

**EURICO FERNANDO DE MIRANDA**

**COMPORTAMENTO QUANTO À CORROSÃO DE AÇOS  
INOXIDÁVEIS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

**SÃO CAETANO DO SUL**

**2009**

**EURICO FERNANDO DE MIRANDA**

**COMPORTAMENTO QUANTO À CORROSÃO DE AÇOS  
INOXIDÁVEIS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Controle de Processos Químicos

Orientadora: Profa. Dra. Susana M. G. Lebrão

**SÃO CAETANO DO SUL  
2009**

Miranda, Eurico Fernando de

Comportamento quanto à corrosão de aços inoxidáveis na produção do biodiesel. / Eurico Fernando de Miranda - São Caetano do Sul, SP, CEUN-EEN, 2009.

83f.

Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação, Linha de Pesquisa: Análise e Controle de Processos Químicos - Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2000.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Susana Marraccini Giampietri Lebrão

1. Aços inoxidáveis, Corrosão, Biodiesel I. - Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário, Escola de Engenharia Mauá. II. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a colaboração de todos e de forma muito especial à técnica do laboratório de metalografia Margaret Cristina Moreira, pesquisador do laboratório de metalurgia e materiais cerâmicos do IPT Marcelo Ferreira Moreira e a professora orientadora Susana Marraccini Giampietri Lebrão do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, que direta ou indiretamente não mediram esforços para tornar possível a realização deste trabalho.

## RESUMO

O biodiesel tornou-se mais atrativo por causa dos benefícios ao meio ambiente e principalmente por este ser um recurso renovável. Entretanto, a principal barreira para o biodiesel é o seu custo para comercialização. A reação de transesterificação é afetada pela relação molar de glicérides para álcool, catalisador, temperatura da reação, tempo da reação e ácido graxo livre, teor de água. A reação de transesterificação é reversível, portanto utiliza-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio da mesma para o lado do produto. Após a transesterificação dos triglicérides, o produto é uma mistura de éster, glicerol, álcool, catalisadores, tri, di e mono glicérides. Foram realizados ensaios de perda de massa, corrosão intergranular, corrosão por pite, sob tensão e identificação de fases intermetálicas nas amostras das ligas inoxidáveis AISI 304; 439 e 444. Os ensaios foram realizados conforme norma e em meios de metilato de sódio em solução, óleo de soja bruto, glicerol e biodiesel durante aproximadamente duzentos e cinquenta dias. Os resultados de perda de massa são considerados desprezíveis tornando essas ligas adequadas para fabricação de equipamentos. Os ensaios de corrosão sob tensão realizada, conforme norma, em glicerol também não apresentou corrosão para o AISI 304, 439 e 444. Entretanto, com o metilato sódio (catalisador), a amostra de AISI 444 apresentou pites superficiais seguidos de trincas CST que se propagaram internamente, corrosão intergranular classificando-a inadequada para aplicação. As formas de corrosão têm como causas possíveis: precipitação de carbonetos, nitretos e fases intermetálicas e secundárias; linha central de deformação e segregações, oriundas dos processos de fabricação e tratamentos térmicos dos aços.

Palavras chaves: Aços Inoxidáveis - Corrosão - Biodiesel

## ABSTRACT

Biodiesel has become more attractive because of the benefits to the environment and mainly because it is a renewable resource. However, the main barrier to biodiesel is the cost for marketing. The transesterification reaction is affected by the molar ratio of glycerides to alcohol, catalyst, reaction temperature, reaction time and free fatty acid, water content. The transesterification reaction is reversible, so alcohol is used in excess to shift the balance of it to the side of the product. After the transesterification of triglycerides, the product is a mixture of ester, glycerol, alcohol, catalyst, tri, di and mono glycerides. Tests of weight loss, intergranular corrosion, pitting corrosion and stress and identification of intermetallic phases in the samples of alloy steel AISI 304, 439 and 444. The tests were performed according to standard and means of sodium methylate solution, crude soybean oil, glycerol and biodiesel for about two hundred and fifty days. The results of weight loss are considered negligible by making these alloys suitable for manufacturing equipment. The corrosion tests performed under strain, as standard, glycerol also did not show corrosion for AISI 304, 439 and 444. However, with sodium methylate (catalyst), the sample of AISI 444 surface showed pits followed by SCC and cracks that have spread internally, intergranular corrosion calling it inadequate for application. The forms of corrosion are possible reasons: precipitation of carbides, nitrides and intermetallic and secondary phases; axis deformation and segregation, coming from the manufacturing processes and heat treatment of steels.

Key words: Stainless Steel - Corrosion - Biodiesel

## LISTA DE TABELAS

TABELA	3.1 - Espécie vegetal e características gerais de produção	16
TABELA	3.2 - Produtividade dos óleos vegetais	16
TABELA	3.3 - Especificações preliminares do biodiesel	17
TABELA	3.4 - Propriedades químicas de óleos vegetais	20
TABELA	3.5 - Propriedades dos alcoóis	24
TABELA	3.6 - Composição química dos aços inoxidáveis austeníticos	33
TABELA	3.7 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis austeníticos	33
TABELA	3.8 - Propriedades físicas dos aços inoxidáveis austeníticos	34
TABELA	3.9 - Composição química dos aços inoxidáveis Ferríticos	35
TABELA	3.10 - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis Ferríticos	36
TABELA	3.11 - Propriedades físicas dos aços inoxidáveis Ferríticos	36
TABELA	3.12 - Medições de polarização anódica em 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42
TABELA	3.13 - Composição Química dos aços inoxidáveis Ferríticos	45
TABELA	3.14 - Grau de sensitização (GS)	46
TABELA	3.15 - Grau de sensitização (GS) em função do tempo e a presença de elementos intersticiais	47
TABELA	4.1 - Composição química das amostras para CST	52
TABELA	4.2 - Propriedades mecânicas das amostras para CST	52
TABELA	4.3 - Composição química - Amostras para perda de massa	53
TABELA	4.4 - Propriedades mecânicas - Amostras para perda de massa	53
TABELA	4.5 - Resultados das análises da glicerina bruta	55
TABELA	4.6 - Resultados da análise do óleo de soja bruto degomado	55
TABELA	4.7 - Resultados das análises do biodiesel	56
TABELA	4.8 - Características do Sódio Metilato solução X30% em Metanol PS como catalisador	57
TABELA	5.1 - Resultados dos ensaios de perda de massa	63

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA	3.1 - Fluxograma de produção do biodiesel	18
FIGURA	3.2 - Cadeias de triglicerídes e ácido graxo	19
FIGURA	3.3 - Reação de transesterificação	20
FIGURA	3.4 - Reação da água na transesterificação	21
FIGURA	3.5 - Fluxograma esquemático processo fabricação	22
FIGURA	3.6 - Reação de adição de ácido com sabão	23
FIGURA	3.7 - Diagrama de equilíbrio Ferro-Cromo	26
FIGURA	3.8 - Influência dos elementos de liga na curva de polarização potenciodinâmica	28
FIGURA	3.9 - Processo de passivação do aço inoxidável	29
FIGURA	3.10 - Curva de polarização potenciodinâmica AISI 304, 316L, Duplex 2205, 444	30
FIGURA	3.11 - Curva de polarização potenciodinâmica -1M NaCl+1M HCl AISI 304, 316L, Duplex 2205, 444	30
FIGURA	3.12 - Curva de densidade de corrente AISI 304, 316L, Duplex 2205, 444	31
FIGURA	3.13 - Diagrama isotérmico de precipitação de fases	36
FIGURA	3.14 - Foto de uma corrosão em frestas	38
FIGURA	3.15 - Reação de uma corrosão em frestas	38
FIGURA	3.16 - Reação de uma corrosão em frestas	39
FIGURA	3.17 - Ilustração esquemática do mecanismo da corrosão em frestas	39
FIGURA	3.18 - Corrosão por pite e formação de anodos e catodos	40
FIGURA	3.19 - Curva de polarização anódica típico em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41
FIGURA	3.20 - Modelo de precipitação de carbonetos de cromo ao longo dos contorno do grão do aço inoxidável	43
FIGURA	3.21 - Curva DL-EPR para aço inoxidável ao Cr-N	45
FIGURA	3.22 - Precipitação fina inter e intragranular	48
FIGURA	3.23 - Imagem MEV mostrando precipitação na ZTA	49
FIGURA	3.24 - Fotografia de uma trinca por corrosão sob tensão em aço inoxidável AISI 304	50

FIGURA	4.1 - Fotos das amostras para ensaios de perdas de massas e metalografias.	58
FIGURA	4.2 - Fotos das amostras para ensaios de corrosão sob tensão	60
FIGURA	5.1 - Micrografias dos aços AISI 304 e 439	61
FIGURA	5.2 - Micrografia do aço inoxidável AISI 444	62
FIGURA	5.3 - Micrografias do aço inoxidável AISI 304 estado de matéria prima e fotografias superficiais antes e após ensaio com metilato de sódio em solução	64
FIGURA	5.4 - Micrografias do aço inoxidável AISI 439 estado de matéria prima e fotografias superficiais antes e após ensaio com metilato de sódio em solução	65
FIGURA	5.5 - Micrografias do aço inoxidável AISI 444 estado de matéria prima e fotografias superficial antes e após ensaio com metilato de sódio em solução	66
FIGURA	5.6 - Amostra em “U”do AISI 444 em solução de metilato de sódio	67
FIGURA	5.7 - Amostra CST, ensaio com líquido penetrante	68
FIGURA	5.8 - Ataque eletrolítico em solução a 10% de KOH	68
FIGURA	5.9 - Ataque eletrolítico em solução a 10% de KOH	69
FIGURA	5.10 - Ataque eletrolítico realizado conforme ASTM A 763 - “W”	69
FIGURA	5.11 - Liga AISI 444. Micrografias do MEV	70
FIGURA	5.12 - Liga AISI 444. Mostra um pite, MEV	70
FIGURA	5.13 - Liga AISI 444. 15,0 KV MEV e EDS, ampliação 5500X, carbonitreto de titânio.	71
FIGURA	5.14 - Liga AISI 444. 15,0 KV – MEV e EDS, ampliação 5500X, carbonitreto de nióbio.	71
FIGURA	5.15 - Amostra para CST do AISI 444 – ASTM A763 “- “W”	72
FIGURA	5.16 - Liga AISI 444, linha central indefinida, amostra CST	73
FIGURA	5.17 - Liga AISI 444, linha central indefinida, amostra CST	73

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>14</b>
<b>3. REVISÕES BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>15</b>
3.1 BIODIESEL .....	15
3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	25
3.3 CORROSÃO .....	37
<b>4. MATERIAIS, MEIOS E METODOLOGIA.....</b>	<b>52</b>
4.1 MATERIAIS .....	52
4.2 MEIOS .....	55
4.3 METODOLOGIA .....	57
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>61</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICA DA MATÉRIA PRIMA.....	61
5.2 PERDAS DE MASSA .....	62
5.3 CORROSÃO SOB TENSÃO .....	67
5.4 CORROSÃO INTERGRANULAR AISI 444 .....	72
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>76</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>77</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Grande parte da energia consumida na terra é proveniente do petróleo, carvão e gás natural. O estudo de fontes alternativas tornou-se muito importante para a humanidade, considerando-se os sintomas de esgotamento futuro das reservas de petróleo. O óleo vegetal é uma das alternativas para substituição. Sua utilização vem sendo testada desde o final do século XIX, com resultados satisfatórios:

- Aspecto ambiental - combustível biodegradável, não é tóxico e com baixa emissão de poluentes (HC, SO<sub>x</sub>, CO e CO<sub>2</sub>).
- Forma mais fácil de energia renovável – óleo vegetal (leguminosas) e o etanol (álcool da cana de açúcar).
- Redução da dependência na importação de petróleo

Rudolph Diesel (inventor dos motores diesel em 1893), em 1900 na exposição mundial realizada em Paris, exibiu motores funcionando com óleo de amendoim (Shay, 1993). Em 1937 foi registrada pelo Belgo G. Chavanne a patente que descrevia o combustível de éster etílico a partir do óleo de palma. Mas, foi o diesel obtido a partir do chamado petróleo barato que intensificou a utilização nos motores como combustível (Krawczyk, 1996). Entre 1970 e 1980, a elevação dos preços do petróleo, os níveis de poluição, um melhor conhecimento sobre as reservas de petróleo e sua longevidade, fizeram com que as alternativas para combustíveis a partir de fontes renováveis passassem a ter especial atenção para o mundo tanto na condição de combustível puro como de aditivo.

O protocolo de Kyoto sugeriu a fabricação e utilização do biodiesel (ASTM D 6751) e do álcool como uma das maneiras mais eficazes para diminuir a poluição atmosférica pelo gás carbônico, enxofre, metano e por outros gases formadores do efeito estufa. Estudos produzidos até 1997 demonstram que o biodiesel e as misturas contendo biodiesel produzem significativas reduções:

- Materiais particulados (MP) -10,1 %;
- Monóxido de carbono (CO) -11,0 %;

- Hidrocarbonetos (THC) - 21,0%.

Entretanto, produz aumento significativo na emissão de óxido nitroso, + 2,0% (NOx) em motores de carga pesada.

As unidades de produção do biodiesel no Brasil já utilizam aços inoxidáveis AISI 304 por ser considerado adequado à aplicação apresentando uma boa resistência à corrosão. O aço ao carbono também é às vezes utilizado com proteção de pintura epóxi. A seleção inadequada da matéria prima onera os custos de produção e de manutenção. A proposta deste trabalho é estudar as ligas inoxidáveis ferríticas AISI 444 e 439, avaliando-as comparativamente com o AISI 304.

## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é:

- Estabelecer uma discussão dos principais mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis utilizados nos equipamentos para produção do biodiesel.
- Avaliar o comportamento quanto à corrosão das ligas inoxidáveis ferríticas e austeníticas nos tanques de preparação, processos e armazenamento do biodiesel.

### 3. REVISÕES BIBLIOGRÁFICAS

#### 3.1 BIODIESEL

##### 3.1.1 Definições

A Portaria ANP 255/2003 define o biodiesel como um *combustível “composto de monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”*.

Segundo Silveira (2005), *o biodiesel é um combustível ecológico, de fontes renováveis, obtidos através de reação química denominada transesterificação de triglicérides, pela mistura de óleos vegetais ou gorduras animais com alcoóis de cadeia curta, metanol ou etanol e um catalisador, tendo como subproduto a glicerina*.

Segundo Ferrari (2005), o biodiesel pode ser definido como: *“Um monoalquil éster de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtidos do processo de transesterificação no qual ocorre a transformação de triglicérides em moléculas menores de ésteres e ácidos graxos”*.

Resumidamente, o biodiesel é um combustível obtido por um processo químico denominado transesterificação, onde a glicerina é separada da gordura ou óleo vegetal, gerando dois produtos: ésteres, nome químico do biodiesel e a glicerina.

##### 3.1.2 Matérias primas e padrão de especificação para o biodiesel

Na tabela 3.1 são apresentadas as características gerais de produção para algumas das espécies vegetais:

TABELA 3.1 - Espécie vegetal e características gerais de produção

Espécie Vegetal	Origem Óleo	Conteúdo Óleo (%)	Meses Colheita	Rendimento (t/ha)
Dendê ( <i>Elaeis guineensis</i> N.)	Amêndoa	26	12	3,0 a 6,0
Babaçu ( <i>Attalea speciosa</i> M.)	Amêndoa	66	12	0,4 a 0,8
Girassol ( <i>Helianthus annuus</i> )	Grão	38-48	3	0,5 a 1,5
Colza ( <i>Brassica campestris</i> )	Grão	40-48	3	0,5 a 0,9
Mamona ( <i>Ricinus communis</i> )	Grão	43-45	3	0,5 a 1,0
Amendoim ( <i>Arachis hipogaea</i> )	Grão	40-50	3	0,6 a 0,8
Soja ( <i>Glycine Max</i> )	Grão	17	3	0,2 a 0,6

FONTE: NOGUEIRA I. A H, 2006

Na tabela 3.2 é informada a produtividade para os diversos tipos de óleos vegetais:

TABELA 3.2 - Produtividade dos óleos vegetais

Matéria Prima	ÓLEO PRODUZIDO							FARELO PRODUZIDO		
	Capacidade (Kg/h)	Óleo no Grão (%)	Eficiência Produção (%)	(%) em Peso	(Kg/h)	Peso Específico	l/h	% em Peso	(Kg/h)	Teor óleo em % de peso
Soja	76	18	66	12	9,0	0,918	9,8	86	65,4	7,11
Amendoim	30	35	83	29	8,7	0,918	9,5	69	20,7	8,62
Girassol	60	35	83	29	17,4	0,918	18,2	68	41,0	8,71
Mamona	40	40	75	30	12,0	0,960	13,1	68	27,2	14,70
Gergelim	60	60	75	45	27,0	0,918	29,4	53	31,0	28,30
Algodão	30	16	69	11	3,3	0,960	3,6	82	24,6	6,05
Babaçu	50	60	75	45	22,5	0,915	24,6	53	26,5	28,30
Cacau	50	40	85	34	17,0	0,918	18,5	64	32,0	9,37
Castanha	40	45	66	30	11,8	0,914	12,9	67	26,8	22,84
Cupuaçu	40	25	76	19	7,8	0,978	7,8	79	31,62	7,59

FONTE: CEPLAC, 2006.

Na tabela 3.3 apresentamos as especificações preliminares e características padrão estabelecidas para o biodiesel conforme Portaria ANP 255/2003:

TABELA 3.3 - Especificações preliminares do biodiesel

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM D
Ponto de fulgor min.	°C	100	14598	93
Água e sedimentos máx.	% volume	0,050	-	2709
Viscosidade a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	Anotar	10441	445
Cinzas sulfatadas máx.	% massa	0,020	9842	874
Enxofre total máx.	% massa	0,001		5453
Corrosividade ao cobre, 3 horas a 50 °C, máx.	-	1	14359	130
N° de Cetano, mín.	-	45	-	613
Ponto de entupimento de filtro a frio, Max.	°C	Função da região e do mês		
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05	-	4530
Índice de acidez, máx.	MG KOH/g	0,80	1448	664
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584
Glicerina total, máx.	% massa	0,038	-	6584
Aspecto	-	Límpido / isento de impurezas		
Destilação: 95% vol. recuperado, máx.	°C	360	-	1160
Massa específica a 20 °C	Kg/m <sup>3</sup>	Anotar	7148, 4065	1298
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	--
Índice de iodo, máx.	% massa	Anotar	-	--
Monoglicérides, max	% massa	1,00	-	6584
Diglicérides, Max	% massa	0,25	-	6584
Triglicérides	mg/kg	0,25	-	6584
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	-	--
Fósforo, máx.	mg/kg	10	-	4951
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6	-	--

FONTE: Portaria ANP 255/2003. ASTM D 6751 - May 2002.

### 3.1.3 Processo de produção

Na figura 3.1 apresentamos o fluxograma de produção do biodiesel:

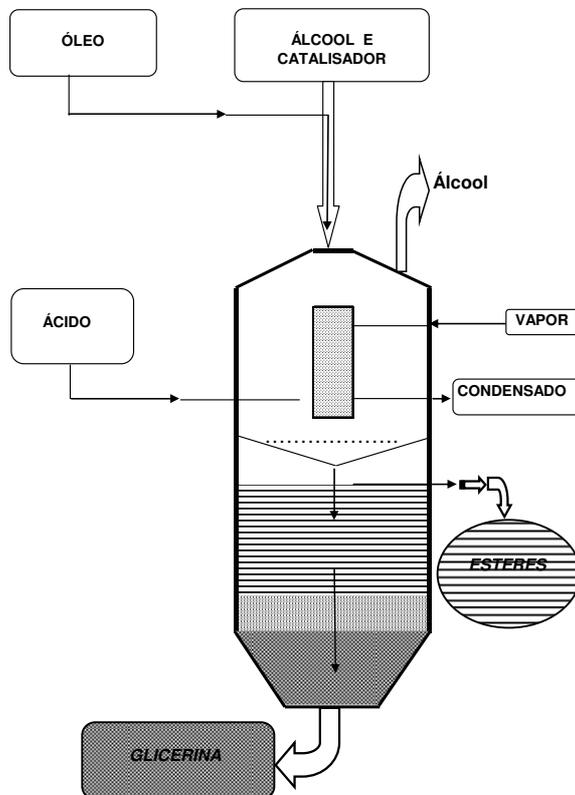


FIGURA 3.1 - Fluxograma de produção do biodiesel - (Trent, 1945)

As etapas do processo de produção do biodiesel a partir de sementes leguminosas podem ser descritas conforme:

- Plantio e colheita das leguminosas.
- Prensagem das sementes e obtenção do óleo vegetal.
- Álcool e o catalisador são misturados em um tanque com um agitador.
- Óleo vegetal é colocado em um reator fechado contendo a mistura álcool e catalisador. O reator é normalmente aquecido a 70 °C, aproximadamente, para aumentar a velocidade da reação, podendo durar de 1 a 8 horas.

No final da reação, quando se considera convertido uma quantidade suficiente de óleo vegetal em ésteres (biodiesel) e glicerina, são separados por gravidade ou por centrífugas para acelerar o processo. O álcool em excesso é separado do biodiesel e da glicerina, por evaporação sob baixa pressão ou por destilação. O álcool recuperado retorna ao processo. O biodiesel produzido deve ser purificado e em alguns casos, lavado com água morna para remover resíduos de catalisador e sabões. Definido como um éster monoalquil derivado de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gordura animal. O termo biodiesel é decorrente do produto quando óleo vegetal ou gordura animal reage quimicamente com um álcool e o novo produto é composto de éster alquil e ácido graxo (Figura 3.2). É necessária a utilização de um catalisador que pode ser o hidróxido de sódio ou potássio. O glicerol é um subproduto do processo. Mesmo com o beneficiamento da glicerina e a comercialização ainda assim o custo da matéria prima corresponde de 60 a 75 % do total no biodiesel combustível (Kraweczyk,1966). As propriedades das triglicérides e do biodiesel combustível serão determinadas pela quantidade de ácido graxo que estará presente em cada molécula, Tabela 3.4.

As figuras 3.2 (a) e (b) mostram cadeias triglicerídeos e o ácido graxo:

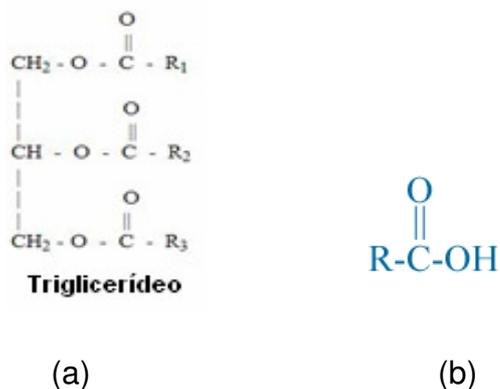


FIGURA 3.2 (a)- Cadeias de triglicerídes, (b) ácido graxo

Onde, **R1**, **R2** e **R3** representam cadeias de hidrocarbonetos de ácido graxo de triglicérides. R é uma cadeia de hidrocarbonetos com mais de dez átomos de carbono.

TABELA 3.4 - Propriedades químicas de óleos vegetais

VEGETAIS	COMPOSIÇÃO DO ÁCIDO GRAXO EM % DE PESO									Valor	Fosfato	Valor
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3	ácido (a)	ppm (b)	peróxido (c)
Milho	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48	0,11	7,00	18,4
Semente de algodão	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00	0,07	8,00	64,8
Amendoim	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93	0,20	9,00	82,7
Óleo de soja	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31	0,20	32,00	44,5
Girassol	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	71,73	0,00	0,15	15,0	10,7

(a) - Valores do ácido em miligramas de KOH necessários para neutralizar em FFA 01g de amostra de óleo.

(b) - Variação do teor de fósforo na proporção direta para o teor de fósforo

(c) - Valores de peróxido são a miliequivalência de peróxido por 1000g de amostra de óleo, que oxida iodeto de potássio sob as condições de teste.

FONTE: Goering et al., 1982<sup>a</sup>.

Os ácidos graxos são designados por dois números: o primeiro mostra o número de átomos de carbono e o segundo o número de ligações duplas:

### 3.1.4 Transesterificação

O processo de transesterificação contínuo (patenteado por Trent em 1945) consiste na adição de óleo vegetal, álcool e catalisador no topo do reator, na presença de vapores aquecidos por água e ácidos; na parte intermediária do reator os ésteres e na parte inferior a glicerina. Este é o processo de reação das moléculas de triglicérides com o excesso de álcool na presença de um catalisador (NaOH, KOH, CH<sub>3</sub>ONa etc.) para produzir glicerina e éster graxo. A figura 3.3 apresenta a reação da transesterificação.

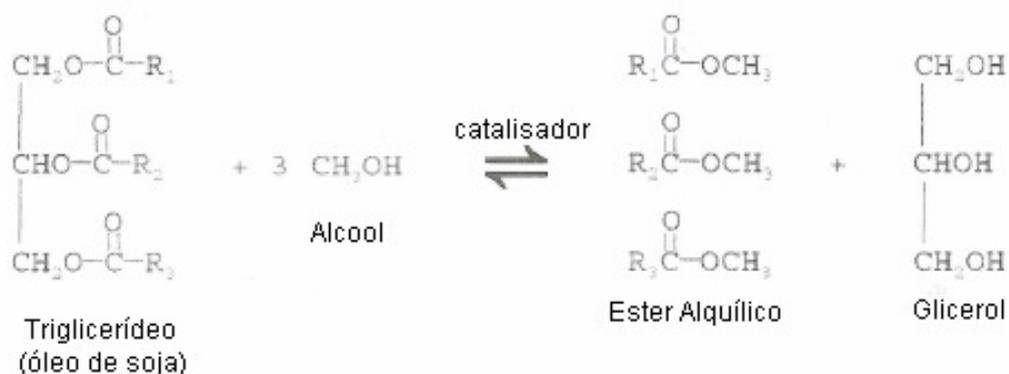


FIGURA 3.3 – Reação de Transesterificação. R é uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos. O álcool mais usado para a produção de biodiesel é o metanol (R' = CH<sub>3</sub>) - (Salis, 2003).

A reação de transesterificação consiste em reagir um mol de triglicérides com três moles de metanol para produzir um mol de éster (biodiesel) e um mol de glicerol. Três moles de triglicérides equivalem a 884g aproximadamente, três moles de metanol equivalem a 96g, que resultarão em um mol de biodiesel equivalente a 888g de biodiesel um mol de glicerol equivalendo-se a 92g.

Expressando na base 100g de óleo, o balanço de massa para o caso de 100% de metanol é segundo Tat e Van Gerpen, 2003:

100lb óleo +21,71lb metanol  $\Rightarrow$  100,45lb biodiesel +10,40lb glicerol +10,86lb metanol

(adiciona-se 1lb do catalisador - NaOH - catalisador 1lb = 0,45Kg) ou :

45Kg óleo soja +9,77Kg metanol  $\Rightarrow$  45,20Kg biodiesel +4,68Kg glicerol + 4,89Kg metanol

A obtenção de maiores rendimentos no processo de transesterificação requer que o teor de Ácido Graxo Livre (AGL) do óleo vegetal seja inferior a 0,50 % e a ausência da umidade como mostrado na reação abaixo representada para éteres metílicos. A presença de água pode acarretar a hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados ao AGL. Na figura 3.4 é mostrada que também a reação de triglicérides mostrando a influência da água formando AGL, pois essas substâncias são ésteres.

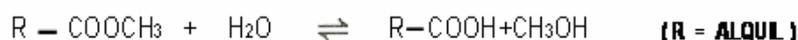


FIGURA 3.4 – Reação da água na transesterificação. (Frangrui e Hanna, 1998).

Em temperaturas  $\geq 60^\circ\text{C}$ , óleos vegetais mais puros e razão molar de 6:1, a reação de transesterificação pode se completar em 1 hora, obtendo-se como resultado éteres etílicos, metílicos ou butílicos (Frangrui e Hanna, 1999).

Os catalisadores alcalinos, NaOH, KOH e alcóxidos, sendo o primeiro mais comumente usado, devido à característica higroscópica, requerem tratamentos com nitrogênio eliminando-se qualquer umidade relativa do ar. Os alcóxidos quando utilizados resultam em um produto final de maior pureza, (Sridharan e

Mathai, 1974). A qualidade final do biodiesel é definida a partir da metanólise de óleo de soja e os parâmetros estabelecidos pela norma ASTM 6751.

A figura 3.5 mostra fluxograma esquemático do processo empregado na produção do biodiesel:

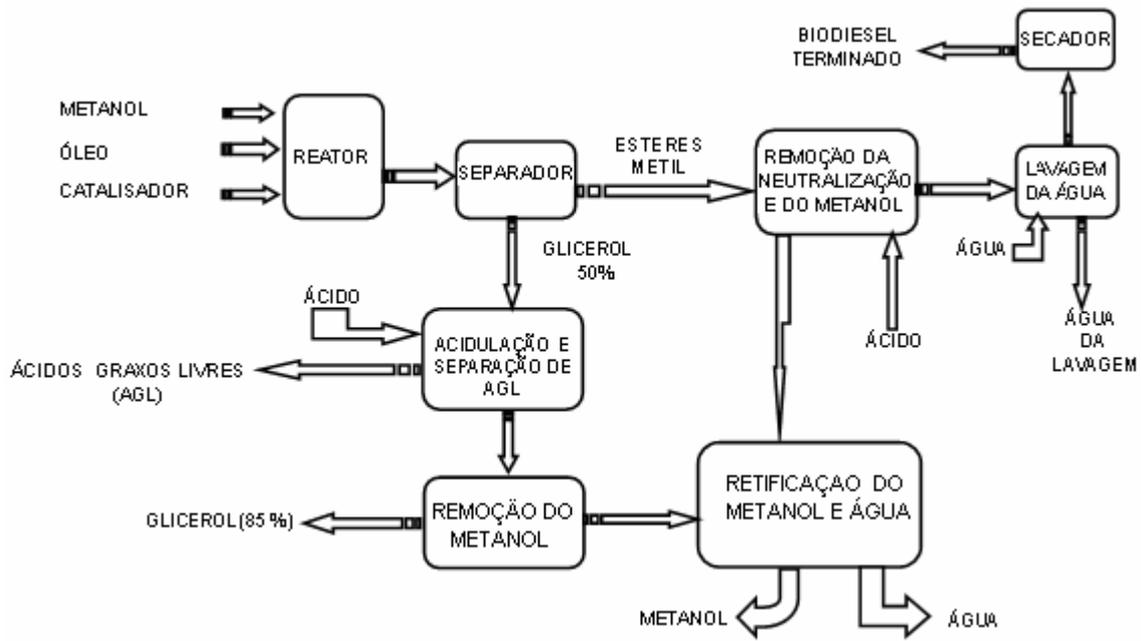


FIGURA 3.5 - Fluxograma esquemático do processo de fabricação de biodiesel ( Ahn, Koncar e Mittelbach,1995 ).

A transesterificação etílica é significativamente mais complexa que a metílica. O aumento da cadeia do álcool acarreta maior sofisticação ao processo. O metanol removido dos éteres metílicos e do glicerol apresenta tendência de absorver a água formada no processo. Essa água deve ser removida em coluna de destilação antes que o metanol retorne ao processo. Essa etapa é mais complicada se o álcool utilizado na reação formar um azeotrope com água como o etanol ou isopropanol. Assim uma peneira molecular deve ser utilizada para remover a água. Pode ser conduzida na presença de catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos simples ou complexos. O uso de catalisadores ácidos, mais comumente ácido sulfúrico, leva à cinética da reação mais lenta se comparada com catalisadores básicos, além de apresentar maior corrosão dos equipamentos. Os catalisadores básicos mais utilizados são NaOH e KOH (Wright,1944). Os óleos brutos comercialmente

encontrados apresentam teores ácidos entre 0,5 a 3,0%, sendo recomendados teores para AGL inferiores a 3,0%.

As altas pressões e temperaturas (90 bar e 240°C) permitem a transesterificação de gorduras sem a remoção ou conversão inicial do AGL (Kreutzer,1984). Entretanto, a maior parte das plantas de biodiesel trabalha com temperaturas baixas, próximo da atmosférica e com um tempo de reação longo com objetivo de reduzir o custo inicial dos equipamentos necessários ao processo. O ácido é adicionado ao produto para neutralizar qualquer catalisador residual e quebrar o sabão que se tenha formado durante a reação. A figura 3.6 mostra a reação do ácido com os sabões formando sais solúveis em água e AGL:

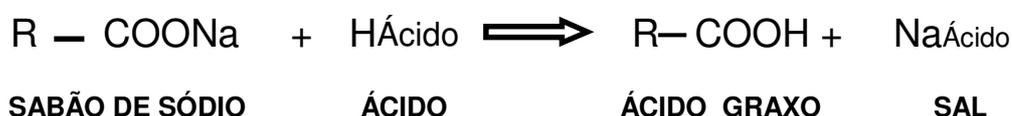


FIGURA 3.6 - Reação de adição de ácido com sabão para formação de sais solúveis. (Frangrui e Hanna, 1998).

Os sabões são eliminados com o glicerol ou durante a lavagem aquosa. O processo pode ser utilizado na etapa do pré-tratamento para converter AGL em ésteres metílicos, reduzindo os níveis de AGL e permitindo a utilização do catalisador para converter triglicérides em ésteres metílicos. A etapa de lavagem aquosa visa a remoção de qualquer quantidade de catalisador, sabões, sais, metanol ou glicerina livre no produto final. Após, a água residual é removida do biodiesel pelo processo de evaporação a vácuo (Kreutzer,1984). A baixa solubilidade do glicerol, na fase éster facilita a separação por decantação ou centrifugação. O excesso de metanol tende a se comportar como solvente e pode inclusive diminuir a eficiência da separação. Mas, o excesso de metanol não deve ser removido do meio devido à reversibilidade da reação de transesterificação. Após esta reação estar completa, água pode ser adicionada para melhorar a separação do glicerol. A glicerina que sai do reator contém apenas 50 % de glicerol, metanol excedente, a maior parte do catalisador empregado e os sabões formados. Nesta condição, o glicerol tem baixo valor comercial e contendo metanol é considerado tóxico e perigoso. Adiciona-se ácido ao glicerol para quebrar os

sabões e ácidos graxos livres e sais. Os AGL não são solúveis no glicerol e flutuarão na superfície da mistura de onde poderão ser removidos e reciclados (MITTELBAACH, 1988). Após a acidulação e separação dos AGL, o metanol presente no glicerol é removido por evaporação a vácuo, ou outro processo de evaporação, apresentando um nível de pureza aproximadamente 85,0 %. O glicerol é vendido para unidades de refino que através de processos de destilação a vácuo ou troca iônica, elevam o nível de pureza para 99,5 a 99,7%. O metanol deve sempre ser removido dos éteres metílicos e do glicerol, pois apresenta tendência de absorção da água formada no processo. Esta água deve ser removida através de uma coluna de destilação antes do metanol retornar ao processo.

Algumas aplicações para o glicerol: Síntese de resinas, ésteres, indústrias farmacêuticas, cosméticas, alimentícia etc. Muitas aplicações de sorbitol em alimentos poderão ser substituídas pelo glicerol. Os óleos ou gorduras com quantidades de AGL significativas (óleos de frituras de 2 a 7,0% e gorduras animais de 5,0 a 30,0%), mesmo requerendo processos especiais podem ser utilizados com catalisadores alcalinos e adição de mais catalisadores para compensar a perda por saponificação. Na tabela 3.5 são mostradas as características gerais e as propriedades dos alcoóis.

TABELA 3.5 - Propriedades dos alcoóis

ÁLCOOLIS	FÓRMULA MASSA MOLAR	MASSA MOLAR	PONTO DE EBULIÇÃO ( °C)	PONTO DE FUSÃO ( °C)	DENSIDADE g / ml
METANOL	CH <sub>3</sub> OH	32,042	65,00	-93,9	0,791420/4
ETANOL	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,069	78,50	-117,3	0,789320/4
1- PROPANOL	C <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	60,096	97,40	-126,5	0,803520/4
2- PROPANO (ISO PROPANOL)	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	60,096	82,40	-89,5	0,785520/4
1- BUTANOL (n-BUTANOL)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	74,123	117,20	-89,5	0,803520/4
2- BUTANOL	CH-CHOH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	74,123	99,50	-	0,803520/4
2- METIL - 1 - propanol (iso-BUTANOL)	CH <sub>2</sub> OH-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	74,123	108,00	-	0,803520/4
2- METIL - 2 - propanol (terc - BUTANOL)	CH <sub>3</sub> -COH (CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	74,123	82,30	-25,5	0,803520/4

FONTE: The Biodiesel Handbook, 2005.

## 3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

### 3.2.1 Breve histórico

As diversas eras pelas quais o homem passou, são caracterizadas pelo grau de desenvolvimento e utilização dos materiais, ilustrando a importância dos materiais: idade da pedra; idade do cobre; idade do bronze e idade do ferro. A extração e transformação do ferro e do aço, nos 5000 anos de história, sofreram um enorme e contínuo desenvolvimento. No início do século passado, a experiência das gerações anteriores passou a ser reavaliada de uma maneira sistemática e científica. Apesar deste esforço dos metalurgistas, um problema permaneceu sem solução até o início do século XX: os objetos de ferro não eram suficientemente resistentes à corrosão (Donald P., 1977).

No início deste século este problema começou a ser solucionado em vários países simultaneamente. Na Inglaterra, Harry Brearley, em dois trabalhos não publicados datados de fevereiro e de outubro de 1912, descrevia suas experiências em ligas resistentes à corrosão, contendo 12,8 % de cromo, 0,24 % de carbono. Assim estavam descobertos os aços inoxidáveis martensíticos (Donald P., 1977).

Nos Estados Unidos da América, em setembro de 1911, Christian Dantszen iniciava suas experiências com ligas contendo 14 a 16 % de cromo e com baixo teor de carbono (de 0,007 a 0,015 %), preparadas utilizando cromo e ferro-cromo obtidos por aluminotermia. Estavam descobertos os aços inoxidáveis ferríticos. Em 1915 ele sugeriu a utilização destas ligas na construção de turbinas, procedimento utilizado até hoje pelos engenheiros projetistas (Donald P., 1977).

Em 1896, o setor de física do Laboratório de físico-químico da Krupp, em Essen, na Alemanha, passou a ser chefiado pelo Dr. Bruno Strauß. Em 1906 o primeiro metalurgista, Dr. Eduard Mauer, começou a trabalhar neste setor. Mauer havia desenvolvido um trabalho experimental em Paris, sob a supervisão de H. Le Chatelier, na área de tratamento térmico dos aços e defendido como tese de doutorado em 1908 em Aachen. Entre 1908 e 1910, Strauß e Mauer trabalharam com aços ao cromo e cromo-níquel. Em 1910, introduziram os aços contendo 35% de níquel e 13 a 14 % de cromo (Nichrotherm 4) (Donald P., 1977)

Em 17 de outubro de 1912, a firma Fried Krupp deu entrada no setor de patentes do império alemão (Reichspatentamt) em Berlim, ao pedido DRP 304126: "Herstellung Von Gegenständen, die hohe Widerstandskraft gegen korrosion erfordern" (Fabricação de objetos que exigem alta resistência à corrosão). Em 20 de dezembro de 1912, esta patente foi complementada por outra: DRP 304159. Nasceram os aços inoxidáveis austeníticos V2A (V de Versuch, que significa experiência, e A de Austenit) contendo 20 % de cromo, 7 % de níquel e 0,25 % de carbono (Donald P., 1977).

A comparação de fases do sistema ferro-cromo é mostrada na figura 3.7, disponível no início deste século (publicado por Treitschke e Tamman em 1907, em outro trabalho pioneiro), com o diagrama (publicado por Houdremont em 1956).

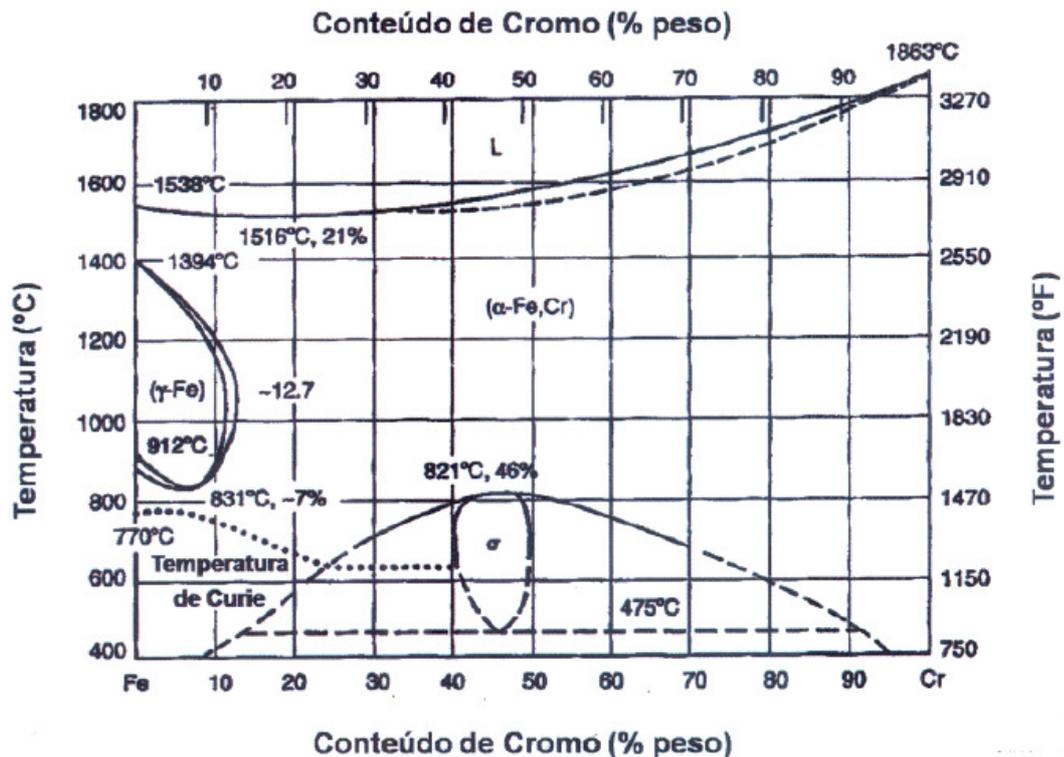


FIGURA 3.7 - Diagrama de equilíbrio Ferro-Cromo (Treitschke e Tamman, 1907).

A empresa alemã Krupp foi a primeira a comercializar aços inoxidáveis, fornecendo 18 toneladas de V2A até o fim do primeiro semestre de 1914 para uma fábrica de anilina e soda da BASF (Badisch Anilin-um Sodafabrik), em Ludwigshafen.

### 3.2.2 Influência dos elementos de liga

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro com um mínimo de 10,5 % de cromo, apresentando boa resistência à corrosão, quando comparados com outras ligas. Quando expostos ao ar ou água, espontaneamente é formada uma camada de óxidos com os elementos de liga, fina e estável (Donald P., 1977).

O cromo é um dos elementos formadores de ferrita em que o campo da ferrita, fase  $\alpha$ , diminui ou suprime o campo da austenita (fase  $\gamma$ ), no domínio compreendido entre a faixa de temperaturas de 831 °C a 1394 °C. Como mostra o diagrama de equilíbrio Fe-Cr, a transformação ocorre a partir da fase  $\alpha$  para a fase  $\gamma$  a cerca de 912 °C. Como o cromo é adicionado, a temperatura de transição é diminuída para 831 °C até 8% de cromo e é aumentada rapidamente entre 12 a 13% de cromo para cerca de 1000 °C. A transformação de gama para alfa, que ocorre em 1394 °C para ferro puro é suprimida com aumento do cromo C em 1000 °C para cerca de 10 a 13% de cromo. Neste ponto, as curvas de temperatura superior e inferior para a transformação  $\gamma$  já não são possíveis, e a liga permanece ferrítica ou cúbica de corpo centrado (CCC) em qualquer temperatura (Donald P., 1977).

Para ligas com menos de 12% de cromo, uma transformação  $\alpha$  to  $\gamma$  ocorre sobre aquecimento na fase  $\gamma$ . Aços inoxidáveis ferríticos normalmente não podem sofrer essa transformação após aquecimento e refrigeração. Entre as fases  $\alpha$  e o loop campo a fase  $\gamma$  existe uma passagem estreita, região onde poderão existir as duas fases  $\alpha$  e  $\gamma$  que, dependendo da taxa de resfriamento, podem ou não ser mantidas em temperatura ambiente (Donald P., 1977)

Segundo Sedriks (1996), os elementos são adicionados às ligas com propósitos específicos, tais como:

- Titânio (Ti) e Níobio (Nb) para atuarem como estabilizadores e para reduzir a corrosão intergranular.
- Níquel (Ni) é adicionado para melhorar a resistência à corrosão generalizada e a resistência mecânica.
- Silício (Si) e o Molibdênio (Mo) são adicionados para aumentar a resistência à corrosão por pites.
- Cobre (Cu) é adicionado para melhorar a resistência em meios com ácidos redutores.

A adição dos elementos de liga é limitada por faixas, dentro dos níveis necessários para garantia de propriedades específicas e requeridas. A combinação dos elementos de liga resulta na obtenção da resistência à corrosão e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis (R.D. Davies, 1993).

A figura 3.8 mostra os efeitos dos elementos de liga quando adicionados nos aços inoxidáveis através da curva potenciodinâmica em meio ácido redutor:

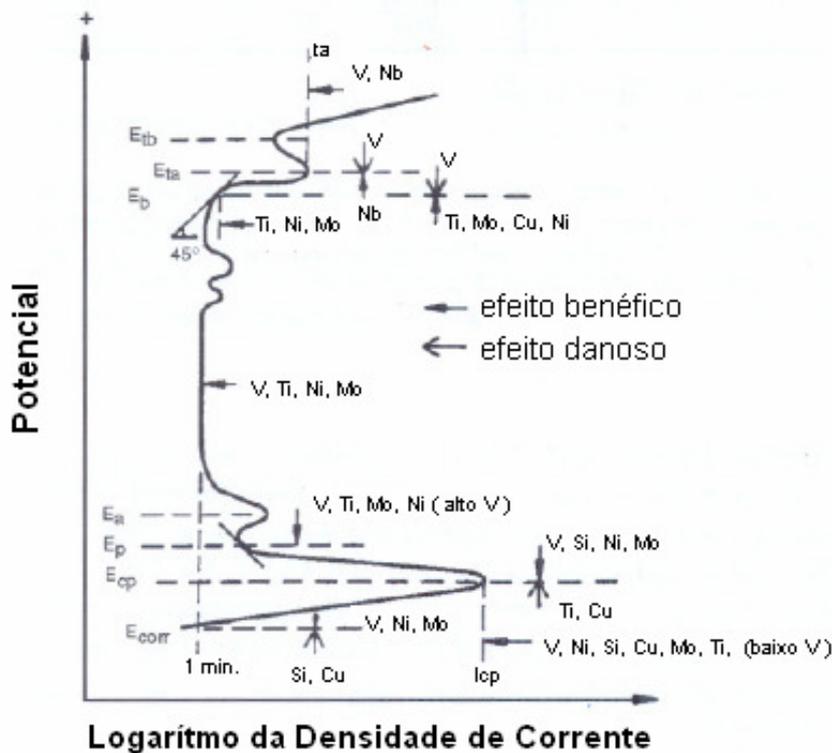


FIGURA 3.8 – Influência dos elementos de liga na curva de polarização anódica em uma liga 18Cr-V em 1 N  $H_2SO_4$  (Davies, 1993).

Denominada também de camada passiva, esse filme de óxido que protege a superfície, quando por qualquer motivo é destruído, o mesmo regenera-se de forma espontânea e rápida, mantendo ao aço inoxidável sua resistência à corrosão. O controle na adição dos elementos de liga assegura maior estabilidade da camada passiva e das propriedades físico-mecânicas.

Em meios com maior concentração de íons cloreto e mais ácidos geralmente ocorre a dissolução de sais de cloretos não permitindo a passivação do material

(Mantel, 2000). Portanto, os halogenetos, particularmente, os íons cloreto tendem a desestabilizar o filme passivo em aços inoxidáveis.

A figura 3.9 mostra um esquema da formação do filme passivo:

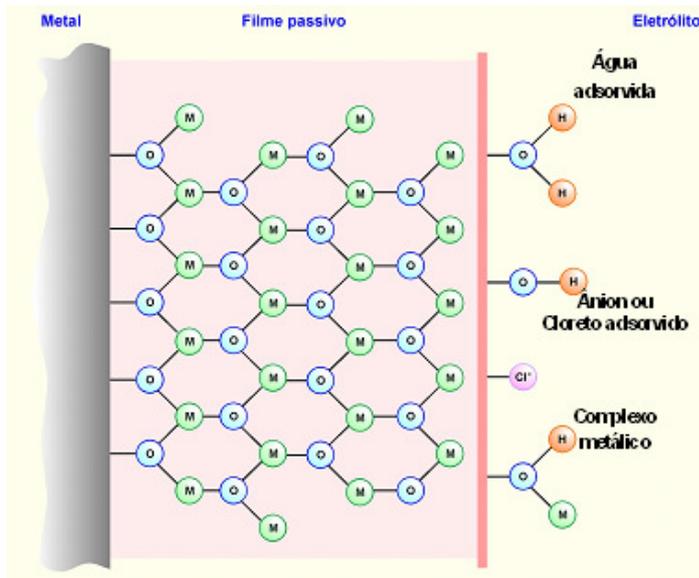


FIGURA 3.9 - Processo de passivação do aço inoxidável (Baroux, Lacombe e Beranger, 1993).

A estabilidade do filme passivo pode ser avaliada através de ensaios eletroquímicos de polarização. O efeito do pH pode ser compreendido medindo-se a densidade de corrente crítica (valor máximo na região de ativação) em função do pH. O pH de depassivação (pH<sub>d</sub>) é o pH no qual a passividade não é estável. De um modo geral quanto mais baixo é o pH de depassivação, mais resistente é o material (Mantel, 2000). A sua estabilidade depende fortemente dos elementos de liga presentes no aço. O elemento cromo é o principal. O molibdênio também tem ação confere uma maior homogeneidade ao filme de óxido. Assim, a escolha do material adequado sendo baixo pH<sub>d</sub>, alto potencial de pite em meios ácidos, torna-se fundamental. (Mantel, 2000).

As figuras 3.10 e 3.11 mostram curvas potenciodinâmicas nos diferentes sistemas analisados, considerando-se a variação do pH:

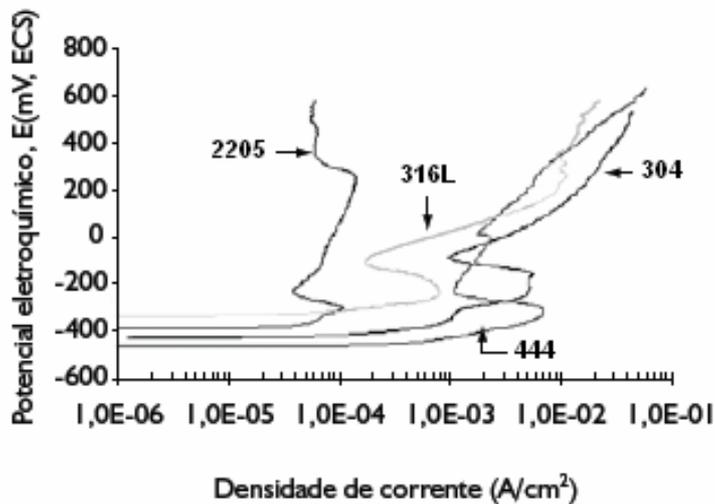


Figura 3.10: Curva de polarização potenciodinâmica (0,166 mV/s) para os aços 304, 316L; duplex 2205 e 444 em meio com pH= 0 e solução 1 M HCl. (Dias e Cândido, 2008).

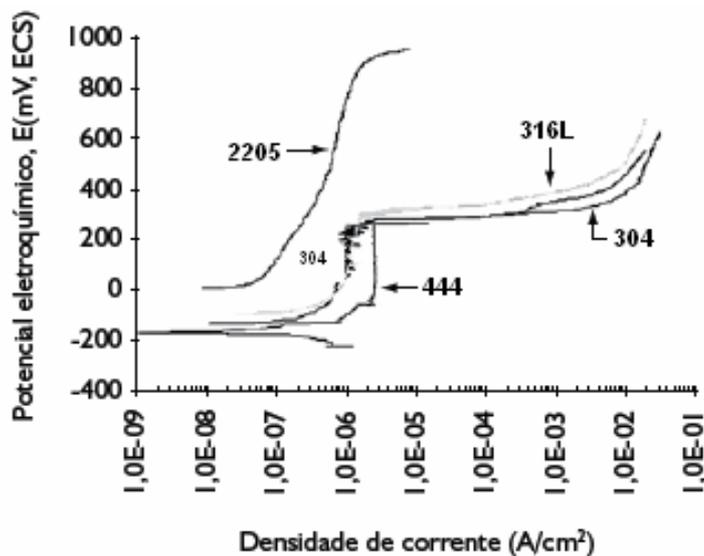


Figura 3.11: Curva de polarização potenciodinâmica (0,166 mV/s) para os aços 304, 316L; duplex 2205 e 444 em meio com pH = 4 e solução 1 M NaCl + 1 M HCl (Dias e Cândido, 2008).

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmicos fez-se o levantamento das curvas de densidade de corrente crítica ( $I_{crit}$ ) versus pH

do meio com objetivo de identificar o pH de depassivação (pH<sub>d</sub>) dos aços (Dias e Cândido, 2008).

A figura 3.12 mostra a densidade de corrente crítica ( $I_{crit}$ ) versus pH do meio.

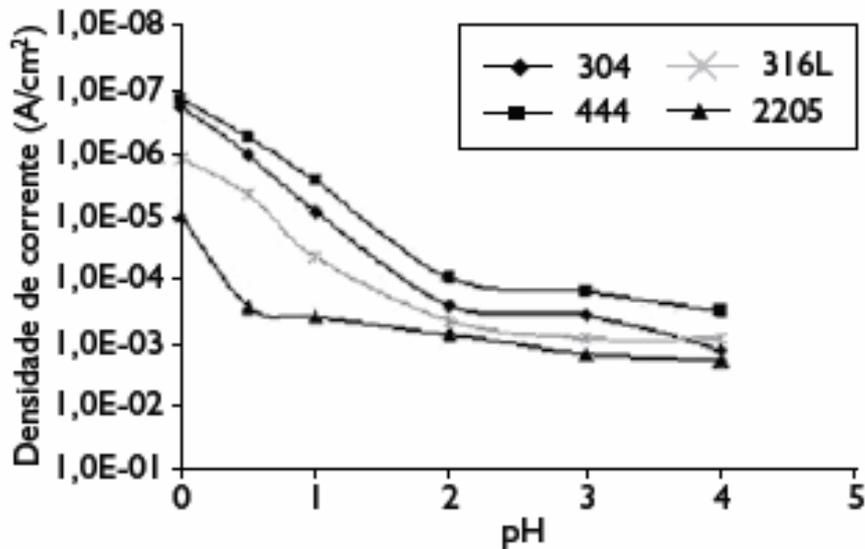


Figura 3.12: Curva de densidade de corrente crítica (log) versus pH para os aços AISI 304, 316L; duplex 2205 e 444, solução 1 M NaCl+1 M HCl (Dias e Cândido, 2008).

Abaixando-se o pH até 2,0, os aços apresentam passivação, com certa estabilidade do filme. Entretanto, para pH's inferiores ocorrem incrementos em ( $I_{crit}$ ), indicando o pH<sub>d</sub>, com o pior desempenho para o AISI 444 em relação aos demais. Nota-se que o duplex 2205 apresentou os menores valores de ( $I_{crit}$ ). Esta liga apresentou pH<sub>d</sub>  $\leq$  1,0 indicando maior estabilidade do filme em relação aos demais aços. Miranda e Santandréa em 2000 avaliaram as características comportamentais de aços inoxidáveis ferríticos, com e sem molibdênio, estabilizados com titânio e nióbio, comparativamente ao aço AISI 304 em ensaios eletroquímicos onde obtiveram curvas de pH<sub>d</sub>. Observaram que o desempenho dos aços ferríticos foi função da proporcionalidade de molibdênio na liga. No entanto, a mudança onde ocorreu a instabilidade do filme passivo (incremento no  $I_{crit}$  correspondendo ao pH<sub>d</sub>), foi muito acentuada para os aços ferríticos em relação aos austeníticos. O duplex apresentou mudança brusca apenas no pH  $\approx$  0,50.

Faria em 2006, também avaliou o pH de depassivação de quatro aços ferríticos (tipos ACE / UGI: F17T; 430E; 439<sup>a</sup>; 441<sup>a</sup>; F18TNb), estabilizados e não estabilizados com titânio e nióbio. Verificou o maior pHd  $\approx$  3,05 para o aço 430E (16Cr4Nb). No entanto, para os outros aços o pHd foi aproximadamente 2,20. Azuma et al.(2004), notaram que adições de níquel em aço inoxidável ferrítico (25Cr3Mo - % peso) influenciaram na diminuição do pHd e na taxa de dissolução em frestas para soluções contendo ácido clorídrico.

A resistência à corrosão das ligas inoxidáveis em geral dependerá de uma especificação adequada para a matéria prima (composição química e propriedades físico-mecânicas), da fabricação dos equipamentos (projeto e processos) e da sua utilização final (meio ambiente e procedimentos de utilização). O elemento cromo é considerado o mais importante para as ligas inoxidáveis, por conferir a sua resistência à corrosão, além de outros elementos de liga que também podem ser adicionados (Panossian, 1993). A composição química dos aços determina as fases que se formam quando estas ligas são resfriadas, a partir da solidificação ou de tratamentos térmicos: austenita, ferrita e martensita. Em função da formação destas fases, os aços inoxidáveis são classificados em austeníticos, ferríticos, martensíticos, austeno-ferríticos (duplex), super austeníticos, super-ferríticos, endurecíveis por precipitação etc. Considerando aplicabilidade no segmento do biodiesel, abordaremos apenas as famílias dos austeníticos e ferríticos.

### 3.2.3 Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos contêm na sua matriz um percentual de cromo mínimo de 16%, de níquel mínimo 6%, carbono variando entre 0,02% e 0,15%. Da mesma forma que a adição de cromo a uma liga de Ferro-Carbono restringe a região de austenita, transformando-a em um aço inoxidável ferrítico, a adição de níquel a um aço inoxidável ferrítico com 16 % de cromo o transforma em um aço inoxidável austenítico, que à temperatura ambiente possui uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). Outros elementos de liga a exemplo do nitrogênio aumentam o domínio da austenita e favorecem na produção de ligas com maior teor de molibdênio, aumentando a sua resistência à corrosão em ambientes com cloreto. Características principais dos aços inoxidáveis austeníticos: possuem baixo limite de escoamento em relação aos martensíticos, apresentam alta ductilidade e não são ferromagnéticos. O AISI 304 é o mais comum do grupo e é conhecido como

18-8 (18 % cromo e 8 % de níquel). São também conhecidos como os aços das séries 200 e 300 (Donald P., 1977).

### 3.2.3-1 Composição química

Na tabela 3.6 mostra as composições químicas de alguns tipos de aços austeníticos:

TABELA 3.6 - Composição química de aços inoxidáveis austeníticos

NORMAS			COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)									
AISI	ASTM	DIN	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N2	OUTROS
301	S30100	1.4310	0,15	2,00	1,00	0,045	0,03	16,00 a 18,00	6,00 a 8,00	-	0,10	-
304	S30400	1.4301	0,08	2,00	0,75	0,045	0,03	17,50 a 19,50	8,00 a 10,50	-	0,10	-
304L	S30403	1.4307	0,03	2,00	0,75	0,045	0,03	17,50 a 19,50	8,00 a 12,00	-	0,10	-
316	S31600	1.4401	0,08	2,00	0,75	0,04	0,03	16,00 a 18,00	10,00 a 14,00	2,00 a 3,00	0,10	-
316L	S31603	1.4404	0,03	2,00	0,75	0,04	0,03	16,00 a 18,00	10,00 a 14,00	2,00 a 3,00	0,10	-
321	S32100	1.4541	0,08	2,00	0,75	0,04	0,03	17,00 a 19,00	9,00 a 12,00	-	0,10	5 (C + N2) ≤ Ti + Nb ≤ 0,80

FONTE: ASTM A 240/A -240M, 2008.

### 3.2.3-2 Propriedades mecânicas

Na tabela 3.7 são apresentadas as propriedades mecânicas de alguns tipos de aços inoxidáveis austeníticos.

TABELA 3.7- Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos

NORMAS			PROPRIEDADES MECÂNICAS			
AISI	ASTM	DIN	Limite de Resistência Min. (MPa)	Limite de Esc. (0,2%) Min. (MPa)	Alongamento 50 mm Min. (%)	DUREZA Rockwell - B Max. (HRB)
301	S30100	1.4310	515	205	40	95
304	S30400	1.4301	515	205	40	92
304L	S30403	1.4307	485	170	40	92
316	S31600	1.4401	515	205	40	95
316L	S31603	1.4404	485	170	40	95
321	S32100	1.4541	515	205	40	95

FONTE: ASTM A 240/A -240M, 2008.

### 3.2.3-3 Propriedades físicas

A tabela 3.8 mostra as propriedades físicas de alguns tipos de aços inoxidáveis austeníticos:

TABELA 3.8 Propriedades físicas de aços inoxidáveis austeníticos

NORMAS			PROPRIEDADES MECÂNICAS					
AISI	ASTM	DIN	Densidade (g / cm <sup>3</sup> )	Calor espec. 0 - 100 °C (Kcal/Kg °C)	Coef.Médio Dilat.Térmica (µm / m °C)	Intervalo de Fusão (°C)	Resistividade Elétrica à Temp. Ambiente (µcm)	Condutividade Térmica 100°C (cal / s cm °C)
301	S30100	1.4310	7,7	0,36	18,8	1398 - 1420	72	0,035
304	S30400	1.4301	8,0	0,29	18,8	1398 - 1454	70	0,033
304L	S30403	1.4307	8,0	0,29	18,8	1398 - 1454	70	0,033
316	S31600	1.4401	8,0	0,36	18,8	1371 - 1398	73	0,032
316L	S31603	1.4404	8,0	0,36	18,8	1371 - 1398	73	0,032
321	S32100	1.4541	8,0	0,36	19,3	1398 - 1427	72	0,035

FONTE: IGN 4-2-25-02, January 1999

### 3.2.4 Ferríticos

A família de aços inoxidáveis ferríticos são ligas compostas basicamente de ferro e cromo, com teores de 10,5 % a 27 % de cromo, que lhes confere uma boa resistência à corrosão, entretanto ainda na sua maioria são consideradas inferiores aos austeníticos. Sua microestrutura é constituída de ferrita, solução sólida de carbono em ferro  $\alpha$ , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente. O elemento cromo tem grande efeito na estabilidade da ferrita. As ligas ferríticas apresentam boa competitividade pelo seu baixo custo devido à ausência ou pouca adição de níquel, comportando-se melhor que os austeníticos quanto à expansão térmica e condutividade térmica. Quando com altos teores de cromo e molibdênio, têm excepcional resistência à corrosão localizada em meios contendo cloreto, onde alguns aços inoxidáveis austeníticos podem falhar. Características gerais dos ferríticos: são ferromagnéticos, possuem limite de escoamento relativamente alto e baixa ductilidade (Donald P., 1977).

### 3.2.4-1 Composição química

Na tabela 3.9 mostra as composições químicas de alguns tipos de aços inoxidáveis ferríticos:

TABELA 3.9 - Composição química dos ferríticos

NORMAS			COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)									
AISI	ASTM	DIN	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N2	OUTROS
409	S40910	1.4512	0,03	1,00	1,00	0,04	0,02	10,50 a 11,70	0,50	-	0,030	6 (C + N2) ≤ Ti + Nb ≤ 0,50
430	S43000	1.4016	0,12	1,00	1,00	0,04	0,03	16,00 a 18,00	0,75	-	-	-
439	S43032	-	0,03	1,00	1,00	0,04	0,03	17,00 a 19,00	0,50	-	0,030	0,20+4 (C + N2) ≤ Ti + Nb ≤ 0,75
-	-	1.4509	0,03	1,00	1,00	0,04	0,015	17,50 a 18,50	0,50	-	0,030	3C + 0,30 ≤ Nb ≤ 1,00 e Ti = 0,10 a 0,60
-	S44400	-	0,025	1,00	1,00	0,04	0,03	17,50 a 19,50	1,00	-	0,035	0,20+4 (C + N2) ≤ Ti + Nb ≤ 0,80

FONTE: ASTM A 240/A -240M, 2008.

### 3.2.4-. 2 Propriedades mecânicas

A tabela 3.10 mostra as propriedades mecânicas de alguns tipos de aços inoxidáveis ferríticos.

TABELA 3.10: Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis ferríticos

NORMAS			PROPRIEDADES MECÂNICAS			
AISI	ASTM	DIN	Limite de Resistência Min. (MPa)	Limite de Escoamento (0,2%) Min. (MPa)	Alongamento 50 mm Min. (%)	DUREZA Rockwell - B Max. (HRB)
409	S40910	1.4512	380	170	20	88
430	S43000	1.4016	450	205	22	89
439	S43032	-	415	205	22	89
-	-	1.4509	430	250	22	89
-	S44400	-	415	275	20	96

FONTE: ASTM A 240/A -240M, 2008.

### 3.2.4-3 Propriedades físicas

Na tabela 3.11 são mostradas as propriedades físicas de alguns tipos de aços inoxidáveis ferríticos.

TABELA 3. 11 - Propriedades físicas de aços inoxidáveis ferríticos

NORMAS			PROPRIEDADES MECÂNICAS					
AISI	ASTM	DIN	Densidade (g / cm <sup>3</sup> )	Calor espec. 0 - 100 °C (Kcal/Kg °C)	Coef.Médio Dilat.Térmica (µm / m °C)	Intervalo de Fusão (°C)	Resistividade Elétrica à Temp. Ambiente (µcm)	Condutividade Térmica 100°C (cal / s cm °C)
409	S40910	1.4512	7,7	0,36	13,0	1483 - 1532	61	0,059
430	S43000	1.4016	7,7	0,36	11,7	1483 - 1532	60	0,049
439	S43032	-	7,7	0,46	11,9	1427 - 1510	60	0,049
-	-	1.4509	7,7	0,46	11,0	1427 - 1510	60	0,049
-	S44400	-	7,7	0,46	11,7	1427 - 1510	60	0,049

FONTE: IGN 4-2-25-02 January 1999

### 3.2.4-4 Fases intermetálicas

Segundo Sedriks (1996), os aços inoxidáveis ferríticos apresentam complicações de natureza metalúrgica que podem influenciar no comportamento à corrosão, sendo as mais comuns: transição da fase dúctil para frágil, a fragilização a 475 °C, precipitação de fases intermetálicas, fragilização a altas temperaturas, baixa ductilidade na condição soldada e sensitizada. As fases sigma ( $\sigma$ ), qui ( $\chi$ ) e laves ( $\gamma$ ), requerem longos tempos e elevadas temperaturas de exposição para formação (560 a 860 °C), conforme mostrado na figura 3.13:

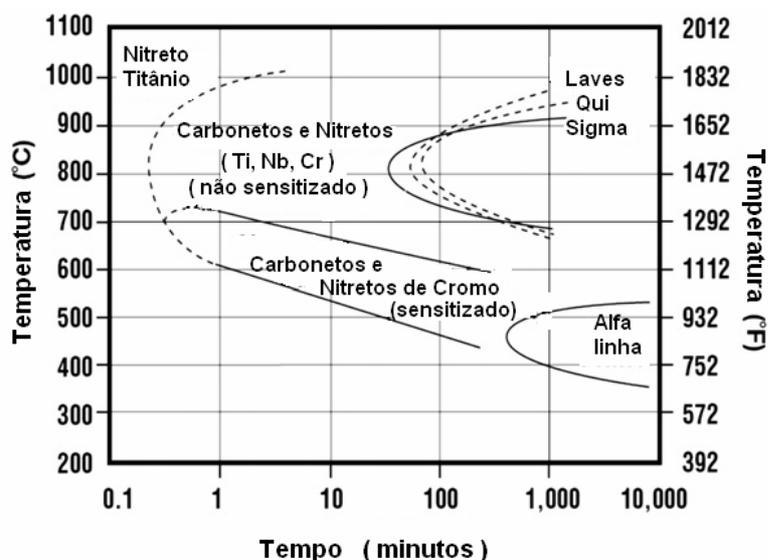


FIGURA 3.13 - Diagrama isotérmico de precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis ferríticos. (Brown, 1983 ; Nichol,1980).

A formação indesejável dessas fases pode causar efeitos danosos nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços. De forma notável, ocorre durante o processo de soldagem dos aços inoxidáveis a precipitação das principais fases secundárias tais como: carbonetos, nitretos e compostos intermetálicos. Os aços inoxidáveis ferríticos são regenerados com tratamento térmico de 650 a 800 °C (Folkhard E.,1988). A precipitação de carbonetos de cromo pode ser responsável pela fragilização, corrosão intergranular e pode reduzir a resistência à corrosão por pite nas ligas ferríticas. O aumento no teor de cromo, molibdênio favorece a formação destas fases, sendo a fragilização a quente causada pela precipitação de carbonetos (Sedriks, 1996).

### 3.3 CORROSÃO

#### 3.3.1 Formas de corrosão

As formas ou tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou forma de ataque (Fontana 1986) e também pelas diferentes causas e mecanismos (Gentil 2003):

- Morfologia - uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, transgranular, filiforme, por esfoliação, seletiva, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Causas ou mecanismos - por aeração, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva, empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- Fatores mecânicos - sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio corrosivo: atmosférico, solo, induzida por microorganismos, água do mar e sais fundidos;
- Localização do ataque: pite uniforme, intergranular, transgranular.

#### 3.3.2. Corrosão em frestas

A corrosão em fresta é caracterizada pela ocorrência de uma intensa corrosão (generalizada ou por pites) em frestas que segundo Panossian em 1993 é devido a:

- Fatores geométricos, como em soldas ou juntas;
- Contato metal e metal ou metal e não metal (madeira, borracha e plástico);
- Deposição de areia, produtos de corrosão permeáveis, incrustações marinhas e de outros sólidos (corrosão por depósitos);
- Trincas e outros defeitos metalúrgicos.

A corrosão eletroquímica pode ocorrer como consequência de diferenças na concentração dos íons ou dos gases que estão dissolvidos na solução eletrolítica, e entre duas regiões da mesma peça metálica. Um bom exemplo desse tipo de corrosão ocorre nas fendas sob os depósitos de sujeira, de produtos de corrosão, onde a solução se torna estagnada e existe uma exaustão localizada do oxigênio dissolvido. A fenda deve ser ampla o suficiente para que a solução penetre, porém deve ser também estreita o suficiente para que haja a estagnação do fluido; geralmente, a largura é de vários milésimos de centímetro (Fontana 1986).

A corrosão que ocorre preferencialmente nessas posições é chamada de corrosão em frestas como se observa na figura 3.14:

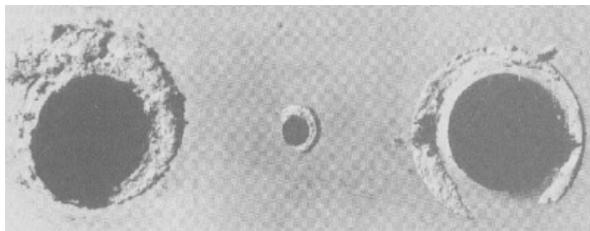


FIGURA 3.14 – Foto de corrosão em frestas nas regiões cobertas pelas arruelas imersas em água do mar - (Callister 2002).

O mecanismo proposto para a corrosão em frestas está ilustrado na figura 3.23. Após o oxigênio ter-se exaurido da área que está localizada no interior da fenda, a oxidação do metal ocorre nessa posição de acordo com a equação mostrada na figura 3.15:



FIGURA 3.15 – Reação de uma corrosão em frestas nas regiões cobertas pelas arruelas imersas em água do mar – (Fontana, 1986).

Os elétrons dessa reação eletroquímica são conduzidos através do metal para regiões externas adjacentes, onde eles são consumidos em reações de redução mostradas na figura 3.16:



FIGURA 3.16 – Reação de uma corrosão em frestas nas regiões cobertas pelas arruelas imersas em água do mar - (Fontana 1986).

Em muitos ambientes aquosos, foi determinado que a solução que se encontra no interior da fenda desenvolve concentrações elevadas de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , que são especialmente corrosivos. Muitas ligas que podem ser passivadas são suscetíveis à corrosão em frestas, pois as películas protetoras são destruídas com frequência pelos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , como se pode ver na figura 3.17:

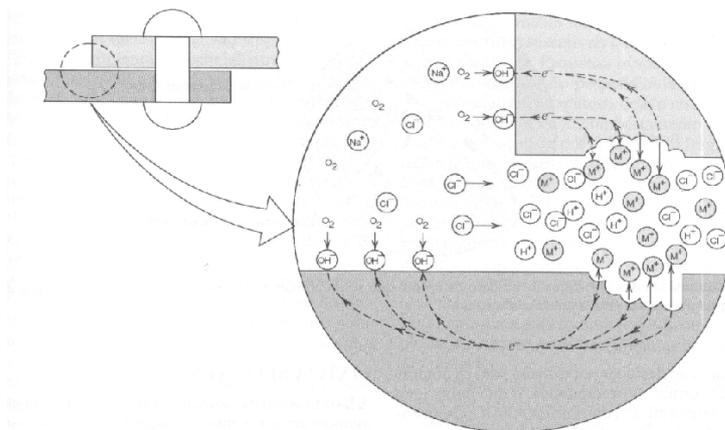


FIGURA 3.17 – Ilustração esquemática do mecanismo de corrosão em frestas entre duas chapas rebitadas - (Fontana, 1986).

A corrosão em frestas pode ser evitada pela:

- Utilização de juntas soldadas em lugar de rebitadas ou aparafusadas;
- Utilização sempre que possível de juntas não absorventes;
- Remoção freqüente de depósitos acumulados;
- Execução de projetos com vasos de contenção, evitando áreas de estagnação e que garantam uma drenagem completa.

### 3.3.3 Corrosão localizada ou por pite

A corrosão por pite é como um tipo de corrosão localizada que se caracteriza pelo ataque de pequenas áreas de uma superfície metálica que se mantêm praticamente intacta (Panossian 1993). São pequenos buracos que se formam no interior do material a partir do topo de uma superfície horizontal, segundo uma direção praticamente vertical, como mostra a figura 3.26 (b) (Callister 2002). Os pites podem se apresentar isolados ou próximos um do outro, ficando neste último com uma superfície áspera (Fontana 1986). Podem ser de várias formas e geralmente descritos como uma cavidade cujo diâmetro na superfície é igual ou menor que a profundidade (Coutinho 1992). Os buracos são preenchidos com produtos de corrosão e denominados pites tuberculares por apresentar tubérculos (pequenos montes) sobre a abertura dos mesmos. Exemplos de corrosão por pites estão na figura 3.18 (a) e (b):

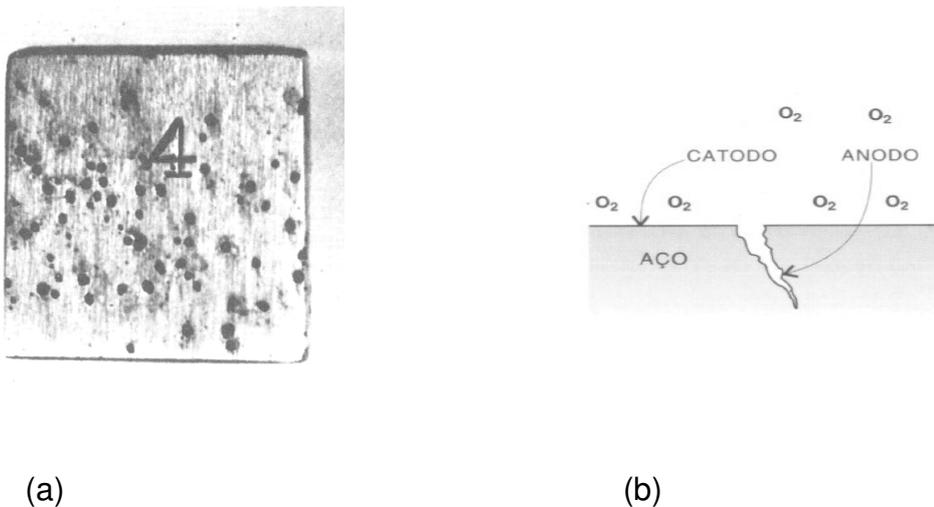


FIGURA 3.18 – (a) Pites em uma chapa de aço inoxidável 304 pela ação de uma solução de cloreto (Fontana 1986) – (b) Formação de anodos e catodos, devido à diferença de concentração de oxigênio (Dias 2000)

Para Callister em 2002, o mecanismo de corrosão por pite é o mesmo da corrosão em fresta, no sentido de que a oxidação ocorre no interior do próprio pite, com uma redução complementar na superfície. Os pites se formam na superfície horizontal e se desenvolvem na direção e sentido da força gravitacional devido ao represamento do eletrólito ácido dentro do pite. A solução na extremidade do pite se torna cada vez mais concentrada e ácida na medida em que o seu crescimento

progride. Um pite pode ser iniciado através de um defeito superficial e localizado, como um arranhão ou uma pequena variação na composição.

Para Panossian (1993), a célula de corrosão responsável por este tipo de ataque é constituída por pequenos anodos (áreas atacadas) e catodo com grande área sem ataque. Por esta razão, as velocidades de corrosão são elevadas ocasionando a danificação dos componentes metálicos mais rapidamente, quando comparada às danificações determinadas por corrosão generalizada. Em metais ou ligas passiváveis o pite é nucleado (ruptura da camada passiva) e o potencial de oxidação do ambiente é que definirá se haverá o crescimento do pite ou a repassivação. Se na solução houver condições favoráveis para formação de pites, soluções com cloreto, o potencial será menor e é denominado potencial de pite ( $E_p$ ). A figura 3.19 mostra através das curvas potenciodinâmicas o comportamento de ligas inoxidáveis em um meio ácido redutor:

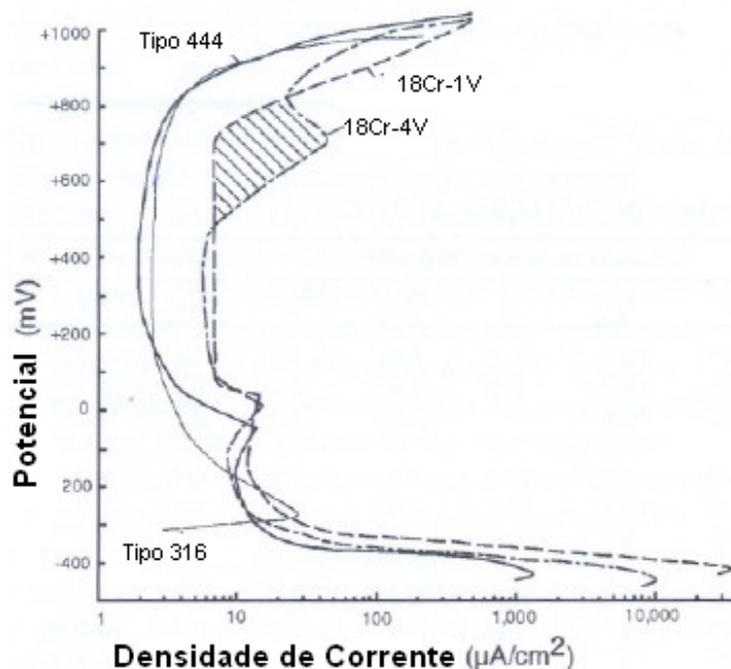


FIGURA 3.19- Curva de polarização anódica para um 18Cr-V em solução de  $H_2SO_4$  a 31 °C mostrando a influência da adição de V. A área hachurada indica o efeito danoso do V sobre o  $E_p$ . Curvas de AISI 444 e 316 são mostradas para comparação (Davies, 1993).

A tabela 3.12 apresenta medições de potencial e densidade da corrente para efeito de comparação, obtidas na curva de polarização anódica em solução desaerada a 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para os aços inoxidáveis AISI 430, 444, 316.

TABELA 3.12 – Medições de polarização anódica em 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Aços Tipo	Potencial (mVSCE)					Densidade de Corrente (μA/Cm <sup>2</sup> )					Erro estatístico	
	Ecorr	Ecp	Ep	Ea	Eb	lcp	lp	la	lb	lmin.	Ecorr	lcp
430	-505	-411	-178	54	713	18766	23,6	98	3,9	2,5	0,2	0,5
444	-502	-438	-178	-54	824	2314	16,7	13,9	4,3	2	-	-
316	-311	-266	-98	-	817	28,6	4,2	-	3,0	1,4	0,7	7,8

FONTE: Davies, 1993

As amostras ensaiadas (tabela 3.14) foram laminadas a frio, recozidas e decapadas, com composição química geral o 16,50Cr - 10,31Ni - 2,06Mo - 0,2Ti - 0,033C - 0,0135N.

A corrosão por pite é uma das formas mais comuns de ataque, principalmente quando em contato com águas contaminadas com halogenetos, principalmente cloreto, fluoreto e brometo, em condições estagnadas e elevadas temperaturas favorecem a ocorrência deste tipo de corrosão. Os pite se formam preferencialmente em regiões anódicas como segregações e precipitados, sendo intensificados com as condições de estagnação do meio. Uma superfície polida e homogênea apresenta uma maior resistência à corrosão por pite. A adição do elemento molibdênio melhora a estabilidade da camada passiva, bem como a resistência à corrosão por pite. Bond (1969), Demo (1971) e Streicher (1973), estudaram a influência da adição de molibdênio nas ligas ferríticas. A adição desse elemento causa efeito na diminuição da tenacidade das ligas de aços inoxidáveis ferríticos. Semchyshen et al.(1971) mostraram um resumo sobre seu efeito no aumento da tenacidade nas ligas ferríticas com 18 a 25%. Pequenas adições, 2 a 3%, apresentam pouco efeito na tenacidade, mas um efeito adverso poderá ser obtido se os níveis forem de 3 a 4% de molibdênio. Com estes teores a diminuição da tenacidade está associada com o alto teor de molibdênio e a formação da fase  $\chi$ , composto intermetálico de ferro, cromo e molibdênio (Semchyshen et al, 1971).

### 3.3.4 Corrosão Intergranular

Para Panossian em 1993, este tipo de corrosão ocorre devido à formação de micro células de corrosão nas vizinhanças dos contornos de grão. As micro-células, por sua vez são originadas devido à presença de precipitados de segunda fase e segregações nos contornos de grão e o enriquecimento ou empobrecimento de uma fina zona adjacente aos contornos de grão. Os precipitados e a zona empobrecida do elemento de liga são resultantes da difusão de impurezas ou do próprio elemento de liga para a região do contorno. Isso ocorre porque energeticamente a região do contorno é favorável à difusão das impurezas e dos elementos de liga. Pode-se concluir que os metais puros não são suscetíveis à corrosão intergranular. A corrosão ocorre devido à diferença de potencial de eletrodo entre os compostos presentes na região do contorno, na fina zona alterada adjacente ao contorno e na região mais interna do grão. A fina zona empobrecida tem composição química diferente da matriz e apresenta comportamento diferenciado sob o ponto de vista da corrosão, o que pode levar à desintegração ao longo dos contornos de grão e conseqüente perda das propriedades mecânicas. Esse tipo de corrosão prevalece principalmente em alguns tipos de aços inoxidáveis. Para Callister (2002), quando aquecidas a temperaturas entre 500 e 800 °C e resfriadas por períodos de tempo suficientemente longos, as ligas ferríticas se tornam sensíveis a ataque intergranular. Porque nesta faixa de temperatura ocorre a formação de pequenas partículas de precipitados de carbonetos e nitretos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), região do contorno de grão mostrado nas figuras 3.20 (a) (b).

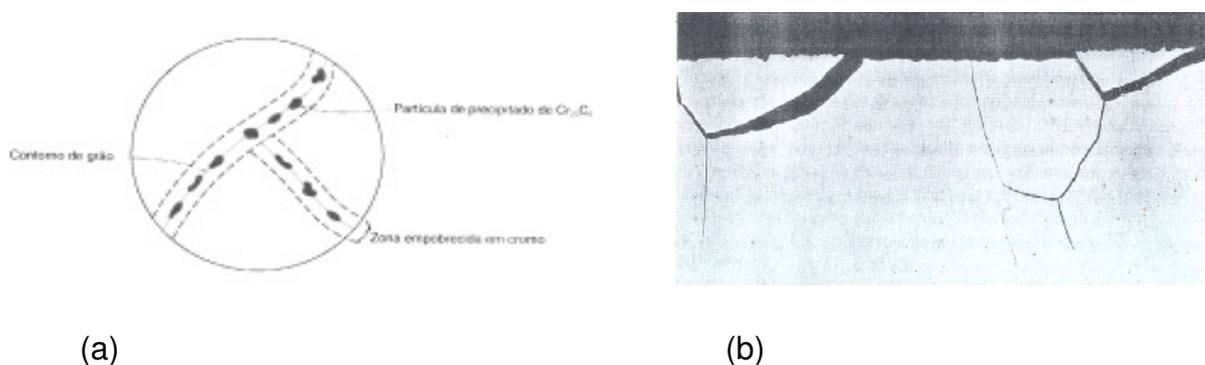


FIGURA 3.20 (a)- Modelo de precipitação de carbonetos de cromo no contorno do grão de aço inoxidável. (b)- Micrografia, ataque intergranular em sulfato férrico ácido sulfúrico, liga austenítica sensibilizada por um longo tempo de exposição causando destaques superficiais, 100X. ((a)Callister,2002; (b) Sedriks,1996).

O cromo e o carbono se deslocam por difusão para os contornos de grãos a fim de formar os precipitados, o que deixa uma zona pobre em cromo adjacente ao contorno de grão. Conseqüentemente, essa região do contorno de grão fica então altamente suscetível à corrosão. Existe um grande número de evidências experimentais que sustentam a teoria de empobrecimento de cromo como a principal causa de corrosão intergranular em aços inoxidáveis ferríticos (Demo, 1971; Frankental, Pickering, 1973; Streicher, 1973). Nesses materiais, resfriamentos rápidos até a temperatura ambiente, a partir de 900 °C, não impedem a precipitação de carbonetos e ou nitretos ricos em cromo nos contornos de grãos. Nas proximidades desses precipitados, são formadas regiões empobrecidas de cromo, com teores abaixo do mínimo (12%) para produzir a passividade, condição denominada sensitização, podendo ser atacadas por meios agressivos produzindo a corrosão intergranular.

Nos aços inoxidáveis ferríticos, o carbono é um elemento importante para a resistência à corrosão intergranular. Teor 0,01% de C é suficiente para produzir sensitização nesses aços (Folkhar, 1988). Assim, poder-se-ia pensar que diminuindo o teor de carbono, o aço apresente maior resistência à corrosão intergranular. No entanto, trabalhos encontrados na literatura reportam que aços inoxidáveis ferríticos, com baixos teores de elementos intersticiais são susceptíveis à severa corrosão intergranular (Bond, 1969; Arai et alii, 1987; Tullmin et alii, 1990). E reduzir o teor de elementos intersticiais em níveis inferiores a seus limites de solubilidade resultaria em uma prática economicamente inviável (Gordon, 1996).

A sensitização pode ser reduzida com a adição de elementos estabilizadores tais como; titânio, nióbio e ou zircônio. Esses elementos formam carbonetos e ou nitretos de titânio ou nióbio, reduzindo a sensitização (Tomari, 1982; Ogwu, 1997). Os tratamentos térmicos, por outro lado, melhoram a resistência à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos. Esses tratamentos são, normalmente, especificados entre 650 °C a 800 °C (Villafuerte, 1982). Nessas temperaturas, a velocidade da difusão do cromo na ferrita é, suficientemente, elevada para permitir sua difusão, homogeneizando as regiões empobrecidas. Nas faixas de temperaturas entre 500 °C a 650 °C, a velocidade da difusão do cromo na ferrita é, reduzida (Demo, 1971) sendo, portanto, necessário maior tempo de tratamentos térmicos para se recuperar a resistência à corrosão intergranular.

A tabela 3.13 mostra a composição química de aços inoxidáveis solubilizados a 1200 °C por 20 minutos, seguido de resfriamento rápido em água. Posteriormente, foram realizados tratamentos isotérmicos por tempos de 4, 10, 20, 40 e 90 minutos. Foi utilizado forno tubular marca LINDBERG com controle de temperatura por relé de estado sólido. Os tratamentos térmicos foram realizados a vácuo, para evitar a excessiva oxidação das amostras.

TABELA 3.13: Composição química de aços inoxidáveis ferríticos

Identificação	%C	%N	%Cr	%Ni	%Si	%Mn	%P	%S
Cr-C-N	0,04	0,032	16	0,23	0,32	0,37	0,033	0,0065
Cr-C	0,02	0,0062	17,2	0,71	0,2	0,21	0,02	0,02
Cr-N	0,008	0,0213	18,5	----	< 0,01	0,021	0,003	0,004

Fonte: Serna e Geraldo, 2007.

A figura 3.21 mostra uma curva de repassivação

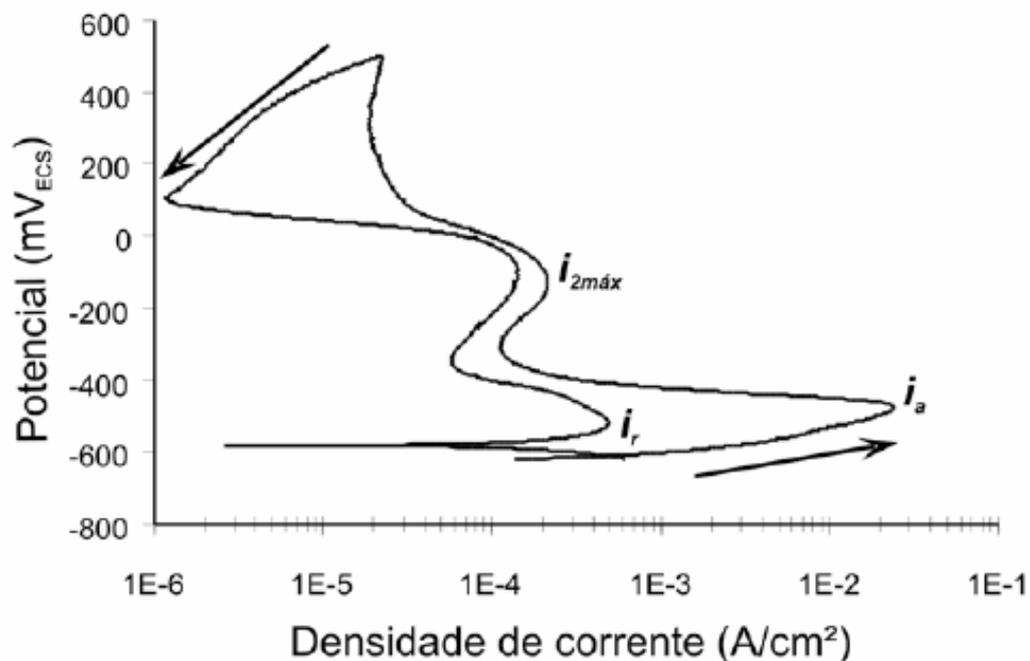


FIGURA 3.21 - Curva DL-EPR para aço ao Cr-N solubilizado e tratado a 600 °C por 40 minutos (Serna e Giraldo, 2007)

O ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL – EPR) foi realizado em 700 ml uma solução de 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25 °C, aproximadamente, preparado com água destilada e deionizada e com padrão analítico.

A figura 3.29 apresenta uma curva típica para o aço Cr-N solubilizado e tratado isotermicamente a 600 °C por 40 minutos. Ao atingir a máxima densidade de corrente de ativação  $i_a$ , observa-se a ascensão do potencial em, aproximadamente, - 460 mV<sub>ECS</sub> e posteriormente sofre a passivação. Muitas curvas apresentam na ascensão do potencial o surgimento de um segundo máximo de densidade de corrente anódica  $i_{2max}$ , que também é atribuído à presença de regiões pobres em cromo, entre outras causas (Falleiros, 1999). Após atingir 500 mV<sub>ECS</sub>, foi realizada a reversão até o potencial de corrosão e as regiões pobres em cromo são atacadas, gerando uma densidade de corrente de reativação  $i_r$ , que representa a quantidade de região pobre em cromo. O valor de  $i_r$  varia com o tempo de tratamento isotérmico (Serna-Giraldo, 2006).

Na tabela 3.14 são mostrados os valores do grau de sensitização determinados a partir dos ensaios DL-EPR, após solubilização a 1220 °C e resfriamento em água (aproximadamente 23 °C).

TABELA 3.14: Grau de sensitização (GS)

<b>Aço inoxidável ferrítico</b>	$i_r/i_a$
<b>Cr-C-N</b>	0,0030 ± 0,0032
<b>Cr-C</b>	0,0013 ± 0,0017
<b>Cr-N</b>	0,0006 ± 0,0001

Fonte: Giraldo, Falleiros, 2007.

Panossian (1993) ressalta que a suscetibilidade à corrosão intergranular é fortemente dependente dos micros constituintes em particular da quantidade, tamanho e distribuição da segunda fase ou da segregação, resultante da história

metalúrgica do metal, sendo tão importante quanto a sua composição química. Os tratamentos térmicos e trabalhos a frio afetam, não só o tamanho e as formas dos grãos, mas também a composição, tamanho e distribuição dos micros constituintes:

- Se estiverem presentes no metal, de forma finamente divididos e distribuídos uniformemente pela matriz, o metal não será suscetível à corrosão intergranular.
- Se formarem uma rede contínua nos contornos de grão, o ataque intergranular será bastante provável.

Na tabela 3.15 também são mostrados valores do grau de sensitização determinados a partir dos ensaios DL-EPR, após tratamento isotérmico a 600 °C., em ligas ferríticas em função do tempo e a presença de elementos intersticiais.

TABELA 3.15: Grau de sensitização (GS) em função do tempo e a presença de elementos intersticiais

Tempo	Cr-C-N	Cr-C	Cr-N
5 minutos	0,0062 ± 0,0015	0,0002 ± 0,0004	0,0014 ± 0,0004
10 minutos	0,0221 ± 0,0069	0,0276 ± 0,0016	0,0074 ± 0,0030
20 minutos	0,0312 ± 0,0071	<b>0,0482 ± 0,0036</b>	0,0075 ± 0,0036
40 minutos	0,0692 ± 0,0201	0,0267 ± 0,0105	<b>0,0252 ± 0,0042</b>
90 minutos	<b>0,0949 ± 0,0215</b>	0,0042 ± 0,0015	0,0167 ± 0,0055
2 horas	0,02334 ± 0,0078	0,0016 ± 0,0005	0,0033 ± 0,0038
3 horas	0,0163 ± 0,0190	0,0075 ± 0,0065	0,0023 ± 0,0032
4 horas	0,0060 ± 0,0059	0 ± 0	0,0024 ± 0,0030
8 horas	0,0102 ± 0,0048	0,0051 ± 0,0055	0 ± 0
16 horas	0,0044 ± 0,0032	0,0030 ± 0,0091	0,0004 ± 0,0007

Fonte: Giraldo, Falleiros, 2007.

Segundo Giraldo e Falleiros em 2007, observa-se na tabela que os aços Cr-C-N, que tem maiores valores de carbono e nitrogênio na sua composição química, também apresenta maior valor de GS, seguido do aço Cr-C e por último Cr-N. Essa diferença pode ser atribuída, principalmente, à influência do carbono, sendo justificada a partir dos precipitados formados nos contornos de grão. A diferença de composição química dos aços pode gerar, em função dos teores de carbono e nitrogênio, diferentes tipos de precipitados, tais como carbonetos, nitretos e carbonitretos de cromo (Jack, 1973), que gerariam diferentes regiões empobrecidas em cromo e, por conseguinte, diferentes valores de GS. Os

elementos Ti e Nb têm uma forte afinidade com o C e N comparado com o Cr. Conseqüentemente, a adição desses elementos irá formar precipitados de carbonetos e nitretos, podendo assim minimizar ou até eliminar a corrosão intergranular que está associada à formação carbonetos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ou  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) e nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$  ou  $\text{CrN}$ ), (Warmelo, 2007). Segundo Cleiton C.Silva (2007), a temperatura abaixo da formação da fase de laves, é formada ao longo do contorno do grão ferrítico e pode ser observada como uma fina precipitação intragranular. Acredita-se que a precipitação nos contornos do grão é de fase  $\sigma$  e os precipitados muito pequenos intragranulares são considerados fase X. A fase  $\sigma$  é uma fase intermetálica de Fe-Cr, com composições variadas em função dos elementos de liga. Em geral a nucleação da fase  $\sigma$  ocorre nos contornos do grão grosso de ferrita (Atamert, 1993). Vários fatores influenciam a formação da fase  $\sigma$ , incluindo a composição química. De acordo com Sourmail (2001) os elementos como Cr, Mo, Nb e Ti são conhecidos por promover a formação da fase  $\sigma$ . A velocidade de formação na ferrita é cerca de 100 vezes mais rápida que na austenita (Baracik, 1988). O AISI 444 tem em sua composição química elementos que promovem a formação da fase  $\sigma$ . Assim, a fase  $\sigma$  se forma ao longo do contorno do grão ferrítico assistida pela presença da fase X, considerada facilitadora para formação da fase  $\sigma$  (Nilsson, 1997). Segundo Cleiton (2007), é mostrada na figura 3.22 uma precipitação fina nos contornos do grão, precipitados intergranulares a fase  $\sigma$ , precipitados intragranular é a fase X.

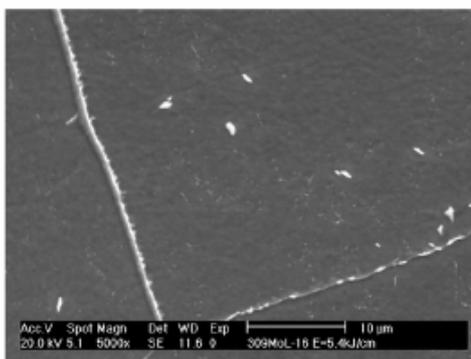
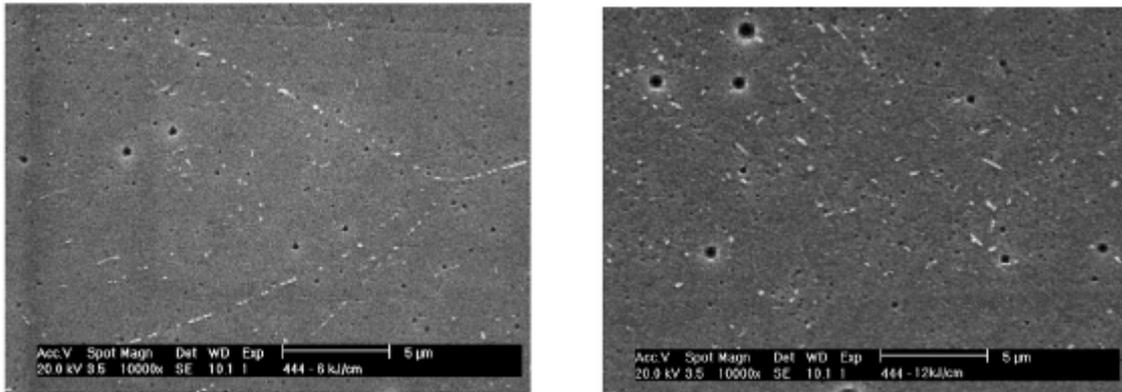


FIGURA 3.22 – Precipitação fina inter e intragranular nos contornos do grão e proximidades. Os precipitados intergranulares são provavelmente a fase  $\sigma$ , como os precipitados intragranular é a fase X, mais leve (Cleiton, 2007).

Segundo Cleiton (2007) a figura 3.23 mostra através de Imagem obtida no MEV a precipitação na zona termicamente afetada, no contorno do grão e sub-grão e no centro do grão:



(a)

(b)

FIGURA 3.23 – Imagem do MEV mostrando a precipitação na zona termicamente afetada. (a) com contorno do grão e sub-grão; (b) o centro do grão. Amostra soldada com 6Kj/cm. Ataque: Reagente de Vilela (Cleiton, 2007).

Segundo Cleiton C. Silva o AISI 444 soldado com eletrodo revestido E309MoL-16 apresenta grão grosso na zona fundida com respeito ao metal base. Em algumas áreas a presença da fase  $X$  e  $\sigma$  foram detectadas nos contornos do grão. Os ensaios com de raios X de difração confirmam a presença de fases secundárias como laves, sigma e qui, como também a presença de carbonetos, nitretos e carbonitretos, reforçando-se as observações de que estas fases visualizadas através do microscópio reforçam a consistência com a literatura publicada.

### 3.3.5 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão é um processo destrutivo de metal ou liga, resultante da ação simultânea de um meio agressivo (especifico para cada metal) e de tensões de tração estáticas residuais ou aplicadas sobre o metal ou liga conforme Fontana (1986) e Panossian (1993). A falha resultante da corrosão sob tensão é o aparecimento de trincas sobre a superfície metálica aparentemente intacta. Callister (2002) lembra que alguns materiais que são virtualmente inertes em um meio particularmente corrosivo se tornam suscetível a essa forma de corrosão

quando uma tensão é aplicada. Pequenas trincas se formam e então se propagam em direção perpendicular à tensão, como o resultado uma falha poderá ocorrer. Na figura 3.24 (a) e (b) são mostrados exemplos de micrografias de corrosão sob tensão transgranular em aços inoxidáveis austeníticos e intergranular em aços inoxidáveis ferríticos, conforme:

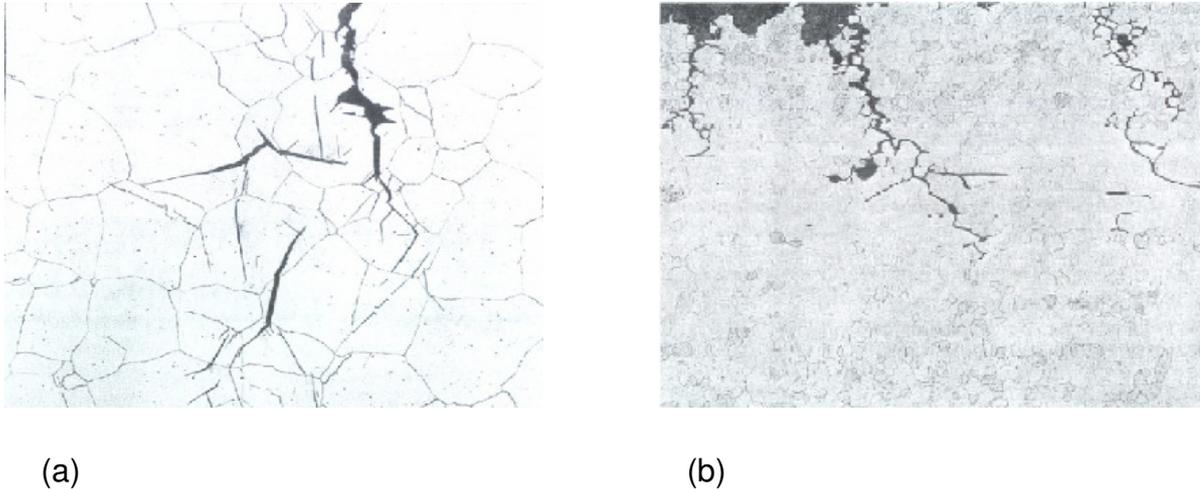


FIGURA 3.24 (a)- Micrografia de uma trinca, transgranular, aço inoxidável austenítico AISI 304, obtida em meio de cloreto, 100X. (b)- Micrografia de uma trinca, intergranular, aço inoxidável ferrítico, obtida em meio cáustico, alta temperatura, 50X. (Sedriks,1996).

O comportamento da falha é característico de um material frágil, embora a liga metálica seja intrinsecamente dúctil. Além disso, as trincas podem se formar em níveis de tensão relativamente baixos, significativamente abaixo do limite de resistência à tração. A tensão que produz a trinca não precisa necessariamente ser aplicada externamente, podendo ser uma tensão residual do processo de conformação ou resultante de rápidas mudanças de temperaturas ou ainda de uma contração desigual no caso de ligas bifásicas onde cada fase possui um coeficiente de expansão diferente. Para reduzir ou eliminar a ocorrência da corrosão sob tensão deve-se diminuir a magnitude da tensão:

- Reduzindo a carga externa ou aumentando a área da seção reta na direção perpendicular àquela em que é aplicada a tensão;
- Efetuando tratamento térmico de recozimento e ou alívio das tensões residuais.

Segundo Sedriks (1996), existe grande probabilidade de que a presença de falhas de empilhamento reduza a ductilidade das ligas ferríticas, aumentando a susceptibilidade à corrosão sob tensão (CST) em meios com cloreto. A ductilidade é reduzida pela precipitação de carbonetos e nitretos (fragilização a alta temperatura), pela formação de alfa linha (fragilização a 475 °C) e pelo grau de trabalho a frio. Assim, Esses três fatores têm mostrado um aumento da susceptibilidade à CST das ligas ferríticas em meios com cloreto (Sedriks ,1996). Alguns estudos sobre ligas inoxidáveis ferríticas, descrevem que tipos AISI 430 e 434 exibem corrosão uniforme ou intergranular quando expostos em solução com 25% de NaOH em ebulição (Sedriks,1996). Para mitigação da CST nas condições estabelecidas, sugere-se a adição de fosfato (Sedriks,1996). A fragilização pelo hidrogênio pode ocorrer através de meios aquosos ou soluções salinas das ligas inoxidáveis. O processo pode ser acelerado com a aplicação de correntes anódicas e catódicas. A dissolução anódica contribui para o início da nucleação de pites e trincas. Aumentando o teor de molibdênio dos aços inoxidáveis ferríticos é reduzida a resistência à fragilização pelo hidrogênio. A trinca nos aços ferríticos normalmente é transgranular, apresentando-se poucas evidências de trincas intergranular (Sedriks, 1996).

## 4. MATERIAIS, MEIOS E METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

As ligas de aços inoxidáveis utilizados neste trabalho foram selecionadas considerando-se os tipos de ensaios a serem realizados:

#### 4.1.1 Ligas de aços inoxidáveis para os ensaios de corrosão sob tensão (CST)

As amostras de aços inoxidáveis utilizados nos ensaios de CST foram retiradas de chapas com espessura de 1,50mm, composição química e propriedades mecânicas conforme informações do fabricante (Tabela 4.1 e 4.2). O acabamento superficial 2B das amostras é resultante de um processo de laminação a frio, tratamento térmico de recozimento, decapagem eletrolítica e química, seguido de um leve passe no laminador de encruamento e são conforme ASTM A 240 e A 480.

Nas tabelas 4.1 e 4.2 são apresentadas as composições químicas e as propriedades mecânicas

TABELA 4.1 - Composição química das amostras para CST

AÇO AISI	UNIDADE METÁLICA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)												
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N2	Ti	Cu	Co	Nb
304	840282H3001B	0,038	1,190	0,470	0,029	0,005	18,520	8,030	0,055	0,043	0,004	0,074	0,103	-
444	708241E9002B	0,007	0,140	0,490	0,024	0,001	17,720	0,170	1,821	0,010	0,138	0,037	0,019	0,183
439	705301J1001B	0,009	0,140	0,570	0,031	0,001	17,120	0,150	0,020	0,012	0,142	0,016	0,018	0,190

FONTE: Certificados de qualidade ArcelorMittal Inox Brasil (Acesita S/A) n° 349106, 348106, 363768.

TABELA 4.2 - Propriedades mecânicas das amostras para CST

AÇO AISI	UNIDADE METÁLICA	LIMITE ESCOAMENTO (MPa)	LIMITE RESISTÊNCIA (MPa)	ALONGAMENTO (%)	DUREZA HRB
304	840282H3001B	338	701	54	85
444	708241E9002B	374	534	28	84
439	705301J1001B	299	465	31	76

FONTE: Certificados de qualidade Acesita n° 349106, 348106, 363768.

#### 4.1.2 Ligas de aços inoxidáveis para os ensaios de perdas de massa e metalografia

As amostras de aços inoxidáveis utilizados nos ensaios de perda de massa e metalografia foram tiradas de chapa com espessura de 1,20mm, composição química e propriedades mecânicas conforme informações do fabricante, com acabamento superficial 2B e estão conforme ASTM A 240 e A 480. Nas tabelas 4.3 e 4.4 são apresentadas as composições químicas e as propriedades mecânicas:

TABELA 4.3 - Composição química - Amostras para perda de massa

AÇO AISI	UNIDADE METÁLICA	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)												
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N2	Ti	Cu	Co	Nb
304	744554G 2003B	0,041	1,170	0,400	0,027	0,002	18,140	8,010	0,038	0,042	0,003	0,052	0,134	-
444	707530B 3000B	0,008	0,147	0,280	0,038	0,003	17,692	0,183	1,894	0,011	0,145	0,035	0,001	0,178
439	607364G 2001B	0,013	0,208	0,476	0,023	0,001	17,056	0,167	0,009	0,012	0,167	0,021	0,019	0,199

FONTE: Certificados de qualidade Acesita n° 341559, relatório SIP INOX Acesita

TABELA 4.4 - Propriedades mecânicas - Amostras para perda de massa

AÇO AISI	UNIDADE METÁLICA	LIMITE ESCOAMENTO (MPa)	LIMITE RESISTÊNCIA (MPa)	ALONGAMENTO (%)	DUREZA HRB
304	744554G 2003B	316	703	55	80
444	707530B 3000B	350	503	32	79
439	607364G 2001B	287	455	34	74

FONTE: Certificados de qualidade Acesita n° 341559, relatório SIP INOX Acesita

Foram preparadas três amostras por tipo de aço para cada etapa do processo ou meio equivalente, identificadas de forma sequencial, por tipo de aço considerando a rastreabilidade da unidade metálica do fabricante conforme:

- Primeiro número (744554G 2000B): ano de produção da corrida.
- Segundo número (744554G2000B): número do forno de processamento.
- Terceiro ao sexto número (744554G2000B): número sequencial de corridas fabricadas ou produzidas e letra (744554G2000B): dígito verificador
- O número final (744554G2000B): número sequencial das placas e bobinas.

#### 4.1.3 Registros de processo dos dois tipos de AISI 444 utilizados neste trabalho

As informações sobre o processo das duas unidades metálicas AISI 444 707530B3001B, espessura 1,20mm (perda de massa) e 708241E9002B, espessura 1,50mm (CST):

- Composição química

Apenas o elemento silício (Si) apresenta-se com uma diferença considerada: 0,28% para 0,49% da unidade metálica 708241E9002B.

Ressaltamos que a empresa operava sem agitador magnético, equipamento utilizado para homogeneização da corrida antes do lingotamento contínuo, estava em fase inicial de implantação. Portanto, não foi utilizado no processamento das unidades metálicas. Uma unidade metálica, corrida, resulta em nove placas sequenciais no processo de lingotamento contínuo. A primeira e a última placa requerem cuidados especiais, por apresentar maior incidência de segregações e contaminações em geral. A unidade metálica 708241E9002B é, portanto, a última placa sequencial.

- Lingotamento contínuo

Dados de processo das unidades metálicas 707530B3001B, AISI 444 e 708241E9002B, AISI 444: processamento em 08/11/2007 e 08/12/2007; tempo de 32 minutos e 46 minutos; temperatura inicial e final de 1556 °C para 1540 °C; 1557 °C para 1551 °C; velocidade média de 0,75 para 0,85 m/min.; frequência de oscilação do molde 149 para 137.

- Laminação a quente

As placas são mantidas aquecidas à temperatura de aproximadamente 600°C. São reaquecidas a 1250°C para processamento no laminador desbastador (Rougher Mills), com nove passes e temperatura de saída 1097 e 1113°C. Seguindo ao laminador Steckel, com mais sete passes são conformadas, enroladas em bobinas a 881 e 909°C, respectivamente.

- Laminação a frio

As bobinas foram tratadas termicamente a 960°C, decapadas mecânica e quimicamente, conformadas a frio em laminador Sendzimir para espessura programada e finalmente tratada termicamente a 975 e 905°C, respectivamente, decapadas quimicamente.

## 4.2 MEIOS

Os meios utilizados neste trabalho foram fornecidos pela usina de biodiesel Usina Barralcool S/A, exceto o catalisador de metilato sódio em solução fornecido pela empresa BASF com as seguintes características:

- Glicerina bruta

Na tabela 4.5 são apresentadas as características e análises da glicerina bruta utilizada:

TABELA 4.5 - Resultados da análise da glicerina bruta

<b>ANÁLISE</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>RESULTADO</b>
Umidade	%	7,62
Densidade a 21 °C	g / ml	1,24
Ph	-	12,61
Voláteis	%	5,23
Glicerol	%	83,80

FONTE: Certificado - Usina Barralcool S/A - Junho/2008.

- Óleo de soja bruto degomado

O óleo de soja bruto é extraído do grão através da moagem ou prensagem. A degomagem é a primeira etapa de refino do óleo, que tem como objetivo reduzir os teores de glicerofosfatos de ácidos graxo, também chamados de gomas. Esse teor é considerado em laboratório (onde é indicado como “insolúveis” em acetona) e está presente de 1% a 3% em relação ao peso do óleo bruto (Telma, 2009). As características e análises do óleo de soja bruto degomado utilizado são mostradas na tabela 4.6:

TABELA 4.6 - Resultado da análise do óleo de soja bruto degomado

<b>ANÁLISE</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>RESULTADO</b>
Umidade	%	0,1095
Acidez (F.F.A.)	%	0,8198

FONTE: Certificado - Usina Barralcool S/A - Junho/2008.

- Biodiesel

Na tabela 4.7 são apresentadas as características e análises do biodiesel:

TABELA 4.7 – Resultados da análise do biodiesel

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	MÉTODOS	
		Ensaio	Resultados
Aspecto	-	Visual	LII
Volume à temperatura ambiente	m <sup>3</sup>	-	0,02
Temperatura observada	°C	-	23
Densidade	g/ml	-	0,877
Volume a 20 °C	m <sup>3</sup>	-	0,02
Massa específica a 20 °C	Kg/m <sup>3</sup>	ASTM D 1298	878,9
Viscosidade Cinemática 40°C	mm <sup>2</sup>	ASTM D 445	4,38
Teor de água	mg/Kg	ASTM D 6304	241
Contaminação Total	mg/Kg	EM/ISSO 12662	12
Ponto de Fulgor	°C	ASTM D 93	110
Teor de Éster	% massa	EN 14103	98,9
Resíduo de carbono	% massa	ASTM D 4530	0,008
Cinzas Sulfatadas	% massa	ASTM D 874	0,002
Enxofre Total	mg/Kg	ASTM D 5453	10
Sódio + Potássio	mg/Kg	EN 14108	0,7
Cálcio + Magnésio	mg/Kg	EN 14538	0,5
Fósforo	mg/Kg	EN 14107	0,9
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C	-	ASTM D 130	1A
Nº de Cetano	-	ASTM D 613	54,5
Ponto de Entupimento Filtro a Frio	°C	ASTM D 6371	0
Índice de acidez	MG OH/g	ASTM D 664	0,28
Glicerol livre	% massa	EN 14105	0,01
Glicerol total	% massa	EN 14105	0,14
Mono acilglicerol	% massa	EN 14105	0,32
Diacilglicerol	% massa	EN 14105	0,28
Triacilglicerol	% massa	EN 14105	0,07
Metanol ou Etanol	% massa	EN 14110	0,06
Índice de lodo	g <sup>l</sup> /100g	EN 14111	122,32
Estabilidade à Oxidação a 110 °C	h	EN 14112	7,2

FONTE: Certificado Usina Barralcool S/A - Junho/2008

- Metilato de Sódio em solução X30% em metanol PS (catalisador)

É facilmente inflamável, tóxico por inalação, em contato com a pele e por ingestão. Provoca queimaduras e apresenta a seguinte fórmula química:  $\text{CH}_3\text{ONa}$ .

Existem aditivos em sua composição química, que não são informados pelo fornecedor e, portanto desconhecidos. Suas propriedades físicas e químicas são mostradas na tabela 4.8.

TABELA 4.8 - Características do metilato de sódio em solução X30% em Metanol PS utilizado como catalisador.

PROPRIEDADES	UNIDADE	RESULTADO
Aspecto líquido	-	Amarelado
pH	-	> 7
Ponto de ebulição	°C	81
Ponto de fusão	°C	-20
Ponto de inflamação	°C	31
Ignição automática	°C	240
Limites de explosão (inferior / superior)	Vol. %	5,5 / 26,5
Pressão de vapor	hPa(20 °C)	32
Densidade (20 /4)	-	0,970
Solubilidade	-	Decompõe-se em água (20 °C)

FONTE: [WWW.panreac.com](http://WWW.panreac.com) - setembro/2008

#### 4.3 METODOLOGIA

- Ensaio de perda de massa

Os corpos-de-prova foram preparados a partir de chapas com acabamento superficial 2B. Foram preparados em triplicatas nas dimensões: 50,80 x 50,80 mm, espessura de 1,20mm conforme norma ASTM EG1 e furadas para fixação.

Foram medidas, pesadas e identificadas com os respectivos códigos e fixados com arame de aço inox AISI 308L, Ø 1,20 e 0,80mm em suportes de segmento tubular AISI 304, espessura de 1,80mm, conforme figura 4.1:



FIGURA 4.1- Fotos das amostras para ensaios de perdas de massas e metalografias.

Os corpos-de-prova ficaram expostos e imersos nos seguintes meios para avaliação de perdas de massas e metalografia:

1. Sódio Metilato solução X30% em metanol PS, durante 201 dias.
2. Óleo de soja bruto degomado, durante 257 dias.
3. Glicerina bruta, durante 259 dias.
4. Biodisel , durante 259 dias

- Ensaio metalográfico

As amostras foram preparadas conforme ASTM E112. As microestruturas foram visualizadas em microscópio ótico, modelo Olympus Bx 60M com aumento de 50X, 100X, 200X, 500X e 1000X e microscópio eletrônico de varredura – MEV Jeol Modelo 6300. As amostras foram embutidas em baquelite; polidas com lixas abrasivas (220, 320, 400, 500 e 600 mesh); com pano e pastas finas (de diamante de 3 $\mu$ m e 1  $\mu$ m), obtendo-se uma superfície espelho. Foram realizados os seguintes ensaios metalográficos:

1. Aços inoxidáveis austeníticos conforme ASTM A 262 prática “A”. Ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico (10g de ácido oxálico, 90 ml de água destilado - 1 A/cm<sup>2</sup>). Para a visualização da susceptibilidade à corrosão intergranular com a visualização de carbonetos precipitados nos contornos dos grãos e de forma aleatória.

2. Aços inoxidáveis ferríticos conforme ASTM A 763 prática “W”. Ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico (10g de ácido oxálico, 90 ml de água destilado - 1 A/cm<sup>2</sup>). Para a visualização da susceptibilidade à corrosão intergranular com a visualização de carbonetos precipitados nos contornos dos grãos e de forma aleatória.

3. Determinação de carbonetos e nitretos. Ataque eletrolítico 2V até 40 s, em solução com 10 % de persulfato de amônia (Metals Handbook, 1980).

4. Determinação de fase intermetálica sigma. Ataque eletrolítico 6V até 60 s, em 56 g de KOH para 10ml de solução (Metals Handbook, 1980).

- Ensaio de corrosão sob tensão (CST)

As ligas de aços inoxidáveis foram submetidas ao ensaio de CST somente nos meios abaixo relacionados:

- Metilato de sódio em solução X30% em metanol PS (catalisador)

- Glicerina bruta.

Foram identificados, medidos, perfurados e preparados em triplicatas por tipo de aço, conforme ASTM G30-97: Comprimento total - 120 mm; distância entre furos 90 mm; largura 20 mm e espessura 1,5 mm; raio de curvatura - 16 mm; diâmetro dos furos - 7 mm; distância entre extremidades arqueadas - 35 mm; comprimento da parte plana após arqueamento - 35 mm.

Foram fixados em suportes de segmentos tubulares mostradas na figura 4.2, expostas a temperatura ambiente aproximadamente 25 °C, durante 107 dias e conforme ASTM G31.



FIGURA 4.2 - Fotos das amostras para ensaios de corrosão sob tensão

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES METALGRÁFICA DA MATÉRIA PRIMA

As amostras para caracterização metalográfica das matérias primas foram preparadas conforme ASTM E112, seguidas de ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico (10g de ácido oxálico e 90 ml de água em 1 A / cm<sup>2</sup>). A visualização da microestrutura foi realizada em microscópio ótico com 100X e 200X de aumento.

A figura 5.1 (a)- mostra a micrografia da liga inoxidável austenítica AISI 304, unidade metálica 744554G2003B, espessura 1,20mm. A figura 5.1 (b)- mostra a micrografia do aço AISI 439, unidade metálica 607364G2001B, espessura 1,20mm (amostras utilizadas apenas para ensaios de perdas de massa):



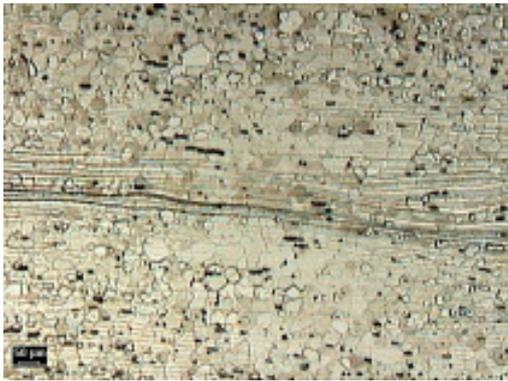
(a)



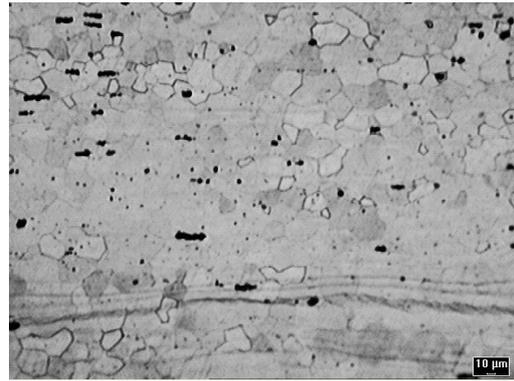
(b)

FIGURA 5.1 (a) - Micrografia do aço AISI 304 - aumento 200X, mostra uma estrutura austenítica, recristalizada e com maclas. (b) - Micrografia do aço AISI 439 - aumento 100X, mostra estrutura ferrítica.

A figura 5.2 (a) mostra uma micrografia da liga inoxidável ferrítica AISI 444 unidade metálica 70753B3000B, espessura 1,20 mm. A figura 5.2 (b) mostra uma micrografia, estrutura ferrítica, também AISI 444, linhas centrais de deformação, grãos arredondados, recristalizados, precipitados dispersos e nos contornos de grãos, unidade metálica 708241E9002B, espessura 1,50mm, conforme:



(a)



(b)

FIGURA 5.2 (a) e (b) - (a)- Micrografia do aço AISI 444 - unidade metálica 70753B3000B, espessura 1,20mm, aumento 100X. Apresenta uma estrutura ferrítica, linhas centrais, grãos arredondados recristalizados e precipitados dispersos. (b)- Liga AISI 444 - unidade metálica 708241E9002B, espessura 1,50mm, ataque conforme ASTM A 763 Prática “W” amostra para CST, 200X.

As micrografias dos aços ferríticos, revelam estruturas com grãos recristalizados próximos às linhas centrais de deformações. As partes nas proximidades dessas linhas, não conseguiram ser reveladas através dos ataques estabelecidos em normas. Deve-se ressaltar que, por facilidade na fabricação dos corpos de prova, as amostras para o ensaio CST foram produzidas à parte da chapa de 1,50mm e os ensaios de perda de massa da chapa de 1,20mm.

## 5.2 PERDA DE MASSA

Na tabela 5.1 são mostrados os resultados obtidos nos ensaios de perdas de massa. Os valores obtidos de perda de massa são considerados desprezíveis e classificam as ligas inoxidáveis AISI 304, 439, 444 como adequadas para fabricação de equipamentos utilizados na produção do biodiesel considerando-se os meios, matéria prima, catalisador e processos avaliados neste trabalho.

TABELA 5.1 – Resultados dos ensaios de perda de massa nos aços inoxidáveis AISI 304, 444 e 439 com acabamento superficial 2B.

TIPOS DE AÇOS	304	444	439
<b>MEIO</b>	<i>Metilato de Sódio em solução X30% de metanol PS - Exposição de 201 dias</i>		
ÁREA MÉDIA ((cm <sup>2</sup> )	26,6680	26,5590	26,4030
Peso inicial médio (g)	11,3435	11,0246	10,7295
Peso final médio (g)	11,3425	11,0231	10,7286
Perda de massa média (g)	0,0010	0,0015	0,0009
<b>PERDA DE MASSA MÉDIA (g/ cm<sup>2</sup>)</b>	<b>3,75E-05</b>	<b>5,65E-05</b>	<b>3,41E-05</b>
<b>MEIO</b>	<i>Óleo de soja bruto degomado Exposição de 257 dias.</i>		
ÁREA MÉDIA ((cm <sup>2</sup> )	56,6016	53,6449	53,6560
Peso inicial médio (g)	23,6970	23,0213	22,8559
Peso final médio (g)	23,6950	23,0188	22,8534
Perda de massa média (g)	0,0020	0,0025	0,0025
<b>PERDA DE MASSA MÉDIA (g/ cm<sup>2</sup>)</b>	<b>3,53E-05</b>	<b>4,66E-05</b>	<b>4,66E-05</b>
<b>MEIOS</b>	<i>Glicerina bruta Exposição de 259 dias.</i>		
ÁREA MÉDIA ((cm <sup>2</sup> )	53,3145	52,8392	53,4761
Peso inicial médio (g)	23,5193	22,7699	22,8401
Peso final médio (g)	23,5179	22,7674	22,8364
Perda de massa média (g)	0,0014	0,0025	0,0037
<b>PERDA DE MASSA MÉDIA (g/ cm<sup>2</sup>)</b>	<b>2,63E-05</b>	<b>4,68E-05</b>	<b>7,10E-05</b>
<b>MEIOS</b>	<i>Biodiesel Exposição de 259 dias.</i>		
ÁREA MÉDIA ((cm <sup>2</sup> )	53,1982	54,5913	53,3649
Peso inicial médio (g)	23,4202	23,4623	22,7707
Peso final médio (g)	23,4184	23,4596	22,7680
Perda de massa média (g)	0,0018	0,0027	0,0027
<b>PERDA DE MASSA MÉDIA (g/ cm<sup>2</sup>)</b>	<b>3,38E-05</b>	<b>4,95E-05</b>	<b>5,06E-05</b>

No entanto, deve-se observar ressaltar que a liga AISI 444 apresentou a maior perda de massa em relação aos aços estudados. Esta mesma discrepância foi observada em trabalho anterior onde foi avaliada a perda de massa em solução de 100g de cloreto férrico hexa-hidratado ( $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ), em 900 ml de água destilada, conforme a norma ASTM G48 (prática A), temperatura da ordem de 24°C durante 72 horas, em amostras de aços inoxidáveis AISI 304, 444, 439, com acabamento superficial 2B e lixado. Os resultados obtidos apresentaram valores de perdas de massa decrescentes para o acabamento 2B na seguinte ordem: AISI 304, 444 e 439. Como era esperado para o acabamento lixado, a perda de massa foi maior que para o acabamento 2B, mas a mesma ordem dos resultados quanto aos aços foi mantida. (Miranda, 2008).

O AISI 444 é o único dos aços ensaiados que apresenta o elemento molibdênio (Mo) em sua composição química, seria esperado também que ele apresentasse uma melhor resistência à corrosão por pite, o que não ocorreu. O motivo mais provável foi a presença de grande número de precipitados na matriz ferrítica.

Os ensaios de perda de massa realizados em solução de metilato de sódio, não apresentaram alterações durante o período de exposição de 194 dias para as ligas inoxidáveis AISI 304 e 439. Para o aço inoxidável AISI 444 o resultado apresentou alterações nas superfícies que podem ser cavidades ou ataques superficiais.

As fotos relacionadas na figura 5.3, 5.4 e 5.5 mostram micrografias das amostras no estado de fornecimento com ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico -  $1A/cm^2$  e fotografias superficiais sem qualquer ataque, antes e após o ensaio realizado em solução de  $CH_3ONa$ . A figura 5.3 mostra abaixo uma micrografia e fotografias superficiais das amostras de aço inoxidável AISI 304:

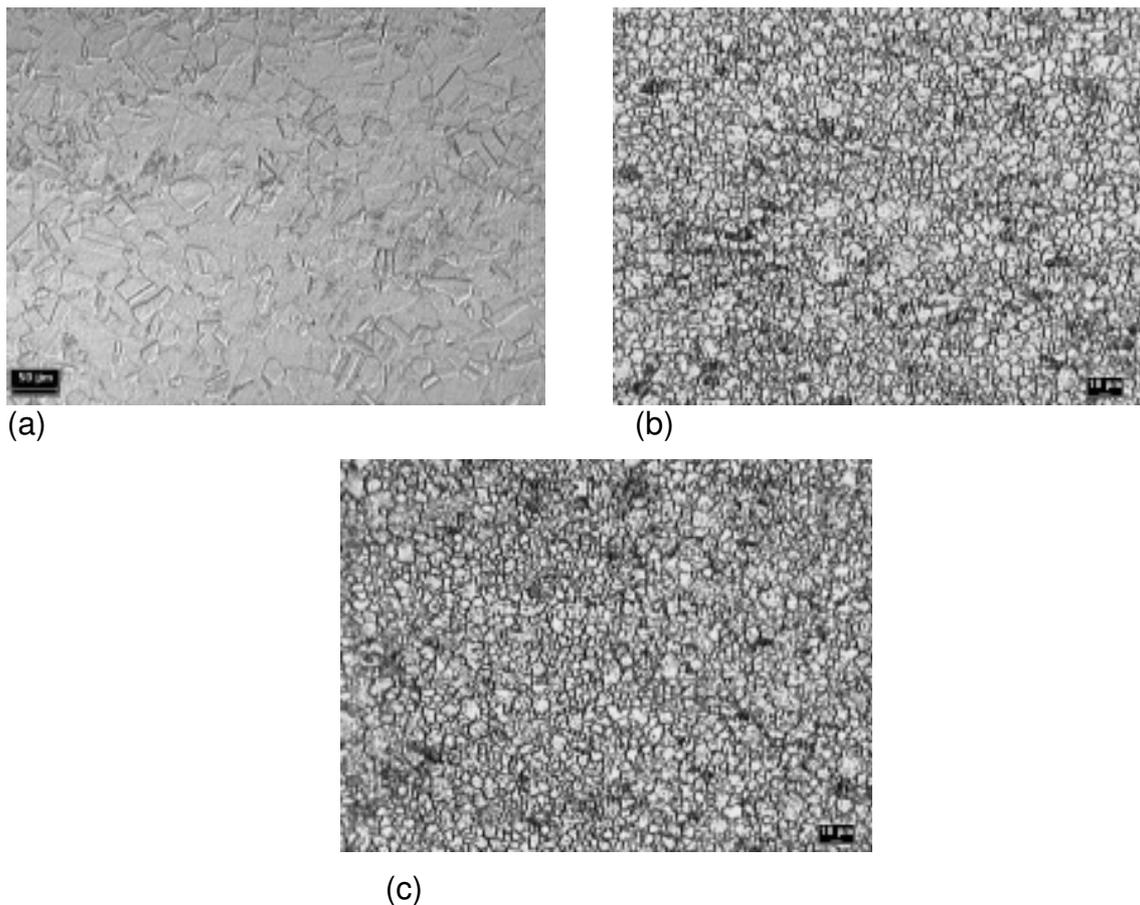


FIGURA 5.3 (a) - Micrografia do aço inoxidável AISI 304 no estado de fornecimento, com ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico -  $1A/cm^2$ , apresenta uma estrutura austenítica recristalizada com maclas e sem pites.

(b)- Fotografia da superfície do aço inoxidável AISI 304 no estado de fornecimento, antes do ensaio com  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . (c)- Fotografia da superfície do aço inoxidável AISI 304 após ensaio com  $\text{CH}_3\text{ONa}$ .

Nas fotografias 5.3 (b) e (c) não mostram alterações significativas nas superfícies antes e após o ensaio com  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . A figura 5.4 mostra abaixo uma micrografia e fotografias superficiais das amostras de aço inoxidável AISI 439:

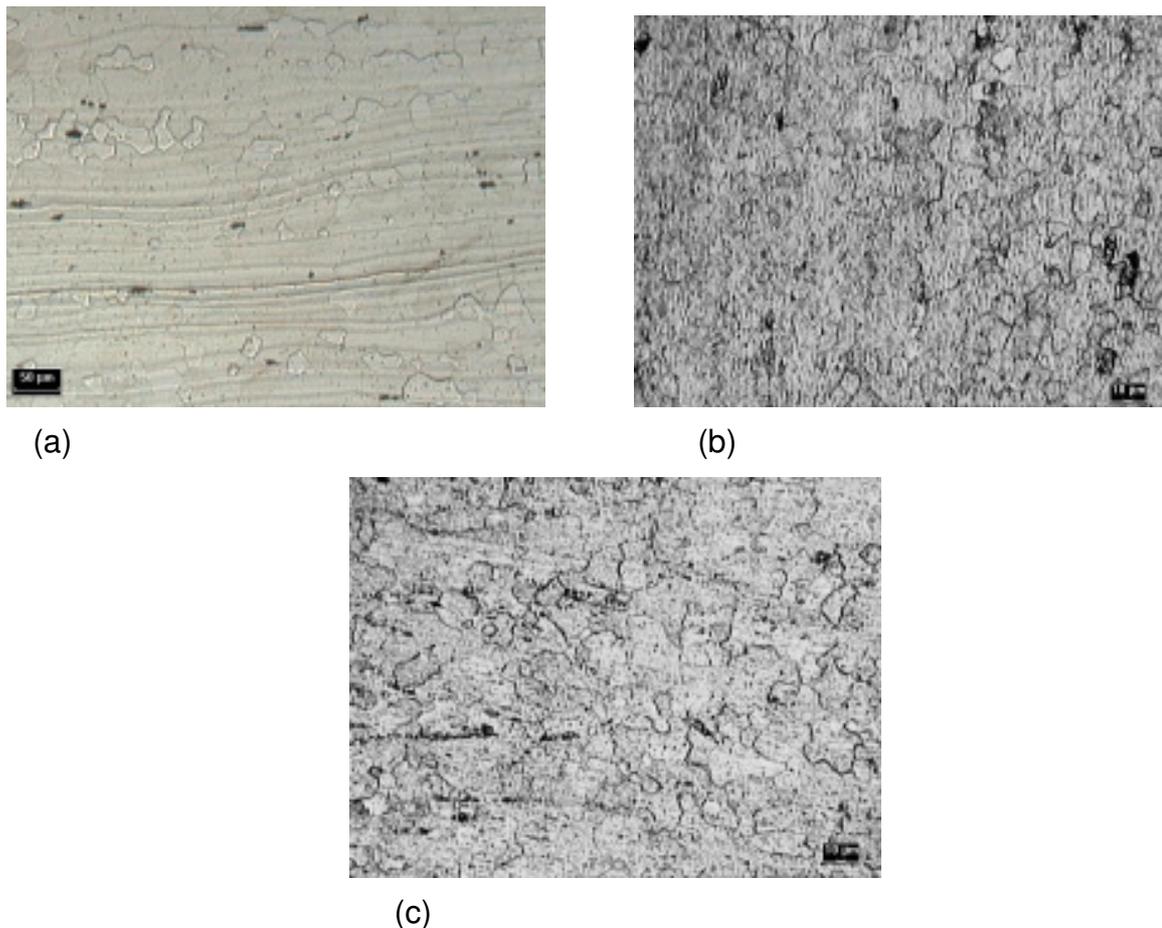


FIGURA 5.4 (a) - Micrografia do aço inoxidável AISI 439 no estado de fornecimento, com ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico  $-1\text{A}/\text{cm}^2$ , mostra uma estrutura ferrítica, com linhas de deformações (b)- Fotografia da superfície do aço inoxidável AISI 439 no estado de fornecimento, antes do ensaio com  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . (c) - Fotografia da superfície do aço inoxidável AISI 439 após ensaio com  $\text{CH}_3\text{ONa}$ .

Nas fotografias 5.4 (b) e (c) não foram observadas alterações significativas no aspecto superficial antes e após o ensaio com  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . As prováveis e pequenas cavidades podem ter origem no processo de fabricação da matéria prima que

passa por tratamentos específicos de laminação, de passivação que tendem a dissolver os precipitados da superfície gerando pequenos pites.

A figura 5.5 mostra abaixo uma micrografia e fotografias superficiais das amostras de aço inoxidável AISI 444:

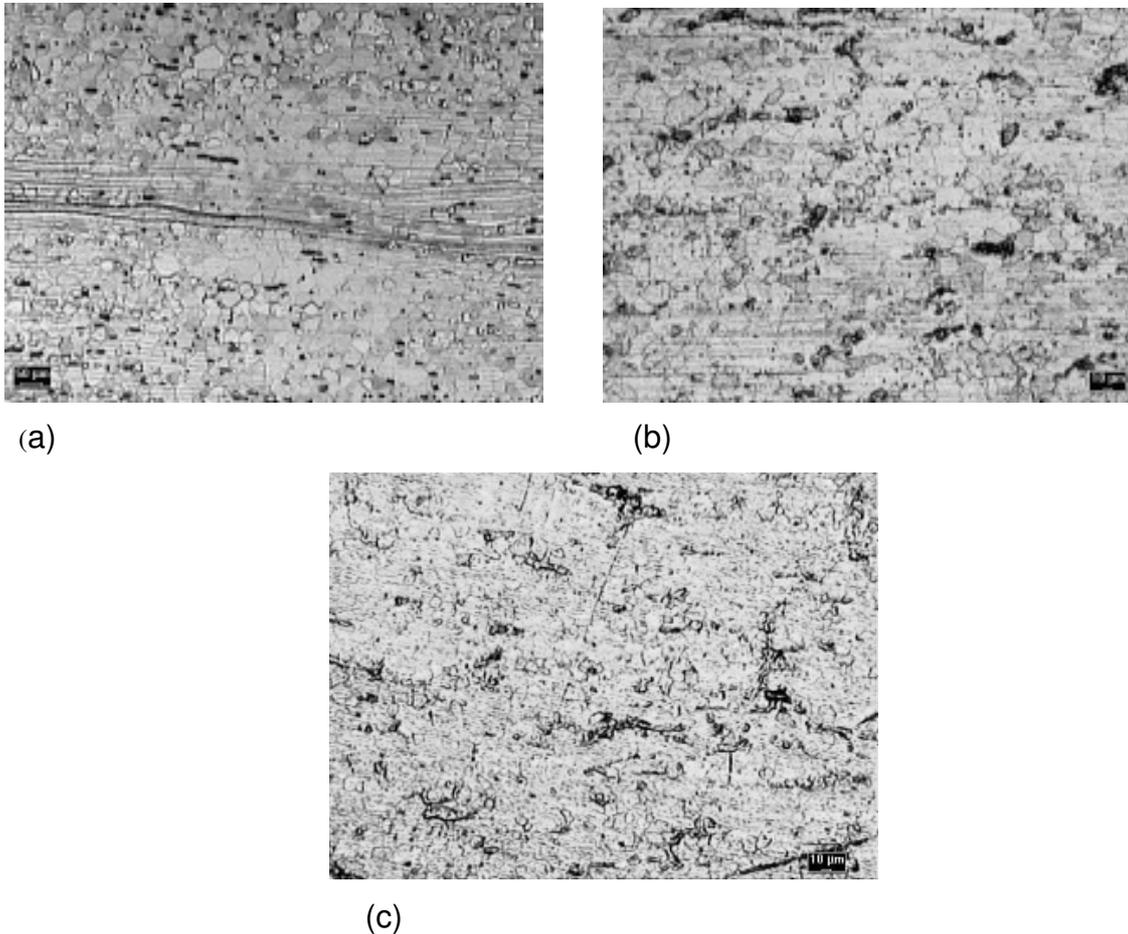


FIGURA 5.5 (a)- Micrografia do aço inoxidável AISI 444 no estado de fornecimento, com ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico  $-1A/cm^2$ , mostra uma estrutura ferrítica, com linhas de deformação. (b)- Fotografia da superfície da amostra do AISI 444 no estado de fornecimento, antes do ensaio com  $CH_3ONa$ . (c)- Fotografia da superfície da amostra do AISI 444 após ensaio com  $CH_3ONa$ , sugere a presença de pites.

Como podemos observar nas fotografias 5.5 (b) e (c) não foram observadas alterações significativas. O aspecto superficial antes e após o ensaio com  $CH_3ONa$ . As pequenas alterações presentes, provavelmente pequenas cavidades, sugerindo-se a presença de pites, que podem ter origem no próprio processo de fabricação da matéria prima.

### 5.3 CORROSÃO SOB TENSÃO (CST)

Os ensaios de CST foram realizados apenas nos meios de glicerina bruta e metilato de sódio em solução, por serem supostamente considerados maior agressividade no processo de fabricação do biodiesel.

- Ensaio CST em glicerina bruta

Os ensaios realizados para corrosão sob tensão na glicerina bruta, não apresentaram alterações durante o período de exposição de 194 dias para as ligas inoxidáveis AISI 304, 444 e 439.

- Ensaio CST em metilato de sódio -  $\text{CH}_3\text{ONa}$

Os ensaios realizados para corrosão sob tensão em solução metilato de sódio, não apresentaram alterações durante o período de exposição de 194 dias para as ligas inoxidáveis AISI 304, e 439. Para o tipo AISI 444, apresentou seguintes alterações:

- Amostra em “U” - AISI 444

Na amostra retirada após exposição no metilato de sódio em solução, observou-se na superfície a presença de uma linha central praticamente contínua de pites que pode ser oriunda de segregações ou descontinuidades nas amostras de aço inoxidável AISI 444. Na figura 5.4 (a) e (b) pode-se ver estas linhas centrais com a presença de pites alinhados:



(a)



(b)

FIGURAS 5.6 (a) e (b) - Amostra de AISI 444 após ensaio em metilato de sódio em solução. Pode-se observar mudança no brilho e o aparecimento de linhas centrais, onde se concentraram os ataques corrosivos das amostras CST.

Com objetivo de caracterizar as descontinuidades dessas linhas centrais, foi realizado ensaio com líquido penetrante na amostra em “U”. Na figura 5.6 pode-se observar a presença de linhas superficiais de descontinuidades.

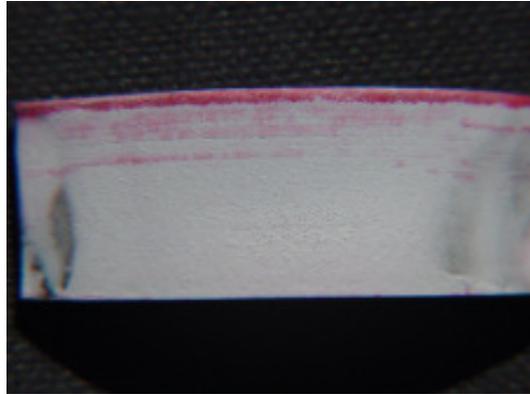


FIGURA 5.7 - Amostra CST, ensaio com líquido penetrante revela a presença de linhas de descontinuidades superficiais.

- Micrografias da amostra do AISI 444 com CST

Para caracterizar as causas possíveis das linhas centrais observadas, foram realizados ataques metalográficos diferenciais.

A amostra em “U” do ensaio de CST foi cortada na linha de descontinuidades, que se pode ver na figura 5.6, embutida na transversal para caracterização do núcleo da amostra. A figura 5.8 mostra a micrografia obtida na seção transversal, após ataque eletrolítico em solução de KOH, utilizado para evidenciar a presença de fase sigma.

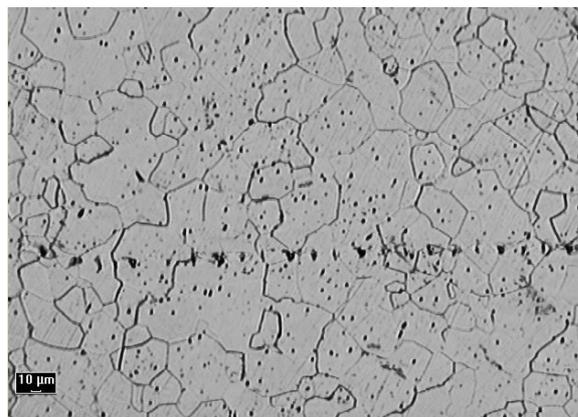
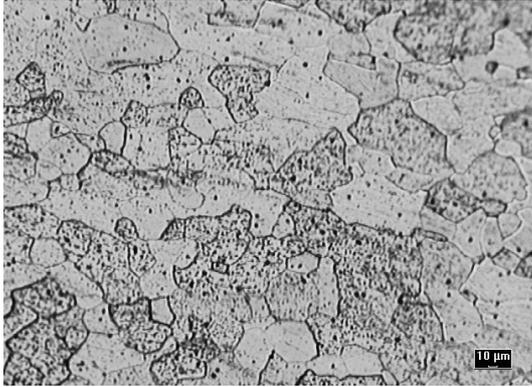
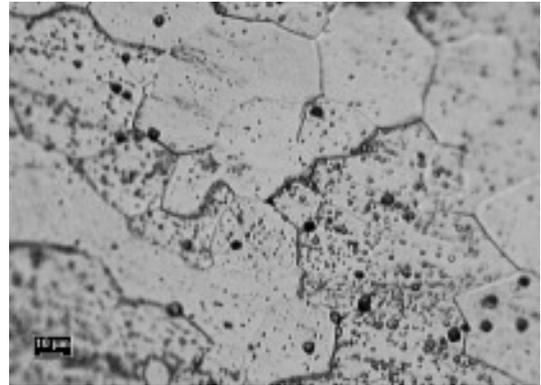


FIGURA 5.8 - Ataque eletrolítico em solução a 10% de KOH, 2V e 50s, aumento de 200X, mostra a presença de fase sigma e uma linha de segregações.

Os resultados obtidos sugerem a presença da fase sigma, bem como uma linha de segregação no núcleo da amostra. A figura 5.9 (a) e (b) mostra as micrografias do AISI 444 visualizadas em microscópio ótico, após ataque eletrolítico em solução de 10% de KOH, 2V e 50s, evidenciando a presença da fase sigma, precipitados de forma arredondada e dispersa, nos contornos e no centro do grão ferrítico:



(a)



(b)

FIGURA 5.9 (a) e (b) - (a) Ataque eletrolítico em solução a 10% de KOH, 2V e 50s, mostram a fase sigma, com aumento de 200X e (b) com aumento de 500X.

- Trincas a partir de pites - AISI 444

A figura 5.10 mostra a presença de trincas CST visualizada em microscópio ótico, após ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico. As trincas iniciam-se de pites e se propagam em ramificações para a parte interna.



(a)

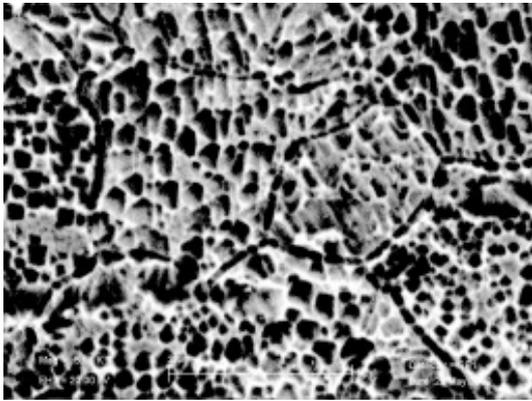


(b)

FIGURA 5.10- Ataque eletrolítico realizado em amostras CST, conforme ASTM A 763 prática "W", 1 A e 1,5 minutos, revelou a presença de trincas a partir da superfície com aumento de 200X.

- Amostras de AISI 444 visualizadas no MEV

Na figura 5.11 (a) e (b) após ensaio de CST realizado em metilato de sódio em solução, é confirmada através do MEV a presença de pites que se iniciaram na superfície nas amostras em “U”.



(a)



(b)

FIGURAS 5.11 (a) e (b): Liga AISI 444. Micrografias do MEV ETH 20 KV 1024x768 pixels, mostram a corrosão por pite -. (a) Mag.= 5,96KX; - (b) Mag. = 2,67KX;

Deve-se ressaltar que não foram realizadas observações no MEV anteriores ao ensaio e que parte das cavidades pode ter sido causada durante o processo de fabricação (laminação, tratamentos térmicos, decapagem química e tratamento de passivação). No entanto a figura 5.11 nos leva a crer que o catalisador, metilato de sódio em solução, atacou a superfície do AISI 444 intensificando a formação de pites na superfície e o ataque nos contornos de grão formando valetas.

Para melhor caracterização dos pites, continuamos com as visualizações através do MEV. Na figura 5.12 observa-se um pite que aparentemente, segue a linha central de descontinuidades da amostra em “U” do ensaio CST.

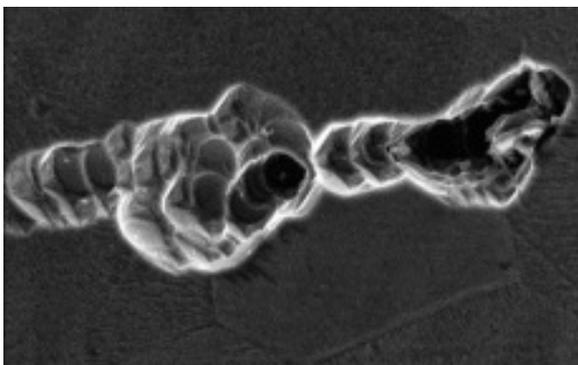
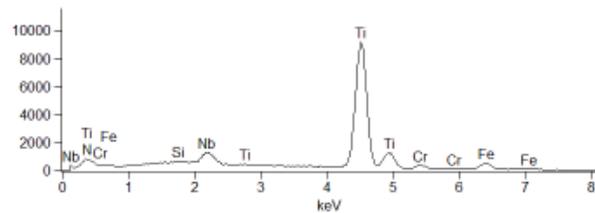
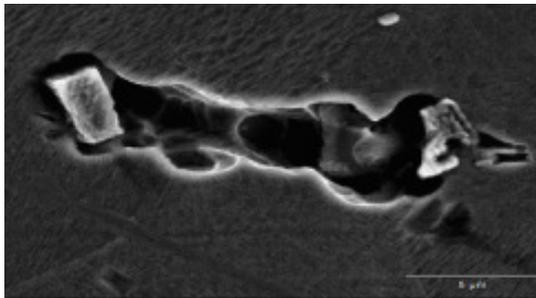


FIGURA 5.12: Liga de aço inoxidável AISI 444. Mostra um pite em MEV -15,0 Kv, ampliação 3000X.

A figura 5.13 (a)- mostra um pite com precipitado de carbonitreto de titânio em seu interior, apresentando linhas retas e uma forma geométrica bem definida. A figura 5.13 (b)- mostra a composição química dos elementos de liga existente no interior do pite, sendo destacada a presença do elemento titânio:

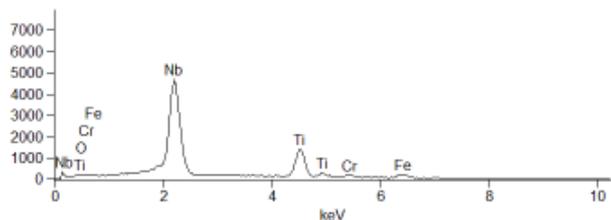
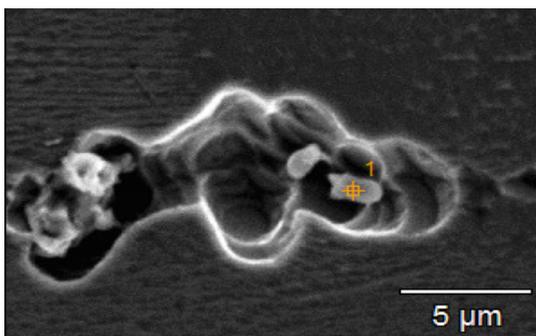


(a)

(b)

FIGURA 5.13 (a)- Liga AISI 444. 15,0 KV – MEV e EDS, ampliação 5500X carbonitreto de titânio e um pite formado nas vizinhanças de um precipitado de carbonitreto de titânio. (b)- EDS raios X - 15,0 KV - Ampliação 5500X - Elementos de liga existentes no interior do pite formado nas vizinhanças com destaque para o precipitado de carbonitreto de titânio.

Nas figuras 5.14 (a) e (b) mostra um pite com um precipitado de carbonitreto de nióbio e a composição química dos elementos de liga no interior pite:



(a)

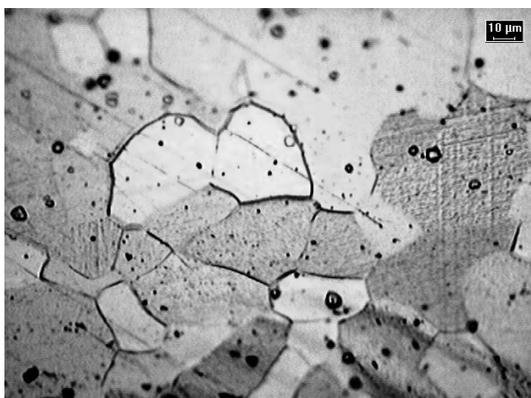
(b)

FIGURA 5.14 (a)- Liga de aço inoxidável AISI 444. MEV e EDS 15,0 KV - ampliação 5500X carbonitreto de nióbio e um pite formado nas vizinhanças de um precipitado de carbonitreto de nióbio. (b)- EDS 15,0 KV- ampliação 5500X carbonitreto de nióbio - EDS raios X - 15,0 KV - Ampliação 5500X.

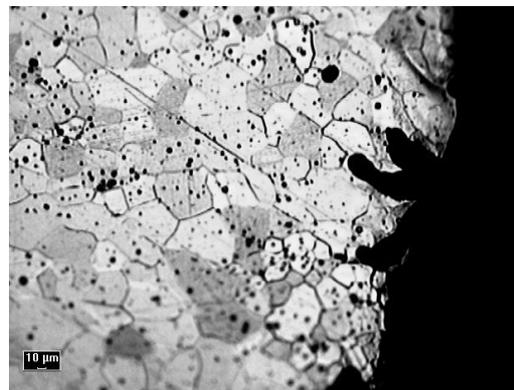
Elementos de liga existentes no interior do pite formado nas vizinhanças de um precipitado de carbonitreto de nióbio, caracterizado por linhas curvas e uma forma geométrica arredondadas.

#### 5.4 CORROSÃO INTERGRANULAR - AISI 444

A figura 5.15, mostra um grão com o contorno tipo valeta com intensa precipitação. Observam-se também outros precipitados em formato de anéis escuros visualizados com aumento de 500X de forma aleatória no grão:



(a)



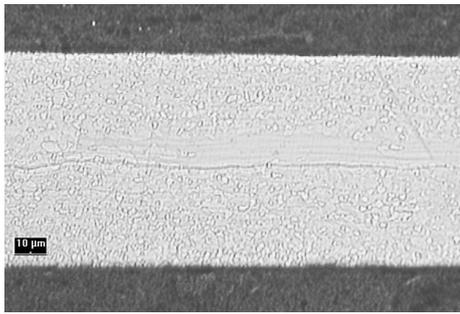
(b)

FIGURAS 5.15 (a) (b) - Amostra CST do AISI 444, obtida com ataque conforme ASTM 763 Prática W mostra a presença de precipitados de carbonitreto e pites. (a) Aumento de 500X presença de precipitados de carbonitreto, (b) Aumento 200X mostra a presença de precipitados e pites.

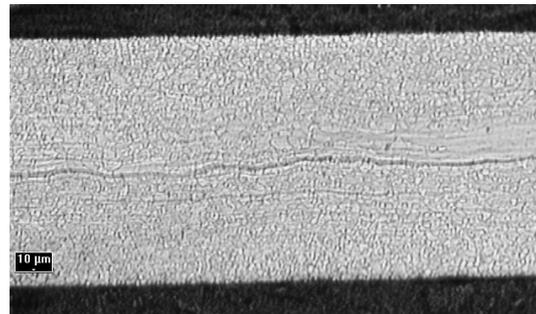
Os precipitados são ricos de elementos nobres da liga (átomos de soluto) como cromo, molibdênio, titânio e nióbio (Sourmail (2001), são mais nobres que a própria liga. Assim a estrutura existente na linha central só foi revelada mediante ataques mais intensos.

Com intuito de avaliar a região central da amostra transversal que apresentou linha de segregação (Figura 5.9), realizou-se uma avaliação micrográfica com ataque eletrolítico em 10% de persulfato de amônia, 6V por 40s, e observou-se a presença de precipitados porém parte da microestrutura não foi revelada. Quando o ataque foi intensificado para 120s nas mesmas condições anteriores, a microestrutura foi totalmente revelada mostrando a possível segregação de elementos nobres.

A figura 5.16 (a) e (b) mostra os ataques realizados e a revelação das microestruturas.



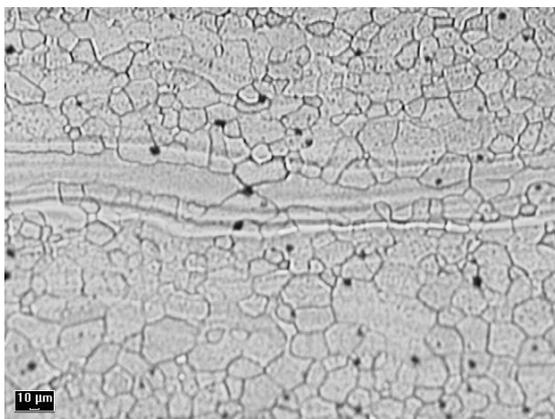
(a)



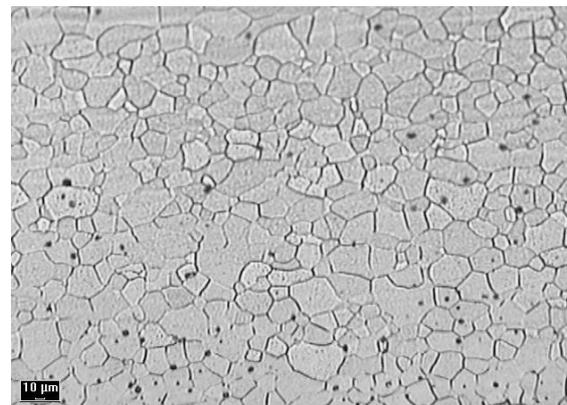
(b)

FIGURAS 5.16 (a) e (b): Amostra CST de aço inoxidável AISI 444, submetida a um ataque normal e intensivo de persulfato (6V em 40s e 120s). (a)- Observa-se uma linha central na superfície, 50X, microestrutura parcialmente revelada após ataque conforme norma. (b)- Observa-se uma linha central na superfície, 50X, microestrutura revelada mediante ataque intensivo de persulfato de amônia (6V em 120s).

Ainda com o mesmo intuito de avaliar a linha central, as micrografias da figura 5.17 (a) e (b), foram obtidas em condições semelhantes às mencionadas para as figuras 5.16 (a) e (b). As micrografias são da superfície da amostra apresentando a microestrutura da liga de aço inoxidável AISI 444 na linha central e proximidades onde a revelação ocorreu somente mediante ataque intensivo ou em duplicidade na amostra CST como se pode ver na figura 5.17 (a) e (b).



(a)



(b)

A figura 5.17 (a) e (b)- Amostra CST de aço inoxidável AISI 444. (a)- Observa-se uma microestrutura em microscópio ótico, parcialmente revelada após um único

ataque eletrolítico intensivo em solução de persulfato a 6V durante 60s, 200X, a presença de precipitados, uma linha central de deformações. (b)- Observa-se em microscópio ótico, a microestrutura após dois ataques eletrolíticos intensivos e consecutivos, em solução de persulfato de amônia a 6V durante 60 s, com aumento 200X, a presença de precipitados e uma microestrutura revelada, não conseguindo mais ver a linha central.

Deve-se ressaltar que nesta região transversal da chapa, utilizada para conformação do corpo de prova em “U” para ensaio CST, foi observada a linha de segregação da figura 5.8.

A unidade metálica 708241E9002B, submetida ao ataque eletrolítico 6V até 40s conforme a ASTM A 763, prática W, revelou uma estrutura ferrítica com grãos arredondados, precipitados e uma linha central de deformação. Na linha central parte dessa estrutura estava parcialmente revelada. Repetindo-se o mesmo ataque por duas vezes consecutivas, a visualização da estrutura ficou nítida na linha central (Figura 5.17 (b)).

As precipitações de fases secundárias e a formação da linha central de deformação podem ter sido originadas nos processos de fabricação dos aços inoxidáveis aciaria, laminação a quente e laminação a frio. A formação da fase sigma rica em cromo (Fe-Cr), dura, frágil reduz a ductilidade, a resistência à corrosão por pites e sob tensão e intergranular (Sedriks, 1996). Os ensaios evidenciaram a formação de pites desenvolvido na superfície que se ramificaram formando trincas, a fase sigma e precipitados de carbonetos e nitretos e a linhas centrais de deformações e segregações em algumas regiões (Figura 5.8).

Através de visualizações realizadas no MEV constatou-se a presença de pites e uma variação de até 1,00% de cromo a mais na linha central de segregação em relação à superfície, confirmando-se uma maior concentração de cromo, molibdênio, titânio e nióbio na linha central e somente através de ataques intensos a estrutura na linha central foi revelada.

O AISI 439 foi processado em condições idênticas ao AISI 444. Apresentou também uma estrutura de carbonetos e nitretos dispersos e linhas centrais de segregações, mas não apresentou corrosão por pite ou sob tensão. Como diferença entre o dois aços destaca-se a presença de molibdênio no AISI 444,

considerado um facilitador na formação de fases intermetálicas e secundárias. A corrosão por pite e sob tensão ocorreu apenas no metilato de sódio, cuja composição completa não nos foi possível identificar e o fornecedor não disponibilizou as informações. Ataques com o KOH evidenciaram a presença da fase sigma muito intensa. Provavelmente, as amostras na condição de fornecimento estavam sensibilizadas podendo ser oriundas dos tratamentos térmicos realizados nos processos de fabricação do AISI 444, unidade metálica 708241E9002B. Este fato pode ser observado pelo ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular em aço s inoxidáveis ferríticos, norma ASTM A763, que resultaram em contornos de grão valetado e atacados conforme figura 5.9. De forma geral os aços inoxidáveis ferríticos apresentam boa resistência à corrosão sob tensão. Os resultados obtidos nos ensaios nas amostras CST das ligas de AISI 444 evidenciam através dos ataques conforme ASTM A 763 prática "w" a presença da corrosão intergranular. Ataques com persulfato de amônia evidenciam a presença de precipitados de carbonitretos e pites. Assim, é desaconselhada a utilização da unidade metálica 708241E9002B - AISI 444 - espessura de 1,50mm em meio de metilato de sódio.

A CST tem sua ocorrência associada normalmente à temperatura, tensão e à presença de íons de flúor, cloro, bromo, iodo, desenvolvendo-se a partir de pites e seguido de trincas que se propagam.

## 6. CONCLUSÕES

- Os aços inoxidáveis AISI 304 439 e 444 apresentaram perda de massa desprezível, tornando-os compatíveis para a fabricação de equipamentos utilizados na produção de biodiesel e meio: Óleo de soja, glicerol e biodiesel e sódio metilato solução de X30% em metanol PS (catalisador).
  
- Nos ensaios de corrosão sob tensão o AISI 304 e o AISI 439 apresentaram resultado satisfatório, tornando-os compatíveis para a fabricação de equipamentos utilizados na produção de biodiesel e meio de glicerol e sódio metilato solução de X30% em metanol PS (catalisador).
  
- Nos ensaios de corrosão sob tensão o AISI 444, unidade metálica 708241E9002B espessura 1,50 mm, apresentou-se compatível e adequada no meio de glicerol.
  
- A unidade metálica o AISI 444, unidade metálica 708241E9002B, espessura 1,50 mm, apresentou-se incompatível e inadequada para utilização em meio de metilato de sódio em solução por:
  1. Apresentar-se, provavelmente, sensitizada no estado de fornecimento, portanto susceptível à corrosão intergranular.
  2. Apresentar corrosão intergranular quando exposta ao meio de metilato de sódio em solução de X30% em metanol PS (catalisador) e quando submetida ao ensaio ASTM A 763 prática “W”, revelou uma estrutura valetada com precipitados de carbonitretos nos contornos de grãos.
  3. Apresentar corrosão por pite, a conseqüente fragilização com o aparecimento de trincas que podem ter como prováveis causas: precipitação de carbonitretos, a linha central de deformações ou de segregações e a precipitação da fase sigma.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos dentro da mesma linha de pesquisa devem prosseguir com objetivo de melhor definir:

1. A precipitação das fases intermetálicas e a formação da linha central de segregação nos processos de fabricação com e sem agitador magnético para os aços ferríticos.
2. Comportamento de partes ferríticas soldadas.
3. Comportamento das ligas ferríticas em outros meios e processos de produção do biodiesel tais como: gordura animal; óleo recuperado; óleo de palma ou cânola.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, E., M. Koncar, M. Mittelbach, and R. Marr, “**A Low Waste Process for the Production of Biodiesel,**” Separation Science and Technology, V. 30 V. 7 - 9, pp. 2021 - 2023, 1995.

ALONSO - Falleiros, N. et alii. Intergranular corrosion in martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. **Corrosion**, v. 55, n.8, p. 769-778,1999.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, [www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm](http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm)

ARAI, H. et ali, Theoretical analyses of susceptibility of ferritic stainless steels to intergranular corrosion caused by welding. **Transaction of JWRI**, v. 16, n. 1, p. 131 – 137, 1987.

ASTM A 240/A240M- 08 - American Society for Testing and Materials - **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**, 2008.

ASTM A 262-02a - American Society for Testing and Materials - **Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels**, 2008.

ASTM A 480/A–480M -08a -American Society for Testing and Materials – **Standard Specification for General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat-Resisting Steel Plate, sheet and Strip**, 2008.

ASTM A 763 -American Society for Testing and Materials - **Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels**, 2008.

ASTM D 6751- American Society for Testing and Materials-**Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels** May 2002.

ASTM G30 – 97 - American Society for Testing and Materials **Standard Practice for Making and Using U - Bend Stress Corrosion Test Specimens**, 1997

ASTM G31-72 (Reapproved 1999) - American Society for Testing and Materials **Standard Practice for Lab. Immersion Corrosion Testing of Metals**, 1999.

ASTM G46- 94 (Reapproved 1999)- American Society for Testing and Materials **Standard Guide for Examination and Evolution of Pitting corrosion**, 1999

ASTM G1- 90 (Reapproved 1999)- American Society for Testing and Materials **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, 1999

AT., M.E., J.H. VAN GERPEN, "**Fuel Property, Effects on Biodiesel**", ASAE Paper No. 036034, American Society of Agricultural Engineering Annual Meeting, Las Vegas NV. July 27-30, 2003.

ATAMERT S, KING JE. **Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels**. J Mater Sci Lett 1993;12:1144-7

AZUMA, S.; KUDO, T., MYUKI, H.; YAMASHITA, M.; UCHIDA, H. Effect of nickel alloying on crevice corrosion resistance of stainless steels. **Corrosion Science**, v.46, n. 9, p. 2265-80, 2004.

B. BAROUX; P.LACOMBE, G. BERANGER, **Les Aciers Inoxidables**, Les Éditions de Physique, Les Lis, isbn 2-86883-189-3, 1993

BARACIK J. **Mechanism of  $\sigma$ -phase precipitation in Cr-Ni austenitic steels**. Mater Sci Technol 1988; 4:5-15

BOND, A. P. Mechanism of intergranular corrosion in ferritic stainless steels. **Transactions of Metallurgical Society of AIME**, v.245, p. 2127-2134, 1969.

BROWN EL., **Intermetallic phase formation in 25Cr-3Mo-4Ni ferritic stainless steel**. Metal Trans A Phys Metall Mater Sci 1983; 14A: 791.

CALLISTER Jr, William D. **Ciência e engenharia de materiais**. Uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CARBÓ, H.M. - Miranda, E. F. - Horta, G A. - **Comportamento dos aços inoxidáveis nas destilarias de álcool** – Anais do 8º Senacor, ABRACO, 1981 e divulgação Acesita.

CEPLAC- EMARC Ariquemes- Rondônia. TERRA VIVA 1999  
[www.biodieselbr.com/biodiesel/sementes](http://www.biodieselbr.com/biodiesel/sementes), 22/08/2006.

CLEITON C. S.; JESUALDO P. F.; HÉLIO C.M.; RODRIGO F.G.; JOHN W.A.M.; MOISÉS A.M. NETO. **Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds**. ELSEVIER .14/03/2007

COUTINHO, CARLOS BOTTREL, **Tecnologia mecânica**. Processos de fabricação e tratamento. 2. ed. São Paulo: McGraw-Hill, V.2. 1977. Materiais metálicos para engenharia. Belo Horizonte: QFCO, 1992.

DEMO, J.J. Mechanism of high temperature embrittlement and loss of corrosion resistance in AISI type 446 stainless steels. **Corrosion**, v.27, n. 12, p. 531-544, 1971.

DIAS, LUIZ ANDRADE MATTOS. **Estruturas de aço: conceitos, técnicas e linguagem**. 3ª ed. São Paulo: Zigurate, 2000.

DIAS, FERNANDA M. S. e CÂNDIDO, LUIZ CLAUDIO, **Efeito da Acidez na Estabilidade da Camada Passiva de Aços Inoxidáveis em Soluções Contendo Íons Cloretos**, publicação na revista Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.4, p. 43-46, abr.-jun. 2008.

DONALD PECKNER; I. M. Bernstein -Copyright 1977 by McGraw-Hill, Inc. - **Handbook of Stainless Steels.**

FANGRUI Ma<sup>a</sup>, Milford A. Hanna -Revised 24 march 1998, revised 16 December 1998, accepted 2 February 1999. **Biodiesel production a review.** Department of food science and technology, Universities of Nebraska, Lincoln NE, USA, 1999.

FARIA, R. A. **Efeito de elementos Ti e Nb no comportamento em fadiga de aços inoxidáveis ferríticos utilizados no sistema de exaustão de veículos automotores.** 2006, 244p. Tese (Doutorado Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais da U. F. de Ouro Preto, 2006.

FREEDMAN, B., E.H., Pryde, e T.L. Mounts. Variables affecting the yields or fats esters from **Transesterified vegetable oil**, *Ibid*, 61, 1638 -1643, 1984

FREEDMAN, B., R.O, Butterfield, e Pryde, E. **Transesterification Kinetic of soybean oil**, *Ibid*, 63, 1375 - 1380, 1986.

FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels.** Springer-Verlag, 1988, p. 103 - 110, 116 - 144, 125,130,178.

FONTANA, MARS G. **Corrosion Engineering**, 3<sup>a</sup> ed. Singapura: McGraw-Hill, 1986.

FRANKENTAL, R.P. , PICKERING, H.W. Intergranular corrosion of ferritic stainless steel, **Journal Electrochemical Society**, v.120, n.1, p. 23-26, 1973

GENTIL, VICENTE. **Corrosão.** 4<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GERHARD KNOTHE, JON Van Gerpen, JURGEL Karl, LUIS Pereira Ramos, “**The Biodiesel Handbook**”, 2005 / 2006.

GIRALDO, CRISTIANE, RODRIGO, CLARICE, FALLEIROS, **Investigação do efeito do teor de intersticiais sobre o grau de sensibilização em aços**

**inoxidáveis ferríticos a 600°C**, Revista Escola de Minas Vol. 60 no. 1 Ouro Preto Jan/Março, Print version ISSN 0370-4467, 2007.

GOERING C.E., SCHWAB, A.W., DAUGHERTY, M.J., Pryde, E.H. Heakin, A.J., 1982a. **Fuel properties of eleven oils**. Trans. ASAE 25, 1472 – 1483.

GORDON, W., VAN BENNEKOM, A. Review of stabilization of ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**. V. 12, n. 2, p. 126 – 131, 1996.

IGN 4-2-25-02 January 1999 Issue 1 (Page 1 to 53) - **Applications for Stainless Steel in the Water Industry** -The Steel Construction Institute, Silwood Park, Ascot, Berkshire, SL5 7QN, UK - Avesta Sheffield Ltd, PO Box 161, Shepcoter Lane, Sheffield,

JACK, D.H., JACK, K.H. Invited review: carbides and nitrides in steel. **Materials Science and Engineering**, V. 11, p. 1-27, 1973.

K. SHAINÉ, TYSON, **Biodiesel Handling and Guidelines**, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004, September 2001.

KRAWCZYK, T., 1996 **Biodiesel – Alternative fuel makes inroads but hurdles remain**. **INFORM 7**, 801- 829.

KREUTZER, U.R., 1984. **Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils**. **JAOCS 61**, 343 – 348.

LINSTROMBERG, W. W., **Organic Chemistry**, 2<sup>a</sup> ed., D.C., Heath and Company, Lexington, Mass., 1970

Ma. F. CLEMENTS, L.D. , HANNA, M.A., 1999. **The effect of catalytic free fatty acids and water on transesterification of best tallow**, Trans ASAE 41, 1261 - 1264.

Ma. F. CLEMENTS, L.D., HANNA, M.A., 1999. The **effect of mixing on transesterification of best tallow**, Bioresearch Technology 69, 289 – 293.

MANTEL, M.j. Título do trabalho, in: SEMINÁRIO INOX 2000. Roças Novas, MG. **Anais...** Timóteo: Acesita, p. inicial e p. final, 2000.

MARS G. FONTANA; NORBERT D. GREENE -Copyright 1967 by Mc Graw-Hill, Inc.- **Corrosion Engineering**.

Metals Handbook 8ª Edição Metallography, **structure and Phase Diagrams and Sigma Phase Detection** by Metallography Etching Avesta Stainless Bulletin Nº 03, 1980.

MIRANDA, L.; SANTANDREA, R. **Corrosão em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 20; SEMINÁRIO DE DEGRADAÇÃO DA ABRACO, 2., 2000, Fortaleza, CE, **ANAIS...** , Rio de Janeiro ABRACO 2000, p.inicial e p.final.

MITTELBACH, M. ; TRITTHART, P. ; J. AM. Oil Chem. Soc. 1998, 42, 431.

MITTELBACH, M.; ROTH, G.; BERGMANN, A.; **Chromatographic** 1996 Oil Chem. Soc. 1998, 65, 1185.

MITTELBACH, M. ; In: Commercialization of biodiesel: **Producing a Quality Fuel**; Conference Proceedings; Boise , Idaho, USA; 09 a 10 de julho, 1997; p. 125.

NICHOL TJ, DATTA A, **Aggen G. Embrittlement of ferritic stainless steels**, Metall Trans A Phys Metall Mater Sci 1980; 11A: 573.

NIDI - Nickel Development Institute;-**Applications for Stainless Steel in the Water Industry**. Avesta Sheffield Ltd - 2 Jan.1999 Issue 1 (Page 1 to 53) -IGN 4-2-25-0.

NILSSON JO. **The physical metallurgy of duplex stainless steel**. The Netherlands, Conference of duplex stainless steel 97, Proceedings, p. 43-71, 1997.

OSNY SILVEIRA - Advogado Ambiental e Conselheiro do CNDA - **Conselho Nacional de Defesa Ambiental** janeiro de 2005 [info@biodieselbras.com.br](mailto:info@biodieselbras.com.br).

OGWU, A.A., DAVIES, T.J., Improving the sensitization resistance of ferritic stainless steel. Scripta Materialia , V. 37, n. 3, p. 259 – 263, 1997.

PANOSSIAN, ZEHBOUR. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, 2v. 1993.

PETERSON, C.L., “**Vegetable oil as a Diesel Fuel: Satus and Research Priorities**,” ASAE Transactions, V. 29, No. 5, Sep. – Oct. 1986, pp. 1413 – 1422.

R. D. Davies, “**Effects of Vanadium on Polarization of 18% Cr Ferritic Stainless Steel**”, corrosion - Department of Metallurgy and Materials Engineering University, Witwatwersrand, Johannesburg, South Africa, July 1993

ROSELI A FERRARI, **Química Nova** vol. 28 n° 1, São Paulo, Jan. / Fev. 2005

ROSELI A FERRARI, VANESSA S OLIVEIRA E ADALLA SCABIO, artigo: **Biodiesel de soja** – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, departamento de engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa. Janeiro / fevereiro 2005.

SALIS, ANDREA “**Energia Pilita: l’uso di enzimi immobilizzati nella produzione di biodiesel**”, Dipartimento di Scienze Chimiche dell’Università degli Studi di Cagliari, Informazione 103, 2003.

SEDRIKS, A. J., **Corrosion of Stainless Steels**. 2<sup>a</sup> ed. A Wiley- Interscience Publications, New York, 1996

SERNA – GIRALDO, C. A., E. **Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de SP, 2006, 197 p. (Tese de Doutorado)

SHAY, E.G.,. **Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities**, **Biomass and Bioenergy** 4, 1993.

SHARP C.A., S.A. Howell, e J. Jobe, “**The effect of Biodiesel fuels on transient missions from modern diesel engines, part II unregulated emissions and chemical characterization** “, SAE Tech. pap. Serv. 2000-01 – 1968 (2000).

SRIDHARAN, R., Mathai, I. M. **Transesterification reactions**. J. Scient Ind. Res. 33, 178 – 187 , 1974.

STREICHER, M.A. The role of carbon, nitrogen and heat treatment in the dissolution of iron-chromium alloys in acids. **Corrosion**. V. 29, n. 9, p. 337 – 360, 1973.

SEMCHYSHEM, M. A. , BOND, and H. J. Dundas: **Effects of composition on ductility and toughness of ferritic stainless steel**, Symp. Toward Improved Ductility and Toughness, Kyoto, Japan, pp. 239-253, Climax Molybdenum Co., Greenwich, Conn., 1971.

SOURMAIL T. P. **Precipitation in creep austenitic stainless steels**. Marter Sci Technol 2001; 2001; 17:1-13.

T. BELLEZZE, A. QUARANTA, G. ROVENTI, R. FRATESI. **Studio della corrosione interstiziale degli acciai inossidabili AISI 316L, AISI 304L e AISI 444**, la Metallurgia Italiana, n. 1, janeiro 2008.

TELMA Lúcia, **Refino do Óleo Bruto de Soja**, Cooperativa dos Cafeicultores e Agropecuaristas de Maringá – COCAMAR, [telma\\_lucia.sites.uol.com.br/Cocamar.htm](http://telma_lucia.sites.uol.com.br/Cocamar.htm), 2009.

TREITSCHKE E TAMMAN em 1907, **Diagrama de fases** (publicado por Houdremont em 1956)

TRENT, W. R., 1945. **Process of treating fatty glycerides**. US Patent 2, 383-632.

TANAKA, Y., OKABE, ANDO, S., 1981. **Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids**. US Patent 4, 303-590.

TOMARI et alii. Intergranular stress corrosion cracking of 13% Cr and 18% Cr ferritic stainless steel in high temperature high purity water. **Corrosion**. V. 38, n. 5, p. 283 - 294, 1982.

TULMIN, et alii. Intergranular corrosion in low interstitial 40%Cr ferritic stainless steels. **British Corrosion Journal**. V. 25, n. 3, p. 191-196, 1990.

UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control**, New York, John Willey & Sons, 1967.

VAN GERPEN, J., E.G. HAMMOND, L. YU, AND A. MONYEM, "**Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Properties**". SAE Paper 971685, 1997.

VAN GERPEN, J., S. SOYLU, AND M.E. TAT, "**Evaluation of the Lubricity of Soybean Oil-Based Additives in Diesel Fuel**", SAE Paper 996134, 1999.

VILLAFUERTE, J. C., KERR, H.W. Phase transformation in stainless steel weld metal and heat-affected zone. **Key Engineering Materials**. V. 69 e 70, p.129 -148, 1992.

WARMELO MV, NOLAN D, NORRISH J. **Mitigation of sensitization effects in unstabilised 12% Cr ferritic stainless steel welds**. Mater Sci Eng A 2007;464:157–69

WRIGHT, H. J. , SEGUR, J. B. , CLARK, H.V., COBURN, S. K., LANGDON, E.E. , DUPUIS, R. N., 1994, **A report on ester interchange**. **Oil and Soap** 21, 145 - 148.

WIEST escapamentos, disponível em: <http://www.wiest.com.br> Acesso em: 2005.

WOOD AND STARR, **In Microscopy of oxidation** -2 S. B. Newcomb and M. J. Bennett, eds., p.298, Institute Metals, London, 1993.