

Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

O ESTADO DA ARTE DA CORROSÃO PELO ETANOL COMBUSTÍVEL

Célia Aparecida Lino dos Santos^a; Lorena Cristina de Oliveira Tiroel^b; Elcio Cruz de Oliveira^c; Neusvaldo Lira de Almeida^d

Abstract

Brazil is the world's largest producer of sugar cane and of sugar and the second largest producer of fuel ethanol. Ethanol has been using in the Brazilian energy matrix as a vehicular fuel since the 1970s with a consolidated transport, storage and distribution infrastructure. In the 1970s and 1980s, many studies were carried out in the country to verify the behavior of ethanol derived from sugar cane on the corrosion of metallic materials. Nowadays, other challenges have arisen, for example, ethanol is produced from sugarcane, maize and lignocellulosic products, called second generation ethanol. Ethanol fuel is an organic compound capable of solubilizing polar compounds such as water and non-polar such as gasoline independent of its source of production. This behavior allows several compounds to interact and participate in the corrosion processes on various metallic materials. The objective of this work is to present, in the form of a bibliographical review article, the state of the art of corrosion of steel alloys used in tanks and pipelines by fuel ethanol and its blends with gasoline.

Keywords: fuel ethanol; corrosion; metallic material; stress corrosion cracking.

Resumo

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar e de açúcar e o segundo maior produtor mundial de etanol combustível; sendo que, desde a década de 1970, utiliza-o em sua matriz energética como combustível veicular dispendo de consolidada infraestrutura de transporte, armazenagem e distribuição desse produto. Nas décadas de 1970 e 1980, muitos estudos foram desenvolvidos no país com o objetivo de verificar o comportamento do etanol de cana de açúcar frente à corrosão dos materiais metálicos. Atualmente, outros desafios surgiram, como por exemplo, produz-se etanol a partir da cana de açúcar, do milho e de produtos lignocelulósicos, o denominado etanol de segunda geração. Independente da sua fonte de produção, o etanol combustível é um composto orgânico capaz de solubilizar compostos polares como a água e apolares como a gasolina. Esse comportamento permite que vários compostos interajam e participem dos processos de corrosão frente a diversos materiais metálicos. O objetivo desse trabalho é apresentar, na forma de artigo de revisão bibliográfica,

^aDra. em Ciências (Físico-Química), Bel^a e Lic^a em Química, Laboratório de Corrosão e Proteção – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A - IPT

^bMe Eng. Química – Eng^a de Terminais e Dutos – PETROBRAS TRANSPORTES S.A

^cD.Sc., Desenvolvimento Tecnológico e Automação / Petrobras Transporte S.A. & PósMQI / PUC-Rio

^dMe. Eng. Metalurgia e Materiais, Físico, Laboratório de Corrosão e Proteção – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A – IPT

o estado da arte da corrosão de ligas de aço empregadas em tanques e dutos pelo etanol combustível e suas misturas com gasolina.

Palavras-chave: etanol combustível; corrosão; material metálico, corrosão sob tensão.

Introdução

O Brasil é o país com ampla experiência em produção, armazenagem e distribuição de etanol combustível anidro para ser adicionado à gasolina e álcool hidratado para abastecimento direto da frota de veículos leves. Desde meados da década de 1970, o país se estruturou e tem mantido o *know-how* nesse setor.

Esse trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre a corrosão de ligas de aço-carbono empregadas em tanques e dutos pelo etanol combustível e suas misturas com gasolina e abordará, também, os desafios que as novas tecnologias de produção de etanol reservam ao mercado consumidor nacional.

Metodologia

A revisão bibliográfica abrangeu as seguintes bases de dados:

- ISI Web of Knowledge.
- SciELO Citation Index.
- Scopus.
- Repositórios digitais de dissertações e teses.

Todas as buscas foram feitas com base nas palavras-chave contidas no título e no resumo e as estratégias de buscas empregadas nas bases de dados e utilizaram as seguintes palavras-chave:

- Fuel ethanol and corrosion.
- Fuel ethanol blend and corrosion.
- Fuel ethanol and corrosion inhibitor.
- Fuel ethanol and stress corrosion cracking and carbon steel.
- Fuel ethanol and multi-product pipeline transport and corrosion.

Revisão bibliográfica

O Brasil é o maior produtor mundial de cana de açúcar e de açúcar e o segundo maior produtor mundial de etanol (álcool etílico) combustível, ficando atrás somente dos Estados Unidos da América. O Brasil também é o pioneiro na utilização de etanol como combustível veicular a partir da implementação do PROÁLCOOL (Programa Nacional do Álcool), em 1975, quando o álcool etílico hidratado combustível (AEHC, 95 % de etanol e 5 % de água) passou a ser empregado diretamente nos veículos leves. Entretanto, desde 1931, a adição de 5 % de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina é obrigatória (1).

A quantidade de etanol anidro adicionado à gasolina variou muito ao longo dos anos; devido, inicialmente, à crise mundial do petróleo na década de 1970 e, posteriormente, às flutuações de oferta e dos preços de mercado do etanol combustível e do açúcar. Desde 2015, o percentual obrigatório de etanol anidro combustível na gasolina comum é de 27% e na gasolina premium é de 25 %, conforme Portaria Nº 75, de 5 de março de 2015, do Ministério

da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2) e Resolução Nº 1, de 4 de março de 2015, do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (3).

A partir do PROÁLCOOL, o país desenvolveu uma infraestrutura de produção e de distribuição de combustíveis baseada em diversos modais de transporte (rodoviário, ferroviário, fluvial e dutoviário) e sistemas intermediários de armazenagem, Figura 1, (4).

O etanol das usinas produtoras é recebido por modal rodoviário e despachado por diferentes modais, em geral, aquele que proporcione maior economia, ferroviário; fluvial ou dutoviário, para os terminais ou as bases primárias das distribuidoras de combustível, onde se realiza a mistura com gasolina. A gasolina com etanol (gasolina C) é distribuída para as bases secundárias ou diretamente aos postos revendedores das bandeiras nacionais e multinacionais, Figura 1, (4).

Esse complexo sistema de recepção e distribuição do etanol combustível exige manutenção constante porque movimenta volumes expressivos diariamente e, também, porque o transporte do etanol exige cuidados adicionais devido à sua elevada higroscopicidade e maior capacidade de dissolução de compostos em comparação com os derivados de petróleo (4).

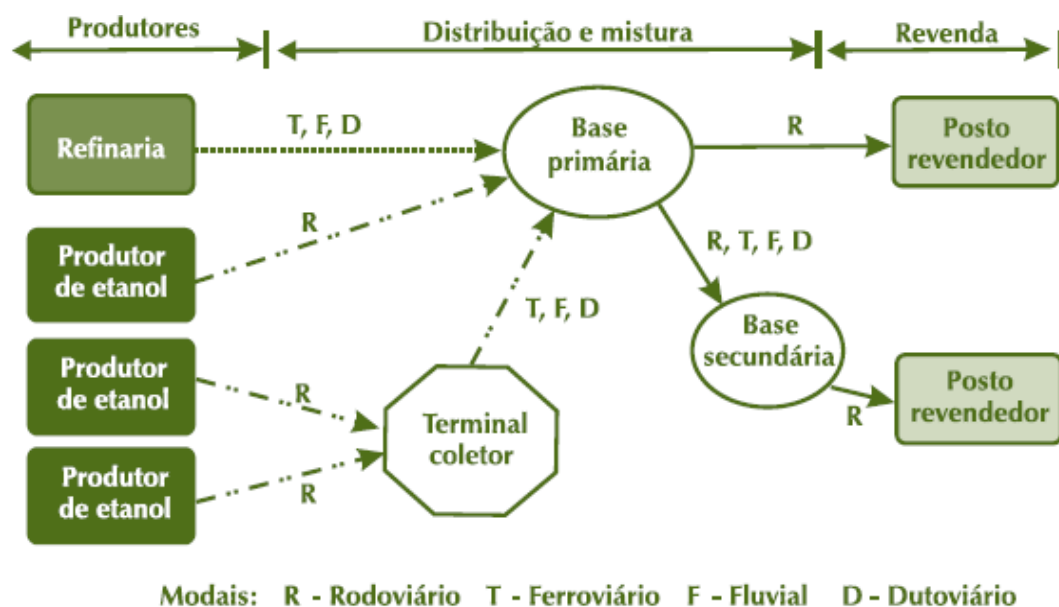


Figura 1 – Representação esquemática da produção e distribuição de combustível (gasolina e etanol) no Brasil.

Fonte: Adaptado de (4).

Quando o Brasil implementou o programa PROÁLCOOL, houve um período de muitos trabalhos relacionados à corrosão do álcool combustível frente aos diversos materiais metálicos utilizados nos automóveis da época. O etanol comercializado, então, era totalmente produzido a partir da cana de açúcar e se mostrou mais agressivo que a gasolina. Foi necessário adaptar os veículos ao novo combustível introduzido no mercado.

Um dos trabalhos pioneiros foi desenvolvido por Tanaka et al. (5). Os autores estudaram o efeito de contaminantes sobre a corrosão do aço carbono pelo álcool carburante. Esse estudo foi conduzido por meio de ensaios de imersão para a determinação da perda de espessura dos corpos de prova que foram expostos ao álcool carburante (AEHC) sem e com a adição individual de íons cloretos, íons cúpricos e ácido acético. Os ensaios de imersão foram realizados em béqueres cobertos por películas plásticas flexíveis e em béqueres não cobertos.

Segundo Tanaka et al. (5), foi considerada a possibilidade de realizar ensaios de polarização linear, no entanto, face à elevada resistividade do meio, não foi possível compensar a queda ôhmica com a instrumentação disponível à época. Recusou-se, também, empregar um eletrólito suporte para não alterar as propriedades intrínsecas do AEHC.

Os resultados mostraram que (5):

- os valores de perda de espessura foram muito maiores para os ensaios realizados com o béquer descoberto do que coberto;
- as condições das soluções alcoólicas podem ter sofrido alterações em função da evaporação do etanol e da variação do teor de água;
- a corrosão em meio de AEHC sem ou com aditivos era do tipo pite;
- houve um tempo de incubação antes da ocorrência dos pites para os meios de AEHC sem aditivos e adicionados individualmente de íons cloreto e de íons cúpricos, sendo que a taxa de corrosão aumentou com o teor de cloretos e diminuiu com a adição de íons cúpricos;
- o comportamento do ácido acético não ficou bem definido.

Kajimoto e Wolyneec (6) desenvolveram trabalho intitulado “A avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metálicos em álcool etílico hidratado combustível (AEHC) Parte I – Ensaio em laboratório”. Nesse trabalho, foram realizados ensaios de imersão em corpos de prova de aço-carbono revestidos com alumínio (aspersão térmica); cádmio; cádmio bicromatizado; chumbo; cromo duro; Dacromet (marca comercial de um revestimento especial de zinco); fosfatos; níquel (eletrolítico e deposição química-químico); zinco; zinco bicromatizado e zinco/alumínio, além do alumínio anodizado. Os corpos de prova foram ensaiados em AEHC sem e com a adição individual de íons cloretos (NaCl) e íons sulfatos (Na_2SO_4 ou H_2SO_4).

Os revestimentos de cádmio e de cromo duro apresentaram o melhor desempenho frente ao AEHC; sua resistência à corrosão não foi afetada pelos ânions cloretos e sulfatos em concentrações de até 10 mg/100 mL. O alumínio anodizado (óxido de alumínio) e o revestimento Dacromet apresentaram bom desempenho desde que se garantisse a continuidade do revestimento; a presença de cloretos e sulfatos diminuiu a resistência da camada do óxido de alumínio enquanto que o revestimento Dacromet foi afetado somente pelos cloretos. Os revestimentos de níquel eletrolítico e níquel químico apresentaram um desempenho satisfatório, porém, recomendou-se que fosse aplicada uma camada intermediária de um revestimento mais nobre, por exemplo, de cobre. O níquel eletrolítico foi afetado pelos cloretos e o níquel químico foi afetado pelos cloretos e sulfatos. O revestimento de estanho apresentou bom desempenho, porém, recomendou-se que fosse aplicada uma camada intermediária de um revestimento mais nobre, por exemplo, de cobre, à semelhança do revestimento de níquel. Os revestimentos de alumínio, de chumbo, de fosfatos, de zinco, e de zinco-alumínio apresentaram desempenho insatisfatório frente ao AEHC. A cromatização retardou o início da corrosão tanto de zinco como do cádmio (6).

Tanaka et al. (7) desenvolveram trabalho intitulado “A avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metálicos em álcool etílico hidratado combustível (AEHC) Parte II – Comparação entre resultados de ensaios em laboratório e em campo”. Como o próprio título revela, foi comparado o revestimento de componentes retirados de veículos da primeira geração de automóveis movidos a álcool após cerca de 30.000 km de utilização normal em cidade e em rodovia. Os componentes revestidos com fosfato e com zinco apresentaram desempenho insatisfatório, conforme os ensaios em laboratório haviam indicado. Para o revestimento de estanho, percebeu-se que defeitos causados durante a conformação mecânica

por estampagem poderiam ter sido uma fonte de dano ao revestimento. Observou-se também pontos de corrosão do substrato que revelaram a presença de porosidade na camada de estanho fato que reforçou a ideia da necessidade de uma camada intermediária de um metal mais nobre para a proteção do substrato. O revestimento de cádmio resistiu à corrosão para os componentes em que não havia escoamento de fluido e sofreu danos para os componentes sob a influência de escoamento de fluido. De modo geral, o desempenho dos revestimentos ensaiados em laboratório apresentou boa correlação com os revestimentos dos componentes retirados dos veículos após 30.000 km; destacou-se, porém, a influência que o escoamento de fluido pode exercer sobre os revestimentos quando da utilização normal do veículo.

Segundo Wolynec (1984) citado por (1), com a substituição ou com o recobrimento de mais de 300 componentes de veículos leves, os problemas de corrosão foram diminuídos.

Tanaka (1983) em seu trabalho intitulado “Corrosão de metais pelos álcoois: revisão bibliográfica” fez uma análise abrangente do efeito dos álcoois (metanol, etanol e álcoois superiores) frente a vários metais e ligas metálicas (8). Nesse trabalho, um tópico foi dedicado ao AEHC frente ao aço-carbono e a diversos revestimentos metálicos, e, um fato que merece destaque é o trabalho de Costa Jr e Guimaraes que trabalharam com corpos de prova instalados em oleodutos, citado por (8). Eles verificaram que as taxas de corrosão do aço-carbono eram maiores naqueles corpos de prova que haviam entrado em contato alternado com hidrocarbonetos e álcool, chegando a ser cerca de seis vezes superior em relação à taxa de corrosão de corpos de prova que foram instalados em dutos que transportavam exclusivamente álcool hidratado, ressaltando o efeito deletério que a contaminação com gasolina por acarretar ao álcool combustível.

Tanaka (1984), em sua tese de doutorado intitulada “Corrosão do aço carbono pelo etanol”, realizou estudos empregando elipsometria com o objetivo de compreender o crescimento da película de óxidos sobre o aço contendo 0,44 % de carbono em meio de etanol anidro P.A. desaerado com gás nitrogênio. Neste sistema, foram estudados os seguintes contaminantes: água; cloreto de sódio e os ácidos acético, cítrico, fosfórico, nítrico e sulfúrico (9).

Os ensaios elipsométricos mostraram que a adição da água, de cloreto de sódio e dos ácidos citados elevaram a taxa de crescimento da película superficial em relação ao etanol anidro P.A. A elevação da taxa de crescimento da película chegou a ser superior cerca de duas ordens de grandeza com a adição de 50 % de água ao etanol anidro e, quatro ordens de grandeza maior para a adição simultânea de 75 mg L⁻¹ de ácido sulfúrico e 5 % de água (9).

Tanaka (1984) verificou que a adição de 50 % de água e a adição de 0,5 mg L⁻¹ de cloreto de sódio determinou a ocorrência de corrosão localizada (pites) ao final dos ensaios; que a adição de 100 mg de ácido fosfórico levou ao crescimento de uma película superficial, provavelmente de fosfato de ferro. Verificou, também, que as superfícies ensaiadas apresentaram-se como se tivessem sido atacadas metalograficamente, logo após os ensaios com a adição simultânea de 75 mg L⁻¹ de ácido sulfúrico e 5 % de água (9).

Amaral (1984), em sua dissertação de mestrado intitulada “Corrosão de vários materiais metálicos em AEHC e sua inibição a 25° C”, estudou o comportamento de metais e de ligas metálicas como o aço-carbono 1010, o cobre comercial, o latão (70 Cu-30 Zn) e o par galvânico aço-carbono-latão em álcool etílico combustível sem e com aditivos como íons cloretos, acetato de sódio, ácido benzóico, trietanolamina, butanodiol e inibidor de corrosão comercial (Proal). Foram realizados ensaios de imersão e ensaios eletroquímicos de polarização anódica e catódica. Os íons cloretos aceleraram a corrosão de todos os materiais metálicos estudados em AEHC; a ausência de oxigênio acelerou a corrosão de todos os materiais metálicos estudados em AEHC; o acetato de sódio e o inibidor comercial (Proal)

apresentaram a melhor inibição dos materiais metálicos frente ao AEHC; o emprego de perclorato de potássio como eletrólito suporte em AEHC nos ensaios eletroquímicos interferiu na forma das curvas de polarização do aço, do latão e do cobre.

A década de 1980 foi rica em pesquisas nacionais envolvendo o AEHC as quais foram realizadas empregando, principalmente, os ensaios de imersão. De maneira sintética, os resultados destes estudos indicaram como os principais fatores que aceleravam a corrosão em AEHC:

- pH – Cavalcanti et al. (1987); Bastos et al. (1989) citados por (1);
- íons cloreto – Wanderley et al. (1989); Vargas e Uller (1985); Guastaldi et al. (1983); Carbonel e Sathler (1982); Carbonel (1983) citados por (1);
- íons sulfato – Vargas e Uller (1985); Cavalcanti et al. (1987); Wanderley et al. (1983); Uller et al. (1984) citados por (1);
- íons acetato – Carbonel (1983) citado por (1);
- água – Vargas e Uller (1985); Cavalcanti et al. (1987); Bastos et al. (1989); Carbonel e Sathler (1982); Carbonel (1983); Uller et al. (1984) e Oliveira (1983) citados por (1).

Apesar das dificuldades experimentais para a realização de ensaios eletroquímicos em álcool combustível devido à sua baixa condutividade, muitos trabalhos foram realizados. D'alkaine et al. (1980) e D'alkaine et al. (1983) publicaram trabalhos pioneiros empregando técnicas potencioestáticas, galvanostáticas e voltamétricas (11, 12).

Athayde et al. (1987) publicaram artigo sobre o comportamento anódico do ferro em meio de etanol contendo diferentes quantidades de água. Os autores desenvolveram uma metodologia para sistemas altamente resistivos empregando-se uma célula simétrica com um eletrodo auxiliar grande e geometria fixa. Com isso, foi desenvolvido um sistema para determinar a queda ôhmica e corrigir as medições de polarização. Ficou demonstrado que era possível estudar a dissolução do ferro em etanol sem adição de qualquer eletrólito de suporte. Em relação ao íon perclorato, normalmente adicionado a este meio, verificou-se que a sua adição altera o comportamento anódico de ferro, introduz uma transição ativo-passivo e torna o metal mais ativo na região de potencial que precede a região de passivação (13).

Souza et al. (1987) realizaram ensaios de impedância eletroquímica empregando células eletroquímicas de dois e três eletrodos. As medidas realizadas com dois eletrodos mostraram-se mais sensíveis que as realizadas com a célula de três eletrodos. A adição de etanolaminas ao álcool combustível reduziu os valores de perda de massa dos corpos de prova, no entanto, a adição de trietanolamina gerou corrosão localizada (14).

Vivanco (1999), em sua tese de doutoramento intitulada “Influência da área do eletrodo na determinação da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade”, estudou a influência da área do eletrodo na determinação da velocidade de corrosão do aço-carbono AISI 1020 em AEHC por meio de técnicas de polarização. O autor verificou que o potencial de corrosão não variou com a diminuição da área do eletrodo e, para eletrodos com diâmetros abaixo de 100 μm , a corrente de corrosão assumiu comportamento estável com valores entre 0,13 nA a 0,25 nA (15).

Assis (2012), em sua dissertação de mestrado intitulada “Avaliação da corrosividade do etanol combustível utilizando arranjo de microeletrodos”, desenvolveu um arranjo de microeletrodos de cobre construídos por fotolitografia para a verificação da queda ôhmica em AEHC sintético contendo os valores máximos permitidos pela resolução ANP nº 36/2005. A autora verificou que a resistência do meio aumentou à medida que se diminui o diâmetro do microeletrodo quando considerado um eletrodo unitário, no entanto, a resistência diminuiu

com o diâmetro do microeletrodo quando considerado num arranjo. Em relação à queda ôhmica, esta diminuiu com o decréscimo do diâmetro e por meio da compensação da queda ôhmica, observou-se que as compensações tiveram maior efeito nos microeletrodos de menor área (16).

Santos et al. (2010) desenvolveram trabalho como objetivo de verificar a corrosividade do etanol (álcool etílico anidro combustível – AEAC) a partir de soluções simuladas, por meio de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando-se aço-carbono como eletrodo de trabalho (com grande área) e o aço inoxidável AISI 316 como eletrodo auxiliar (com grande área) e eletrodo de quase-referência, sendo que a distância entre os eletrodos foi fixada e não se empregou eletrólito suporte. Foram estudados o etanol anidro de grau analítico sem e com a adição de água, de ácido acético e de cloreto de sódio nos limites previstos pela norma ASTM D 4806 (2009). O etanol anidro mostrou-se pouco agressivo. A adição de 1 % de água e da mistura 1 % de água e ácido acético ao etanol anidro não tornou os meios mais agressivos e houve o indicativo experimental da formação de uma película protetora sobre a superfície do aço-carbono nessas condições. A presença de cloreto mostrou-se agressiva indicando processo corrosivo (17).

Bragagnolo et al. (2011) estudaram a absorção de água pelo etanol anidro de diferentes fontes. Foram estudadas três amostras de etanol: de cana de açúcar, de milho e etanol puro de qualidade analítica P. A. (anidro) e se verificou a capacidade dessas amostras absorverem vapor d'água da atmosfera. Duas condições de exposição foram consideradas: semiaberto e aberto. Para o sistema semiaberto, utilizou-se um frasco de vidro com capacidade de 550 mL e tampa metálica na qual foram feitos três furos a fim de permitir o contato das amostras testadas com o ar atmosférico. O frasco foi preenchido com três volumes diferentes (250 mL, 375 mL e 550 mL) para cada amostra de etanol. Para o sistema aberto, empregou-se um cilindro graduado de 250 mL e um volume de 250 mL de cada amostra. Determinou-se o teor de água em função do tempo de exposição que foi de 80 horas. A determinação do teor de água foi feita pelo método de Karl Fischer (titulação potenciométrica). Para o sistema semiaberto, observou-se que, quando os frascos não estavam completamente preenchidos, a taxa de absorção de água das amostras foi praticamente a mesma (entre 0,008 %/h e 0,009 %/h para o volume de 250 mL), independentemente da origem do etanol. No entanto, quando o sistema foi completamente preenchido, a amostra de etanol de maior pureza (P.A.) apresentou a maior taxa de absorção (0,012 %/h). Verificou-se também que quanto maior o espaço vazio (espaço vapor) maior a taxa de absorção de água para todas as condições estudadas. Para o sistema aberto, a taxa de absorção de água das três amostras de etanol apresentou a mesma ordem de grandeza (0,010 %/h) (18).

Moreira et al. (2010) desenvolveram trabalho com etanol combustível anidro e hidratado (AEHC e AEAC). Em condições de estagnação, as quais representam eventuais momentos de parada do escoamento do produto em um duto, o etanol hidratado foi agressivo às ligas API 5L X46 e API 5L X65. Em condições de movimentação (circulação do fluido), essa agressividade não foi observada. O etanol anidro não foi agressivo às ligas API 5L X46 e API 5L X65, seja na condição de estagnação ou na condição de movimentação (exceto, se houvesse absorção acidental de água). No entanto, a agressividade das amostras de AEHC e de AEAC aumentou e houve mudança na coloração após essas amostras terem passado por dutos previamente corroídos internamente (os quais representavam o transporte do etanol por meio de polidutos). A gasolina brasileira (E25, mistura composta por 25 % AEAC em gasolina tipo A) não foi agressiva às ligas API 5L X46 e API 5L X65, tanto em condições de estagnação quanto em condições de movimento (exceto, se houvesse absorção acidental de água) (19).

Santos et al. (2011) realizaram ensaios de imersão (período de 21 dias) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em etanol anidro P. A. sem e com os contaminantes que constam da norma ASTM D 4806 (ASTM, 2006c), em seus limites máximos, com o objetivo de verificar a agressividade dos aditivos estudados. Os ensaios de imersão e de EIE foram realizados em meio aerado (com borbulhamento de ar sintético superseco) e desaerado (com borbulhamento de nitrogênio ultrapuro). Os meios estudados foram: etanol anidro P. A. (com até 0,2 % (v/v) de água) e etanol P. A. (com até 1,0 % (v/v) de água). Além destes meios, foram estudados, individualmente, os seguintes contaminantes: ácido acético; cloreto de sódio; gasolina (desnaturante) e metanol todos dissolvidos em etanol P. A. (com até 1,0 % (v/v) de água). Para que os ensaios de imersão pudessem ser devidamente controlados, foram desenvolvidos frascos de imersão especiais que permitiram a manutenção dos gases injetados e, também, a não absorção de água da atmosfera pelo etanol. Nos ensaios de imersão em meio aerado, para quaisquer das condições estudadas, não se observou corrosão. Já para o meio desaerado, foram observadas manchas de corrosão na região de fixação dos corpos de prova (região de possível formação de fresta) para os meios contendo cloreto de sódio e ácido acético. Os ensaios de EIE mostraram que o cloreto de sódio foi o contaminante com maior potencial corrosivo, seja em meio aerado ou desaerado. Os meios desaerados contendo cloreto de sódio e ácido acético mostraram-se susceptíveis ao surgimento de corrosão em frestas e os ensaios de EIE apontaram o cloreto de sódio como o contaminante mais agressivo, seja em meio aerado ou desaerado (20).

Santos et al. (2012) verificaram a ocorrência de corrosão em fresta do aço baixo carbono em etanol anidro combustível (AEAC). 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 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 elementar nas regiões corroídas. Este resultado indicou que a contaminação do etanol por compostos de enxofre favoreceu a ocorrência de corrosão em frestas (21).

O desempenho de outras ligas frente à corrosão pelo etanol combustível foi estudado por Traldi et al. (2001), Traldi (2003) e Santos (2004) citados por (1). A resistência à corrosão de ligas de Al-Si-Cu em etanol puro ou com adição de ácido e cloretos foi avaliada por meio de ensaios de perda de massa, de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Essa liga, que é empregada em cilindros automotivos, não apresentou corrosão significativa em etanol (1).

Lins et al. (2005) realizaram ensaios de imersão de ligas de Fe-Mn-Al-Si-C em gasolina, álcool combustível, solução de 40 % de ácido láctico, solução de 3 % de cloreto de sódio e em água em ebulição. As ligas imersas em álcool combustível (AEHC) apresentaram corrosão localizada por pites, com aumento da concentração de Fe, Mn, Cl e SiO₂ na solução alcoólica após o período de imersão (22).

Em 2004, um novo tema relacionado ao etanol combustível foi abordado por Kane et al. (2004). Tratou-se de um estudo sobre corrosão sob tensão fraturante (*stress corrosion cracking – SCC*) em sistemas de armazenagem e transporte de etanol combustível. Os autores verificaram que os fatores que aumentaram a agressividade e provocaram a falha do aço-carbono por SCC em etanol combustível foram o teor de água, a diminuição do pH e a concentração de enxofre, sulfato e cloreto (23).

Na esteira desse estudo, muitos outros trabalhos foram desenvolvidos (24-34). Em linhas gerais eles tratam do estudo da corrosão sob tensão fraturante do aço-carbono em etanol combustível ou em soluções simuladas considerando-se os compostos presentes na norma ASTM D 4806. O efeito da adição individual ou de todos os compostos previstos na norma já foi bastante explorado assim como a microestrutura dos aços e o efeito de inclusões metálicas. Os principais agentes causadores de SCC sobre aços-carbono em etanol combustível apontados nesses trabalhos foram a quantidade de oxigênio, o teor de água, a acidez e a presença de cloretos.

Vale ressaltar que grupos de pesquisas brasileiros também se envolveram com o entendimento da ocorrência de SCC em etanol de cana de açúcar (27-29). Houve o desenvolvimento da metodologia dos ensaios de tração com baixa tensão de deformação (27) e o estudo da influência de contaminantes sobre a ocorrência de SCC (28).

Santos et al. (2013) (29) estudaram a corrosão sob tensão do aço API 5L X70 em etanol de diferentes procedências: etanol anidro P.A., etanol da cana de açúcar (distintos lotes de uma refinaria) e etanol de milho. Foram utilizados, nos ensaios, corpos de prova com entalhe em forma geométrica “V” sob reduzida taxa de deformação ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mm.s}^{-1}$) e atmosferas de nitrogênio ultrapuro e ar sintético superseco. O etanol anidro P.A. não apresentou corrosão sob tensão; o etanol de cana de açúcar manifestou uma ligeira ação agressiva, particularmente para a atmosfera de ar sintético e o etanol de milho foi bastante agressivo na atmosfera de ar sintético (29).

Santos et al. (2018) (34) estudaram o comportamento do aço API 5L X70 em meio de solução simulada de etanol combustível segundo a norma ASTM D 4806-11, substituindo-se a gasolina empregada como desnaturante pelo hidrocarboneto alifático hexano, além das soluções de etanol P.A. contendo hexano, íons cloretos e ácido acético adicionados individualmente. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de ar sintético superseco e de nitrogênio ultrapuro. O meio mais agressivo foi a solução simulada com gasolina seguida da solução simulada contendo hexano. A solução de etanol P.A. com hexano e a solução de etanol P.A. com íons cloreto foram igualmente agressivas e a solução de etanol P.A. com ácido acético foi a menos agressiva. A atmosfera de nitrogênio tornou o meio de etanol P. A. com hexano mais agressivo do que sob a atmosfera de ar sintético. A presença de n-hexano mostrou-se tão agressivo quanto a presença dos íons cloreto, destacando a ação deletéria de hidrocarbonetos em misturas com etanol (34).

A experiência brasileira com a produção, distribuição e uso do etanol combustível foi descrita por Belincanta et al. (2016) (35). Nesse trabalho, os autores discutiram as características do mercado interno em que os veículos leves podem ser abastecidos com gasolina contendo de 18 % (v/v) a até 27,5 % (v/v) de etanol anidro ou com etanol hidratado, 7 % (v/v) de água. O risco de separação de fase das misturas gasolina-etanol induzida pela possível presença de água no etanol anidro é minimizado porque essa mistura é feita no terminal de distribuição, no próprio caminhão-tanque, ao invés de distribuí-la por meio de dutos. No caso do etanol, ele pode ser distribuído por meio de dutos ou caminhões, sendo que são poucos os dutos exclusivos para etanol. Para monitorar a qualidade desse produto, os autores indicaram vários pontos de amostragem como: nos tanques de armazenagem, nos dutos e em embarcações, se

for o caso. Para essas amostras, os autores destacaram a importância de se avaliar os seguintes parâmetros indicativos da qualidade do produto: quantidade de hidrocarbonetos e de água, cor, condutividade e acidez. Os autores consideraram de grande importância a tarefa de monitoramento dos vários setores envolvidos, a saber, distribuição, transporte e armazenamento do etanol para manter a qualidade do produto até o consumidor final.

Discussão

O emprego do etanol como combustível para veículos leves já produziu muitos estudos no campo da corrosão de materiais metálicos, no entanto, não se esgotou o conhecimento. A produção de etanol se diversificou muito no início do século XXI. Além da sua produção a partir de biomassa rica em açúcares (cana de açúcar e beterraba) e da biomassa rica em amido (milho, trigo, mandioca), pode-se obter etanol a partir de biomassa celulósica, Figura 2.

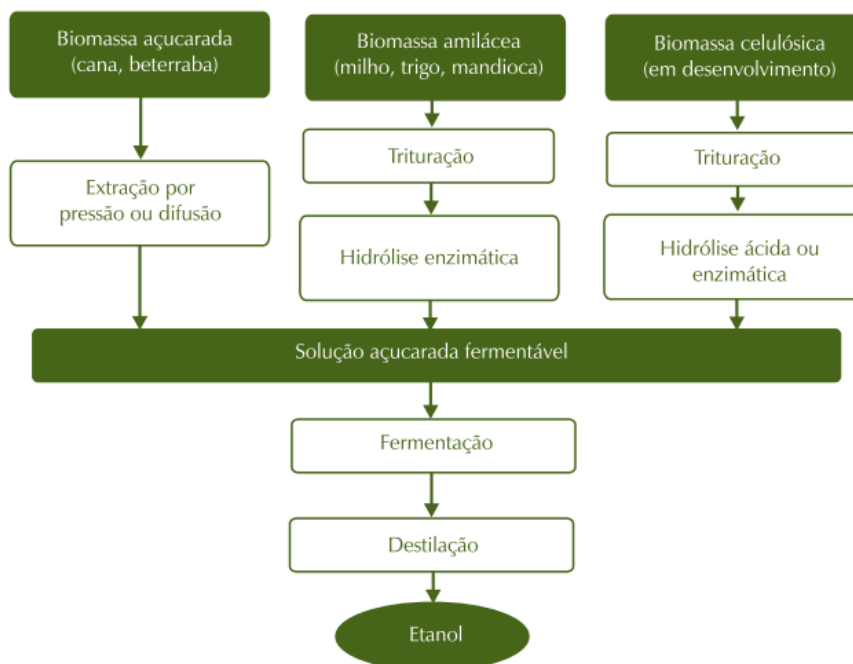


Figura 2 – Representação esquemática das fontes de biomassa para a produção de etanol.

Fonte: Adaptado de (4).

O etanol produzido a partir da celulose (palha da cana ou bagaço da cana) recebeu a denominação de etanol de segunda geração. Esse etanol está sendo incorporado pelas usinas produtoras e, segundo Boosle (2018) (36), a produção combinada de etanol de primeira geração (obtido a partir de biomassa rica em açúcares ou amido) e de segunda geração (celulósico), denominado de etanol 1,5 G, será uma realidade no Brasil até 2020.

Diante desse cenário, teremos no mercado um etanol combustível que deverá atender às especificações da Resolução ANP N° 36 e cujo comportamento pode ser distinto do etanol combustível atual devido ao seu novo processo de obtenção.

Com isso, o vasto conhecimento já acumulado será de grande importância para a compreensão do comportamento do etanol combustível 1,5 G frente aos materiais metálicos porque já conhecemos os tipos de corrosão que podem ocorrer, os metais e os revestimentos adequados e os principais compostos orgânicos e inorgânicos agressivos.

Conclusões

O Brasil foi o pioneiro no emprego do etanol combustível em sua matriz energética. No passado, a adoção desse combustível foi motivada pela crise do petróleo; nos dias atuais, o seu uso colabora para a redução da emissão de gases do efeito estufa.

Uma infraestrutura coesa e robusta foi construída para viabilizar a produção e distribuição do etanol e um amplo estudo para verificação da compatibilidade de diversos metais em etanol combustível foi realizado pela comunidade científica brasileira entre as décadas de 1970 e 1980. Nos veículos leves, componentes de chumbo, de zinco e suas ligas foram substituídos ou revestidos por camadas de melhor desempenho frente ao etanol, como por exemplo, pelo revestimento de níquel. Os compostos especificados nas normas foram estudados individual e conjuntamente com os estudos relacionados à corrosão por tensão fraturante em etanol combustível. Os principais fatores agressivos foram: teor de água, teor de cloretos, teor de hidrocarbonetos, acidez e quantidade de oxigênio.

O momento atual será dedicado à consolidação do conhecimento das características do etanol de segunda geração e suas misturas frente à corrosão metálica.

Referências bibliográficas

- (1) AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910–1916, 2009.
- (2) MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA (2015). **Portaria Mapa Nº 75 de 05/03/2015**. [S.l.]: DOU, 06 mar. 2015.
- (3) CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL – CIMA. (2015). **Resolução Cima Nº 1 de 04/03/2015**. [S.l.]: DO, 06 mar. 2015.
- (4) BNDES (ed.). **Bioetanol de cana-de-açúcar energia para o desenvolvimento sustentável**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2008.
- (5) TANAKA, D. K.; WOLYNEC, S.; FAIRBANKS, S.; PINTO, F. B. P. Efeito de contaminantes sobre a corrosão de aço carbono pelo álcool carburante. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 8, 1981, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1981. p. 59-69.
- (6) KAJIMOTO, Z. P.; WOLYNEC, S. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metálicos em álcool etílico hidratado combustível (AEHC). Parte I – Ensaio em laboratório. In: 3º Simpósio Nacional de Corrosão – Produção e Utilização do Álcool, 1983, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia/ Associação Brasileira de Corrosão, 1983. p. 237-249.
- (7) TANAKA, D. K.; KAJIMOTO, Z. P.; WOLYNEC, S. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metálicos em álcool etílico hidratado combustível (AEHC). Parte II – Comparação entre resultados de ensaios em laboratório e em campo. In: 3º Simpósio Nacional de Corrosão – Produção e Utilização do Álcool, 1983, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia/ Associação Brasileira de Corrosão, 1983. p. 93-103.
- (8) TANAKA, D. K.; WOLYNEC, S. Corrosão de metais pelos álcoois: revisão bibliográfica. In: 3º Simpósio Nacional de Corrosão – Produção e Utilização do Álcool, 1983, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia/ Associação Brasileira de Corrosão, 1983. p. 1-38.
- (9) TANAKA, D. K. **Corrosão do aço carbono pelo etanol**. 1984. 170 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1984.
- (10) AMARAL, S. T. G. **Corrosão de vários materiais metálicos em álcool etílico hidratado combustível e sua inibição a 25° C**. 1984. 117 p. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Escola

- de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1984.
- (11) D'ALKAINE, C. V.; RÚVOLO FILHO, A.; BULHÕES, L. O. S. Estudo da corrosão do sistema etanol aço 1020 parte I – técnicas potenciostáticas e galvanostáticas. In: Seminário Nacional de Corrosão, 7., junho 1980, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1980. p. 159-168.
 - (12) D'ALKAINE, C. V.; RÚVOLO FILHO, A.; BULHÕES, L. O. S. Estudo da corrosão do sistema etanol aço 1020 parte II – voltamétricas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2., junho 1983, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 1983. p. 139-146.
 - (13) ATHAYDE, M. G.; MATTOS, O. R. ; SATHLER, L. The anodic behaviour of iron in ethanol-water solutions in the presence and absence of NaClO₄, as the supporting electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 6, p. 909-913, 1987.
 - (14) SOUZA, J. P.; MATTOS, O. R.; SATHLER, S.; TAKENOUTI, H. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. **Corrosion Science**, v. 27, n. 21, p. 1351-1364, 1987.
 - (15) VIVANCO, M. J. F. **Influência da área do eletrodo na determinação da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade**. 1999. 105 p. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
 - (16) ASSIS, C. M. de. **Avaliação da corrosividade do etanol combustível utilizando arranjo de microeletrodos**. 2012. 70 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
 - (17) SANTOS, C. A. L. dos; PANOSSIAN, Z.; PIMENTA, G. de S. Estudos de corrosão em meio de etanol. In: INTERCORR 2010, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABRACO, 2010.
 - (18) BRAGAGNOLO, G. M.; PANOSSIAN, Z.; SANTOS, C. A. L. dos; PIMENTA, G. S. Study of water absorption by anhydrous ethanol from different sources. In: Rio Pipeline 2011, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 2011.
 - (19) MOREIRA, A. R.; PANOSSIAN, Z.; BRAGAGNOLO, G. M.; SANTOS, C. A. L. dos; GANDUR, C.; SOUZA, E. M. de. Corrosividade do etanol anidro, do etanol hidratado e da mistura combustível E25 (25% etanol/75% gasolina). In: INTERCORR 2010, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABRACO, 2010.
 - (20) 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: Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, COTEQ, 11., 2011, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: ABENDI, 2011.
 - (21) SANTOS, C. A. L. dos; SANTOS, J. V. S. dos; FLOR, J. P.; PANOSSIAN, Z.; PIMENTA, G. S. Verificação da ocorrência de corrosão em frestas em etanol anidro por meio de ensaios de imersão. In: INTERCORR 2012, Salvador. **Anais...** Salvador: ABRACO, 2012.
 - (22) LINS, V. F. C.; FREITAS, M. A.; PAULA e SILVA, E. M. P. Corrosion resistance study of Fe–Mn–Al–C alloys using immersion and potentiostatic tests. **Applied Surface Science**, v. 250, n. 1–4, p. 124–134, ago. 2005.
 - (23) KANE, R. D.; MALDONADO, J. G.; KLEIN, L. J. Stress corrosion cracking in fuel ethanol: a newly recognized phenomenon. In: Corrosion 2004, New Orleans. **Anais...** New Orleans: NACE, 2004.
 - (24) LOU, X.; YANG, D.; SINGH, P. M. Effect of ethanol chemistry on stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol. **Corrosion**, v. 65, n. 12, p. 785–797, 2009.
 - (25) BEAVERS, J. A.; GUI, F.; SRIDHAR, N. Effects of environmental and metallurgical factors on the stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol. **Corrosion**, v. 67, n. 2, p. 0250051–02500515, 2011.
 - (26) FERRAZ, O. B.; LANDIM, R. V.; SOUZA, S. M. C. de. The use of the slow strain rate method

- (SSRT) according to standards: ASTM G 129/06 to evaluate the susceptibility to stress corrosion cracking of materials to different ethanol environments. In: Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, COTEQ, 11. 2011, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: ABENDI, 2011.
- (27) FERRAZ, O. B.; LANDIM, R. V.; SOUZA, S. M. C. de; Velasco, J. A. C.; PIMENTA, G.S., PALMIERI, I.; ALTOÉ, P.; ARAÚJO, M.; OLIVEIRA, V. de; ABUD, I de C.; CENTENO, R. O. Susceptibility to stress corrosion cracking of steel API 5L X70 used on pipelines transport of ethanol and their mixtures/influence of contaminants. COTEQ, 11. 2011, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: ABENDI, 2011.
- (28) GUI, F.; CONG, H.; BEAVERS, J. A.; SRIDHAR, N. Inhibition of carbon steel stress corrosion cracking in fuel grade ethanol by chemical addition or oxygen control: a feasibility. **Corrosion** **2013**, n. 2202, p. 1–35, 2013.
- (29) SANTOS, C.; JOAQUIM, A. C.; SANTOS, J.; FLOR, J.; PANOSSIAN, Z.; PIMENTA, G. Ensaio de corrosão sob tensão do aço API 5L X70 em meio de etanol. **Corros. Prot. Mater.**, v. 32, p. 19–23, 2013.
- (30) CAO, L.; FRANKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Effect of chloride on stress corrosion cracking susceptibility of carbon steel in simulated fuel grade ethanol. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 255–266, 2013.
- (31) TORKKELI, J.; HIRSI, V.; SAUKKONEN, T.; HÄNNINEN, H. Mechanistic study of stress corrosion cracking of carbon steel in ethanol. **Materials and Corrosion**, v. 64, n. 10, p. 866–875, 2013.
- (32) TORKKELI, J.; SAUKKONEN, T.; HÄNNINEN, H. Stress corrosion cracking of carbon steel in ethanol-gasoline blends. **Materials and Corrosion**, v. 65, n. 6, p. 605–612, 2014.
- (33) TORKKELI, J.; SAUKKONEN, T.; HÄNNINEN, H. Effect of MnS inclusion dissolution on carbon steel stress corrosion cracking in fuel-grade ethanol. **Corrosion Science**, v. 96, p. 14–22, 2015.
- (34) SANTOS, C. A. L. dos; PANOSSIAN, Z.; PIMENTA, G. de S. Study of the n-hexane effect in fuel-grade ethanol mixtures in terms of stress corrosion cracking of API 5L X70 steel. In: Corrosion 2018, Phoenix. **Anais...** Phoenix: NACE, 2018.
- (35) BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A.; TEIXEIRA DA SILVA, M. The Brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 1091–1102, dez. 2016.
- (36) BOSSLE, R. novacana.com. 15.02.2018. <https://www.novacana.com/n/etanol/2-geracao-celulose/nem-1g-e-nem-2g-caminho-para-etanol-competitivo-passa-pelo-1-5g/>. Acesso em: 05.03.2018.

* * *