

Compatibilidade de Aço Carbono em Etanol Combustível com Teores Crescentes de Água

¹Mona A. Abdel Rehim , ²Lilian Ferreira de Senna , ³Dalva C. B. do Lago, ⁴Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti

Resumo

No presente estudo foram avaliadas misturas binárias álcool-água com os teores de água superiores àqueles fixados na Resolução ANP nº 19, de 15.4.2015 (que estipula um máximo de 7,5% em massa para Etanol Hidratado Combustível Comercial) e seu efeito sobre o comportamento do aço carbono AISI 1020. A presente avaliação de compatibilidade foi realizada empregando análises gravimétricas e por microscopia ótica. Para efeito de comparação, além do Etanol Hidratado Combustível Comercial obtido de um posto de combustível (que continha 7% de água), foram também estudadas as misturas preparadas a partir do Etanol Anidro Combustível (EAC 0,52% em massa de água), ao qual foram adicionados teores crescentes de água ultra pura variando entre 10%, 15% e 20% em massa. Os ensaios gravimétricos foram iniciados a temperatura ambiente e aquecido lentamente por cinco horas até atingir 50 °C, permanecendo a esta temperatura por 100 horas. Para garantir a efetiva imersão o combustível foi trocado a cada 14 dias, evitando a volatilização e perda das características do fluido de imersão. Para esta troca o sistema é retornado a temperatura ambiente lentamente durante 15 horas, e mantido assim por 48 horas, por questões de segurança, até que o reator possa ser aberto. A metodologia utilizada alinhou ensaios gravimétricos com análise ótica usando um perfilômetro 3D e revelou-se útil para o estudo em tela. O emprego dos mesmos indicou a redução média da espessura original dos corpos de prova em função do tempo de imersão para EHC de grandeza desprezível, porém acompanhada com o aparecimento de pites. No tocante aos combustíveis preparados com EAC, apesar da mesma tendência crescente entre os teores de 10, 15, 20% em massa de água, a corrosão localizada foi crescente envolvendo a formação de pites e alvéolos, configurando-se ataque de natureza localizada. Foi possível inferir-se que as perdas de massa estavam na casa de incerteza da balança analítica utilizada com precisão 0,01 mg, portanto as taxas de corrosão uniforme (calculadas segundo a NBR 7413 e a ASTM G 31) ficaram na ordem de 10⁻⁵ a 10⁻³ mm/ano, valores esses reconhecidamente desprezíveis. Segundo a classificação de Fontana [FONTANA 1986] podemos considerar o comportamento do aço como excelente nessas condições aceleradas de ensaio, no tocante a morfologia de ataque uniforme. Portanto para teores de 5 e 10% em massa de água não houve diferença significativa entre os resultados gravimétricos e as análises micrográficas. Já para os teores de 15% e 20% em massa de água apesar dos resultados gravimétricos estarem bem abaixo do valor mínimo significativo proposto por Fontana para morfologia de ataque uniforme, as micrografias exibiram um aumento significativo na corrosão localizada que passam de puntiforme para alveolar.

Palavras-chave: etanol combustível, corrosão, compatibilidade de aço, efeito da água

¹Mestranda UERJ - Departamento de Química Analítica, Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Bolsista CNPq, LACOR-INT

²Doutorado-Professora - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica

³Doutorado-Professora - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica

⁴Doutorado-Pesquisador - Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Corrosão e Proteção (LACOR)

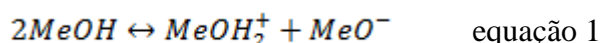
1) INTRODUÇÃO

Investigações anteriores conduzidas em sistemas etanólicos hidratados [1-6] identificaram interações entre combustíveis etanólicos e materiais metálicos levando a corrosão em função do combustível presente. O que pode levar a danos ou mal funcionamento dos componentes, seja nos sistemas de injeção, em componentes do motor, em tanques de armazenamento ou mesmo em dutos, devido a degradação do material ou da própria dissolução dos produtos de corrosão no meio. Como parte do presente projeto de pesquisa um estudo sistemático do comportamento de corrosão é realizado usando um material relevante para indústria automotiva, o aço carbono, investigando-se inicialmente o teor de água.

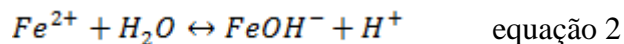
O potencial do emprego de etanol combustível e suas misturas com gasolina e outros combustíveis fosseis já é conhecido desde a década de oitenta, assim como a preocupação como o possível aumento da corrosividade associada ao etanol, e as praticas padrões da indústria de minimizar esses problemas, culminando com a adição de inibidores de corrosão.

Existem normas como que estabelecem uma serie de características e parâmetros para limitar a potencial de corrosividade do etanol e suas blendas. Estes incluem limites de cloreto, sulfatos, teor de água, bem como a acidez, seja a de natureza orgânica, como a acética, seja envolvendo a medida como pHe (definido e medido pelo método de ensaio ASTM D6423). O pHe é uma medida da força do ácido e emprega eletrodos especiais de pH disponíveis comercialmente, mas não é comparável com os valores de pH em soluções aquosas, como observado na norma D6423, uma solução de $1,53 \times 10^{-5}$ M (18 ppm) de H₂SO₄ [ácido sulfúrico]. Essa exibe um pH em torno de 5,5 em solução aquosa, mas, dependendo da força de tamponamento, um pHe de 1 a 2 em um álcool combustível não aditivado. Para o etanol puro foram encontrados valores de pHe na literatura que variam de 6 a 9.

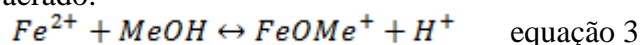
No que tange ao mecanismo de corrosão, deduzido a partir das investigações envolvendo aço carbono em soluções metanólicas, parte-se do pressuposto que esses ambientes são quimicamente similares. Em soluções de metanol e água (200 a 460 ppm) uma película de óxido de ferro formada na superfície do corpo de prova não é estável e portanto dissolve-se facilmente, segundo a equação:



As áreas da superfície recobertas de oxido livre irão rapidamente se dissolver de acordo com a equação2:



Considerando o meio aerado:



Em ambas as equações a dissolução do metal contribui para o aumento da acidez do meio. O mecanismo sugere um ataque localizado sob condições aeradas, porém se forem adicionados agentes corrosivos suficientes ao sistema o ataque anódico local pode levar a uma corrosão mais generalizada (uniforme) [7].

Fazendo menção a alguns autores brasileiros que na década de oitenta que fizeram parte dos estudos preliminares que possibilitaram a implementação do Proálcool, temos a publicação do primeiro caderno técnico de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool em 1984, publicado pelo INT, em que S.B. Wexler *et al.* utilizou corpos de prova de aço carbono 1020 com

acabamento em lixa água 220 imersos em álcool etílico 95% P.A. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e controlada, permanecendo o álcool na condição estática e não aerada. Os autores concluíram que em 13 meses de imersão os corpos de prova apresentaram corrosão do tipo generalizada, cuja velocidade pode ser considerada baixa quando comparada a outros dados da literatura da época em questão. O mesmo grupo de pesquisadores repetiu o ensaio em presença de ácido acético e mostraram que num período de 235 dias os corpos de prova apresentaram corrosão bastante intensa do tipo puntiforme agravada pela aeração do meio e concluíram que uma chapa de 1 mm de espessura seria perfurada no período de 1 ano de uso.

No final da década Cavalcanti [8] conduziu ensaios na presença de sulfato, utilizando uma solução de etanol com 4,8% em massa de água, onde o aço carbono AISI 1010 apresentou corrosão por pite após 78 dias de imersão à temperatura ambiente, enquanto frente ao etanol anidro permaneceu o aço inalterado. O trabalho mostrou que ajustando o pH entre 8 e 9 com o auxílio de hidróxido de sódio, apenas para concentrações superiores a 1,0mg/L de SO_4^{2-} foram detectados ataques sobre a superfície do aço.

Ambrozin e colaboradores [9] investigaram ligas de zamac 5 e aço carbono AISI 1010 imersos em soluções etanólicas com a "água de torneira" e água corrosiva (aditivada com cloreto, sulfato e fluoreto). Neste trabalho observou-se uma menor resistência à corrosão quando o etanol hidratado combustível continha 7,5% em massa de água e outras impurezas, o que corresponderia ao atual etanol hidratado combustível comercializado no Brasil.

Segundo Boniatti [10] a grande maioria dos autores trabalha em meios agressivos adicionados a soluções etanol-água, estudando o efeito dos possíveis contaminantes frente à corrosão de diversos materiais e entre eles destaca-se o aço carbono. A tabela 1 a seguir ilustra os principais resultados apresentados por esses autores

Tabela 1: Comparação entre autores com relação à corrosão manifestada em diferentes tipos de aço imersos em diversas soluções etanólicas [10]

Autores	Materiais base	Composição do etanol	Tempo de imersão	Tipo de corrosão	Principal causa da corrosão e suas consequências
Sridhar et al.[11]	ASTM A-36	-92,1% etanol -0,5% metanol -1,0% água -32mg/L cloreto -0,1mg/kg cobre -5,6mg/kg ácido acético - oxigênio	-	Sob tensão fraturante intragranular e intergranular	oxigênio
Lou et al.[12,13]	Aço X-65	- 98,5% etanol -0,5% metanol -0; 1; 2,5; 5; 10;50 e 100% de água -50 e 56 mg/L ácido acético; - 0, 32 e 160 mg/L cloreto de sódio - oxigênio	8 dias	Pites e uniforme	Água Até 5%v/v formação de pite Acima de 50%v/v há transição para uniforme Cloreto Quanto maior o %v/v menor a densidade de pite e há formação de corrosão uniforme, mas o tamanho do pite é maior Acidez Quanto menor %v/v menor será a densidade e tamanho dos pites Oxigênio Quanto maior %v/v maior a densidade e tamanho dos pites

Bhola <i>et al.</i> [14]	ASTM A-36	-90-99% etanol -1,3,5,7 e 10% água -19,4 mg/L cloreto	48h	pites	Densidade e tamanho dos pites crescentes com o aumento do % v/v de água na solução.
Boniatti [10]	Aço AISI 4140	- 94,5% etanol -1,0% metanol -4,5% água -30mg/L ácido acético -1,0 mg/kg cloreto -4,0 mg/kg sulfato -5,0 mg/kg ferro -2,0 mg/kg sódio	141 dias	pites	Quanto maior o tempo de exposição à solução etanólica maior a densidade e tamanho dos pites

Outro importante fato a ser mencionado é que desde os primeiros estudos na década de 80 o etanol combustível é associado a corrosão localizada, mais especificamente a corrosão por pite. Esta é uma das formas mais frequentes de corrosão em aços inoxidáveis, causada principalmente pela presença de cloretos. A quantificação do ataque tem sido o foco de intensa investigação nos últimos anos, e pode ser quantificada de diferentes maneiras, medição da profundidade do pite, espessura da parede remanescente e área afetada devido a formação do pite, envolvendo técnicas microscópicas.

Segundo Gelz e colaboradores [15] a melhor forma de avaliação da corrosão por pites em materiais metálicos seria pela avaliação da superfície com o auxílio de microscópios ópticos 3D. Trabalhos pioneiros por Souza e colaboradores [16] ilustram o grau de complexidade dos sistemas etanólicos notadamente quando o ataque é incipiente.

Lacunas foram identificadas com relação ao estudo envolvendo o efeito apenas da água nos sistemas aço carbono/etanol. Sendo assim o objetivo deste trabalho foi o de verificar a influencia do teor de água frente a compatibilidade do etanol e o aço carbono AISI 1020.

2) PARTE EXPERIMENTAL

Os substratos metálicos utilizados como corpos de prova foram amostras de aço carbono AISI 1020, cuja composição elementar está apresentada na tabela 2.

Tabela 2: Composição em % mássico do aço carbono AISI 1020

Si	Mn	Cu	P	C	S	Fe
0,02	0,43	0,02	0,02	0,24	0,02	Balanço

A medida das dimensões (aproximadamente 76mmx12mmx3mm, $\Phi=2,3\text{mm}$) para o cálculo da área dos CP's foi realizada em um paquímetro com resolução de 0,01 mm, foram efetuadas quatro medidas de cada dimensão dos CP's, com exceção do diâmetro do furo, onde são efetuadas apenas duas medidas.

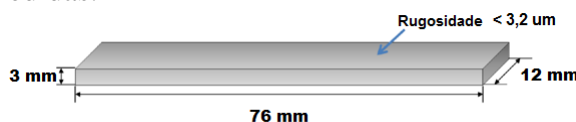


Figura 1: Dimensões do corpo de prova para o ensaio de imersão

Obtenção das amostras de combustível

EAC: fornecido por uma distribuidora IPIRANGA de Duque de Caxias, cuja principal função é ser adicionado em gasolina.

EHC: Obtido em posto de gasolina convencional no Rio de Janeiro, propositalmente comprado da mesma bandeira do fornecedor do combustível anidro.

Material de Referencia AMR1 – Etanol Anidro Teor Alcoólico 99,48 °INPM (20°C); Massa Específica 790,87 kg/m³ (20°C); Acidez Total 8,6 mg/L; Condutividade Elétrica 106µS/m (25°C). Certificação de Junho/2016.

As especificações dos combustíveis citados acima são apresentadas na tabela 3

Tabela 3: Caracterização dos combustíveis utilizados.

Característica	EHC*	EAC*
Teor de água (% m/m)	7	0,1
Massa específica (Kg/m ³)	802,9 a 811,2	789,7
Teor de hidrocarboneto (% v/v)	< 3	< 1
Condutividade (µs/m)	< 300	55
Acidez (mg de ácido acético/L)	30	10
Resíduo de evaporação (mg100/ml)	< 5,0	< 1,0
Teor de enxofre (mg/kg)	< 5	4,8

*Teores de cloretos e sulfatos, <1 e <4 ppm, respectivamente

Ensaio de Imersão

Os ensaios de imersão foram conduzidos tomando-se por base Normas NBR 7413[17] e ASTM G 31[18] para definição e avaliação dos corpos de prova (CP's) e norma alemã VDA 230-207[19] como base para determinação dos parâmetros do ensaio em si, tais como, temperatura, ciclos de imersão, etc.

A medida das dimensões (aproximadamente 76mmx12mmx3mm, Φ=2,3mm) para o cálculo da área dos CP's foi realizada em um paquímetro com resolução de 0,01 mm, foram efetuadas quatro medidas de cada dimensão dos CP's, com exceção do diâmetro do furo, onde são efetuadas apenas duas medidas.

Após a medição das dimensões realizou-se o desengraxe, por pelo menos 10 min, dependendo do estado dos CP's, utilizando um aparelho de ultra-som contendo em seu interior um becher com acetona P.A., em volume suficiente para cobrir os corpos-de-prova e secos com jato de ar seco apoiando o CP em papel absorvente livre de impurezas. Cada CP foi embrulhado separadamente em lenço de papel devidamente identificado e colocado em dessecador por 45 minutos na sala onde deverá proceder a pesagem para que a temperatura dos CP's fique na mesma temperatura do local da pesagem, diminuindo assim sua variação de massa. Para as pesagens utilizou-se uma balança analítica METTLER com sensibilidade mínima de 0,1 mg por divisão de escala. Uma vez pesados os CP's foram acondicionados em reatores de vidro de forma que não houvesse contato entre eles ou com o vidro e imersos nas soluções de estudo: EHC, EHC 10%, EHC15% e EHC20%, para o ensaio de 45 dias e EHC, EAC 10%, EAC15% e EAC20% para 75 e 140 dias.

O ensaio de imersão foi iniciado a temperatura ambiente e aquecido lentamente por cinco horas até atingir 50°C, permanecendo a esta temperatura por 100horas. Para garantir a efetiva imersão o combustível foi trocado a cada 14 dias, evitando a volatilização e perda das características do fluido de imersão. Para esta troca o sistema é retornado a temperatura ambiente lentamente durante 15 horas, e mantido assim por 48 horas, por questões de segurança, até que o reator pudesse ser aberto. Este mesmo procedimento é tomado para o

término do ensaio [19]. Foram realizados ensaios de duração de 45, 75 e 140 dias em duplicata para avaliação da corrosão.

Para o primeiro ensaio de imersão de duração de 45 dias os cp's foram imersos, em duplicata, nas soluções de estudo preparadas sobre etanol hidratado combustível comercial (EHC):

- EHC;
- EHC 10% = EHC + 3% em massa de água ultra pura;
- EHC15% = EHC + 12% em massa de água ultra pura;
- EHC20% = EHC + 13% em massa de água ultra pura.

Os reatores foram inseridos em uma cuba de acrílico em banho de glicerina e água 1:1, com o auxílio de um cabeçote LAUDA modelo E300 com recirculação para manter a temperatura do banho homogênea.



Figura 2: Rampa de aquecimento para o ensaio de imersão [19]

Após o término de cada etapa os CP's foram removidos aos pares do meio de ensaio, lavados com água destilada, inspecionados e fotografados. Só após o registro eles passam pela remoção química dos produtos de corrosão para o cálculo da perda de massa, utilizando um aparelho de ultra-som contendo em seu interior um becker com Solução de Clark por cinco minutos. Enxaguados com água destilada, acetona e secos com jato de ar quente e acondicionados em dessecador durante 45 minutos na sala onde deverá proceder a pesagem. O mesmo procedimento foi utilizado para os ensaios de imersão de duração de 75 e 140 dias, porém as soluções foram preparadas utilizando o Etanol Anidro Combustível (EAC) por base

- EHC = EAC + 7% em massa de água ultra pura;
- EAC 10% = EAC + 10% em massa de água ultra pura;
- EAC 15% = EAC + 15% em massa de água ultra pura;
- EAC 20% = EAC + 20% em massa de água ultra pura.

Após a pesagem foram avaliados com o auxílio de Perfilômetro ST400 da NANOVEA, capaz de escanear a superfície através de uma caneta laser reproduzindo-a sem ampliação.

Produtos de corrosão eventualmente presentes foram caracterizados empregando-se a técnica de Difração de Raios X (DRX) utilizando Equipamento D8 Bruker, adotando-se o tradicional método do pó.

3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de Imersão e Observação Ótica

Os ensaios de imersão mostraram uma perda de massa muito pequena, conforme ilustrado na tabela 4. Com base nesses dados foi possível o cálculo da taxa de corrosão uniforme de acordo com a Equação 4 [14].

$$T_c = \frac{K \cdot \Delta M_c}{A \cdot t \cdot \rho} \text{ onde}$$

Equação 4: Taxa de corrosão segundo a norma ASTM G31/72 [14]

Onde:

$$K = 8760 \frac{\text{horas}}{\text{anos}} * 10 \frac{\text{milímetros}}{\text{decímetros}} = 8,76 \times 10^4$$

ΔM_c = perda de massa para ensaios de corrosão generalizada, em g

A = área da amostra em cm²

t = tempo de exposição, em horas

ρ = densidade da amostra, em g/cm³.

Foi possível inferir-se taxas de corrosão da ordem de 10⁻⁵ a 10⁻³ mm/ano, valores esses reconhecidamente desprezíveis. Segundo a classificação de Fontana [20] podemos considerar o comportamento do aço com excelente nessas condições aceleradas de ensaio. Adotando-se o valor limite inferior da escala de Fontana só valores acima de 0,02mm/ano - que corresponderia a uma perda de massa de 0,048g para um corpo de prova com as dimensões utilizadas neste trabalho, pode vir a ser merecedor de consideração em termos de engenharia de corrosão, o que não foi observado no presente trabalho.

Tabela 4: Taxas de corrosão uniforme calculadas segundo NBR 7413 e ASTM G 31

	EHC			EAC 10%			EAC 15%			EAC 20%		
	$\Delta M / A$ (g / cm ²)	Tcmédia (mm/ano)	Desvio padrão	$\Delta M / A$ (g / cm ²)	Tcmédia (mm/ano)	Desvio padrão	$\Delta M / A$ (g / cm ²)	Tcmédia (mm/ano)	Desvio padrão	$\Delta M / A$ (g / cm ²)	Tcmédia (mm/ano)	Desvio padrão
45 dias	1,19E-05	1,22E-04	5,62E-05	4,86E-05	5,01E-04	5,72E-04	5,48E-05	5,65E-04	4,08E-04	4,46E-05	4,59E-04	3,35E-04
75 dias	2,37E-06	2,44E-05	3,45E-05	3,34E-06	3,44E-05	4,75E-05	2,28E-04	2,35E-03	2,61E-03	8,94E-05	9,22E-04	2,20E-04
140 dias	4,94E-06	5,09E-05	7,20E-05	9,60E-06	9,89E-05	1,40E-04	1,12E-04	1,16E-03	1,74E-04	2,94E-04	3,03E-03	3,54E-04

Samusawa e Shiotani [21] mostraram que o teor de água afeta a morfologia da corrosão. O aumento da concentração de H₂O de 1,0% para 4,0% em volume em etanol, que continha grandes quantidades de ácido acético (560 mg / L) e cloreto (80 mg / L), alterou completamente a morfologia da corrosão de puntiforme para a corrosão uniforme. Quando grandes quantidades de ácido acético e íons cloreto eram inseridos no sistema a corrosão por pite torna-se grave como resultado de alterações do teor de água dentro dos limites da ASTM D4806. Uma vez que as soluções de imersão de 45 dias do presente estudo foram preparadas sobre o EHC comercial cujo teor de resíduos sólidos de evaporação são superiores ao do EAC implicando em maiores concentrações de cloretos e sulfatos entre outras impurezas, observamos semelhante alteração na morfologia da corrosão que passou de puntiforme para alveolar.

Lou e Singh [13-14] estudaram teores maiores de água, contudo mostram que a perda de massa do aço carbono aumenta com o aumento da concentração de água. Mostram também

que abaixo de 5% vol. (6% m/m) a suscetibilidade a corrosão por pite aumenta com o aumento do teor de água, porém para teores acima de 10% vol. (12% m/m) reduz o aparecimento de pites. No presente trabalho presenciamos nitidamente a presença de pites profundos apenas no EHC, como evidenciada na figura 4.

Em ambos os testes acima mencionados foram utilizadas soluções agressivas adicionando ao sistema, cloreto e ácido acético entre outros, dificultando a comparação dos valores de perda de massa obtidos que apesar do tempo de exposição mais curto, foram bem superiores as perdas de massa obtidas neste trabalho.

As inspeções visuais e fotográficas dos corpos de prova condizem com as taxas de corrosão encontradas e corroboram com os trabalhos encontrados na literatura que associam a mistura água etanol ao aparecimento de corrosão localizada. As figuras de 3 a 5 ilustram as micrografias típicas de aço submetidos a ensaios de imersão.



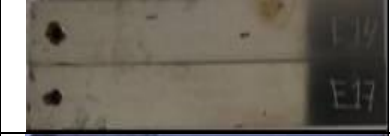

	45 dias de imersão em Etanol Hidratado Combustível Comercial (EHC posto)
	45 dias de imersão em Etanol Hidratado Combustível com 10% em massa de água ultrapura (90°INPM)
	45 dias de imersão em Etanol Hidratado Combustível com 15% em massa de água ultrapura (85°INPM)
	45 dias de imersão em Etanol Hidratado Combustível com 20% em massa de água ultrapura (80°INPM)

Figura 3: Corpos de prova do ensaio de imersão iniciado de 45 dias


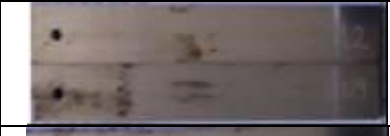
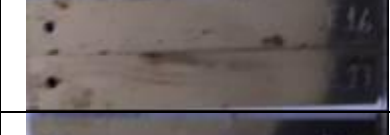
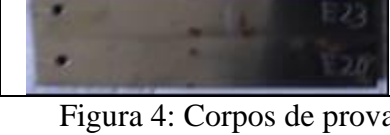
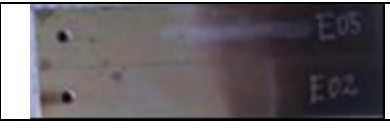
	75 dias de imersão em Etanol Hidratado Combustível Comercial (EHC posto)
	75 dias de imersão em Etanol Anidro Combustível com 10% em massa de água ultrapura (90°INPM)
	75 dias de imersão em Etanol Anidro Combustível com 15% em massa de água ultrapura (85°INPM)
	75 dias de imersão em Etanol Anidro Combustível com 20% em massa de água ultrapura (80°INPM)

Figura 4: Corpos de prova do ensaio de imersão iniciado de 75 dias

	140 dias de imersão em Etanol Hidratado Combustível Comercial (EHC posto)
---	---

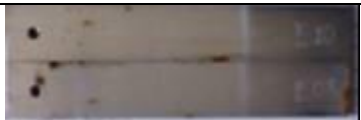

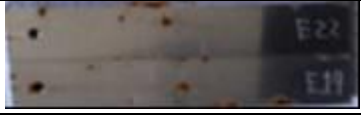
	140 dias de imersão em Etanol Anidro Combustível com 10% em massa de água ultrapura (90°INPM)
	140 dias de imersão em Etanol Anidro Combustível com 15% em massa de água ultrapura (85°INPM)
	140 dias de imersão em Etanol Anidro Combustível com 20% em massa de água ultrapura (80°INPM)

Figura 5: Corpos de prova do ensaio de imersão 140 dias.

O filme formado na superfície do aço carbono foi caracterizado pelo método de difração de raios X. Os resultados de DRX (fig. 6) mostram que dentre os produtos de corrosão se encontram a goetita (FeO_2) e a lepidocrocita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Os produtos de corrosão formaram camadas de cor vermelho-escuras muito finas na superfície metálica, portanto, os picos do substrato de ferro também aparecem no espectro. Lou e Singh [13] fizeram um estudo detalhado da morfologia e dos produtos de corrosão em etanol combustível hidratado na presença de cloreto e ácido acético no qual mostram como principal produto de corrosão a hematita (Fe_2O_3) e que o aumento do teor de água favorece a formação de hidróxido de ferro, mais precisamente a lepidocrocita.

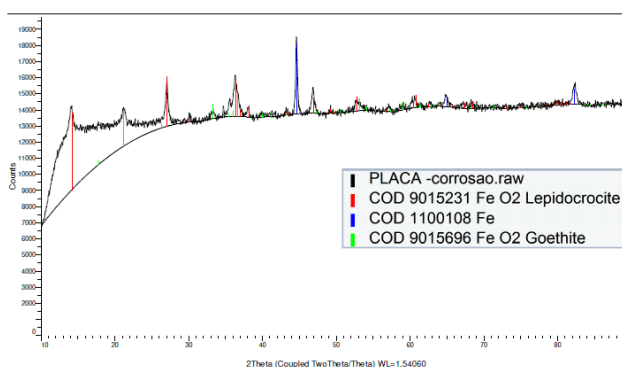


Figura 6: Difração de raios X do corpo de prova do imerso por 140 dias em Etanol Anidro Combustível com 20% em massa de água ultrapura.

Análise da superfície dos corpos de provas no Perfilômetro NANOVEA

Segundo Gelz e colaboradores [15] a melhor forma de avaliação da corrosão por pite em materiais metálicos seria pela avaliação da superfície com o auxílio de microscópios ópticos 3D, pois o uso dessas ferramentas de medição permite a quantificação dos danos por corrosão com visualização em alta resolução. A técnica tem suas limitações, mas os resultados obtidos por este método são totalmente satisfatórios e, com base neles, a susceptibilidade à corrosão por pite para cada material pode ser classificada. A quantificação da corrosão permite comparar e classificar em diferentes graus levando à melhor a seleção do material ou meio.

Avaliando as imagens obtidas para os corpos de prova imersos em EHC por 45 e 75 dias, podemos observar que a deterioração da superfície mascara o aumento da profundidade dos pites (fig.7). Em termos numéricos o software do equipamento permite o cálculo dos parâmetros de amplitude segundo a ISO 4287, mas o perfil é traçado pelo usuário, logo se faz necessário traçar o maior número de perfis para que os valores médios sejam o mais próximo do real. Esta é uma ferramenta muito útil quando se avalia corpos de prova usinados ou quando a deterioração do material é homogênea (corrosão uniforme), porém no que tange a

avaliação da corrosão localizada passa a ter valor para identificar pites e vales profundos e a variação da rugosidade da superfície.

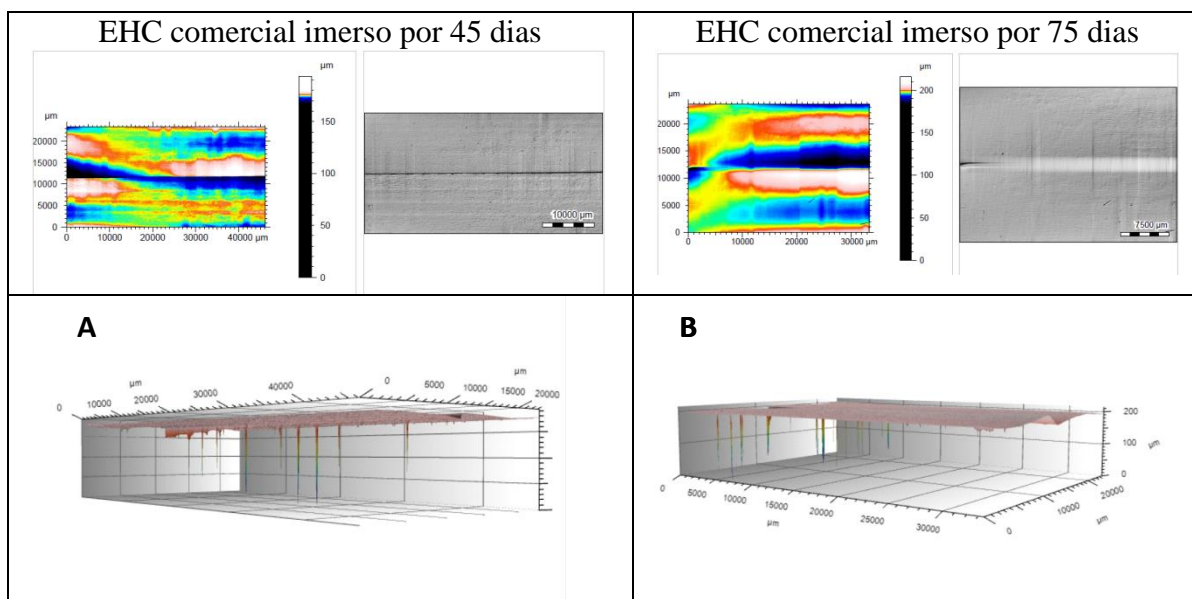


Figura 7: Perfil 3D da superfície do corpo de prova de aço carbono 1020 imerso em etanol hidratado combustível por 45 dias (A) e por 75 dias (B).

Tabela 5: Parâmetros de Amplitude corpo de prova do imerso por 75 dias em EHC comercial

Rp (μm)	Rz(μm)	Ra(μm)	Seleção do perfil no corpo de prova - Perfil extraído
0,403	0,824	0,166	
0,430	0,865	0,164	
0,469	0,923	0,183	
1,350	3,092	0,507	
0,769	1,356	0,283	
0,653	1,250	0,247	
0,679	1,385	0,258	Média (m)
0,358	0,864	0,131	Desvio Padrão(σ)
53%	62%	51%	Erro Experimental (%E=100* σ/m)

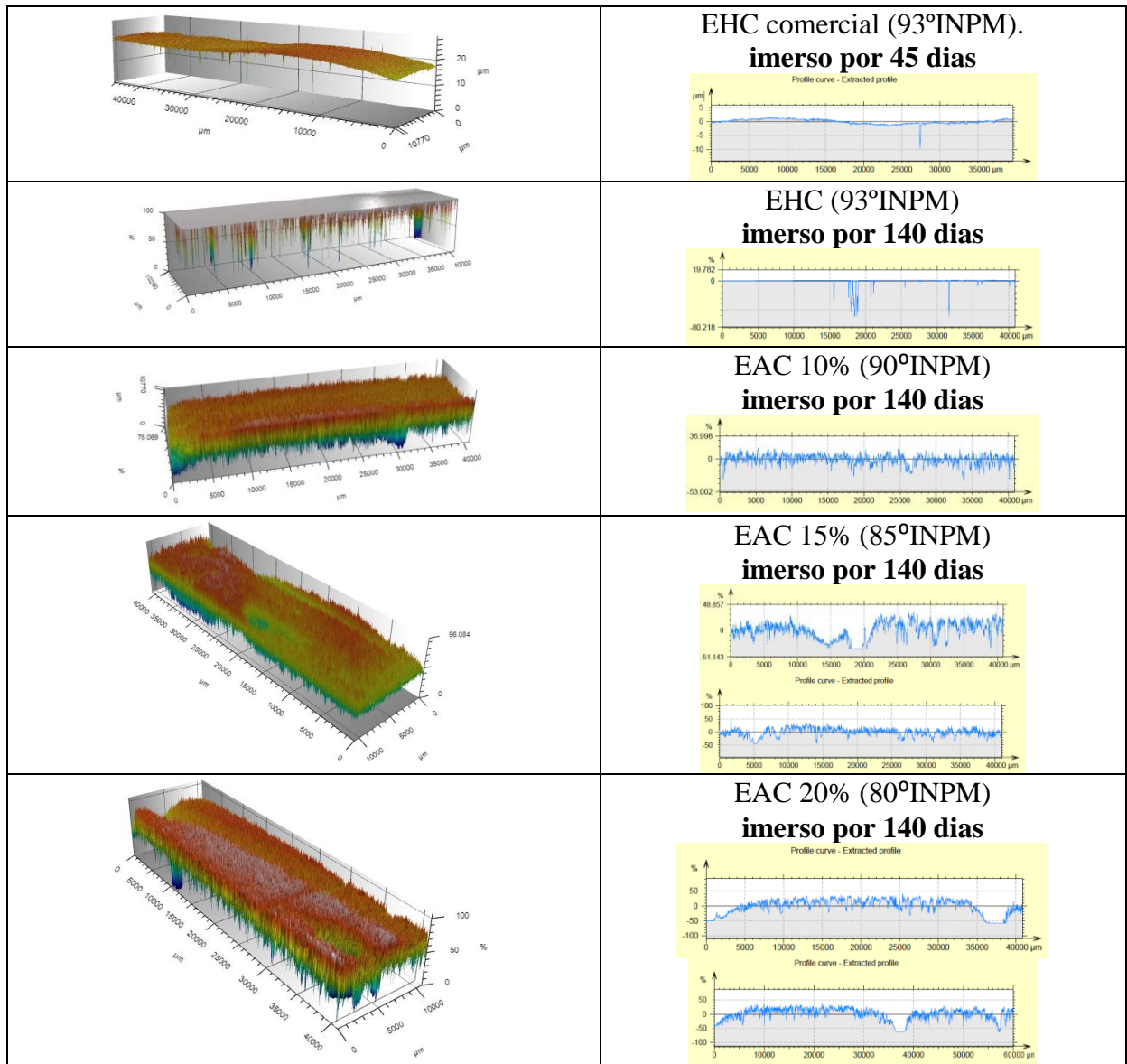


Figura 8: Perfil 3D da superfície do corpo de prova de aço carbono 1020 imerso por 140 dias.

Analisando os resultados de perda de massa e os perfis 3D da superfície podemos perceber que no pior dos casos, ou seja, o próprio EHC comercial, onde houve a identificação de um pite de profundidade de $99\mu\text{m}$ (Figura 8) durante os 140 dias de imersão. Extrapolando o dado para 1 ano teríamos um “furo passante” de $0,26\text{ mm}$, isso significa que seriam necessários 38 anos para perfurar integralmente uma placa de 1 cm de espessura. Segundo Telles [20], nas indústrias de petróleo e petroquímica, materiais com taxas de corrosão inferiores a $0,1\text{ mm/ano}$ teriam seu uso sem restrições, o que coloca o aço carbono frente ao etanol hidratado combustível como um material de uso irrestrito.

4) CONCLUSÕES

A metodologia utilizada alinhou ensaios gravimétricos com análise ótica usando um perfilômetro 3D e revelou-se útil para o estudo em tela. O emprego dos mesmos indicou a redução média da espessura original dos corpos de prova em função do tempo de imersão para EHC de grandeza inicialmente desprezível, porém acompanhada com o aparecimento de pites. No tocante aos combustíveis preparados com EAC, a corrosão localizada foi crescente envolvendo a formação de inicialmente de pites e que se ampliaram a alvéolos, configurando-se ataque de natureza localizada. Foi possível inferir-se que as perdas de massa estavam na casa de incerteza da balança analítica utilizada com precisão 0,01 mg, portanto as taxas de corrosão uniforme (calculadas segundo a NBR 7413 e a ASTM G 31 ficaram na ordem de 10^{-5} a 10^{-3} mm/ano, valores esses reconhecidamente desprezíveis. Segundo a classificação de Fontana [20] podemos considerar o comportamento do aço como excelente nessas condições aceleradas de ensaio, no tocante a morfologia de ataque uniforme. Portanto para teores de 5 e 10% em massa de água não houve diferença significativa entre os resultados gravimétricos e as análises micrográficas. Já para os teores de 15% e 20% em massa de água apesar dos resultados gravimétricos estarem bem abaixo do valor mínimo significativo proposto por Fontana para morfologia de ataque uniforme, as micrografias exibiram um aumento significativo na corrosão localizada que passam de puntiforme para alveolar.

5) BIBLIOGRAFIA

- [1] Santos C.A.L., Panossian Z., Pimenta G.S. “Estudos de corrosão em meio de etanol”, INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
- [2] Andersohn G., Reitz R., Oechsner M., “Influence of Temperature, Test Duration, and Water Content on Dry Corrosion of Aluminum in Alcohol Blended Fuels”, CORROSION 2014, Paper No. 4459, NACE, Houston, TX, USA, 2014
- [3] Reitz R., Andersohn G., Oechsner M., “Impact of the Fuel Composition on the Corrosion Behavior of Aluminum Materials in Ethanol-containing Fuels”, Eurocorr 2014, Paper No. 7460, European Federation of Corrosion, 2014
- [4] Reitz R., Andersohn G., Oechsner M., “ Impact and Interaction of Water, Chloride, and Acetic Acid on the Corrosion Behavior of Aluminum in Ethanol Blended Gasoline Fuels”, CORROSION 2015, Paper No. 6153, NACE, Houston, TX, USA, 2015
- [5] Bauer K., Andersohn G., Kaufmann H., Troßmann T., “Influence of superimposed mechanical loading on the susceptibility of aluminum alloys to alcoholate corrosion in alcohol blended biofuels”, Eurocorr 2012, European Federation of Corrosion, 2012
- [6] Scholz M., “Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen und Beschichtungen in Kraftstoffen”, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde, Technische Universität Darmstadt, 2008
- [7] Farina C.A., Fanta G., Olivani F., Electrochemical behaviour of iron in methanol and dimethylformamide solutions, Corrosion Science, Volume 18, Issue 5, Pages 465-479, 1978
- [8] Cavalcanti, E. H. S. ; Wanderley, V. G. ; Miranda, T. R. V. ; Uller, L. The Effect of Water, Sulphate and pH on the Corrosion Behaviour of Carbon Steel in Ethanolic Solutions. Electrochimica Acta, v. 32, n.6, p. 935-937, 1987.
- [9] Ambrozini, A.R.P. et al. “Evaluation of galvanic corrosion of a Zn alloy in alcohol fuel”, Fuel Processing Technology, v. 91, p.1687-1690, 2010.
- [10] Rosiana Boniatti, “Avaliação Da Corrosão No Aço Aisi 4140 Nitrocarbonetado E Pós-Oxidado A Plasma Em Etanol Hidratado Combustível”, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, 2012.
- [11] Sridhar, N. et al. Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol. Corrosion. v.62, n. 8, p. 687-702, 2006.
- [12] 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.
- [13] Lou, X.; Singh, P.M. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behavior of carbon steel in fuel-grade ethanol. *Corrosion Science*, v. 52, p. 2303-2315, 2010.
- [14] Bholá, S.M. et al. Corrosion behavior of mild carbon steel in ethanolic solutions. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 20, n. 3, p. 409-416, 2011
- [15] Gelz J., Yasir M., Mori G., Meyer B, Wieser H., “Problems in Quantification of Pitting Corrosion”, 2006
- [16] de Souza J.P., Mattos O.R., Sathler L. e TakenoutiH., “Impedance Measurement of Corroding Mild Steel in a Automotive Fuel Ethanol with and Without Inhibitor in a Two and Three Electrode Cell”, *Corrosion Science*, 27 1351-1364, 1987.
- [17] NBR 7413:82 - Metal – Corrosão por Imersão
- [18] ASTM G 31/72 (2004) – Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals
- [19] VDA 230-207: 2012: Resistência à corrosão de material metálico por combustíveis - trabalho Material e método de análise técnica de superfície, Associação da Indústria eVAutomotive, Frankfurt de 2012 design.
- [20] Fontana, M.G.; *Corrosion Engineering* 1986
- [21] SamusawaI.,Shiotani K., “Influence and role of ethanol minor constituents of fuel grade ethanol on corrosion behavior of carbon steel”, *Corrosion Science* 90 266–275, 2015.
- [20] Telles P.S.C.S., “ Materiais para Equipamentos de Processo”, 3ª edição, Editora Interciencia LTDA, Rio de Janeiro, 1986, pg 77.