0003	0,00053	0,000013
Vagão Meio	0,0006	0,0003	0,0005	0,0004	0,00036	0,00025
Vagão Fim	0,0011	0,0004	0,0005	0,0003	0,00044	0,00013
Parque de Bombas Início	0,0008	0,0003	0,0008	0,0005	0,0008	0,0005
Parque de Bombas Meio	0,0013	0,0003	0,0005	0,0003	0,00034	0,00010
Parque de Bombas Fim	0,0013	0,0005	0,0006	0,0003	0,00036	0,00013
TEFER-REPLAN Início	0,0010	0,0003	0,0008	0,0003	0,0006	0,0004
TEFER-REPLAN Meio	0,00180	0,00019	0,0007	0,0003	0,0004	0,0003
TEFER-REPLAN Fim	0,0010	0,0003	0,00030	0,00013	0,00062	0,00014
Tanque REPLAN	0,00034	0,00016	0,0005	0,0003	0,0005	0,0003
Etanol Importado	0,0009	0,0003	0,00057	0,00005	0,0013	0,0013
Etanol Anidro P.A.	0,0004	0,00010	0,00040	0,00019	0,00043	0,00013

A seguir, são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova após os ensaios de imersão. As micrografias exemplificam as principais características das superfícies ensaiadas: pontos escuros, Figura 3, e manchas escuras, Figuras 4 e 5.

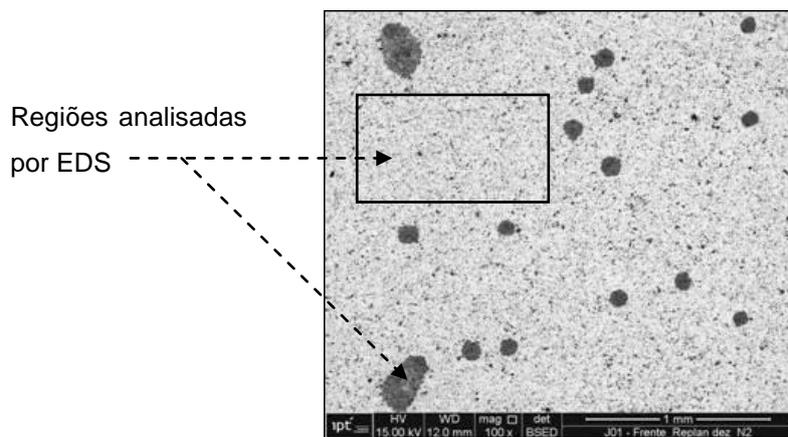


Figura 3 – Micrografia de um corpo de prova ensaiado em etanol Tanque REPLAN, sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro. Magnificação: 100 X

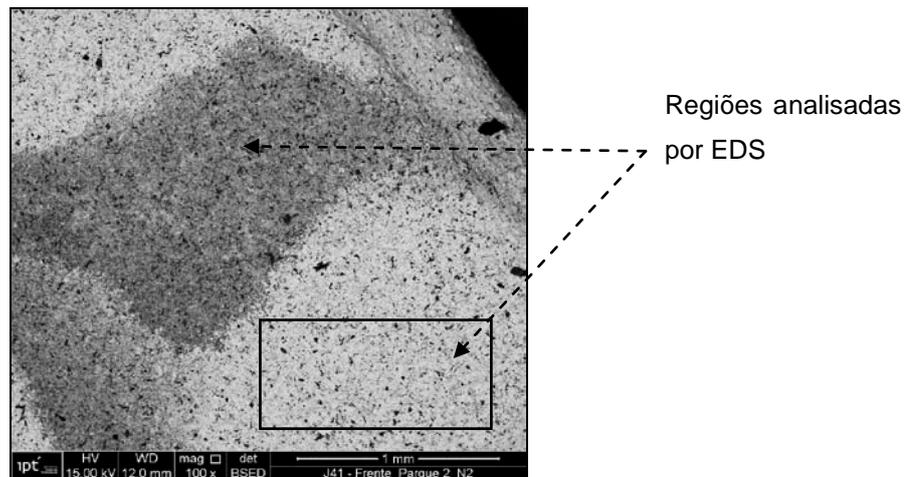


Figura 4 – Micrografia de um corpo de prova ensaiado em etanol Parque de Bombas Meio, sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro. Magnificação: 100 X

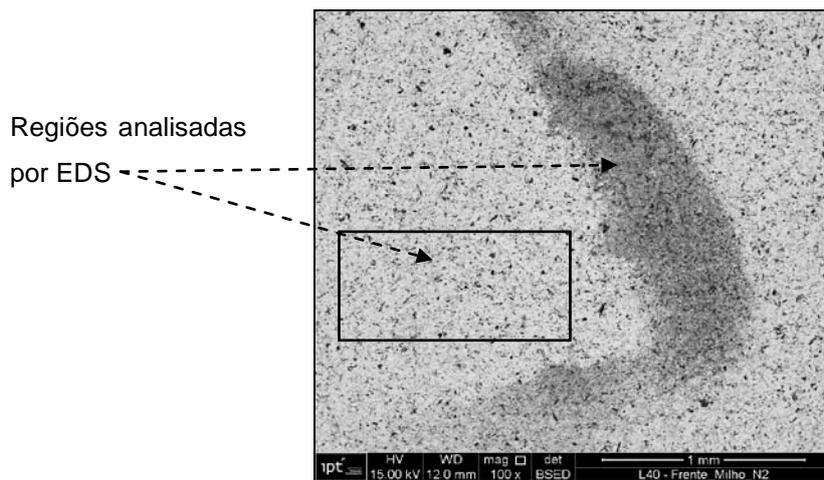
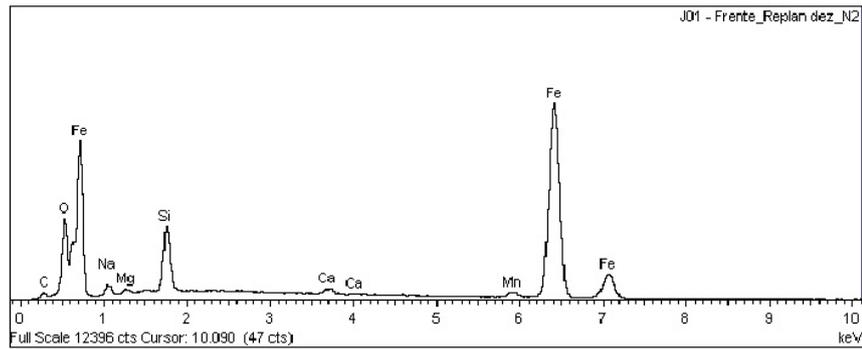


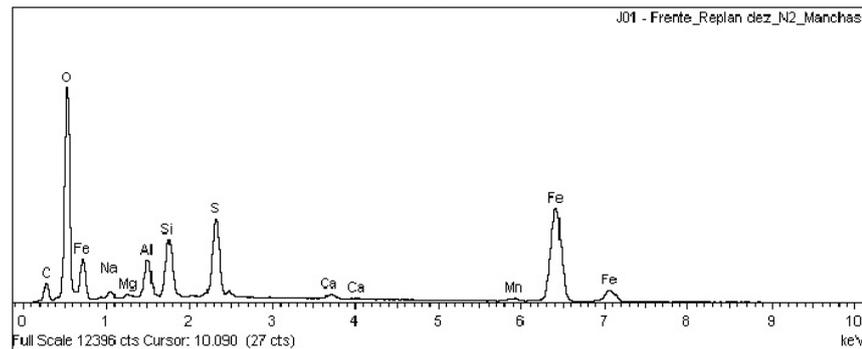
Figura 5 – Micrografia de um corpo de prova ensaiado em etanol importado, sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro. Magnificação: 100 X

As microanálises realizadas nas superfícies não atacadas (sem pontos escuros ou manchas) mostraram a predominância dos elementos oxigênio (O) e ferro (Fe), para os meios de etanol estudados, Figuras 6 (a), 7 (a) e 8 (a).

Já, nas Figuras 7 (b), 8 (b) e 9 (b), pode-se observar que as quantidades dos elementos carbono (C) e O aumentaram, do elemento Fe diminuiu e, o elemento enxofre (S) foi identificado nas regiões das manchas analisadas. A identificação do elemento S nestas regiões fortalece a possibilidade deste elemento estar associado à ocorrência de corrosão dos corpos de prova nos meios de etanol estudados.

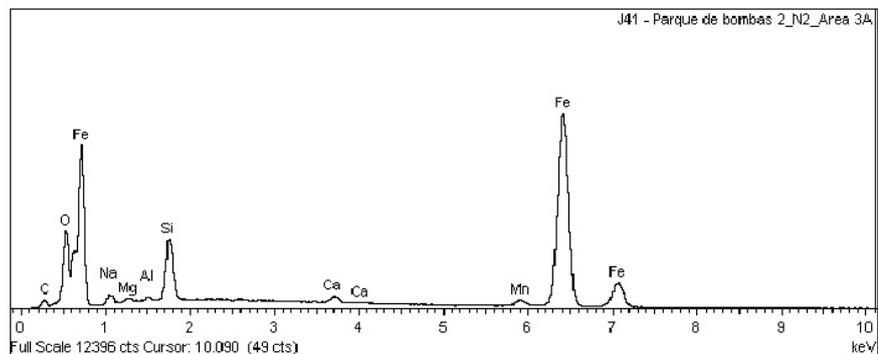


(a)

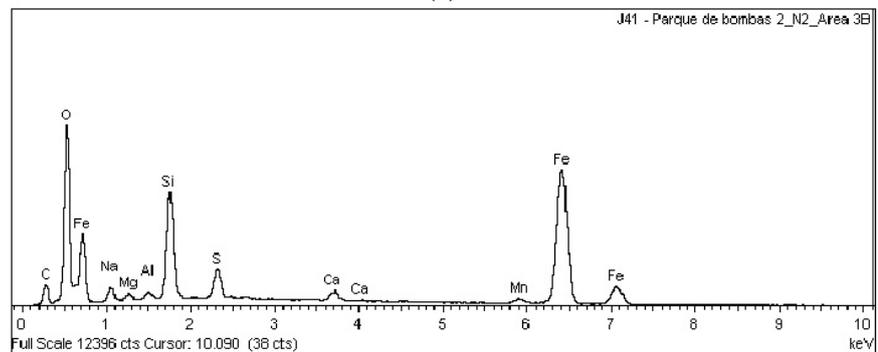


(b)

Figura 6 – Espectros das análises por EDS referentes às regiões assinaladas na Figura 3. (a) região sem mancha. (b) região com mancha



(a)



(b)

Figura 7 – Espectros das análises por EDS referentes às regiões assinaladas na Figura 4. (a) região sem mancha. (b) região com mancha

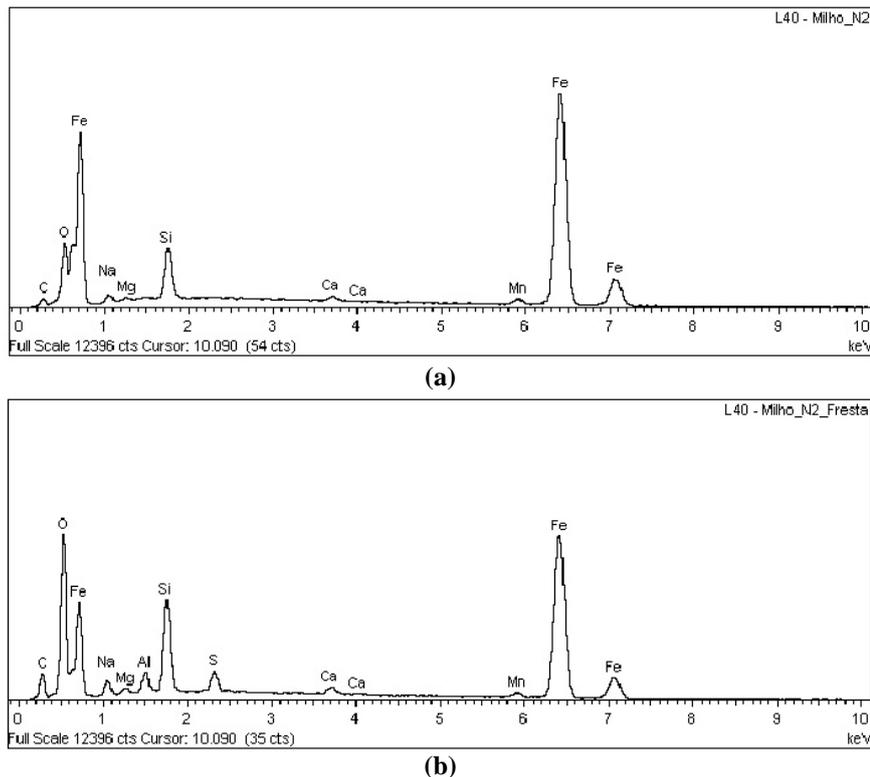


Figura 8 – Espectros das análises por EDS referentes às regiões assinaladas na Figura 5. (a) região sem mancha. (b) região com mancha

Discussão

Ensaio de imersão anteriores (4) indicaram a ocorrência de corrosão em frestas formadas nas regiões de fixação dos corpos de prova (parafusos), para o meio de etanol importado sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro.

Os ensaios aqui apresentados, que foram concebidos para estudar com mais controle a corrosão em frestas, comprovaram a ocorrência deste tipo de corrosão em meio de etanol anidro nacional sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro (todos os lotes coletados no terminal TEFER), sendo que, para o etanol importado, foi observada corrosão em frestas também sob atmosfera de ar sintético superseco e ar atmosférico.

Não se observou qualquer tipo de corrosão nos ensaios realizados em meio de etanol anidro P.A. VETEC, sob quaisquer atmosferas estudadas, fato que demonstra que o etanol de elevada pureza não provoca corrosão no aço-carbono e que a corrosão observada é decorrente dos contaminantes presentes no etanol combustível.

A corrosão observada foi do tipo localizada (corrosão em fresta) e como a atmosfera que favoreceu este tipo de corrosão foi a de nitrogênio (atmosfera pobre em oxigênio), pode-se admitir que a presença de oxigênio é muito importante para a formação de uma película de produtos com caráter protetor sobre as superfícies dos corpos de prova.

Os valores das taxas de corrosão foram determinados e se mostraram baixos, inferiores a 0,002 mm/ano. Os valores determinados são compatíveis com os obtidos por Monteiro *et al.* (5) para o aço-carbono em meio de etanol contendo contaminantes. As taxas de corrosão, ainda que muito baixas, evidenciaram que os meios ensaiados sob atmosfera de nitrogênio apresentaram os maiores valores de taxa de corrosão em relação às atmosferas de ar sintético e ar atmosférico.

As análises por EDS evidenciaram que as regiões não atacadas, portanto, sem manchas são mais ricas em ferro e possuem teores menores de carbono e oxigênio do que as regiões com manchas.

As regiões com manchas exibiram destacado decréscimo de Fe e elevação dos teores de O e C, além da presença de S. Estes resultados permitem admitir que as manchas são produtos de corrosão, devido à diminuição do teor de ferro e à elevação do teor de oxigênio e do teor de carbono. Este comportamento sugere que a corrosão deve ter a participação de um composto orgânico (um possível contaminante do etanol) e, provavelmente, que contenha enxofre.

Conclusões

Os ensaios de imersão foram realizados com dispositivo formador de fresta, sob atmosfera de nitrogênio ultrapuro, ar sintético superseco e ar atmosférico. Eles comprovaram a ocorrência de corrosão em frestas em meio de etanol anidro combustível (nacional), somente, sob atmosfera de nitrogênio para todos os lotes coletados, sendo que, para o etanol importado, foi observada corrosão em frestas também para as atmosferas de ar sintético superseco e ar atmosférico.

Não se observou qualquer tipo de corrosão nos ensaios realizados em meio de etanol anidro P.A., sob quaisquer atmosferas estudadas, evidenciando que a corrosão observada é proveniente de contaminantes presentes no etanol combustível. As análises por EDS das regiões que sofreram corrosão identificaram a presença do elemento enxofre, fato que indica a participação de contaminantes que contenham enxofre na corrosão em fresta observada.

Referências bibliográficas

- (1) SAFATLE, F. N. **A economia política do etanol** – a democratização da agroenergia e o impacto na mudança do modelo econômico. São Paulo: Alameda, 2011, p. 35-46.
- (2) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2003. G1: standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken. 9p.
- (3) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2009. G48-03: standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution. West Conshohocken. 11p.
- (4) SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z.; SANTOS, J. V. S.; BARBOSA, E. A.; PIMENTA, G. S. Ensaio de corrosão em meios de etanol: estudo individual dos possíveis contaminantes que constam da norma ASTM D 4806. In: 11ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 11, 2011, Porto de Galinhas. **Anais...**Porto de Galinhas: Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção, 2011. 1 CD.

- (5) MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, A. O.; CONTRI, P. P.; KURI, S. E. Evaluation of metallic corrosion caused by alcohol fuel and some contaminants. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 1024-1029, 2010.