

MARCELLUS TIBÚRCIO FONTENELLE

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO CAUSADA PELO USO DO BIOGÁS *IN NATURA*
EM ELEMENTOS ESTRUTURAIS DE AÇO CARBONO DE CALDEIRAS
GERADORAS DE VAPOR.**

Cascavel

Paraná – Brasil

Março de 2015

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO CAUSADA PELO USO DO BIOGÁS *IN NATURA*
EM ELEMENTOS ESTRUTURAIS DE AÇO CARBONO DE CALDEIRAS
GERADORAS DE VAPOR.**

Projeto de dissertação apresentado à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração: Agroenergia - Fontes renováveis e racionalização de energia na agroindústria e agricultura - Nível Mestrado, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Co-orientador: Dr. Marcos Roberto Monteiro

Cascavel

Paraná – Brasil

Março de 2015

Dados internacionais de catalogação-na-publicação (cip)

F759a

Fontenelle, Marcellus T

Avaliação da corrosão causada pelo uso do biogás in natura em elementos estruturais de aço carbono de caldeiras geradoras de vapor./Marcellus T. Fontenelle. Cascavel, 2015.

131 p.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Roberto Monteiro

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na
Agricultura

1. Biogás. 2. Corrosão. 3. Gerador de vapor. I. Alves, Helton José. II. Monteiro, Marcos Roberto. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

CDD 22.ed. 665.7

MARCELLUS TIBÚRCIO FONTENELLE

“Avaliação da corrosão causada pelo uso do biogás *in natura* em elementos estruturais de aço carbono de caldeiras geradoras de vapor”.

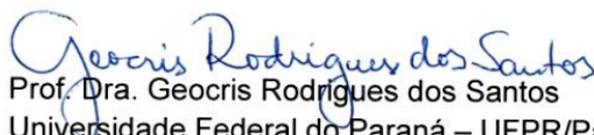
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:



Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel



Prof. Dra. Geocris Rodrigues dos Santos
Universidade Federal do Paraná – UFPR/Palotina

Cascavel, 06 de março de 2015.

Aos meus filhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Helton José Alves, pela forma clara e objetiva de conduzir o desenvolvimento deste trabalho e também pelo apoio e compreensão de minhas limitações.

Ao meu coorientador, Dr. Marcos Roberto Monteiro, pelo apoio e orientações nos ensaios de caracterização dos corpos de prova.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere e à Me. Eng^a. Silvia Midori Higa, por nos possibilitar a preparação dos corpos de prova no Laboratório de Corrosão do Departamento de Materiais da UFSCar, e também por compartilhar conosco suas experiências em ensaios de corrosão.

À Fundação Parque Tecnológico Itaipu - Brasil (FPTI-BR) e ao CIBiogás-ER, pela estrutura e apoio disponibilizados, permitindo o desenvolvimento deste trabalho nas instalações do “Condomínio Ajuricaba”.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais do Departamento de Materiais da UFSCar, e toda a sua equipe, pelas análises micrográficas e de caracterização, realizadas nos corpos de prova.

À empresa H. Bremer & Filhos Ltda., na pessoa da D. Lilian Bremer Vogelbacher, e à Possamai Industrial Fabricação de Sistemas a Vapor Ltda., por disponibilizarem os materiais utilizados nos experimentos.

À Coordenação, professores e equipe do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na Agricultura – PPGEA da Universidade do Oeste do Paraná, pela oportunidade, pelo convívio e pelos ensinamentos.

À Universidade do Oeste de Santa Catarina (Unoesc), em especial à direção do campus de Xanxerê, pelo apoio e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos meus pais, sem os quais não teria superado os obstáculos que a vida nos coloca desde os primeiros passos.

À minha filha, minha fiel escudeira em todos os momentos.

Agradeço a Deus pelo sopro da vida, renovado a cada dia...

Fabrum esse suae quemque fortunae.

Appius Claudio Caecus

O homem é o artífice do seu próprio destino.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desenho esquemático de uma caldeira flamotubular horizontal de pequeno porte.	10
Figura 2: Espelho de caldeira vertical com 37 tubos.	10
Figura 3: Diagrama de fases Fe - Carbetos de ferro.	13
Figura 4: Fotomicrografia da austenita (ferro γ) Aumento 325x.	14
Figura 5: Fotomicrografia da ferrita (ferro α). Aumento 90x.	15
Figura 6: Representação esquemática da formação da perlita a partir da austenita.	16
Figura 7: Representação esquemática das microestruturas presentes em um aço carbono com menos de 0,76% de carbono.	16
Figura 8: Fotomicrografia da estrutura de um aço carbono com nódulos de grafite.	23
Figura 9: Curvas de McConomy modificadas, com os efeitos da temperatura na sulfidação de aços carbono.	24
Figura 10: Esquema comparativo entre os princípios de funcionamento de um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura.	27
Figura 11 Difração de raios X por planos de átomos.	29
Figura 12: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.	30
Figura 13 Difratograma típico da ferrita α	30
Figura 14: Posição dos pontos de montagem dos corpos de prova, na estrutura do aquecedor de ar do secador.	38
Figura 15: Fotografia dos corpos de prova ASTM A178 lixados.	39
Figura 16: Fotografia dos corpos de prova ASTM A285 lixados.	40
Figura 17: Fotografia dos corpos de prova ASTM A516 lixados.	40
Figura 18: Ilustração da disposição das peças cortadas dos corpos de prova.	43
Figura 19: Esquema de montagem das peças no interior da câmara de corrosão de PTFE.	46
Figura 20: Fotografia da câmara de corrosão de PTFE montada no duto de alimentação de biogás.	47
Figura 21: Fotografia dos corpos de prova montados antes de serem inseridos na câmara de corrosão de PTFE.	47
Figura 22: Fotografia da estrutura de sustentação dos corpos de prova na fornalha.	48
Figura 23: Fotografia dos corpos de prova expostos à chama da combustão do biogás.	48
Figura 24: Fotografia da estrutura de sustentação dos corpos de prova na base da chaminé.	49
Figura 25: Fotografia do dispositivo para os ensaios de corrosão por fresta.	49

Figura 26: Superfície com deslocamento da camada atacada pela corrosão, em corpo de prova exposto diretamente á chama da combustão do biogás.	56
Figura 27: Fotomicrografia da seção transversal aço ASTM A178 aumento de 200x nital 2%.	64
Figura 28: Fotomicrografia da seção transversal aço ASTM A516 aumento de 200x nital 2%.	65
Figura 29: Fotomicrografia da seção transversal aço ASTM A516 aumento de 500x nital 2%, com detalhe da cementita.....	66
Figura 30: Fotomicrografia da seção transversal aço ASTM A178, aumento de 500x nital 2%, com detalhe da cementita.....	66
Figura 31: Detalhe da superfície corroída de um corpo de prova de aço ASTM A178, com aumento de 500x.....	67
Figura 32: Detalhe do mesmo corpo de prova da figura 31, ao ser retirado, antes da limpeza química.	67
Figura 33: Detalhe da Superfície corroída de um corpo de prova do aço ASTM A516, exposto à chama da combustão, por 314 horas. Aumento 500x.....	68
Figura 34 Detalhe da Superfície corroída de um corpo de prova do aço ASTM A516, exposto aos gases da combustão, na chaminé, por 314 horas. Aumento 500x.	68
Figura 35: Fotografias de um corpo de prova de aço ASTM A516 submetido a 314 horas de contato direto com a chama do biogás, antes e após a limpeza.	69
Figura 36: Fotografias de um corpo de prova de aço ASTM A516 submetido a 314 horas de contato com os gases da combustão, na chaminé, antes e após a limpeza.	69
Figura 37: Micrografias das seções transversais dos corpos de prova de referência dos aços ASTM A178 e ASTM A516. Aumento de 120x Ataque nital 2%.	70
Figura 38: Micrografia da seção transversal do aço ASTM A178. Aumento 2500 x Ataque nital 2%.	71
Figura 39: Micrografia da seção transversal do aço ASTM A516. Aumento 2500x Ataque nital 2%.	71
Figura 40: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com o biogás <i>in natura</i> . Aumento 120 x.	72
Figura 41: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com a chama do biogás. Aumento 120 x.....	72
Figura 42: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato com os gases da combustão. Aumento 120 x.	73
Figura 43: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com o biogás <i>in natura</i> . Aumento 120 x.	73
Figura 44: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com a chama do biogás. Aumento 120 x.....	74
Figura 45: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato com os gases da combustão. Aumento 120 x.	74

Figura 46: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com o biogás <i>in natura</i> . Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.	79
Figura 47: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com a chama. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.	79
Figura 48: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato com os gases da combustão, na chaminé. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.	79
Figura 49: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com o biogás <i>in natura</i> . Aumento de 120 x e 500 x, com a identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.	80
Figura 50: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com a chama. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.	80
Figura 51: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato com os gases da combustão, na chaminé. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.	80
Figura 52: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com a chama do biogás por 314 horas, mostrando as trincas presentes na cementita. Aumento 2500 x.	81
Figura 53: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com a chama do biogás por 314 horas, mostrando as trincas presentes na cementita. Aumento 2500 x.	82
Figura 54: Comparação entre os difratogramas dos corpos de prova do aço ASTM A178.	83
Figura 55: Comparação entre os difratogramas dos corpos de prova do aço ASTM A516.	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Fases do processo de digestão anaeróbia	5
TABELA 2: Propriedades físicas do metano, sulfeto de hidrogênio e gás carbônico. .6	
TABELA 3: Escalas de durezas Rockwell comum e superficial.	33
TABELA 4: Dados históricos da qualidade do biogás do Condomínio Ajuricaba	51
TABELA 5: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial. Corpos de prova expostos ao biogás <i>in natura</i>	53
TABELA 6: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial. Corpos de prova expostos diretamente à chama do biogás	54
TABELA 7: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial. Corpos de prova expostos aos gases da combustão, na chaminé.....	57
TABELA 8: Taxas de corrosão dos corpos de prova expostos ao biogás <i>in natura</i> ..	59
TABELA 9: Taxas de corrosão dos corpos de prova expostos à chama da combustão do biogás.....	61
TABELA 10: Taxas de corrosão dos corpos de prova expostos aos gases da combustão do biogás, na chaminé.....	62
TABELA 11: Resultado das análises de EED dos corpos de prova de aço ASTM A178.....	77
TABELA 12: Resultado das análises de EED dos corpos de prova de Aço ASTM A516.....	78
TABELA 13: Dureza superficial dos corpos de prova de aço ASTM A178.....	85
TABELA 14: Dureza superficial dos corpos de prova de aço ASTM A516.....	86

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1: Variação dos teores dos constituintes do biogás do Condomínio Ajuricaba.	52
GRÁFICO 2: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial. Corpos de prova expostos ao biogás <i>in natura</i>	54
GRÁFICO 3: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial dos corpos de prova expostos diretamente à chama do biogás	55
GRÁFICO 4: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial dos corpos de prova expostos aos gases da combustão, na chaminé.....	58
GRÁFICO 5: Taxa de corrosão dos corpos de prova expostos ao biogás <i>in natura</i> .	60
GRÁFICO 6: Taxas de corrosão. Corpos de prova expostos diretamente à chama .	62
GRÁFICO 7: Taxas de corrosão dos corpos de prova expostos aos gases da combustão, na chaminé.	63
GRÁFICO 8: Dureza superficial média dos corpos de prova de aço ASTM A178. ...	85
GRÁFICO 9: Dureza superficial média dos corpos de prova de aço ASTM A516	87

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

- AISI** – American Iron and Steel Institute
- ASM** – American Society of Metals
- ASTM** - American Society for Testing and Materials
- ASME** - American Society of Mechanical Engineers
- BRS** – Bactérias Redutoras de Sulfato
- CCC** – Cúbica de Corpo Centrado
- CIBiogás -ER**– Centro Internacional de Energias Renováveis – Biogás
- C_p** – Calor específico à pressão constante
- C_v** – Calor específico à volume constante
- DRX** – Difração de Raios X
- EED** – Espectroscopia de Energia Dispersiva
- EPE** – Empresa de Pesquisa Energética
- HB** – Dureza Brinell
- HR** – Dureza Rockwell
- HRB** – Escala “B” de Dureza Rockwell
- HV** – Dureza Vickers
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MME** – Ministério das Minas e Energia
- MO** – Microscopia Óptica
- NRC** - National Research Council
- PMTA** - Pressão Máxima de Trabalho Admitida
- PTFE** – Politetrafluoretileno (Teflon®)
- PTI** – Parque Tecnológico de Itaipú
- Tep** – Tonelada equivalente de petróleo
- U.A.** – Unidades Arbitrárias

RESUMO

FONTENELLE, Marcellus T. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, março de 2015. **Avaliação da corrosão causada pelo uso do biogás *in natura* em elementos estruturais de aço carbono de caldeiras geradoras de vapor.** Prof. Dr. Helton José Alves, Dr. Marcos Roberto Monteiro

O biogás é um produto da biomassa residual da atividade agrícola, que pode aumentar o valor agregado ao produto final desta atividade, sendo aproveitado como fonte de calor em caldeiras geradoras de vapor, a ser utilizado em pequenos abatedouros ou micro-usinas de leite. A presença do sulfeto de hidrogênio, na composição do biogás *in natura* ocasiona um acelerado processo de corrosão dos elementos estruturais destas caldeiras, reduzindo sua vida útil e comprometendo a segurança das pessoas que trabalhem próximas à esta caldeira. Este estudo avalia o processo de corrosão provocado pela presença do sulfeto de hidrogênio no biogás *in natura* nos aços comumente utilizados na construção de caldeiras geradoras de vapor, simulando as condições próximas daquelas encontradas na aplicação destes materiais, expondo corpos de prova diretamente ao biogás *in natura*, à chama da combustão e também aos gases resultantes da combustão deste biogás, na chaminé. Após três diferentes períodos de exposição, os corpos de prova foram avaliados quanto à perda de massa, estabelecendo correlação entre o tempo de exposição e a perda de massa, por uma taxa de corrosão. Após 314 horas de exposição nas condições especificadas, foram analisadas as superfícies corroídas dos aços ASTM A178 e ASTM A516, por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e a dureza superficial, observando que o processo de corrosão ao qual foram submetidos, não provoca alteração significativa na estrutura cristalina dos materiais e que a corrosão dos materiais expostos diretamente à chama reduz a dureza superficial destes materiais, onde foi observada a presença de camadas com predominância de cementita. A determinação das taxas de corrosão, para cada condição de teste e cada material testado pode ser utilizada como parâmetro para determinação da tolerância mínima para estabilidade mecânica, empregada como fator “C” no cálculo da espessura mínima requerida dos elementos estruturais (casco cilíndrico, espelhos e tubos) de caldeiras geradoras de vapor, determinado pelo código ASME, seção I. As taxas de corrosão não são constantes, podendo apresentar tendência de reduzir ao longo do tempo de exposição, além de serem fortemente influenciada pelo “estresse térmico”, decorrente da quantidade de ciclos de aquecimento e resfriamento, aplicado ao material exposto diretamente à chama da combustão do biogás.

Palavras-chave: biogás, corrosão, gerador de vapor

ABSTRACT

FONTENELLE, Marcellus T. University of West Paraná, march, 2015. **Evaluation of the corrosion caused when using *in natura* biogas in carbon steel elements of steam boilers.** Prof. Dr. Helton José Alves, Dr. Marcos Roberto Monteiro

Biogas is a product of residual biomass from agriculture, which can increase the value to the end product of this activity, being used as a heat source in steam boilers, in small slaughterhouses or micro-plants of milk. The presence of hydrogen sulfide in biogas *in natura* composition causes an accelerated corrosion of the structural elements of these boilers, reducing its lifespan and compromising the safety of the workers close to it. This study evaluates the corrosion process caused by the presence of hydrogen sulfide in biogas *in natura* in steels commonly used in the construction of steam generating boilers, simulating the conditions close to those encountered in the application of these materials, exposing specimens directly to the biogas *in natura*, flaming combustion and also to the gases from the combustion of this biogas, in the chimney. After three different periods of exposure, the samples were evaluated for weight loss, establishing a correlation between the time of exposure and the loss of mass by a corrosion rate. After 314 hours of exposure under the specified conditions, the corroded surfaces of ASTM A178 and ASTM A516 steel were analyzed, by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and surface hardness, observing that the corrosion process which were submitted does not cause significant changes in the crystalline structure of the materials and that the corrosion of the materials exposed directly to the flame reduces the surface hardness of these materials where we saw the presence of cementite layer. The determination of corrosion rates for each test condition and each test material can be used as a parameter for determining the minimum allowance for mechanical stability, used as a factor "C" in calculating the minimum required thickness of the structural elements (cylindrical hull, mirrors and tubes) of the steam boilers, determined by the ASME Code, section I. Corrosion rates are not constant and may have a tendency to reduce over long exposure time, and are strongly influenced by thermal stress, due to the amount of heating and cooling cycles applied to the material exposed directly to the combustion's flame of biogas.

Keywords: biogas, corrosion, steam boilers

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	2
1.1.1	Objetivo Geral.....	2
1.1.2	Objetivos específicos.....	2
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	AGROENERGIA.....	3
2.2	BIOGÁS.....	3
2.2.1	Processo de formação do biogás	4
2.2.2	Composição do Biogás.....	5
2.2.3	Sulfetos	6
2.2.4	Sulfeto de Hidrogênio	7
2.2.5	A combustão do biogás	8
2.3	GERADORES DE VAPOR	8
2.4	AÇOS	12
2.4.1	Generalidades	12
2.4.2	Influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços	17
2.5	CORROSÃO.....	18
2.5.1	O processo de corrosão	18
2.5.2	Corrosão em metais	19
2.5.3	Corrosão em materiais ferrosos	20
2.5.4	Taxa de Corrosão.....	22
2.5.5	Mecanismos de falhas em estruturas metalúrgicas.....	22
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	25
2.6.1	Microscopia óptica (MO).....	25
2.6.2	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	26
2.6.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)	27

2.6.4	Difração de Raios X (DRX).....	28
2.6.5	Dureza.....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	TERMINOLOGIA	35
3.2	SELEÇÃO DE MATERIAIS	35
3.3	LOCAL DE REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS.....	36
3.4	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	38
3.5	PARÂMETROS MONITORADOS.....	41
3.6	VARIÁVEIS DE CONTROLE	41
3.7	ENSAIOS E AVALIAÇÕES (VARIÁVEIS DE RESPOSTA)	41
3.7.1	Perda de Massa	41
3.7.2	Dureza superficial.....	42
3.7.3	Microestrutura.....	43
3.8	PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS.....	45
3.8.1	Número de Corpos de Prova	45
3.8.2	Montagem dos corpos de prova	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1	PARÂMETROS MONITORADOS.....	50
4.1.1	Temperatura.....	50
4.1.2	Composição do biogás <i>in natura</i>	50
4.2	PERDA DE MASSA.....	52
4.2.1	Perda de massa em relação à massa inicial	52
4.2.2	Taxa de corrosão.....	58
4.3	ANÁLISES MICROESTRUTURAIS.....	64
4.3.1	Microscopia Óptica dos corpos de prova de referência.....	64
4.3.2	Microscopia Óptica da superfície corroída	67
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
4.3.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)	75

4.3.5	Difração de Raios X.....	82
4.4	DUREZA SUPERFICIAL	84
4.5	CONSIDERAÇÕES	88
5	CONCLUSÕES	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
	ANEXOS	98
	ANEXO I: Procedimentos Padronizados Para Preparação, Limpeza E Avaliação De Corpos De Prova Em Testes De Corrosão	99
	ANEXO II: Relatórios de tempos de exposição	101
	ANEXO III: Registros de massa	104

1 INTRODUÇÃO

O aumento do valor agregado do produto da atividade agrícola, como a industrialização do leite na própria propriedade rural ou a criação de pequenos abatedouros para a produção de carne ou embutidos, tem se mostrado como uma opção aos produtores rurais, como forma de melhorar a lucratividade da atividade. Dentro deste cenário, o biogás tem se apresentado como uma fonte de energia de grande utilidade, basicamente devido à disponibilidade da matéria prima e a aplicação dos substratos resultantes do processo de digestão anaeróbia como adubo orgânico.

A conversão do biogás em energia pode ser realizada através de três processos: *i* – geração de calor e vapor; *ii* – transformação em trabalho mecânico em motores de combustão interna e *iii* – produção de H_2 por reforma. Considerando o ambiente agrícola, o processo de reforma está ligado a tecnologias e equipamentos de elevado custo, que inviabilizam o processo. Por sua vez a transformação em trabalho mecânico com motores de combustão interna está limitada ao baixo rendimento destes equipamentos.

A conversão da energia do biogás em calor, utilizando caldeiras geradoras de vapor, apresenta rendimentos mais elevados, segundo Bazzo (1995) na ordem de 85%, e disponibiliza energia em uma forma que é facilmente utilizável pelo produtor agrícola, quer na forma de água quente para limpeza, ou vapor para utilização em processos industriais de beneficiamento dos produtos agrícolas, como produção de embutidos, leite e derivados, etc.

O biogás possui em sua composição, além do metano (CH_4), o dióxido de carbono (CO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S), dentre outros componentes minoritários. Após a queima, o enxofre presente no sulfeto de hidrogênio é liberado e reage com oxigênio livre do ar (O_2), gerando dióxido de enxofre (SO_2), componente prejudicial à saúde humana, podendo novamente reagir com O_2 tornando-se tri óxido de enxofre (SO_3) o qual possui alta reatividade em presença de umidade, ou seja, em presença de sulfeto de hidrogênio transforma-se em ácido sulfúrico (H_2SO_4). A viabilização do uso do biogás *in natura*, como combustível em caldeiras geradoras de vapor necessita de um estudo abrangente e conclusivo, em relação a real

influência sobre o processo de corrosão e fragilização dos elementos estruturais de aço carbono, devido a presença do sulfeto de hidrogênio, em diferentes teores, no biogás.

Na literatura consultada não foram encontrados estudos quanto ao tipo de materiais ou procedimentos para dimensionamento, a serem empregados na fase de projeto de caldeiras geradoras de vapor para aplicações em que o calor é obtido a partir da combustão do biogás *in natura*.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da exposição ao sulfeto de hidrogênio, presente no biogás *in natura* utilizado como combustível em caldeiras geradoras de vapor, sobre o processo de corrosão dos elementos estruturais de aço carbono, empregados na construção destas caldeiras.

1.1.2 Objetivos específicos

Determinar a taxa de corrosão e o comportamento de diferentes ligas de aço, empregados na construção de caldeiras geradoras de vapor, expostos aos distintos ambientes corrosivos presentes nas etapas do processo de combustão do biogás *in natura*.

Avaliar a corrosão na superfície exposta e por fresta em diferentes ligas de aço, em distintas situações de exposição: contato direto com o biogás *in natura*; contato direto com a chama e contato com os gases resultantes da combustão, na exaustão.

Gerar dados para subsidiar a especificação de materiais para o uso de biogás *in natura* como combustível em caldeiras geradoras de vapor.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AGROENERGIA

Segundo o Balanço Energético Nacional de 2013, que teve como ano base 2012, foi possível observar um acréscimo de 4,1% na oferta interna de energia. Isto se refere a 11,3 milhões de toneladas equivalentes de petróleo, somando a oferta já existente, o Brasil conta com 283,6 milhões de tep. Deste aumento, 97% estão relacionados ao petróleo e seus derivados, assim como o gás natural. Esta dependência elevada é uma resposta à limitação da oferta interna de biomassa, principalmente a cana, e as condições hidrológicas no período que afetaram a hidroeletricidade. Mesmo que a participação das fontes renováveis na matriz nacional tenha sofrido uma queda de proporções no ano base, comparado ao seu ano anterior, de 44% para 42,4%, estes valores se mantiveram acima da média mundial, que foi equivalente a 13,2% (EPE/MME, 2013).

O Brasil se destaca no que se diz respeito às fontes de energia renováveis, com uma bacia hidrográfica com vários rios de planalto, responsáveis pela produção de 13,8% da eletricidade, além de sua dimensão territorial em faixa tropical, favorecendo a produção de biomassa energética. Sendo assim, as fontes renováveis têm elevada participação na matriz brasileira (EPE/MME, 2013).

Segundo a EPE/MME (2013), o Brasil tem superioridade natural para se tornar líder mundial no mercado de energia renovável, devido à ampla diversidade da agropecuária e da agroindústria e a disponibilidade de incorporar áreas destinadas à produção de agricultura para energia, sem competir com o mercado alimentício, além do aproveitamento dos resíduos da atividade agropecuária para a geração de energia, agregando maior valor à atividade agrícola.

2.2 BIOGÁS

O biogás foi descoberto no ano de 1667 e apenas no século seguinte passou a ser estudado e foi reconhecida a existência de metano em sua composição no gás dos pântanos, em 1776 por Alessandro Volta (PRATI, 2010). Entre os anos de 1800 a 1900, Ulysse Grayon, fez experimentos a partir de fermentação anaeróbica com uma mistura de esterco e água a uma temperatura de 35°C,

obtendo um resultado de 100 litros de gás por m³ de matéria. Louis Pasteur professor de Ulysse Grayon apresentou a seus alunos em 1884 o trabalho do seu aluno à Academia das Ciências, citando a fermentação como possibilidade de fonte de aquecimento e iluminação (PRATI, 2010).

O biogás possui um poder calorífico variável na faixa de 22.500 a 25.000 kJ/m³ enquanto que o metano tem um potencial de 35.800 kJ/m³, resultando em um aproveitamento de 6,25 a 10 kWh/m³ (PRATI, 2010). Quando comparado com o gás natural seu potencial pode chegar a 60% do poder calorífico do mesmo.

2.2.1 Processo de formação do biogás

De acordo com Campos (1999), a biodigestão anaeróbia é um processo biológico no qual uma grande variedade de organismos, na ausência de oxigênio molecular, promove a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como metano e dióxido de carbono.

O processo envolve uma série de reações onde participam várias espécies de bactérias anaeróbias presentes na matéria orgânica do efluente. Essas bactérias ou micro-organismos são os hidrolíticos, acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos.

Conforme Chernicharo (1997), as bactérias acidogênicas e as metanogênicas apresentam características distintas em relação às exigências nutricionais, o pH, a fisiologia, o crescimento e a sensibilidade em relação às oscilações de temperatura. Quanto à velocidade de reprodução as arqueas metanogênicas apresentam menor velocidade quando comparadas com as acidogênicas. Segundo Souza (1984) as arqueas metanogênicas são mais sensíveis às condições adversas ou alterações ambientais.

As principais finalidades do processo de digestão anaeróbia são a remoção da carga poluente, redução de micro-organismos patogênicos, geração de biogás e obtenção de um biofertilizante rico em nutrientes assimiláveis e com melhor qualidade sanitária, comparado com o rejeito original (OLIVEIRA, 2009).

Na tabela 1 encontram-se as fases do processo, tipo de bactéria e os produtos intermediários. Os subprodutos resultantes do processo de digestão anaeróbia são o biogás e o biofertilizante.

TABELA 1: Fases do processo de digestão anaeróbia

Fases	Processo químico	Produtos intermediários	Tipo de bactéria
1	Hidrólise	Açúcares simples Aminoácidos Ácidos graxos	Bactérias anaeróbias facultativas (bactérias hidrofílicas)
2	Acidogênese	Ácidos graxos de cadeia curta CO ₂ H ₂ Alcoóis	Bactérias formadoras de ácido (bactérias fermentativas)
3	Acetogênese	Ácido acético CO ₂ H ₂	Bactérias formadoras de ácido acético (bactérias acetogênicas)
4	Metanogênese	CH ₄ CO ₂ H ₂ O H ₂ S N ₂	Bactérias formadoras de metano (bactérias metanogênicas)

Fonte: Backes (2011)

2.2.2 Composição do Biogás

De acordo com Parzianello (2011), o gás originado da digestão anaeróbia, é chamado de biogás e apresenta uma composição variada, contudo seus principais componentes são: o gás carbônico e o metano, sendo outros gases como gás sulfídrico (H₂S), hidrogênio (H₂), e nitrogênio (N₂) presentes a baixas concentrações, essa composição pode variar de acordo com o estágio da digestão anaeróbia ou mesmo com a temperatura ou origem dos substratos orgânicos (WONGSAPAI; THIENBURANATHUM; RERKKRIENGKRAI, [2010]).

No biogás existem concentrações de outros gases que comparados com o metano e gás carbônico são muito pequenas, desta forma apenas as propriedades físico-químicas destes dois componentes são usualmente caracterizadas. Mas, os gases existentes em menor quantidade, como o gás sulfídrico, influenciam para a escolha de tecnologias em relação à limpeza e combustão do biogás, bem como equipamentos para operação de sistemas de produção do biogás (PECORA, 2006).

A tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas do metano, sulfeto de hidrogênio e gás carbônico presentes no biogás.

TABELA 2: Propriedades físicas do metano, sulfeto de hidrogênio e gás carbônico.

Propriedades	Metano (CH ₄)	Gás Carbônico (CO ₂)	Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)
Peso Molecular	16,04	44,01	34,08
Peso Específico (em relação ao Ar=1)	0,555 (60°C)	1,52 (60°C)	1,189 (70°C)
Volume Específico (cm ³ /g)	1473,3	543,1	699,2
Calor específico à pressão constante (Cp) (1 atmosfera e 60°C) (kcal/kg°C)	0,775	0,298	0,372
Relação Cp/Cv	1,307	1,303	1,320
Poder Calorífico Superior kcal/kg	13.268	0	4.633
Limite de Inflamabilidade (% por volume)	5-15	Nenhum	4-46

Fonte: PECORA 2006.

O metano é o principal componente do biogás, tratando-se de sua utilização como combustível. Alguns aspectos devem ser levados em conta como a umidade que afeta diretamente a temperatura, o poder calorífico e a inflamabilidade (PECORA, 2006). Segundo Prati (2010), o processo de combustão do biogás é menos eficiente quando na presença de substâncias como água e dióxido de carbono. Estes componentes entram com o combustível na combustão e acabam absorvendo parte da energia gerada. Elevando a quantidade dessas impurezas, ocorre a diminuição do poder calorífico do biogás.

2.2.3 Sulfetos

Segundo Kotz, Treichel e Weaver (2010), sulfeto é a combinação do enxofre, que possui estado de oxidação -2 com um elemento químico ou radical. Existem poucos compostos covalentes de enxofre, como o dissulfeto de carbono (CS₂) ou o sulfeto de hidrogênio (H₂S).

Vários tipos de sulfetos são significativamente tóxicos por inalação ou ingestão.

Segundo o NRC (1999), o enxofre é utilizado na forma de sulfitos e sulfetos, como complemento alimentar de suínos, com o objetivo de atuar como promotor de crescimento e alternativa ao uso de antibióticos em suínos. Parte deste enxofre é excretada pelo aparelho digestivo do animal.

Kotz, Treichel e Weaver (2010) afirmam que os compostos de enxofre são encontrados no gás natural e no petróleo, na forma de sulfeto, dissulfeto e sulfato.

2.2.4 Sulfeto de Hidrogênio

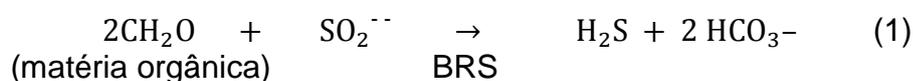
O sulfeto de hidrogênio é prejudicial à saúde humana, podendo levar a morte em concentrações de 100 ppm. Porém este possui forte odor, sendo facilmente detectado a baixas concentrações (a partir de 0,02 ppm) (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2010).

A dissolução do sulfeto de hidrogênio em solução aquosa origina um ácido fraco, pois ioniza pouco. Este componente reage com ferro formando sulfetos de ferro (FeS_x) e hidrogênio (SILVA, 2007). O hidrogênio fragiliza componentes de aço-carbono, formando bolhas na superfície do metal (SILVA, 2007).

Segundo Inoue (2008) o sulfeto de hidrogênio é formado na fase da metanogênese, pelas bactérias redutoras de sulfatos, a partir dos sulfatos presentes no substrato. As quantidades destes sulfatos, e conseqüentemente a quantidade de Sulfeto de Hidrogênio produzido poderá variar de acordo com o tipo de substrato utilizado.

Os mecanismos de geração de sulfeto de hidrogênio necessitam de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel (SO_4^{2-}) um mediador, como as bactérias e um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxirredução.

No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de sulfeto de hidrogênio, conforme mostra a reação 1:

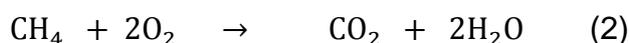


Os volumes de sulfeto de hidrogênio gerados por estes mecanismos dependem da disponibilidade da fonte.

A presença do sulfeto de hidrogênio no biogás faz com que a sua utilização seja acompanhada de cuidados especiais, principalmente com materiais metálicos, pois leva à corrosão, reduzindo a vida útil dos equipamentos. Reage com o oxigênio, formando óxidos de enxofre (SO_x) e posteriormente com a água resultando em chuva ácida e problemas para a saúde humana como o dióxido de enxofre (PECORA, 2006).

2.2.5 A combustão do biogás

De acordo com Carvalho e McQuay (2007), a reação de combustão do biogás é realizada separadamente em cada um dos seus constituintes, cujo objetivo principal é a formação de CO_2 e H_2O . O metano oxida com o Oxigênio do ar, formando dióxido de carbono e vapor de água, conforme a reação 2:



O dióxido de carbono, presente no biogás não oxida, portanto não entra em combustão, uma vez que é um gás estável. Por sua vez, o sulfeto de hidrogênio, em seu processo de oxidação, irá formar trióxido de enxofre (sulfito) e vapor de água, na reação 3:



Em condições de temperatura elevada, o sulfito será diluído pelo vapor de água presente nos gases da combustão, formando ácido sulfúrico (H_2SO_4), que é um ácido forte.

2.3 GERADORES DE VAPOR

Conforme Leite e Militão (2008), caldeira ou gerador de vapor é um equipamento destinado a gerar vapor por meio da troca térmica entre os gases da combustão e a água, em um equipamento construído com chapas e tubos de modo que a água se aqueça e passe do estado líquido para o gasoso. O calor liberado

pela combustão provoca o aquecimento das partes metálicas da caldeira, transferindo o calor para a água, transformando-a em vapor.

Segundo Bazzo (1995), as unidades geradoras de vapor devem ser construídas de acordo com normas ou códigos vigentes no país e de forma a melhor aproveitar a energia liberada pela queima de um determinado tipo de combustível, além dos requisitos de projeto do equipamento quanto à resistência mecânica e segurança. Para Bazzo (1995), uma avaliação completa da energia envolvida no processo de combustão deve considerar todo o calor gerado e disponível no interior da fornalha da caldeira, o calor absorvido pela água da caldeira, o calor residual associado ao fluxo de gases ou de cinzas, a ocorrência de combustão parcial e, enfim, todo o calor perdido para o meio ambiente.

Para Leite e Militão (2008), as caldeiras podem ser aquatubulares, flamotubulares ou mistas. Esta classificação é baseada na disposição dos elementos envolvidos no sistema de troca térmica, que são a água a ser aquecida e vaporizada, e os gases quentes oriundos da combustão. Nas caldeiras flamotubulares os gases quentes da combustão circulam internamente aos tubos do feixe tubular que está imerso na água e vapor. Nas caldeiras aquatubulares os gases quentes da combustão circulam sobre a superfície externa dos tubos do feixe tubular, que por sua vez em água e vapor circulando na sua parte interna. Caldeiras mistas apresentam em sua construção partes distintas com os dois tipos de configuração, ou seja, uma parte aquatubular e outra flamotubular.

A forma construtiva das caldeiras geradoras de vapor também dependerá da orientação dos tubos do feixe tubular, Bazzo (1995) classifica as caldeiras geradoras de vapor em horizontal ou vertical. A figura 1 mostra um desenho esquemático com os principais elementos construtivos de uma caldeira fogotubular vertical, de pequeno porte. A figura 2 mostra a disposição dos tubos no espelho desta mesma caldeira, com 37 tubos para passagem dos gases quentes, resultantes da combustão.

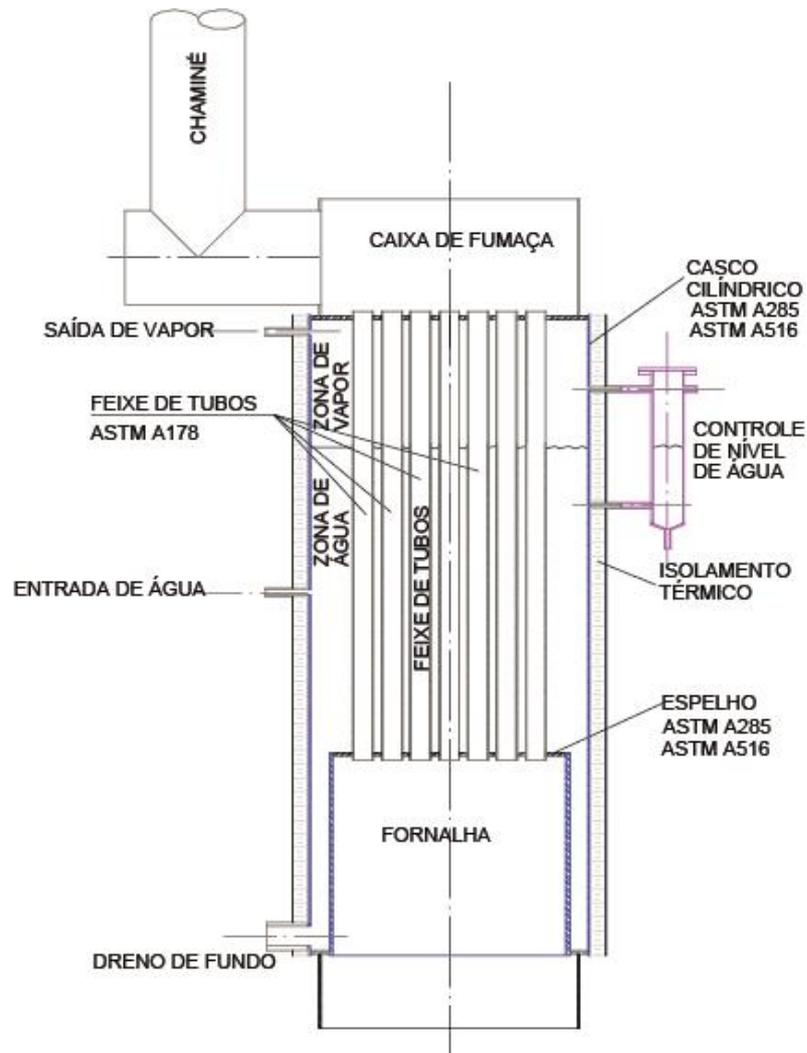


Figura 1: Desenho esquemático de uma caldeira flamotubular horizontal de pequeno porte.
Fonte: Autor

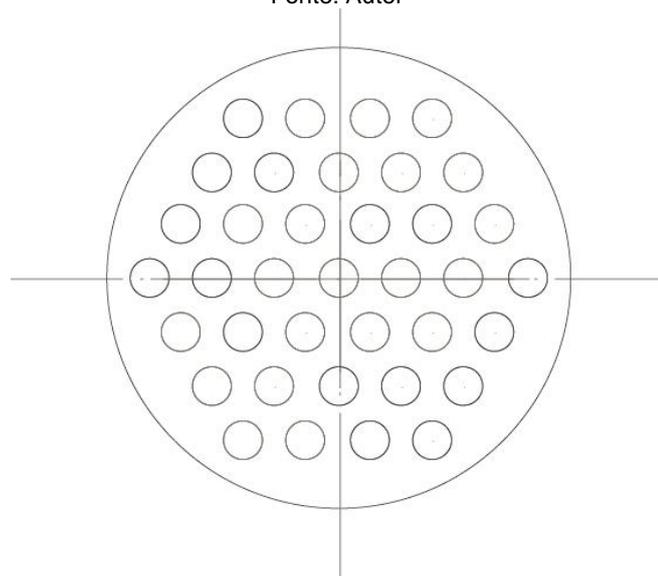


Figura 2: Espelho de caldeira vertical com 37 tubos.
Fonte: Autor

O código ASME (2010) estabelece que os materiais empregados na fabricação das caldeiras geradoras de vapor devem atender a requisitos específicos quanto à composição química e a também à resistência mecânica (tensão de escoamento) nas condições de temperatura e pressão de trabalho do equipamento. Também os processos empregados na construção dos mesmos devem atender aos requisitos específicos estabelecidos pelas normas.

Segundo o código ASME (2010) na construção de caldeiras geradoras de vapor, o aço ASTM A178 é empregado nos tubos onde são realizadas as trocas de calor entre os gases da combustão e a água. Os aços ASTM A285 e ASTM A516 são empregados na construção do espelho e do casco cilíndrico. Tanto o espelho quanto o casco cilíndrico suportam o calor dos gases da combustão e da chama, na sua face externa e os esforços mecânicos, provocados pela pressão do vapor e da água, em sua face interna. Devido às suas dimensões, estes elementos devem suportar os esforços mecânicos provocados pela pressão interna.

Para Bazzo (1995), o procedimento para determinação das espessuras das paredes dos elementos estruturais submetidos a esforços decorrentes da pressão interna causada pelo vapor é estabelecido por códigos de projeto específico. O código ASME seção I, item PG-27.2.2, estabelece que para a determinação da espessura de tubos, cilindros, tampas e terminações deve ser utilizada a equação 4:

$$t = \left(\frac{PD}{2SE + 2yP} \right) + C \quad (4)$$

Onde:

t = mínima espessura requerida (mm)

P = Pressão máxima de trabalho admitida (PMTA) kPa

D = Diâmetro externo do cilindro (mm)

S = Máxima tensão de escoamento do material, na temperatura (valores tabelados) (kPa).

E = Eficiência da junta soldada (valores tabelados em PG-27.4.1)

y = Coeficiente de temperatura (valores tabelados em PG-27.4.6)

C = Tolerância mínima para estabilidade mecânica.

A nota 3 do item PG-27.4.3 da Seção I do código ASME estabelece que ao coeficiente C deva ser adicionado um valor referente à corrosão e/ou erosão, no entanto, não especifica um valor específico, portanto a definição deste fator dependerá da experiência prévia do projetista. Segundo Telles (1991), para espessuras de vasos sob pressão interna, com espessura de parede menor que 6 mm, a prática corrente, sem embasamento científico, orienta que esta sobre-espessura tenha um valor mínimo de 1,6 mm.

A literatura disponível não fornece parâmetros para orientar o projetista na definição deste fator C, conforme as várias condições possíveis de uso ou ambiente de instalação destes equipamentos.

Além do material e processos empregados na fabricação, ASME (2010) estabelece que um conjunto de dispositivos de segurança deva estar presente nas caldeiras geradoras de vapor, com o objetivo de garantir condições mínimas de segurança na sua operação.

ASME (2010) orienta que alguns elementos estruturais devem ser projetados para resistirem toda a vida útil de uma caldeira geradora de vapor, evitando-se assim substituí-los como no caso dos espelhos e do casco cilíndrico. No entanto outros elementos, como os tubos do feixe tubular, podem ser facilmente substituídos, sem comprometer a integridade e segurança da caldeira.

2.4 AÇOS

2.4.1 Generalidades

Aços são ligas, basicamente formadas por ferro e carbono, produzidas em siderúrgicas por diferentes processos, sendo na maioria das vezes, pelo refino do gusa (obtido em altos fornos pela transformação do minério de ferro). Segundo Chiaverini (1984) os aços contêm geralmente de 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação. Ligas com teores de carbono acima de 2,11% e até 6,7% são chamadas Ferro Fundido, conforme o diagrama de fases ferro-carbono, apresentado na figura 3.

Conforme o teor de carbono e a temperatura à qual o aço foi aquecido durante seu processo de produção, o aço apresentará em sua estrutura, diferentes proporções e distribuições de seus constituintes, formando grãos. O tamanho, composição e distribuição destes grãos conferirão ao aço diferentes propriedades físicas, como dureza, resistência à tração, etc. O diagrama Ferro-Carbono, apresentado na figura 3, demonstra as relações entre as temperaturas e teores de carbono na formação destes constituintes.

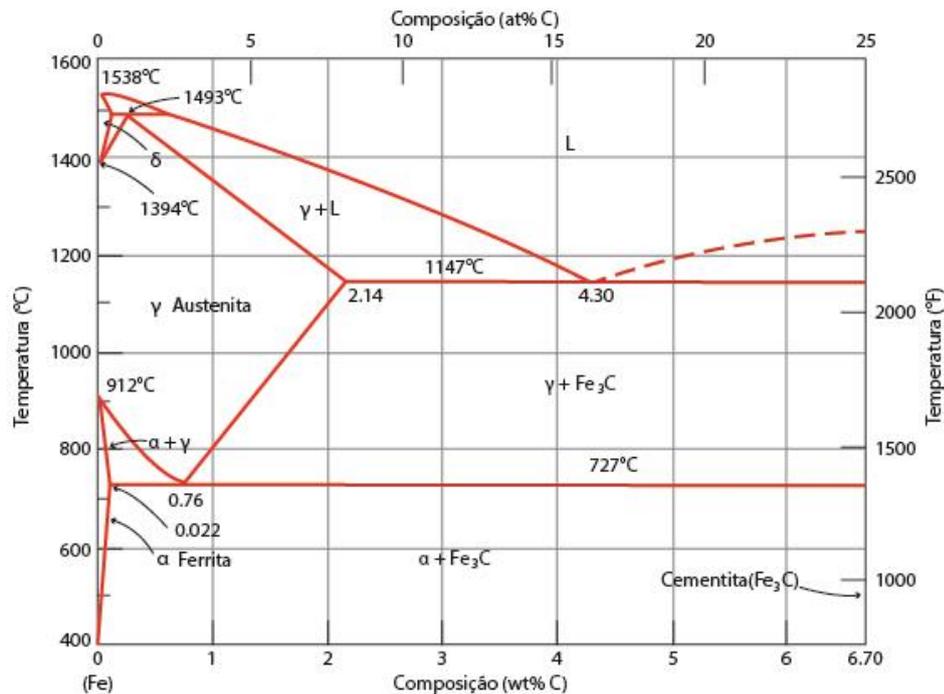


Figura 3: Diagrama de fases Fe - Carbetos de ferro.
Fonte: Callister (2008)

Budnikov e Gnistllng (1961) explicam que a composição química das fases à que chegam ao processo em que a as substâncias cristalinas são transformadas podem ser diferentes da composição das fases inicialmente presentes ou serem idênticas. Uma vez que estas semelhanças ou diferenças possuem um efeito considerável nas leis que regem os processos correspondentes. Podemos distinguir entre dois tipos de transformações em sólidos:

- 1) Aqueles que tomam lugar sem mudanças na composição química das fases;
- 2) Aqueles acompanhados pelo surgimento de fases sem modificação na composição química.

O ferro, principal elemento químico do aço, apresenta-se sob três estados alotrópicos diferentes, (ferrita α , austenita γ e a ferrita δ) conforme a temperatura e o teor de carbono presente. Na temperatura ambiente, o ferro puro tem a estrutura ferrita α , mas quando aquecido a 911 °C, transforma-se em austenita γ . A 1401 °C transforma-se em ferrita δ . A presença do carbono irá produzir o constituinte cementita (Fe_3C), também conhecido como carbeto de ferro. De modo geral, os principais constituintes dos aços e ferros fundidos são:

—AUSTENITA (do nome do metalurgista inglês Robert Austen) - Consiste em uma solução sólida intersticial de C (com até 2,11%). Em aços ao carbono e aços baixa liga só é estável acima de 727°C. Apresenta resistência mecânica em torno de 150 MPa e elevada ductilidade e tenacidade. A austenita não é magnética. A figura 4 apresenta microestrutura comum à austenita (ferro γ).

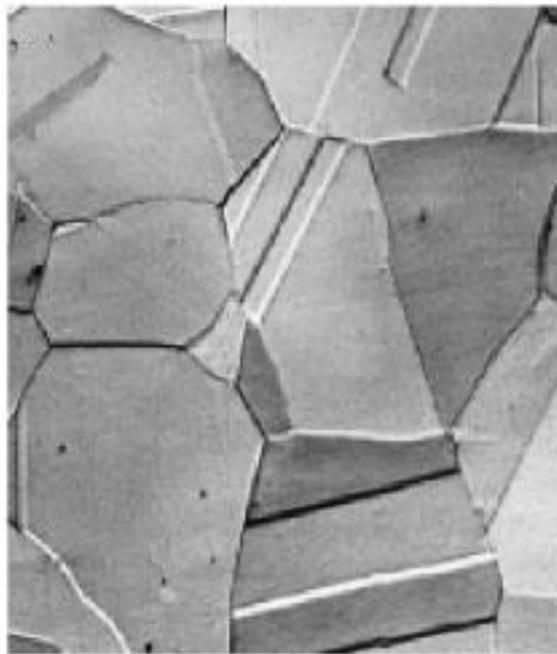


Figura 4: Fotomicrografia da austenita (ferro γ) Aumento 325x.
Fonte: Callister (2008)

—FERRITA (do latim "ferrum")- Consiste em uma solução sólida intersticial de C, chegando ao máximo de 0,022%. A ferrita é magnética e apresenta baixa resistência mecânica, cerca de 300 MPa, excelente tenacidade e elevada ductilidade. A figura 5 apresenta microestrutura comum à ferrita (ferro α).

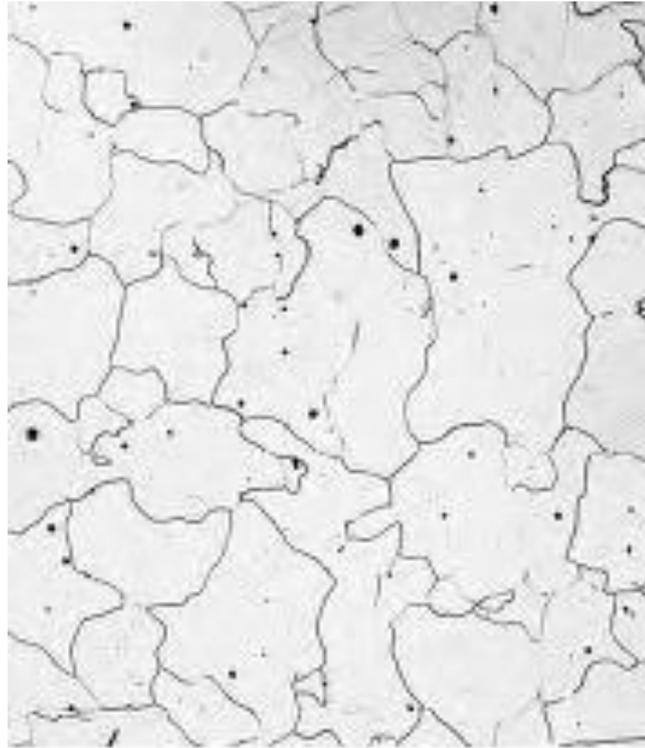


Figura 5: Fotomicrografia da ferrita (ferro α). Aumento 90x.
Fonte: Callister (2008)

—CEMENTITA (do latim "caementum")- Denominação do carboneto de ferro Fe_3C contendo uma composição constante de 6,7% de C e estrutura cristalina ortorrômbica. Apresenta elevada dureza, baixa resistência, baixa ductilidade e baixa tenacidade. Deposita-se ao longo dos contornos de grãos das fases α e γ . Segundo Gang, Lee et. Nam (2009) a cementita apresenta uma maior estabilidade térmica, quando comparada aos demais constituintes do aço, com menor presença de carbono.

—PERLITA (nome derivado da estrutura da madre pérola, observada ao microscópio)- Consiste na mistura mecânica das fases ferrita (88,5% em peso) e cementita (11,5% em peso) formada pelo crescimento cooperativo destas fases. Apresenta propriedades intermediárias entre a ferrita e a cementita dependendo do tamanho e espaçamento das lamelas de cementita. A figura 6 é uma representação esquemática da formação da perlita a partir da austenita, onde a direção de difusão do carbono está indicada pelas setas.

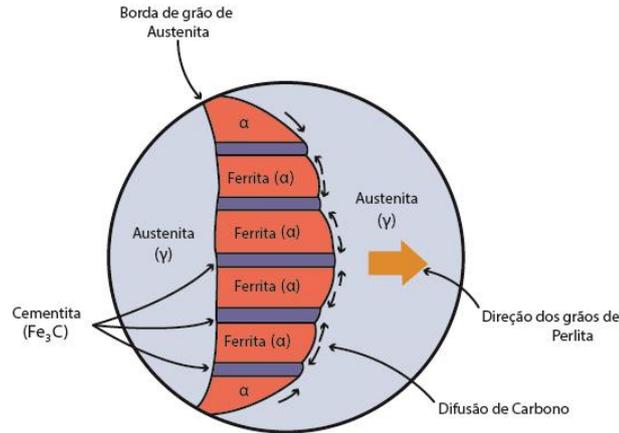


Figura 6: Representação esquemática da formação da perlita a partir da austenita.
Fonte: Calister (2008)

A figura 7 mostra as microestruturas presentes em uma mesma liga de ferro-carbono, com menos de 0,76% de carbono, conforme ela é resfriada. Segundo Callister (2008) uma liga aquecida até o ponto c (acima da linha MO) apresenta apenas austenita γ . Ao ser resfriada até o ponto d, apresentará pontos de ferrita α entre os grãos de austenita γ . Resfriando até o ponto e, aumenta a quantidade de ferrita α entre os grãos de austenita γ . No ponto f, abaixo da linha N, surge a perlita e as lamelas de cementita (Fe_3C), entre os grãos de ferrita α .

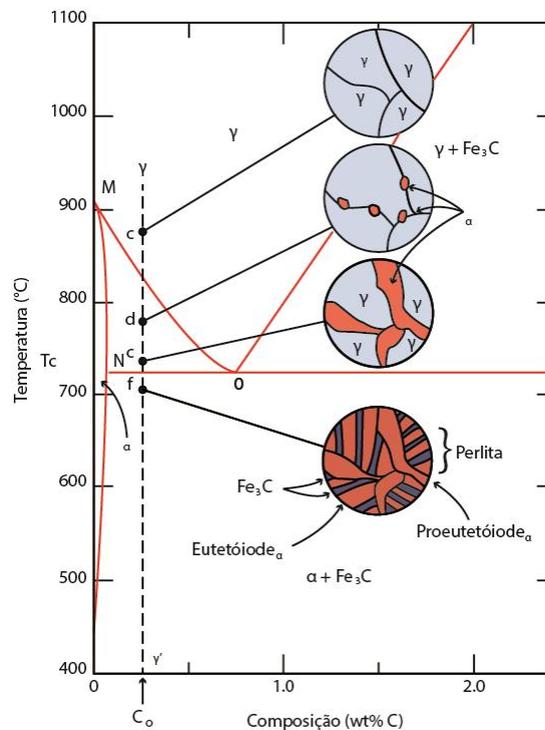


Figura 7: Representação esquemática das microestruturas presentes em um aço carbono com menos de 0,76% de carbono.
Fonte: Calister (2008)

Telles (1991) cita que comercialmente os aços produzidos podem ser divididos em dois grupos:

Aços não ligados: São aqueles que possuem em sua composição química, predominantemente ferro (Fe) e Carbono (C), além de Manganês (Mn), Silício (Si), Fósforo (P) e Enxofre (S). Conforme o teor de Carbono a resistência do aço irá aumentar ou diminuir. Segundo Chiaverini (1984) os aços com baixo teor de carbono (abaixo de 0,35%) e com baixos teores de Mn, Si, P e S, são também chamados de “aços doces”.

Aços ligados: A adição de elementos de liga específicos (Cromo (Cr), Níquel (Ni), Molibdênio (Mo), Tungstênio (W), Vanádio (V), etc.), confere aos aços, conforme a sua aplicação, diversas propriedades como aumento da resistência mecânica, elasticidade, temperabilidade, resistência à corrosão, tenacidade, etc.

Quanto a sua forma, os aços também podem ser divididos em dois grupos:

- Aços Planos: chapas finas, chapas grossas, tiras, placas;
- Aços Não Planos ou Longos: Produzidos em diversos perfis, quais sejam perfis estruturais tipo I, U, T, cantoneiras, barras redondas, quadradas, chatas, tubos, arames, etc.

2.4.2 Influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços

Conforme Chiaverini (1984), nos aços, os elementos de liga podem formar solução sólida com o ferro – intersticial ou substitucional – carbonetos ou outros compostos com o carbono, como carbonitretos, inclusões não-metálicas e compostos intermetálicos. A solução sólida intersticial é formada quando o elemento de liga adicionado tem pequeno raio em comparação com o raio do átomo do metal base e por isso seu posicionamento nos interstícios da rede é possível. A solução sólida substitucional é formada quando o elemento de liga tem raio atômico próximo ao do metal base e por isso pode substituí-lo na rede cristalina. Chiaverini (1984) e VanVlack (1970) apresentam as seguintes alterações nas propriedades dos aços, para os elementos de liga:

— Manganês:

Reduz os óxidos e evita a fragilização a quente ocasionada pelo sulfeto de ferro. O Manganês aumenta a temperabilidade e reduz a temperatura de austenitização. Maiores teores de manganês – na faixa de 1,2 a 1,6 % - permitem a têmpera com resfriamento mais brando.

— Silício

É dissolvido na ferrita, atuando como elemento endurecedor. Aumenta a temperatura de transformação e reduz a variação de volume do grão na fase gama - alfa. Auxilia na desoxidação e na grafitização. Aumenta a fluidez e aumenta a resistência á oxidação em temperaturas elevadas. Melhora a temperabilidade e a resistência à tração.

— Fósforo

Não possui tendência à formação de carbonetos, mas dissolve-se na ferrita, endurecendo o aço e aumentando o tamanho do grão, ocasionando baixa resistência ao choque ou baixa tenacidade. Esta influência aumento proporcionalmente ao aumento do teor de carbono. Também aumenta a resistência à tração.

— Enxofre

O enxofre formará o sulfeto de ferro (FeS) ou o sulfeto de manganês (MnS), que se localizam nas regiões de maior segregação e, portanto igualmente prejudiciais. O sulfeto de ferro possui um ponto de fusão mais baixo que o do aço (1000°C) confere ao aço a chamada “fragilidade a quente”. Como o enxofre tem maior afinidade com o Manganês, é comum adicionar este elemento, para propiciar a formação do sulfeto de manganês, que com seu ponto de fusão em torno de 1600°C, elimina a “fragilidade a quente” provocada pelo enxofre (CHIAVERINI, 1984).

2.5 CORROSÃO

2.5.1 O processo de corrosão

Gentil (1996) define corrosão como a deterioração de um material, comumente de origem metálica, pela interação físico-química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos, representando alterações

prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Para VanVlack (1970) o tipo mais comum de corrosão envolve o processo de oxidação eletroquímica do metal, pela remoção de elétrons do átomo, sendo que esta reação química, no caso de materiais ferrosos formará o hidróxido férrico.

Uma reação eletroquímica global deve constituir em pelo menos uma reação de oxidação e uma reação de redução. Os locais onde ocorrem as reações de oxidação e a reação de redução são denominados respectivamente de anodo e de catodo. Sendo que os elétrons migrarão do anodo para o catodo (CALLISTER, 2008).

Os ensaios para estudo e avaliação dos processos de corrosão são comumente realizados em meio líquido (soluções ácidas), onde o corpo de prova é imerso, fazendo uso de câmaras de corrosão, específicas para esta finalidade, como os sistemas propostos por MacDonald et. al (1978), por Amin et. al (2007) e por Cardoso et. al (2005). A literatura apresenta poucos trabalhos envolvendo corrosão em meio gasoso, e nestes casos são realizados apenas em câmaras de corrosão específicas.

2.5.2 Corrosão em metais

Nos processos de corrosão, os metais reagem com substâncias não metálicas presentes no meio, como por exemplo, O_2 , S, H_2S , CO_2 entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos (JONES, 1992). Dessa forma pode-se interpretar que a corrosão corresponde ao inverso do processo metalúrgico, sendo que autores classificam a corrosão como Metalurgia Extrativa Reversa, justamente pelo fato de se obter o minério a partir do metal que fora extraído de compostos minerais (JONES, 1992 e GENTIL, 1987).

Na corrosão de um metal, íons metálicos (M^+) deixam a superfície do metal e vão para o meio reacional. Para cada M^+ liberado, um elétron é deixado para trás na superfície metálica, formando assim sítios catódicos. Estes sítios são eliminados pela absorção deste elétron por espécies eletricamente ativas presentes no meio

reacional. Desta maneira, o processo catódico que ocorrerá diferentemente, de acordo com a composição do meio.

Os sítios anódicos são a região metálica que perde o M^+ para o meio. Em meios isentos de oxigênio, os elétrons se combinam com os íons hidrogênios produzindo hidrogênio molecular.

Já na presença de oxigênio, os elétrons se combinam com o oxigênio e o hidrogênio produzindo água. Os sítios anódicos e catódicos podem coexistir numa mesma peça metálica ou ainda em duas ou mais peças, estando estas conectadas entre si por fio metálico e possuindo diferentes potenciais de oxidação/redução. Quando este último caso ocorre, o metal considerado mais nobre passa-se pelo cátodo, sediando as reações catódicas, e o menos nobre passa-se pelo ânodo, suportando as reações anódicas. Desta maneira podemos observar que estes processos de corrosão são caracterizados por semi-reações anódicas e catódicas dependentes entre si, representadas pelas equações (MOREIRA, 2004).

Semi-reações anódicas e catódicas:

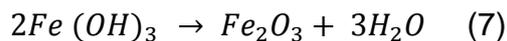


2.5.3 Corrosão em materiais ferrosos

Segundo Chiaverini (1977) no processo de corrosão dos materiais ferrosos é decorrente da instabilidade dos metais em meios comuns, tendendo à reverter à formas mais estáveis, como os minérios encontrados na natureza. A teoria mais aceita para explicar a corrosão dos materiais ferrosos é a eletrolítica. Uma vez que o elemento Fe possui maior potencial eletroquímico que o hidrogênio, em meio aquoso, pode deslocar átomos de hidrogênio presentes na água ou em ácidos.

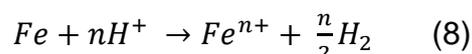
Íons de ferro (Fe^{2+}) deslocam íons de hidrogênio (H^+), desta forma a camada de água circundante conterá íons Fe^{2+} e íons $2OH^-$, ou seja $Fe(OH)_2$ dissociado em considerável concentração.

Se o oxigênio do ar for admitido nesta camada, por difusão através da água, teremos $Fe(OH)_3$, que é menos solúvel e precipitando de acordo com a reação:



Em resumo, o elemento ferro, presente no aço, passará gradualmente para óxido de ferro III (Fe_2O_3), deixando de fazer parte da estrutura do aço, com conseqüente redução da sua massa.

Segundo Wagner e Traud (1938) apud Moreira (2004), a representação mais simples de um processo de corrosão de um aço em um meio ácido é dada pela equação 8:



O comportamento das reações eletroquímicas é completamente aleatório. As semi-reações químicas podem ocorrer em qualquer ponto da superfície metálica, de modo que enquanto átomos de Fe oxidam em determinados pontos da superfície, em outros, íons de H^+ recebem elétrons, gerando moléculas de H_2 .

Segundo MacDonald et. al (1978) os íons de ferro (Fe^{2+}) presentes no aço, quando em contato com o ânion sulfito (SO_3^{2-}), na presença de oxigênio, formará o sulfato de ferro II ($FeSO_4$) ou o sulfeto de ferro (FeS), na ausência do oxigênio. Por sua vez, em meio aquoso e na presença de oxigênio serão convertidos em óxido de ferro (Fe_2O_3).

Conforme Pineau et al (2008), a corrosão de materiais ferrosos ocorre em duas camadas, sendo uma superficial, formada por uma estrutura cristalina constituída pelo empilhamento de camadas de $Fe(OH)_2$ carregando uma carga positiva, intercalando com moléculas de água e ânions, que recuperam a neutralidade do cristal. A camada interior é de cor negra, e geralmente é descrita como composta de sulfitos de ferro.

Wranglén (1969) aponta que inclusões de sulfetos na constituição dos aços causam um aumento na tendência a corrosão dos aços uma vez que a presença de compostos de enxofre aumenta a possibilidade de corrosão intercrystalina nestes aços.

2.5.4 Taxa de Corrosão

Segundo Moreira (2004) a taxa de corrosão de um dado metal em um meio reacional expressa a intensidade do processo corrosivo, ou seja, expressa a perda de espessura do material por unidade de tempo como consequência da ação química. Usualmente é dada pela redução na espessura do material, por unidade de tempo. Em aplicações específicas, a taxa de corrosão também pode ser dada pela densidade de corrente ou também em unidades penetração por unidade de tempo.

A norma ASTM G1-03 (2011) estabelece que a taxa de corrosão em milímetros por ano pode ser calculada pela equação 9

$$\text{taxa de corrosão} = \frac{K \cdot W}{A \cdot T \cdot D} \quad (9)$$

Onde:

K = Constante adimensional, a ser utilizada conforme a escala

Para taxa de corrosão em mm/ano, usar $K = 8,76 \times 10^6$

W = Perda de massa em g

A = Área do corpo de prova em cm^2

T = tempo de exposição em horas

D = Densidade do material em g/cm^3 ($7,86 \text{ g/cm}^3$) para aços carbono

A norma ASTM G-31 cita que as taxas de corrosão não são necessariamente constantes, com o tempo de exposição e pode-se inferir que a taxa de corrosão será uma grandeza próxima do coeficiente angular da curva de perda de massa em função do tempo e que este processo de perda de massa poderá ser mais ou menos acelerado em determinadas fases do processo de corrosão. Macdonald et. al (1978) comprovam que em estudos da corrosão do aço carbono exposto ciclicamente ao enxofre elementar úmido e à atmosfera, a taxa de corrosão é decrescente, tanto em relação ao número de ciclos quanto em relação ao tempo.

2.5.5 Mecanismos de falhas em estruturas metalúrgicas

Algumas condições ambientais existentes durante o processo de corrosão provocam danos em estruturas metalúrgicas, com características específicas. API

(2011) apresenta algumas destas características, associando-as à estas condições ambientais e aos mecanismos dos danos.

2.5.5.1 Grafitação

É a mudança na microestrutura de alguns tipos de aços carbono e aços com 0,5% de Mo, após longos períodos de operação em temperaturas de 427 °C a 593 °C. Em elevadas temperaturas o carbeto de ferro (cementita) presente nestes aços, torna-se instável e pode decompor-se em nódulos de grafite (API, 2011)

Segundo API (2011), a temperatura tem um importante efeito na taxa de grafitação. Abaixo de 427 °C esta taxa é extremamente lenta.

A figura 8 mostra a fotomicrografia da estrutura de um aço carbono com a presença de nódulos, resultante da grafitação.

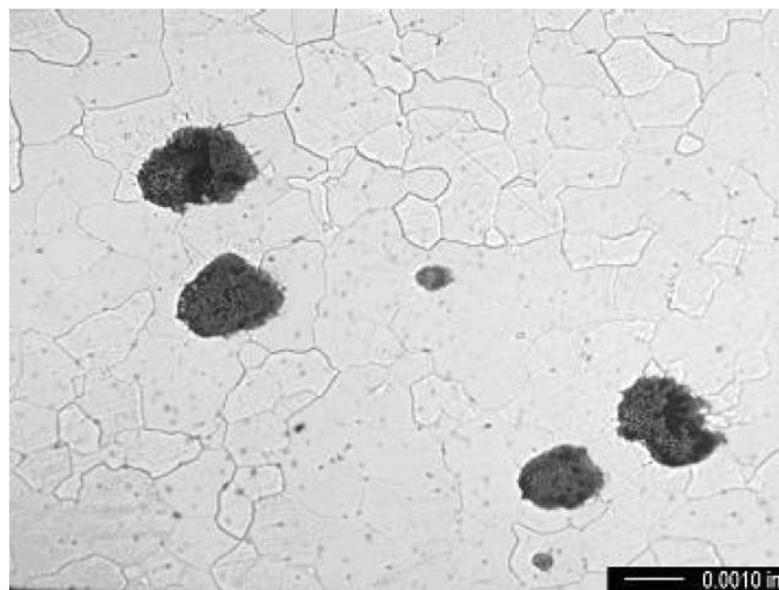


Figura 8: Fotomicrografia da estrutura de um aço carbono com nódulos de grafite.
Fonte API (2011)

2.5.5.2 Esferoidização

Segundo API (2011) é a mudança na estrutura dos aços, após a exposição à temperaturas na faixa de 440°C a 760°C, onde a fase cementita fica instável e pode mudar de sua forma levemente plana para uma forma esferoidal. A esferoidização pode causar a perda de resistência mecânica.

2.5.5.3 Fadiga Térmica

API (2011) define com sendo o resultado do estresse causado por variações cíclicas de temperatura. Os danos são em forma de fissuras e pode ocorrer em qualquer parte da peça. Os fatores chaves que afetam a fadiga térmica são a magnitude da temperatura e o número de ciclos.

2.5.5.4 Sulfidação

É a corrosão do aço carbono resultante da reação do ferro com compostos sulfurosos em ambientes de alta temperatura. Segundo API (2011), a presença de hidrogênio acelera a corrosão. Este mecanismo também é conhecido como corrosão sulfídica. É fortemente afetada pela temperatura e pela concentração do composto sulfuroso.

A sulfidação de ligas ferrosas usualmente inicia quando o metal atinge temperaturas acima de 260°C. A figura 9 mostra os efeitos típicos que a temperatura durante a sulfidação provoca na taxa de corrosão em aços carbonos e aços inoxidáveis.

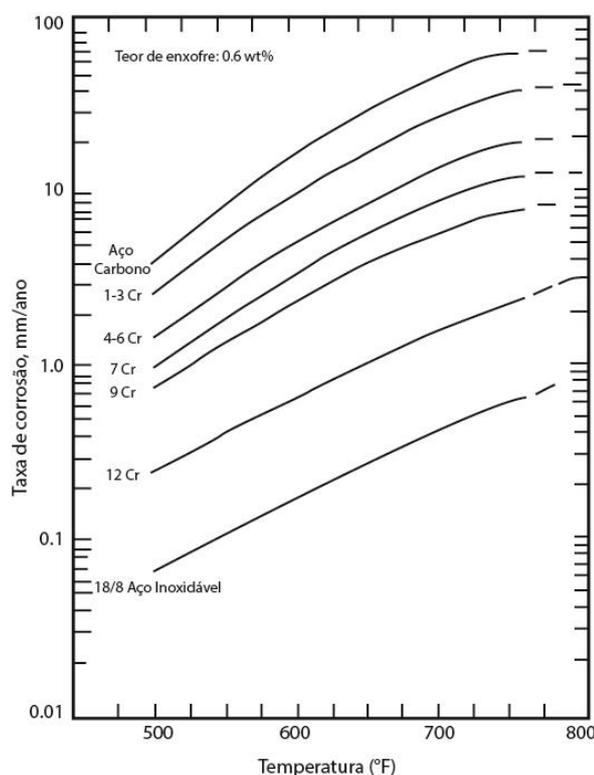


Figura 9: Curvas de McConomy modificadas, com os efeitos da temperatura na sulfidação de aços carbono
Fonte: API (2011)

Para API (2011), a presença e hidrogênio em fluxos de hidrocarbonetos que contenham H₂S, aumentam a severidade da corrosão causada pela sulfidação em temperaturas acima de 260°C. Esta forma de sulfidação usualmente resulta em uma perda de espessura uniforme. O aumento na concentração de H₂S provocará o aumento na taxa de sulfidação, especialmente com o acréscimo da temperatura.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

2.6.1 Microscopia óptica (MO)

Conforme Colpaert (1974) o objetivo da a microscopia óptica é o estudo dos produtos metalúrgicos, permitindo observar a granulação do material, a natureza, forma, quantidade e distribuição dos diversos constituintes ou de inclusões, por meio de um equipamento que permita observações diretas, com fatores de aumento de várias vezes o diâmetro do campo visualizado.

ASM (1998) explica que o exame visual da amostra, devidamente preparada e atacada é realizada com o auxílio de um microscópio óptico que permitirá a observação direta do corpo de prova, com ampliações de 10x até 1000x. Seu princípio de funcionamento é simples: Um feixe de luz ilumina a superfície do corpo de prova, perpendicularmente. A parte óptica é constituída por três sistemas de lentes: o condensador, as objetivas e as oculares. O condensador concentra a luz e a projeta como um cone sobre o objeto em estudo. A luz passa por ele e penetra na objetiva. A objetiva projeta uma imagem aumentada do objeto em direção à ocular, a qual amplia a imagem recebida e a projeta para a retina do observador (COLPAERT, 1974). Segundo Kesrenbachk (1994) apud Dedavid, Gomes Et Machado (2007) o limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis

A técnica metalográfica para microscópica envolve todo o preparo do corpo de prova e abrange as seguintes fases: preparação da amostra, embutimento do corpo de prova, lixamento ou pré-polimento, polimento e o ataque da superfície preparada (CALLISTER, 2009).

O ataque é feito agitando-se a superfície polida mergulhada no reativo posto numa pequena cuba. Os reativos podem agir de formas diferentes, quer dissolvendo superficialmente certos constituintes ou regiões, como os contornos dos grãos, tirando o seu brilho dado pelo polimento, ou colorindo-os de forma diferente, ou ainda depositando sobre eles algum composto. A natureza do material ou o objetivo da micrografia definirá a escolha do reativo. Os reativos mais comumente utilizados em aços carbono são (COLPAERT, 1974)

- Solução de ácido nítrico em álcool etílico – Nital;
- Solução de ácido pícrico a em álcool etílico – Picral;
- Solução de picrato de sódio.

2.6.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

ASM (1998) explica que um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons de luz utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite segundo Dedavid, Gomes et Machado (2007) solucionar o problema de resolução, devido ao comprimento da onda da fonte de luz branca, utilizado nos microscópios ópticos.

De Bloglie, em 1925, mostrou que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia e esta energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, podemos produzir elétrons de comprimento de onda extremamente curto ($\lambda=0,005 \text{ \AA}$) e de alto poder de resolução como uma fonte de iluminação. Devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, sendo capazes de formar micrografias, características essenciais a um microscópio de alta resolução (DEDAVID, GOMES et. MACHADO, 2007).

Segundo Dedavid, Gomes et. Machado (2007) o princípio de funcionamento de um MEV está baseado na utilização de um feixe de eletros de pequeno diâmetro explorando a superfície de uma amostra, ponto a ponto, descrevendo sucessivas linhas e transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com a varredura do feixe incidente, o qual é guiado de modo a varrer toda a superfície da amostra. O sinal recebido pelo detector irá

modular o brilho no monitor, possibilitando a observação e o reconhecimento das informações. A maioria dos instrumentos utiliza um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando em uma faixa de tensões de aceleração 1 a 50kV, como fonte de elétrons.

O MEV é um equipamento que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra por meio da ferramenta EED (RAMOS, 2014). A figura 10 apresenta uma comparação entre os princípios de funcionamento de um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura.

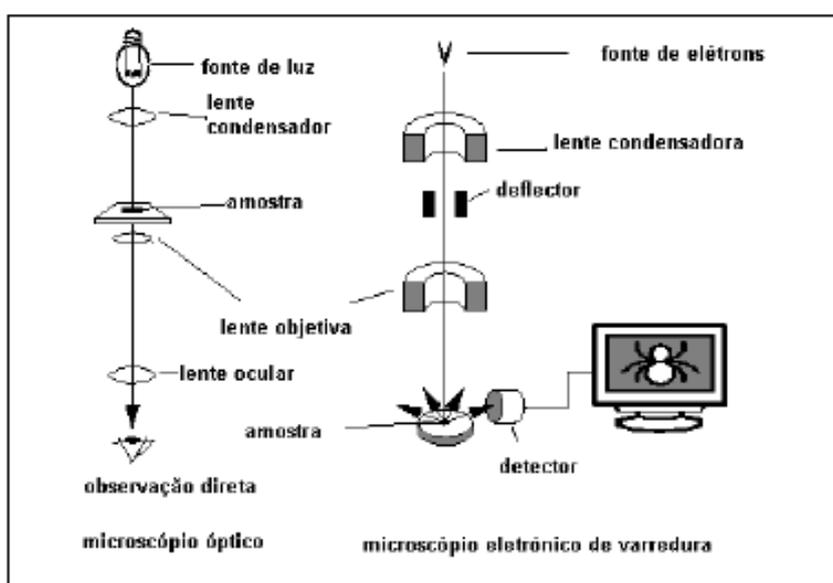


Figura 10: Esquema comparativo entre os princípios de funcionamento de um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura.
Fonte: Dedavid, Gomes et. Machado (2007)

2.6.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

Dedavid, Gomes et. Machado (2007) consideram a EED é uma técnica semiquantitativa, uma vez que é realizada sem padrões. Está baseada no princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela equação 10:

$$E = h \cdot \nu \quad (10)$$

onde " h " é a constante de Planck.

Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, permitindo analisar simultaneamente os comprimentos de onda. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que recebe, possibilitando o traçado de um histograma cuja abscissa é a energia dos fótons (keV) e a ordenada a quantidade de fótons recebida (contagens).

A análise quantitativa consiste em se determinar a concentração a partir de relações de intensidade de raios X da amostra em estudo comparado a de um padrão, geralmente de elementos puros, o que possibilita caracterizá-los com bastante precisão (GOLDSTEIN et. al, 1992 apud DEDAVID, GOMES et. MACHADO, 2007).

Uma base de dados que contém as energias e as intensidades das raias que a produziu facilita a interpretação dos espectros. Para Dedavid, Gomes et. Machado (2007) é possível localizar a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético, para cada energia do espectro. Elementos com quantidade inferior a 0,2%, em massa, não podem ser detectados por esta técnica, bem como os elementos hidrogênio (H), lítio (Li) e berílio (Be).

2.6.4 Difração de Raios X (DRX)

Segundo Callister (2008) os raios X são radiações eletromagnéticas que corresponde a uma faixa do espectro que vai desde 10 nm a 0,1 nm (ou 1,0 a 100 Å). Acima dessa faixa temos os raios gama, cujos comprimentos de onda são menores que 0,1 nm.

Quando um feixe de raios X monocromáticos incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Se a incidência ocorrer em um único átomo isolado, os elétrons deste átomo ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente (VENCATO, 1988). Segundo o princípio de Huyghens, estes elétrons vibrando emitirão raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente e desta forma o átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação (CALISTER, 2008)

Monteiro (2005) afirma que quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados, as ondas eletromagnéticas emitidas por cada átomo poderão sofrer interferências construtivas ou destrutivas estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente.

Se forem considerados os planos cristalinos formados por átomos ordenados, conforme mostrado na figura 11, a lei de Bragg estabelece as condições necessárias para que as interferências construtivas aconteçam, dadas pela equação 11.

$$n \cdot \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (11)$$

Onde:

$n = 1, 2, 3 \dots$ (correspondendo á ordem de difração)

$\lambda =$ Comprimento de onda do raios X (\AA)

$d =$ Distância interplanar (\AA)

$\theta =$ Ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente (graus).

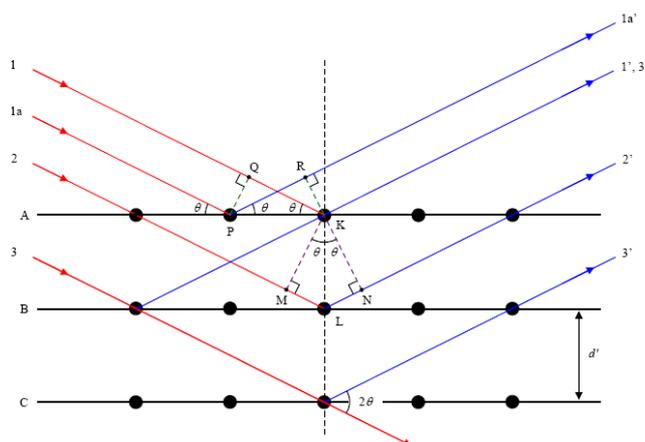


Figura 11 Difração de raios X por planos de átomos.
Fonte: Adaptado de Callister (2008)

Para a determinação da estrutura cristalina por difração de raios X, Callister (2008) diz que as técnicas modernas utilizam um difratômetro de raios X, conforme esquema da figura 12, que tenham um detector de radiação para determinar o ângulo e a intensidade do feixe difratado pelo corpo de prova (S). À medida que uma fonte de raios X (T) se move num goniômetro circular, cujo centro de rotação coincide com o ponto "O", um registrador (C) registra a intensidade do feixe difratado, numa gama de valores 2θ , gerando um gráfico em 2 eixos, onde o eixo das abscissas apresenta o ângulo de difração (2θ) e o eixo das ordenadas indica a intensidade do feixe difratado.

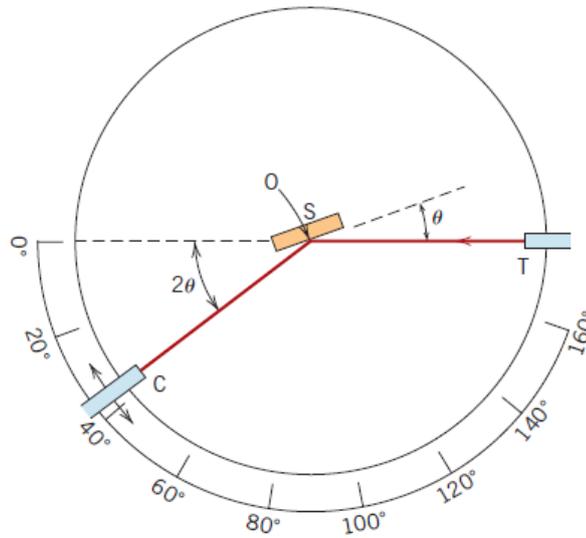


Figura 12: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.
Fonte: Callister (2008)

Segundo Callister (2008), a difratometria de raios X é largamente utilizada para determinação da estrutura cristalina e do espaçamento interplanar de aços, uma vez que o feixe de raios X direcionado sobre o material poderá sofrer a difração, que é a interferência construtiva, como resultado de sua interação com os vários planos atômicos paralelos, conforme a lei de Bragg. O espaçamento planar é uma função do índice de Miller, além dos parâmetros da sua estrutura e rede cristalina. A figura 13 mostra um exemplo de um difratograma típico da ferrita α , que é o principal constituinte do aço, mostrando os picos com os índices de Miller dos diferentes planos difratores.

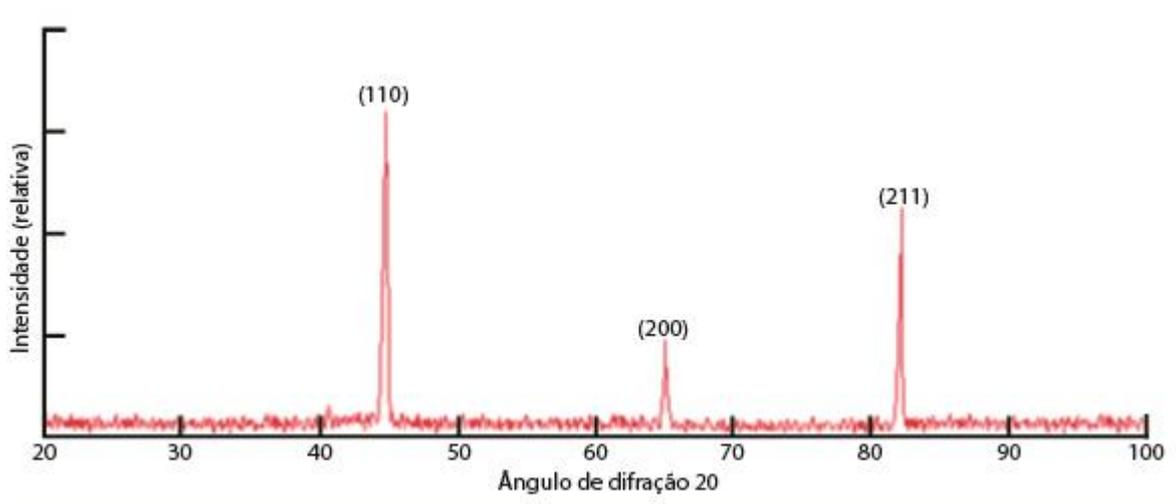


Figura 13 Difratograma típico da ferrita α .
Fonte: Adaptado de Cai et. al (2014)

Segundo Callister (2008), nas estruturas cristalinas, chamadas Cúbicas de Corpo Centrado (CCC), como a Ferrita α , somente ocorre difração pelos planos cuja soma dos índices de Miller ($h + k + l$) seja um número par. Por sua vez, nas estruturas chamadas Cúbicas de Face Centrada, como a Austenita γ , os planos difratadores serão aqueles cujos índices de Miller são todos pares ou todos ímpares.

Desta forma, segundo Cai ET AL (2014) a Ferrita α terá difração nos ângulos de 45 graus (plano 110, onde apresenta maior intensidade), 65 graus (plano 200), 83 graus (plano 211), 98 graus (plano 220) e 115 graus (plano 310), conforme indicado na figura 13.

Por sua vez a Austenita γ terá difração nos ângulos de 43 graus (plano 111, onde apresenta maior intensidade), 50 graus (plano 200) e 95 graus (plano 222).

A cementita (Fe_3C) não é claramente visível na difração dos raios X, mas segundo Mercado et al. (2008), a cementita tem maior difração nos ângulos: 38 graus, 40 graus, 44 graus (com maior intensidade) e 58 graus.

2.6.5 Dureza

Conforme Souza (1982) dureza é uma propriedade inerente à superfície de um material, a qual é largamente utilizada no meio acadêmico e industrial por representar um indicativo bastante confiável para outras propriedades mecânicas do material, podendo até mesmo servir de base para estimar o comportamento da peça daquele material, quando em serviço, uma vez que a resistência mecânica relaciona-se às forças internas de atração existentes entre as partículas que compõem o material. Portanto, quando as ligações covalentes unem um grande número de átomos, como no caso do carbono, a dureza do material tenderá a ser maior.

A dureza é a resistência que um material apresenta ao risco ou a formação de uma marca permanente, quando pressionado por outro material ou marcadores padronizados. Souza (1982) classifica os ensaios de dureza em 3 tipos principais: i) por penetração; ii) por choque e iii) por risco. Os dois primeiros são mais comumente utilizados no ramo de mineração e metalurgia, sendo o ensaio por penetração o mais utilizado e citado em especificações técnicas.

Segundo Souza (1982) as escalas de dureza mais comumente utilizadas são: Brinell, Rockwell e Vickers. A escolha da escala mais adequada deve levar em conta as características do material e as limitações de cada escala.

2.6.5.1 Dureza Brinell

J.A. Brinell propôs, em 1900, um teste de dureza que, segundo a norma ASME E10 (2014), consiste em comprimir lentamente uma esfera de aço, de diâmetro D , sobre uma superfície plana, polida e limpa, de um metal, sob uma carga Q , durante um tempo t . Esta compressão provocará uma impressão permanente na superfície do metal, formando uma calota esférica côncava, com diâmetro d , que deve ser medido por meio de um micrômetro óptico. Para a determinação do valor da dureza Brinell (HB), o valor do diâmetro deve ser tomado pela média de duas leituras, realizadas a 90° .

Segundo ASME E10 (2014), a dureza Brinell é definida, em N/mm^2 , conforme a equação 12:

$$HB = \frac{Q}{S_c} = \frac{Q}{\pi \cdot D \cdot p} = \frac{2 \cdot Q}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} \quad (12)$$

Onde:

Q = Carga aplicada em N

S_c = Área de contato

D = Diâmetro da esfera

d = Diâmetro da marca impressa no corpo de prova

p = Profundidade da impressão.

2.6.5.2 Dureza Rockwell

Segundo a norma ASME E18 (1994), o processo de determinação da dureza Rockwell é baseado na diferença entre a profundidade da deformação provocada por um penetrador, agindo sob uma pré-carga de 10 kgf e a profundidade da deformação provocada por este mesmo penetrador, agindo sob uma carga principal.

A Norma ASME E18 (1994) estabelece várias escalas diferentes de dureza Rockwell, conforme a característica deste penetrador e o valor da carga principal.

A tabela 3 mostra as características dos penetradores e o valor das cargas para as diversas escalas de dureza Rockwell.

TABELA 3: Escalas de durezas Rockwell comum e superficial.

Escala de Dureza Rockwell (HR)	Penetrador	Carga principal (kgf)	Aplicação
A	Diamante com ângulo de 120°	60	Metal duro, aço fundido/temperado/rápido
B	Esfera de aço com diâmetro de 1,59mm	100	Ferros fundidos e aços não temperados
C	Diamante com ângulo de 120°	150	Aço temperado ou cementado
D	Diamante com ângulo de 120°	100	Aço fundido com espessura reduzida
E	Esfera de aço com diâmetro de 3,175mm	100	Ferros fundidos, ligas de alumínio e magnésio, metal duro
F	Esfera de aço com diâmetro de 1,59mm	60	Metais moles e ligas de cobre
G	Esfera de aço com diâmetro de 1,59mm	150	Bronze, fósforo, ligas de berílio, FoFo maleável
H	Esfera de aço com diâmetro de 3,175mm	60	Alumínio, zinco, chumbo e abrasivos
K	Esfera de aço com diâmetro de 3,175mm	150	Metal duro e materiais de baixa dureza
L	Esfera de aço com diâmetro de 6,35mm	60	Mesma Rockwell K, borracha e plásticos
M	Esfera de aço com diâmetro de 6,35mm	100	Mesma Rockwell K, borracha e plásticos
P	Esfera de aço com diâmetro de 6,35mm	150	Mesma Rockwell K, L e M, plásticos
R	Esfera de aço com diâmetro de 12,70mm	60	Mesma Rockwell K, L e M, plásticos
S	Esfera de aço com diâmetro de 12,70mm	100	Mesma Rockwell K, L e M, plásticos
V	Esfera de aço com diâmetro de 12,70mm	150	Mesma Rockwell K, L, M, P e R ou S

Fonte: Souza (1994)

2.6.5.3 Dureza Vickers

Conforme Souza (1994), Smith e Standland introduziram a escala de dureza Vickers, em 1925, onde o penetrador consiste de uma pirâmide de diamante com base quadrada e com ângulo de 136° entre as faces opostas, produzindo valores de dureza semelhantes à dureza Brinell.

Segundo a norma ASTM E92 (2003), a carga a ser aplicada para determinação da dureza Vickers, deve variar de 1 a até 120 kgf e a determinação do valor da dureza, em N/mm^2 , é dado pelas equações 13 e 14.

$$HV = \frac{Q}{\text{Área da superfície piramital}} \quad (13)$$

$$HV = \frac{1,8544 \cdot Q}{L^2} \quad (14)$$

Onde:

Q = Carga aplicada em N

L = Média das diagonais da marca (losango regular) impresso na superfície

Segundo Souza (1994), trata-se de um ensaio demorado que exige uma cuidadosa preparação da superfície do corpo de prova.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 TERMINOLOGIA

Para efeitos deste trabalho, é necessário tomar as seguintes definições com relação às superfícies dos corpos de prova:

- Atacada: É a condição da superfície do corpo de prova que após a preparação superficial por lixamento e polimento, sofre a corrosão provocada por um reativo, com o objetivo de dissolver superficialmente certos constituintes ou regiões, como os contornos dos grãos, tirando o seu brilho dado pelo polimento.
- Corroída: É a condição da superfície do corpo de prova que sofreu corrosão generalizada, provocada por contato direto com o biogás *in natura*, ou com os produtos da combustão.

3.2 SELEÇÃO DE MATERIAIS

A pesquisa foi realizada através da avaliação dos danos causados pela corrosão, em peças metálicas novas de aço dos seguintes materiais, normalmente empregados na construção de caldeiras geradoras de vapor:

ASTM A178 Grau C – Tubos de aço carbono ao manganês, soldados por resistência elétrica, para super-aquecedores e geradores de vapor, com composição química: máximo 0,35% C e máximo 0,80% Mn, estrutura predominantemente com ferrita α mas com presença de austenita γ . Normalmente empregados nos tubos do feixe tubular de caldeiras;

ASTM A285 Grau C- Aço carbono de baixa e média tensão de ruptura para vasos de pressão, com composição química: máximo 0,22% C; máximo 0,98% Mn; 0,035% P e 0,035% S, estrutura predominantemente com ferrita α mas com presença de austenita γ . Normalmente empregados no espelho e nas paredes de caldeiras;

ASTM A516 Grau 65 - Aço carbono para uso em médias e baixas temperaturas, para vasos de pressão, com composição química: máximo 0,26% C; 0,79 a 1,3% Mn e 0,13 a 0,45% Si, estrutura predominantemente com ferrita α mas

com presença de austenita γ Normalmente empregados no espelho e nas paredes de caldeiras.

3.3 LOCAL DE REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

Os métodos usualmente encontrados na literatura, para testes de corrosão de materiais em meio gasoso são realizados em câmaras de corrosão, sendo aplicados gases industriais ou obtidos em laboratório. O método aplicado neste experimento busca aproximar as condições dos testes à realidade encontrada na aplicação de caldeiras geradoras de vapor utilizando biogás *in natura*, resultante da biodigestão anaeróbia de dejetos suínos e bovinos, com a presença de todos os seus constituintes (CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2S e H_2).

Os materiais selecionados foram expostos às condições de temperatura e pressão, semelhantes àsquelas presentes em uma caldeira geradora de vapor de baixa pressão, alimentada por biogás, resultante da biodigestão anaeróbia de dejetos suínos e bovinos, em um equipamento composto de queimador, fornalha e chaminé.

Para realização do experimento foi utilizado o equipamento para aquecimento do ar de secagem de grãos, localizado no Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar da Microbacia do Rio Ajuricaba, em Marechal Cândido Rondon – PR. Este equipamento apresenta condições semelhantes à do processo de combustão do biogás em uma caldeira, uma vez que apresenta: *i* - Sistema de alimentação antes do queimador onde circula o biogás *in natura*, na temperatura ambiente; *ii* - Ambiente da combustão, semelhante a uma fornalha, onde a temperatura do ambiente pode chegar à 800 °C na parte superior da chama; *iii* - Dutos de saída dos gases, produtos da combustão, onde a temperatura destes gases pode atingir até 180 °C e *iv* – Disponibilidade de fornecimento de biogás *in natura*.

Este equipamento foi disponibilizado para os experimentos, pela Fundação PTI e CIBIOGÁS, com o suprimento necessário do biogás, juntamente com os dados históricos da composição do biogás produzido pelo condomínio e as análises do biogás utilizado durante o período do experimento.

Não são comuns caldeiras geradoras de vapor, alimentadas a biogás *in natura*, que apresentem grande disponibilidade de suprimento de biogás *in natura*, conjugada á disponibilidade da realização de paradas eventuais devido à execução do experimento proposto. Desta forma a opção pelo equipamento do Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar da Microbacia do Rio Ajuricaba como local de execução do experimento.

A figura 14 mostra o equipamento Aquecedor de Ar do Secador, indicando os três pontos onde foram instalados os corpos de prova para a avaliação dos efeitos da corrosão provocada pelo biogás *in natura*:

1- No duto de alimentação do biogás para o equipamento, antes da combustão, onde o corpo de prova ficou em contato com o biogás *in natura* e com o sulfeto de hidrogênio presente em sua composição;

2- No ambiente da combustão do biogás, dentro da fornalha, e submetido às condições normais de pressão e temperatura resultantes da combustão, onde o corpo de prova ficou exposto aos gases resultantes da combustão do Biogás e do sulfeto de hidrogênio presente em sua composição, em temperaturas elevadas;

3- Nos gases resultantes da combustão, dentro da chaminé de saída para o ambiente externo, onde o corpo de prova ficou exposto aos gases resultantes da combustão do biogás e do sulfeto de hidrogênio, juntamente com o vapor de água condensado, decorrente da diminuição da temperatura dos gases da combustão.



Figura 14: Posição dos pontos de montagem dos corpos de prova, na estrutura do aquecedor de ar do secador.
Fonte: Autor

3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os materiais utilizados para obtenção dos corpos de prova foram fornecidos por fabricantes de caldeiras geradoras de vapor do estado de Santa Catarina (H Bremer & Filhos Ltda. e Possamai Industrial Fabricação de Sistemas a Vapor Ltda.), sendo:

ASTM A178 – retalhos de chapas na espessura 3,05mm. Foram cortadas 40 peças no diâmetro 30 mm pelo processo de estampagem a frio;

ASTM A285 – 1 Peça de chapa de 0,5 x 05 m na espessura 9,52mm (3/8”). Foram cortadas 40 peças no diâmetro 25 mm pelo processo de corte a plasma;

ASTM A516 – 1 Peça de chapa de 0,5 x 05 m na espessura 12,7mm (1/2”). Foram cortadas 40 peças no diâmetro 25 mm pelo processo de corte a plasma.

Os corpos de prova cortados foram lixados nas superfícies laterais (superfície cilíndrica) para retirada dos resíduos e óxidos resultantes do corte a

plasma, com lixas grana 60, 80, 120 e 180 e nas superfícies planas, para retirada da camada de óxido resultante do processo de laminação a quente, empregado na produção destas chapas, com lixas granas 60, 80, 120, 180, 240, 320, 400 e 600.

Após o processo de preparação das superfícies os corpos de prova foram identificados e pesados em balança analítica, com divisão de escala de 0,1 mg.

As figuras 15, 16 e 17 apresentam as fotografias dos conjuntos dos 12 primeiros corpos de prova dos materiais ASTM A178, ASTM A285 e ASTM A516, respectivamente, após as etapas de lixa e pesagem.

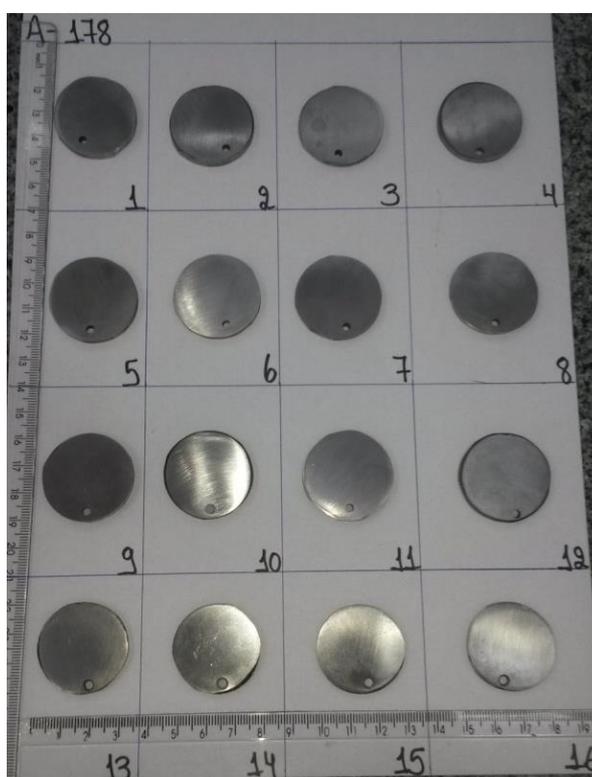


Figura 15: Fotografia dos corpos de prova ASTM A178 lixados.
Fonte: Autor

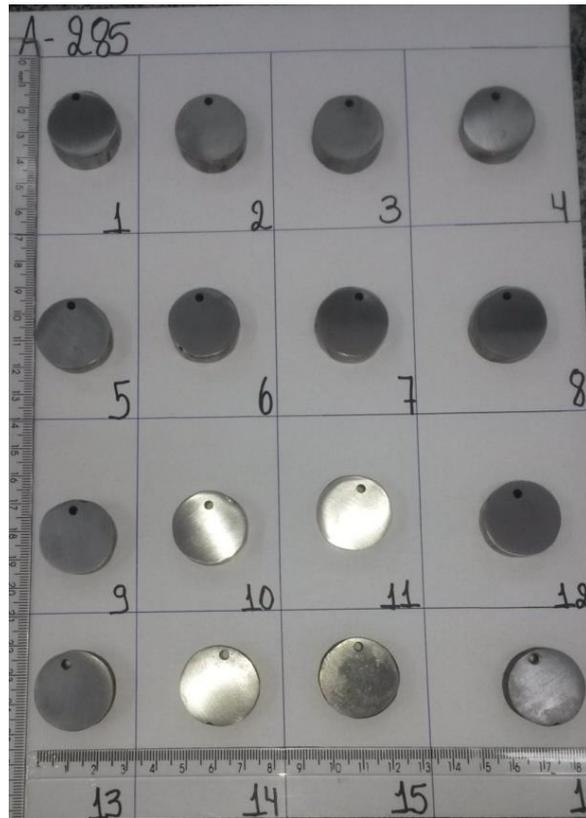


Figura 16: Fotografia dos corpos de prova ASTM A285 lixados.
Fonte: Autor

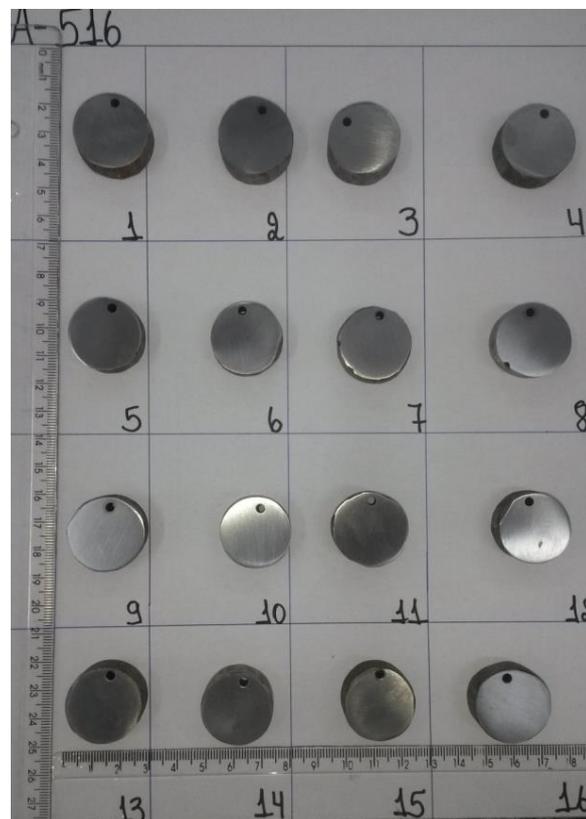


Figura 17: Fotografia dos corpos de prova ASTM A516 lixados.
Fonte: Autor

3.5 PARÂMETROS MONITORADOS

Durante os tempos de exposição dos corpos de prova ao sulfeto de hidrogênio, foram registrados os seguintes parâmetros:

- Temperatura dos corpos de prova expostos diretamente à chama, registrada com termômetro digital Instrutherm VA200 e termopar tipo K;
- Temperatura dos gases de combustão, na chaminé, registrada com termômetro digital Instrutherm VA200 e termopar tipo K;
- Vazão do biogás, na entrada do queimador na fornalha, registrada por Transmissor de Vazão Mássica Magnetrol Termatel TA2;
- Composição do biogás *in natura*, com a concentração de H₂S, CO₂, O₂, e H₂, presentes no biogás, registrado por analisador de gases Dräger X-AM 7000.

3.6 VARIÁVEIS DE CONTROLE

O parâmetro de controle para obtenção dos dados é o tempo de exposição dos corpos de prova às condições especificadas no item 3.2.

Os corpos de prova serão divididos em três grupos com tempos de exposição diferentes:

Tempo 1: 79 horas de exposição;

Tempo 2: 132 horas de exposição e

Tempo 3: 314 dias de exposição.

Após cada tempo de exposição, os corpos de prova foram retirados para serem submetidos aos ensaios e avaliações.

3.7 ENSAIOS E AVALIAÇÕES (VARIÁVEIS DE RESPOSTA)

3.7.1 Perda de Massa

Medição para comparação da massa de cada corpo de prova antes e após o período de exposição às condições, para determinação da perda de massa.

Os corpos de prova deverão ter sua massa registrada em balança analítica com divisão de escala de 0,1 mg, nas seguintes condições:

- Antes do período de exposição.
- Após a limpeza e remoção dos produtos da corrosão da sua superfície.

Para a limpeza dos corpos de prova foram adotados os métodos descritos no item 7 da norma ASTM G1-03 – 2011, e o procedimento de limpeza química para remoção dos produtos da corrosão que está detalhado no item 3.5 da tabela A1.1 daquela norma, e apresentados no Anexo I, por ser o procedimento adequado para aços e pela disponibilidade e segurança no uso dos reagentes (Ácido hidrocloreto e Hexametilenotetramina).

De modo a eliminar a distorção nos valores de perda de massa, provocados pelas diferenças entre as dimensões do material utilizado para produção dos corpos de prova de cada material testado, os cálculos de perda de massa foram divididos em 2 grupos:

- a) Perda de massa em relação à massa inicial (%), calculada pela equação:

$$Perda\ de\ massa(\%) = \frac{(massa\ inicial - massa\ final) \cdot 100}{massa\ inicial} \quad (15)$$

- b) Taxa de corrosão (mm/ano) calculada conforme a norma A norma ASTM G1-03 (2011) pela equação 9.

O desempenho da perda de massa, em relação à massa inicial de cada material e da taxa de corrosão, dos materiais testados foi utilizado como parâmetro de referência para definição dos materiais a serem submetidos aos ensaios de dureza e microestrutura, de modo a limitar os ensaios aos materiais que apresentassem comportamentos extremos, com maior e menor susceptibilidade de perda de massa.

3.7.2 Dureza superficial

Uma vez retirados, os corpos de prova do tempo 3 (314 horas) foram submetidos ao ensaio de dureza superficial, realizados nos laboratórios de materiais do curso de Engenharia Mecânica, da Universidade do Oeste de Santa Catarina, campus de Joaçaba (SC).

A escala de dureza Rockwell B (com esfera de 1,59 mm e carga de 100 kgf), conforme norma ASTM E18, se mostrou a mais apropriada, uma vez que as superfícies dos corpos de prova, devido à corrosão, não são adequadas aos ensaios de dureza Brinell ou Vickers e por se tratar de aço baixo carbono, sem tratamento térmico de têmpera.

3.7.3 Microestrutura

3.6.3.1 – Seleção e preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova dos materiais selecionados, do tempo 3 (314 horas de exposição) foram preparados para os ensaios de Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X. Os corpos de prova foram cortados conforme a figura 18 sendo que as peças A, C e D foram preparadas e utilizadas conforme o quadro 1. A peça B foi guardada como peça reserva, sem embutimento.

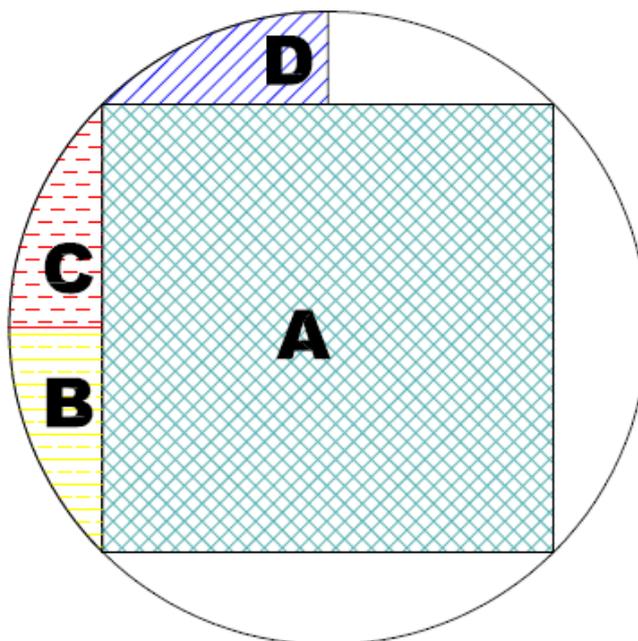


Figura 18: Ilustração da disposição das peças cortadas dos corpos de prova.
Fonte: Autor

Quadro 1: Preparação e aplicação das peças extraídas dos corpos de prova.

Peça	Formato	Aplicação	Tratamento
A	Quadrado central	DRx na superfície corroída Dureza Superficial	Lavados e secos em ar quente
B	Cunha	Peça reserva	Lavados e secos em ar quente
C	Cunha	MEV, EED e MO da superfície corroída	Embutidos, Lavados e secos em ar quente
D	Cunha	MEV, EED e MO da face transversal, paralela ao corpo A, nos corpos de prova de referência	Embutidos lavados e secos em ar quente, lixados até lixa de grana 1600 e polidos em suspensão de diamante em base oleosa (1,0 micra) Ataque com nital a 2%

3.6.3.1 – Ensaios de caracterização

Difração de raios X, para determinação das fases cristalinas presentes na superfície corroída dos materiais, antes e após a exposição.

A análise de difração de raios X foi realizada em um equipamento Siemens Kristalloflex, no intervalo de $4^\circ < 2\theta < 40^\circ$, com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54056$ nm, 40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$.

Microscopia Óptica (MO) da seção transversal dos corpos de prova (peças D), para identificar o tipo de formação granular das fases presentes no material antes e depois de atacado nas diversas situações, identificando possíveis alterações na estrutura cristalina. Os corpos de prova foram cortados, polidos e atacados com reagente Nital a 2%, com ampliações de 100x, 200x e 500x

Microscopia Óptica (MO) da superfície corroída, para identificar o tipo de dano causado à superfície, com ampliações de 50x, 100x, 200x e 500x

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar os danos causados sobre a superfície atacada e a seção transversal e identificar os elementos químicos presentes na superfície.

Para a análise por MEV foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440, com sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EED) acoplado, que possibilita a determinação da composição química qualitativa e semiquantitativa das amostras.

Para a análise por MO foi utilizado um microscópio óptico LEITZ LABOR LUX 12 ME S, de campo claro, com câmera Carl Zeiss AxioCam ERc 5s e software AxioVision 4.

As análises por MEV, MO e DRX foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (SP).

3.8 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

3.8.1 Número de Corpos de Prova

Para a realização dos ensaios e avaliações, as amostras foram produzidas em duplicata, para cada material e em cada ponto montagem dos corpos de prova:

- corpos de prova para os ensaios de perda de massa, estrutura cristalina (Microscopia Eletrônica de Varredura -MEV, Microscopia Óptica - MO e Difração de Raios X) e Resistência Mecânica (dureza superficial), montados individualmente

- corpos de prova para as avaliações de Corrosão por fresta, com ensaios de perda de massa e estrutura cristalina (Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Óptica (MO) e Difração de Raios X (DRX))

Cada material foi avaliado nos três pontos de montagem (pontos 1, 2 e 3), de acordo com a figura 14.

Para cada ponto foram três intervalos de tempo de exposição (72 horas, 132 horas e 314 horas);

Como são 4 corpos de prova por material, por ponto (3 pontos) e por tempo de exposição (3 tempos), totalizaram 36 corpos de prova por material.

Para cada material foram produzidos 4 corpos de prova, os quais serviram como referência de material não exposto a sulfeto de hidrogênio.

3.8.2 Montagem dos corpos de prova

A instalação dos corpos de prova, em cada ponto de avaliação, exigiu dispositivos específicos, de modo que algumas condições não venham a interferir nos resultados dos ensaios e avaliações das variáveis de resposta.

3.8.2.1 Ponto 1: No duto de alimentação do biogás

Os corpos de prova foram montados em uma câmara de corrosão, construída em PTFE (teflon®), conforme a figura 19. Esta câmara de corrosão foi montada no ponto 1 da figura 14, em série com o duto de alimentação do biogás, antes do conjunto de válvulas eletro-operadas que controlam o funcionamento do queimador de biogás do aquecedor, conforme demonstrado na figura 20. A figura 21 demonstra a montagem dos corpos de prova antes de serem inseridos na câmara de corrosão de PTFE, com os espaçadores em PTFE entre eles.

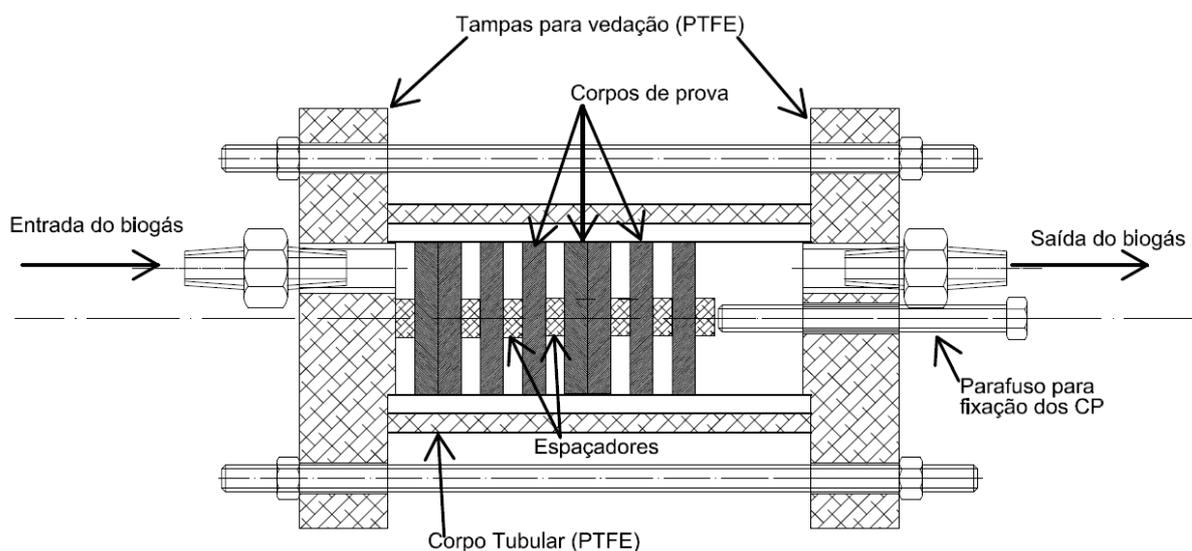


Figura 19: Esquema de montagem das peças no interior da câmara de corrosão de PTFE.
Fonte: Autor



Figura 20: Fotografia da câmara de corrosão de PTFE montada no duto de alimentação de biogás.
Fonte: Autor



Figura 21: Fotografia dos corpos de prova montados antes de serem inseridos na câmara de corrosão de PTFE.
Fonte: Autor

3.8.2.2 Ponto 2: No interior da fornalha, sobre a chama do queimador.

Os corpos de prova foram montados em uma estrutura de aço inoxidável AISI 316, conforme a figura 22, em uma altura de 250 mm acima do queimador, na região final da chama redutora, início da chama oxidante.



Figura 22: Fotografia da estrutura de sustentação dos corpos de prova na fornalha.
Fonte: Autor

A figura 23 mostra a posição dos corpos de prova em relação à chama.



Figura 23: Fotografia dos corpos de prova expostos à chama da combustão do biogás.
Fonte: Autor

3.8.2.3 Posição 3: No interior da chaminé, nos gases produtos da combustão.

Os corpos de prova foram montados em uma estrutura de aço inoxidável AISI 316, conforme a figura 24. Esta estrutura foi inserida a partir do topo da chaminé, por um sistema de cabos de aço e arames e instalada na região da base da chaminé.



Figura 24: Fotografia da estrutura de sustentação dos corpos de prova na base da chaminé.
Fonte: Autor

3.8.2.4 Ensaios de corrosão por fresta

Os corpos de prova foram montados dois a dois, mantendo duas superfícies planas em contato direto. Os corpos de prova foram fixados desta forma por um dispositivo de fixação, construído em aço carbono, com separadores de aço inoxidável AISI 316, os quais garantiram que não houvesse contato entre os corpos de prova e a estrutura de fixação, conforme a figura 25.



Figura 25: Fotografia do dispositivo para os ensaios de corrosão por fresta.
Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PARÂMETROS MONITORADOS

Os corpos de provas foram preparados e submetidos à condição de exposição ao sulfeto de hidrogênio, conforme proposto, pelos períodos de tempo previstos de 72 horas, 132 horas e 314 horas e á uma vazão média de 36 m³/h de biogás *in natura*

O Anexo I apresenta as planilhas com os controles das horas de exposição bem como os dias de operação, para cada tempo do experimento. No primeiro tempo de exposição, com 72 horas, foram realizados 9 ciclos de aquecimento e resfriamento dos corpos de prova. No segundo tempo, com 132 horas de exposição, foram realizados 34 ciclos de aquecimento e resfriamento dos corpos de prova. E no terceiro tempo, com 314 horas de exposição foram realizados 45 ciclos de aquecimento e resfriamento dos corpos de prova. A diferença entre os tempos médios de cada ciclo é decorrente da maior ou menor disponibilidade de biogás em quantidade suficiente, no Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar da Microbacia do Rio Ajuricaba.

4.1.1 Temperatura

- a) Temperatura dos corpos de prova expostos à chama, na fornalha: mínima: 470 °C e máxima: 550 °C
- b) Temperatura dos gases produtos da combustão, na chaminé: mínima: 87 °C e máxima: 170 °C.

4.1.2 Composição do biogás *in natura*

A tabela 4 apresenta os valores das leituras referentes à composição do biogás do Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar da Microbacia do Rio Ajuricaba (CH₄, CO₂, O₂, H₂S e H₂) no período de novembro de 2013 a novembro de 2014, onde a média dos teores de H₂S presente no biogás *in natura*, foi de 2300,29 ppm.

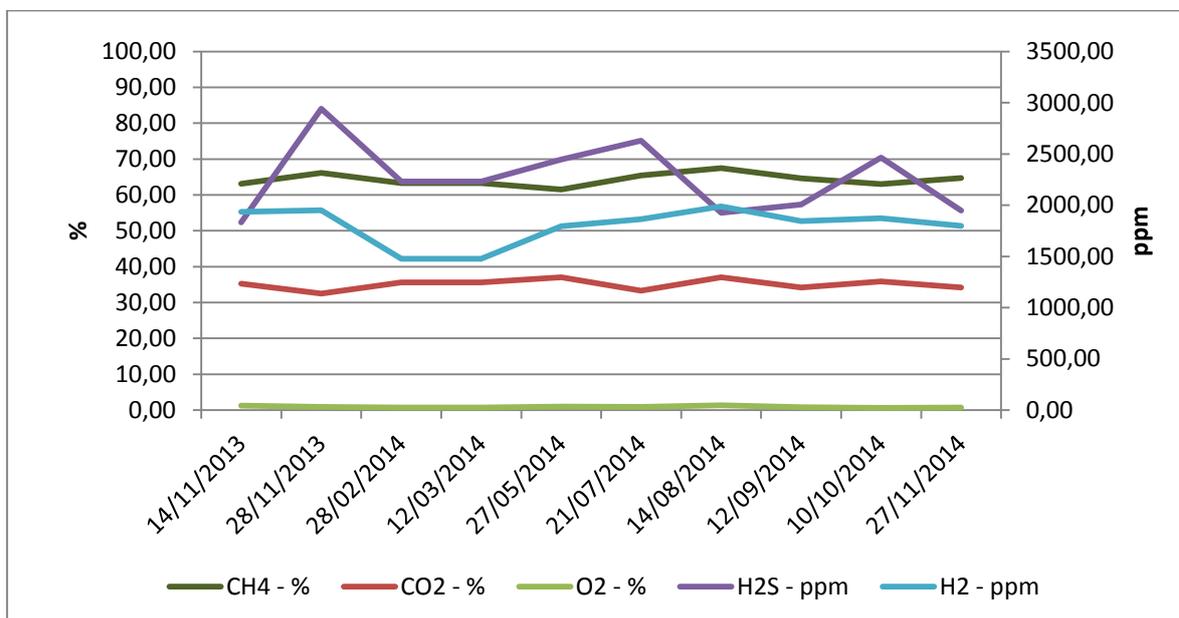
TABELA 4: Dados históricos da qualidade do biogás do Condomínio Ajuricaba

Data da leitura	Qualidade do Biogás				
	CH ₄ - %	CO ₂ - %	O ₂ - %	H ₂ S - ppm	H ₂ - ppm
14/11/2013	63,11	35,22	1,30	1833,00	1933,50
28/11/2013	66,13	32,48	0,90	2939,47	1949,66
28/02/2014	63,30	35,60	0,70	2229,40	1476,60
12/03/2014	63,32	35,61	0,70	2229,43	1476,62
27/05/2014	61,53	37,05	1,00	2446,46	1795,20
21/07/2014	65,43	33,26	0,87	2628,66	1862,32
14/08/2014	67,50	37,00	1,31	1925,20	1987,00
12/09/2014	64,60	34,20	0,80	2006,00	1846,00
10/10/2014	63,00	35,90	0,60	2465,00	1873,00
Maior	66,13	37,05	1,3	2939,47	1949,66
Menor	61,53	32,48	0,7	1833,00	1476,6
Média	63,80	34,87	0,91	2300,29	1748,98

Fonte: CIBIOGÁS - LABIOGÁS

No gráfico 1, que apresenta as variações dos teores destes constituintes, no decorrer do período de novembro de 2013 a novembro de 2014, é possível observar que no período avaliado, a composição do biogás do Condomínio de Agroenergia para Agricultura Familiar da Microbacia do Rio Ajuricaba não sofreu alterações significativas, especialmente no período de realização dos experimentos, entre julho e novembro de 2014.

GRÁFICO 1: Variação dos teores dos constituintes do biogás do Condomínio Ajuricaba.



Fonte: Adaptado de CIBIOGÁS – LABIOGÁS

4.2 PERDA DE MASSA

O Anexo I apresenta os resultados absolutos em gramas, das perdas de massa dos corpos de prova, de cada material, em cada posição (1, 2 e 3) e em cada tempo (72 horas, 132 horas e 314 horas).

4.2.1 Perda de massa em relação à massa inicial

Para as avaliações de perda de massa foram calculadas as perdas de massa em relação à massa inicial de cada um dos corpos de prova, conforme a equação 15, para cada ponto de exposição.

A tabela 5 apresenta os resultados calculados das médias das perdas de massa, em relação à massa inicial dos corpos de prova, com os respectivos desvios-padrão, quando expostos diretamente ao biogás *in natura*.

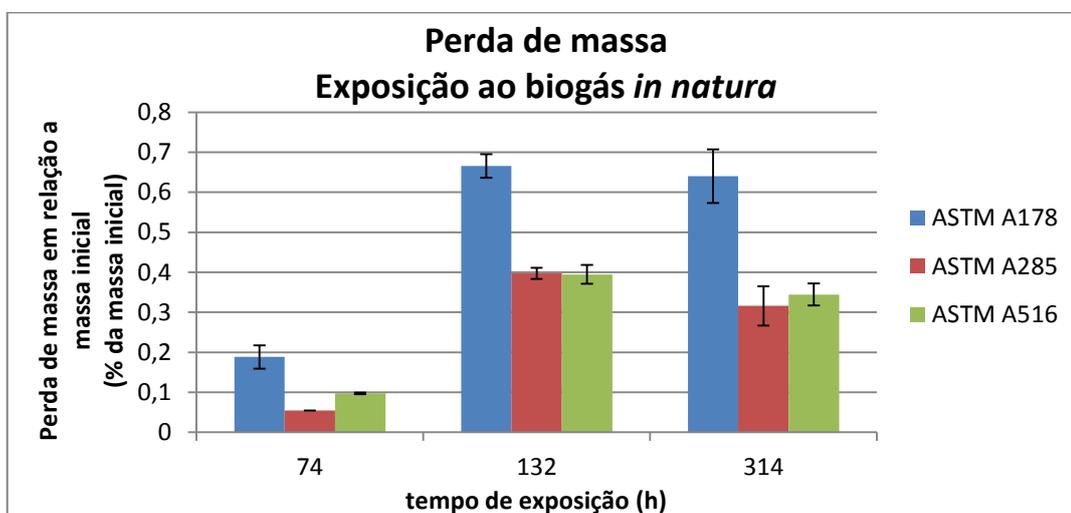
TABELA 5: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial. Corpos de prova expostos ao biogás *in natura*

Biogás In Natura						
Material	Perda de massa (%)					
	Tempo de Exposição (h)					
	74		132		314	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
ASTM A178	0,1881	0,0292	0,6657	0,0292	0,6398	0,0292
ASTM A285	0,0544	0,0002	0,3972	0,0002	0,3158	0,0002
ASTM A516	0,0973	0,0018	0,3945	0,0018	0,3441	0,0018

O gráfico 2 indica as médias das perdas de massa em relação às massas iniciais dos corpos de prova, juntamente com os intervalos de confiança de mais ou menos um desvio padrão para cada material. Uma avaliação direta do gráfico 4, indica que o aço ASTM A178 apresenta maior perda de massa, quando exposto ao contato direto com o biogás *in natura*, quando comparado aos aços ASTM A285 e ASTM A516 e que estes dois últimos tem susceptibilidades semelhantes, principalmente considerando os desvios padrão das amostras.

Outro aspecto que pode ser observado é o fato de que todos os 3 materiais analisados apresentam uma estabilidade entre o segundo e o terceiro tempo de ensaio, indicando que a formação de uma camada superficial, após o início da corrosão, atua como uma camada protetora, impedindo a propagação do processo de corrosão.

GRÁFICO 2: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial. Corpos de prova expostos ao biogás *in natura*



As médias das perdas de massa, em relação à massa inicial dos corpos de prova que sofreram o processo de corrosão expostos diretamente à chama da combustão do biogás estão na tabela 6, com os seus respectivos desvios padrão.

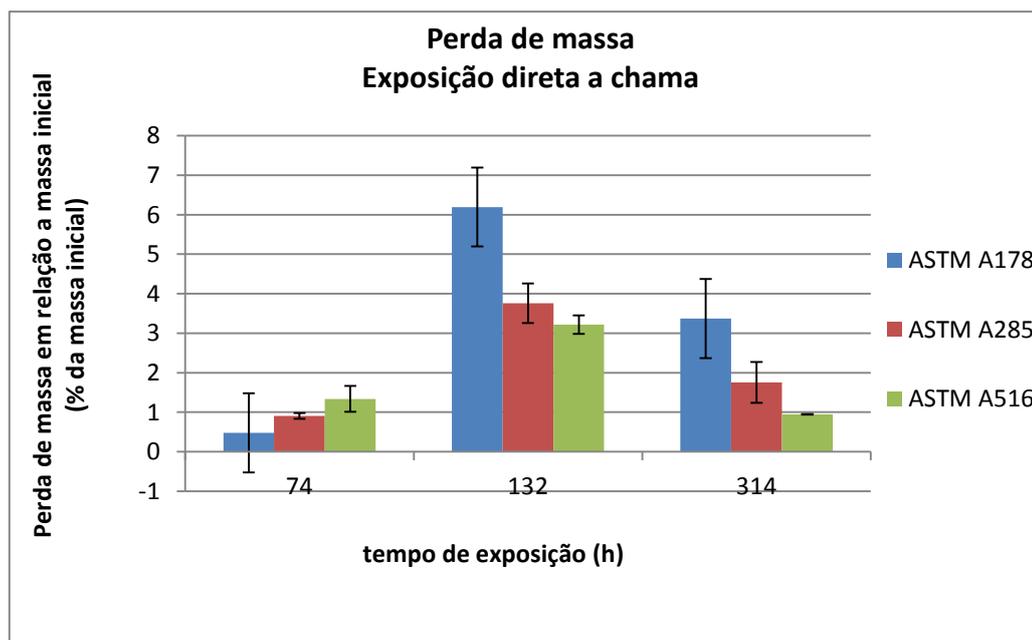
TABELA 6: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial. Corpos de prova expostos diretamente à chama do biogás

Exposição à chama						
Material	Perda de massa (%)					
	Tempo de Exposição (h)					
	74		132		314	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
ASTM A178	0,4791	0,0253	6,1932	0,3389	3,3725	1,6336
ASTM A285	0,9063	0,0736	3,7591	0,4972	1,7555	0,5144
ASTM A516	1,3384	0,3287	3,2187	0,2318	0,9486	0,0076

O GRÁFICO 3 indica as médias das perdas de massa em relação às massas iniciais dos corpos de prova de cada material, juntamente com os intervalos de confiança de mais ou menos um desvio padrão. Nestas condições, o material

ASTM A516 apresenta uma perda de massa ligeiramente menor que o material ASTM A285, considerando o intervalo de mais ou menos um desvio padrão. No entanto o material ASTM A178 apresenta maior perda de massa que os demais materiais.

GRÁFICO 3: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial dos corpos de prova expostos diretamente à chama do biogás



O gráfico 3 mostra uma perda de massa maior para o segundo intervalo de tempo, se comparado ao terceiro intervalo, que corresponde a um maior tempo de exposição. Esta discrepância pode ser explicada pelo fato de que o segundo intervalo de tempo ter sido realizado com 34 ciclos completos de aquecimento e resfriamento (com uma duração média de 3,9 horas) e com intervalos de tempo mais prolongados entre alguns ciclos, enquanto no terceiro intervalo de tempo foi realizado com 45 ciclos completos de aquecimento e resfriamento (com uma duração média de 6,7 horas). Esta grande quantidade de ciclos de curta duração provoca um efeito que poderá ser classificado como “estresse térmico” nos corpos de prova, que por sua vez provocam uma aceleração no processo de desprendimento da superfície corroída do corpo de prova, expondo uma camada inferior do material, totalmente desprotegida.

O processo de deslocamento, assim como a perda de massa mais acentuada para um período de exposição de apenas 132 horas só foi observado nos

corpos de prova que ficaram expostos diretamente à chama da combustão do biogás.

A perda de massa ocorreu de forma mais acentuada nos corpos de prova com tempo de exposição de 132 horas que naqueles com tempo de 314 horas, indicando que o processo de corrosão que leva ao deplacamento não é diretamente proporcional ao tempo de exposição à chama. Durante o tempo de inatividade entre os ciclos, onde o corpo de prova fica exposto à umidade do ambiente, em baixas temperaturas o processo de corrosão continua ocorrendo, possivelmente até mesmo em taxas mais acentuadas. Conforme o relatório de tempos de exposição, do Anexo II os corpos de prova do tempo 2 (132 horas de exposição) chegaram a ficar por mais de dois dias inteiros inativos, entre um ciclo e outro.

A figura 26 mostra a superfície de um corpo de prova que esteve em contato direto com a chama da combustão. O deplacamento da superfície atacada pela corrosão é observável à olho nu.

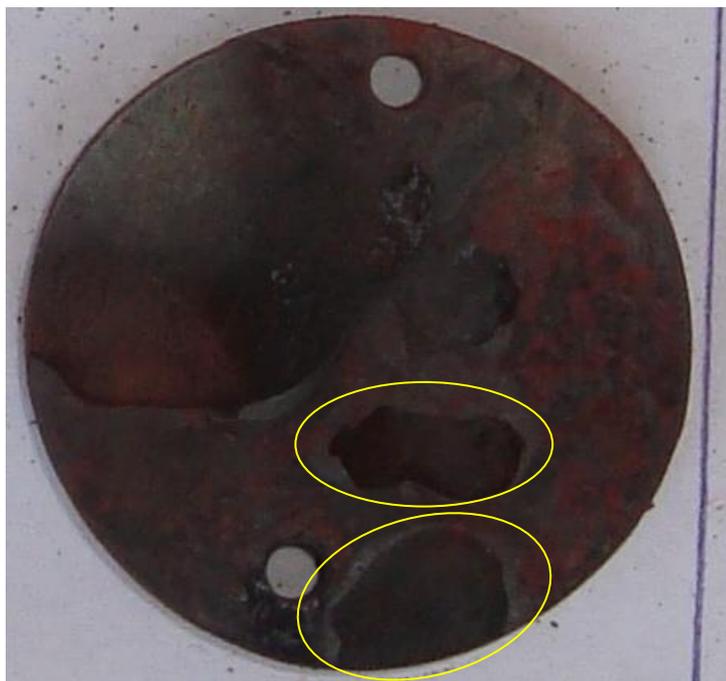


Figura 26: Superfície com deplacamento da camada atacada pela corrosão, em corpo de prova exposto diretamente à chama da combustão do biogás.

Fonte: Autor

A tabela 7 apresenta os resultados das médias das perdas de massa, em relação à massa inicial dos corpos de prova que sofreram o processo de corrosão

expostos aos gases resultantes da combustão, na chaminé, com os seus respectivos desvios padrão.

TABELA 7: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial. Corpos de prova expostos aos gases da combustão, na chaminé.

Exposição aos gases da combustão						
Material	Perda de massa (%)					
	Tempo de Exposição (h)					
	74		132		314	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
ASTM A178	0,2038	0,0006	0,6469	0,1026	2,8947	0,1464
ASTM A285	0,1194	0,0069	0,4331	0,0021	1,7025	0,0057
ASTM A516	0,1185	0,0019	0,4336	0,0180	1,3737	0,0493

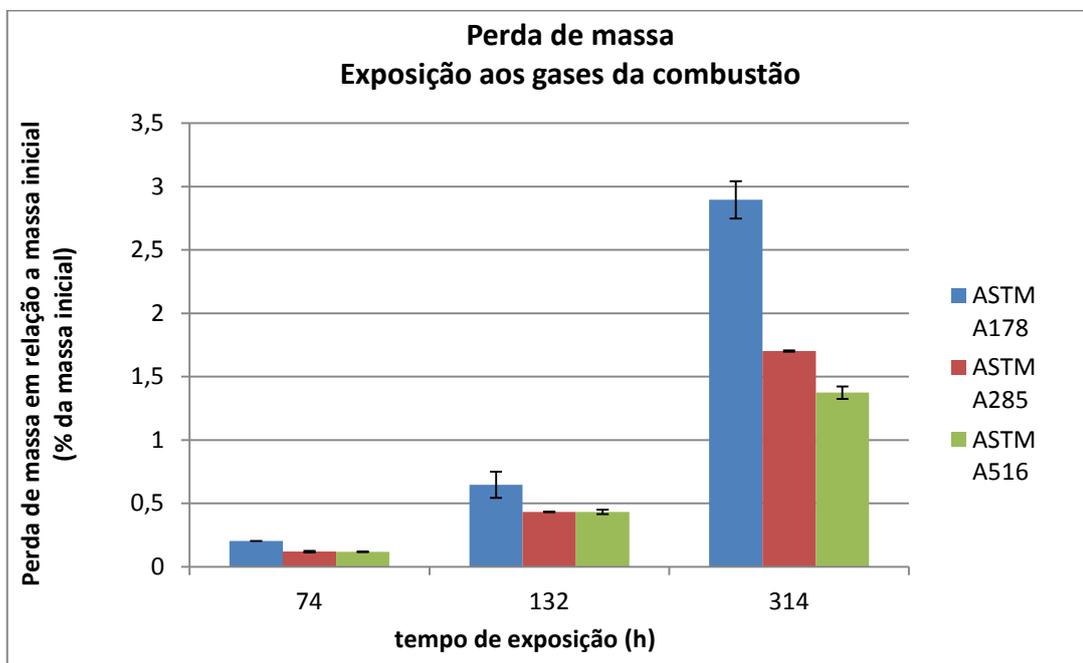
As representação das perdas de massa em relação à massa inicial dos corpos de prova que ficaram expostos aos gases da combustão, na chaminé, com os seus respectivos intervalos de confiança, estão no gráfico 4, onde é possível observar uma tendência de crescimento da perda de massa com o aumento do tempo, para todos os materiais.

Nesta condição o aço ASTM A178 apresenta uma maior susceptibilidade à corrosão, se comparado aos outros materiais ensaiados. O material ASTM A516 apresenta perda de massa ligeiramente menor que o aço ASTM A285.

Uma avaliação dos três gráficos de perda de massa indica que o material ASTM A178 apresenta maior susceptibilidade à perda de massa. Em contrapartida, o material ASTM A516 apresenta menor susceptibilidade à perda de massa principalmente quando exposto diretamente á chama ou exposto aos gases da combustão, na chaminé.

Comparando os gráficos 3 e 4, é possível observar que para o tempo 3, com exposição de 314 horas, a perda de massa dos corpos de prova expostos à chama é semelhante à perda de massa dos corpos expostos aos gases da combustão, na chaminé, para os 3 materiais.

GRÁFICO 4: Percentual de perda de massa em relação à massa inicial dos corpos de prova expostos aos gases da combustão, na chaminé.



Comparando os gráficos 2, 3 e 4, fica evidente que as perdas de massa são mais significativas quando o material é exposto diretamente à chama da combustão do biogás e que na chaminé, onde o material fica exposto aos gases resultantes da combustão juntamente à umidade do ar e ao vapor de água da combustão. O processo de corrosão provoca uma perda de massa equivalente àquela observada nos corpos de prova expostos diretamente à chama.

4.2.2 Taxa de corrosão

A forma mais adequada de interpretar o processo de corrosão é pela taxa de corrosão, que deve ser calculada conforme a norma ASTM G1-03 (2011). Este parâmetro mostra se o processo de corrosão está estável (com uma taxa de corrosão constante), mais agressivo (com uma taxa de corrosão maior) ou mais brando (com redução na taxa de corrosão). Um processo que apresenta uma taxa de corrosão igual ou próxima a zero indica que o processo de corrosão está inativo

A fórmula de cálculo da taxa de corrosão permite que esta seja expressa em várias unidades de medida (mm/ano, polegadas/ano, micrometros/ano,

gramas/metro-quadrado . hora, entre outras). A opção por expressar essa grandeza em mm/ano objetiva fornecer um indicador da diminuição causada pela corrosão na espessura de um material, ao longo do tempo.

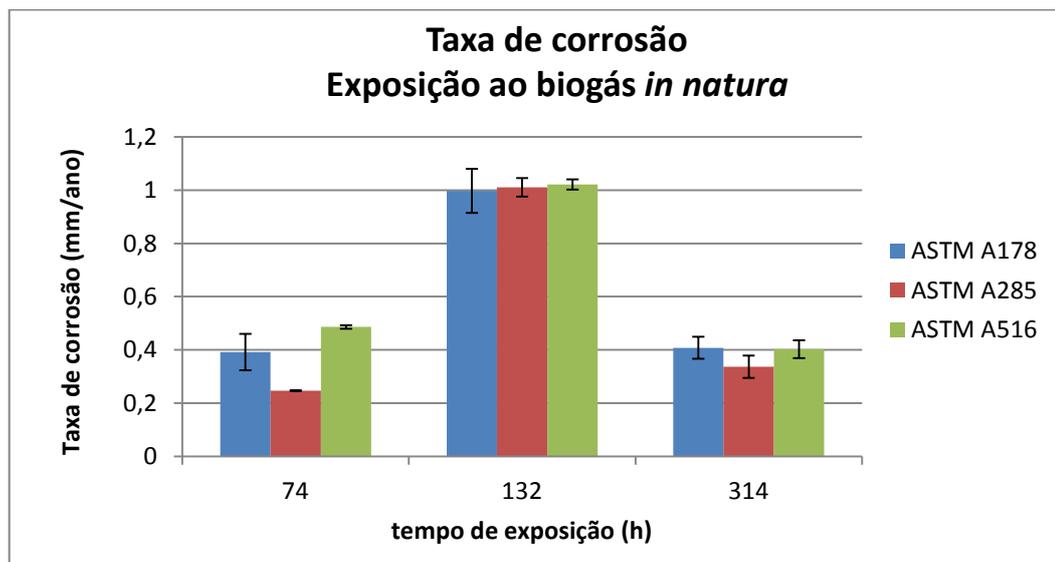
As taxas de corrosão médias, calculadas para cada material expostos ao biogás *in natura*, para cada intervalo de tempo estão na tabela 8, juntamente com o desvio padrão calculado.

TABELA 8: Taxas de corrosão dos corpos de prova expostos ao biogás *in natura*

Exposição ao biogás <i>in natura</i>						
Material	Taxa de Corrosão (mm/ano)					
	Tempo de Exposição (h)					
	74		132		314	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
ASTM A178	0,3919	0,0683	0,9975	0,0830	0,4076	0,0414
ASTM A285	0,2468	0,0015	1,0103	0,0344	0,3366	0,0423
ASTM A516	0,4859	0,0065	1,0210	0,0195	0,4021	0,0336

O gráfico 5 mostra as taxas de corrosão calculadas para cada material, para a exposição ao biogás *in natura*, para cada intervalo de tempo, juntamente com o intervalo de confiança de mais ou menos um desvio padrão.

A taxa de corrosão inicial (74 horas) para o aço ASTM A284 é menor que as taxas de corrosão dos demais materiais, que apresentam valores semelhantes entre si, dentro do intervalo de mais ou menos um desvio padrão. No entanto para os tempos de 132 horas e 314 horas, os três materiais apresentam taxas de corrosão semelhantes entre si, dentro do mesmo intervalo de confiança. Também é visível o fato de que a taxa de corrosão decresce do segundo para o terceiro intervalo de tempo de exposição. Embora, quando expostos diretamente ao biogás *in natura* os corpos de prova continuaram a perder massa, mas de maneira menos acentuada.

GRÁFICO 5: Taxa de corrosão dos corpos de prova expostos ao biogás *in natura*

O gráfico 5 também mostra que, para os aços ASTM A178 e ASTM A516, a taxa de corrosão para o tempo de exposição de 74 horas é semelhante à taxa de corrosão para o tempo de exposição de 314 horas, considerando o intervalo de confiança de mais ou menos um desvio padrão e a diminuição da taxa de corrosão do tempo 2 (132 horas) para o tempo 3 (314 horas), confirma o que foi observado no gráfico 2, onde a taxa de corrosão diminui devido à camada oxidada, com perdas de massa semelhantes para os dois tempos de exposição.

A norma ASTM G-31 cita que as taxas de corrosão não são necessariamente constantes com o tempo de exposição, podendo-se inferir que a taxa de corrosão indica o coeficiente angular da curva de perda de massa em função do tempo e que este processo de perda de massa poderá ser mais ou menos acelerado em determinadas fases do processo de corrosão.

A tabela 9 apresenta os valores calculados para a média das taxas de corrosão, com os respectivos desvios padrão, para os corpos de prova expostos diretamente à chama da combustão do biogás, na fornalha.

TABELA 9: Taxas de corrosão dos corpos de prova expostos à chama da combustão do biogás

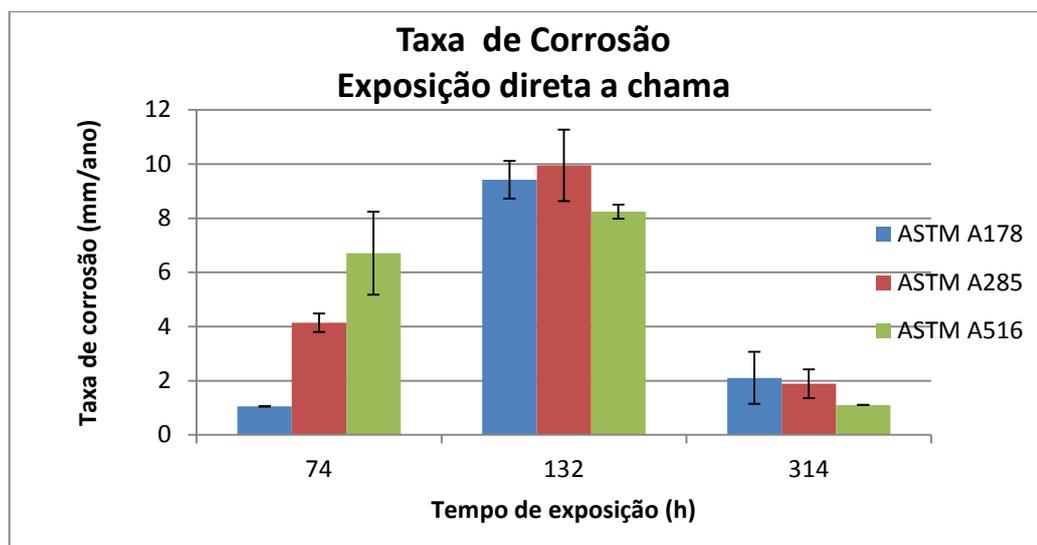
Exposição à chama						
Material	Taxa de Corrosão (mm/ano)					
	Tempo de Exposição (h)					
	74		132		314	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
ASTM A178	1,0526	0,0091	9,4176	0,6932	2,1058	0,9591
ASTM A285	4,1434	0,3399	9,9512	1,3218	1,8931	0,5309
ASTM A516	6,7141	1,5324	8,2412	0,2631	1,1047	0,0090

No gráfico 6 são indicadas as taxas de corrosão dos corpos de prova expostos diretamente à chama da combustão do biogás, na fornalha, com os respectivos intervalos de confiança de mais ou menos um desvio padrão.

Nas primeiras horas de exposição à chama da combustão do biogás, na fornalha, o Aço ASTM A178 tem uma taxa de corrosão inferior, enquanto o aço ASTM A516 tem uma taxa de corrosão superior. No entanto, com o decorrer do tempo, esta tendência é alterada, de modo que todos os três materiais apresentam taxas de corrosão semelhantes entre si, considerando o intervalo de confiança de mais ou menos um desvio padrão.

A elevada taxa de corrosão para o tempo de exposição de 132 horas, quando comparada com o tempo de exposição de 314 horas, pode ser explicada pelo “estresse térmico”, citado por API, devido à quantidade de pequenos ciclos de aquecimento e resfriamento.

GRÁFICO 6: Taxas de corrosão. Corpos de prova expostos diretamente à chama



A tabela 10 apresenta os resultados calculados das médias das taxas de corrosão, com os respectivos desvios-padrão, dos corpos de prova que foram expostos aos gases resultantes da combustão, na chaminé.

TABELA 10: Taxas de corrosão dos corpos de prova expostos aos gases da combustão do biogás, na chaminé.

Exposição aos gases da combustão						
Material	Taxa de Corrosão (mm/ano)					
	Tempo de Exposição (h)					
	74		132		314	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
ASTM A178	0,4474	0,0288	0,9949	0,1931	0,0835	1,8844
ASTM A285	0,5492	0,0279	1,1506	0,0017	0,0083	1,8548
ASTM A516	0,5954	0,0135	1,1217	0,0082	0,0273	1,5817

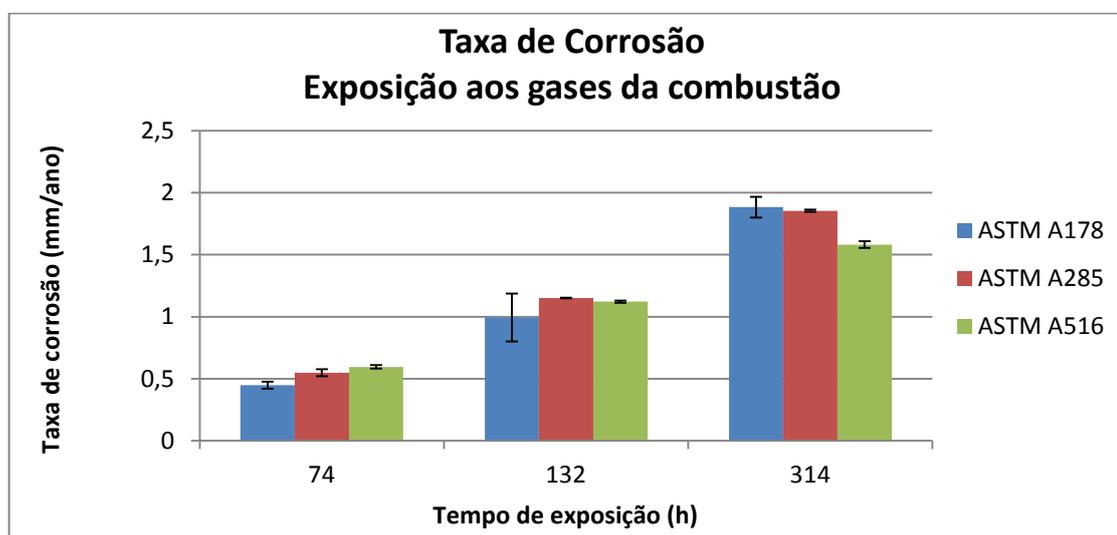
O gráfico 7 mostra as taxas de corrosão dos corpos de prova expostos diretamente aos gases da combustão na chaminé, juntamente com os respectivos

desvios padrão. Os valores neste gráfico indicam uma tendência de crescimento da taxa de corrosão, para os três materiais,

Considerando os intervalos de confiança de mais ou menos um desvio padrão, as taxas de corrosão dos aços ASTM A178 e ASTM A285 podem ser consideradas semelhantes, havendo diferença significativa apenas com relação à taxa de corrosão do aço ASTM A516, com 314 horas de exposição aos gases da combustão, na chaminé.

O aço ASTM A516 tem uma taxa de corrosão inicial, pouco mais acentuada. No entanto nos períodos de tempo seguintes esta tendência é alterada, apresentando uma taxa de corrosão mais baixa que os demais materiais. Ou seja, este material apresenta um menor crescimento da taxa de corrosão, em função do tempo, enquanto os demais materiais apresentam um aumento mais acentuado da taxa de corrosão, com o passar do tempo. Esta tendência indica que o processo de corrosão dos aços ASTM A178 e ASTM A285 torna-se mais agressivo com o passar do tempo.

GRÁFICO 7: Taxas de corrosão dos corpos de prova expostos aos gases da combustão, na chaminé.



A comparação das perdas de massa e taxas de corrosão dos 3 materiais avaliados, conforme os gráficos 2, 3, 4, 5, 6 e 7 permite observar que o material do aço ASTM A178 apresenta maior susceptibilidade à perda de massa quando exposto, tanto ao biogás *in natura*, quanto diretamente à chama e aos gases resultantes da combustão.

Em contrapartida, o aço ASTM A516 apresenta uma menor susceptibilidade a perda de massa, nas mesmas condições, quando comparado aos outros materiais testados. Desta forma, estes dois materiais foram definidos para terem suas microestruturas analisadas por MO, MEV e DRX.

4.3 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

4.3.1 Microscopia Óptica dos corpos de prova de referência

A estrutura micrográfica da seção transversal do corpo de prova de referência do aço ASTM A178, em Microscopia Óptica (ataque Nital 2%) com aumento de 200x, da figura 27, apresenta grãos com presença mais marcante de ferrita α , mas também com presença de austenita γ e cementita (Fe_3C).

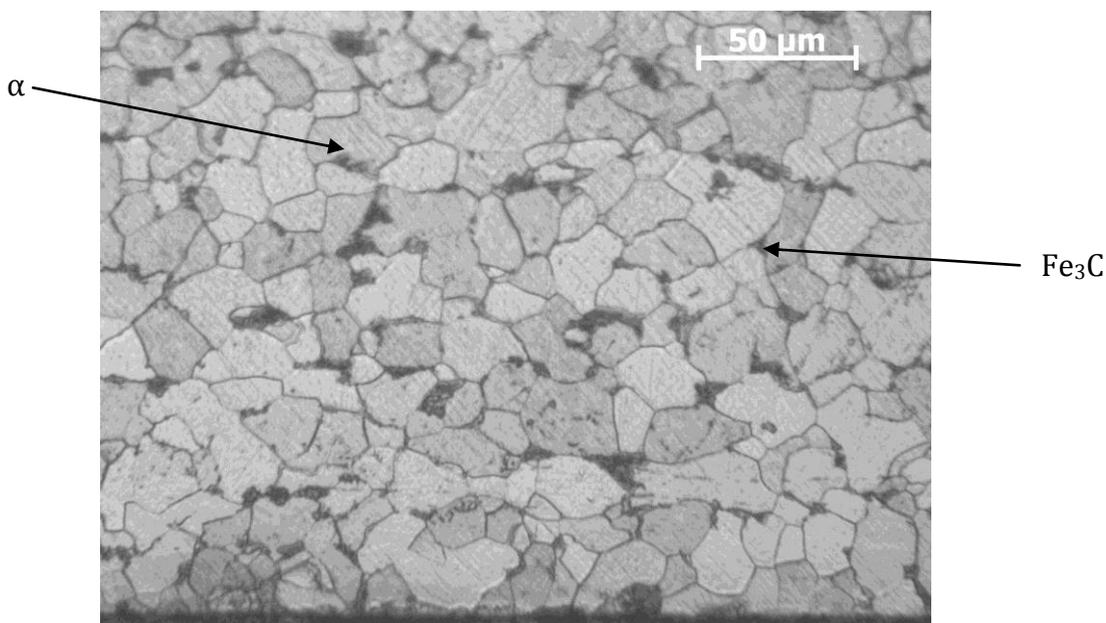


Figura 27: Fotomicrografia da seção transversal aço ASTM A178 aumento de 200x nital 2%.
Fonte: Autor

A estrutura micrográfica da seção transversal do corpo de prova de referência do aço ASTM A516, em Microscopia Óptica (ataque nital 2%) com aumento de 200x, da figura 28, também apresenta grãos com presença mais marcante de ferrita α , mas também com presença de austenita γ e a cementita (Fe_3C) mais presente na forma de inclusões e nos contornos de grãos.

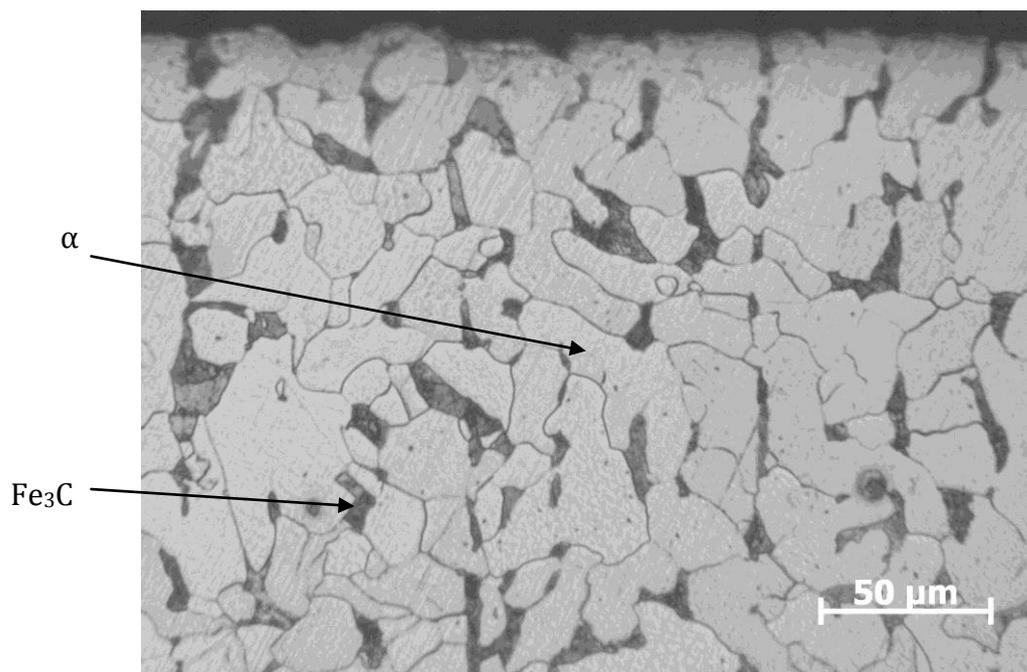


Figura 28: Fotomicrografia da seção transversal aço ASTM A516 aumento de 200x nital 2%.
Fonte: Autor

Comparando as figuras 26 e 27, fica evidente que o aço ASTM A178 possui em sua constituição uma presença mais marcante da austenita γ , em comparação ao aço ASTM A516, que apresenta quantidades mais significativas de ferrita α , que devido à sua estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (CCC) distingue-se como um constituinte que confere melhores propriedades mecânicas (tenacidade e ductilidade) ao aço, adequado à este material que estará sujeito à esforços mecânicos devido à pressão interna existente em uma caldeira geradora de vapor.

As diferenças entre os tamanhos e formatos dos grãos dos dois materiais são decorrentes de cada um passar por diferentes processos, durante sua produção, uma vez que o aço ASTM A178 foi obtido na forma de tubos de aço com costura removida, na espessura de 3,05 mm, enquanto o aço ASTM A516 foi obtido à partir de chapas de aço laminadas à quente, com espessura de 12,7 mm.

Embora esteja presente, a cementita apresenta-se em quantidades baixas, se comparada à ferrita e à austenita, devido ao reduzido teor de carbono presente nestes tipos de aço. A figura 29 apresenta um aumento de 500x da mesma seção transversal, mostrando a cementita presente no espaço intersticial entre os grãos.

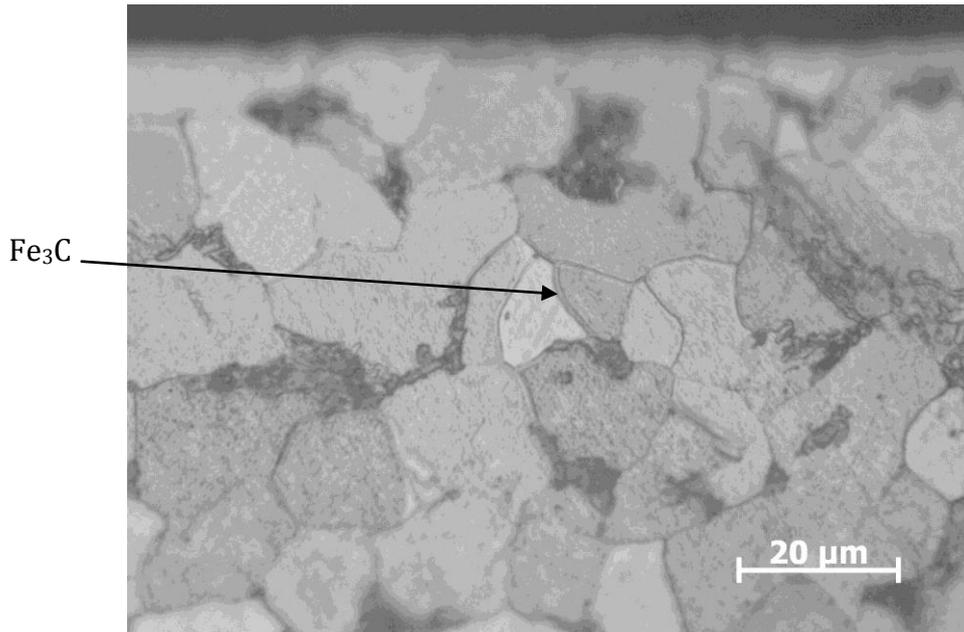


Figura 29: Fotomicrografia da seção transversal aço ASTM A516 aumento de 500x nital 2%, com detalhe da cementita.
Fonte: Autor

A figura 30 apresenta um aumento em 500x da seção transversal do aço ASTM A178 mostrando a cementita também presente no espaço intersticial entre os grãos.

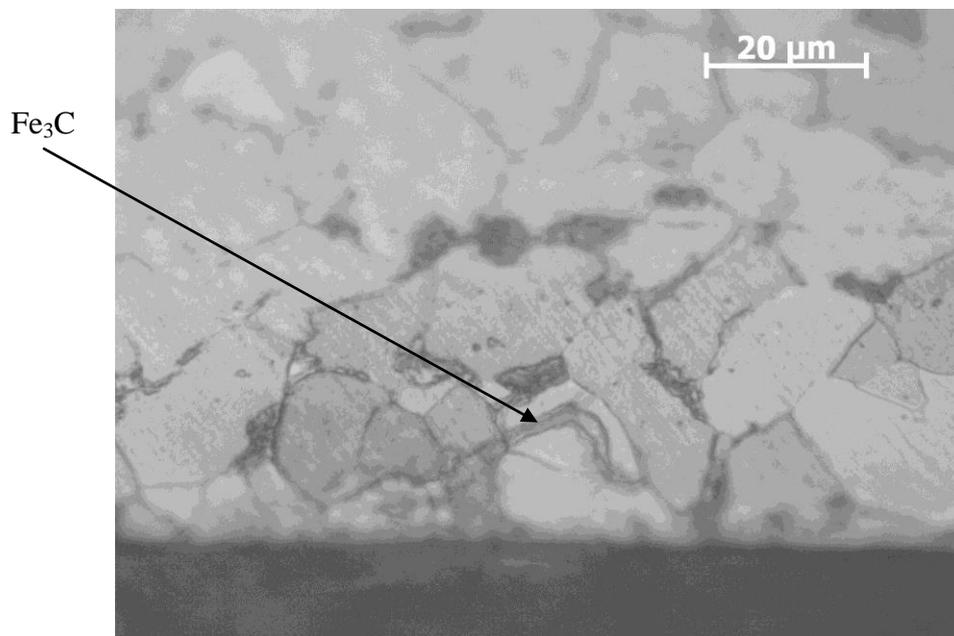


Figura 30: Fotomicrografia da seção transversal aço ASTM A178, aumento de 500x nital 2%, com detalhe da cementita.
Fonte: Autor

4.3.2 Microscopia Óptica da superfície corroída

O processo de corrosão metálica, na sua forma microscópica, ocorrerá preferencialmente entre os grãos, uma vez que nestas regiões existe maior concentração de energia livre. A figura 31 mostra o detalhe de um ponto da superfície de um corpo de prova que sofreu o processo de corrosão, exposto ao biogás *in natura*. No detalhe pode-se observar que houve a retirada de grãos, resultando em uma superfície irregular. O processo de retirada dos grãos pode ser facilmente explicado pelo enfraquecimento do contorno do grão, pelo processo corrosivo, permitindo que aqueles grãos menos acomodados na estrutura, fossem facilmente perdidos. A figura 32 mostra o mesmo corpo de prova, no momento da retirada da câmara de corrosão de PTFE, após as 314 horas de exposição e antes da limpeza química.

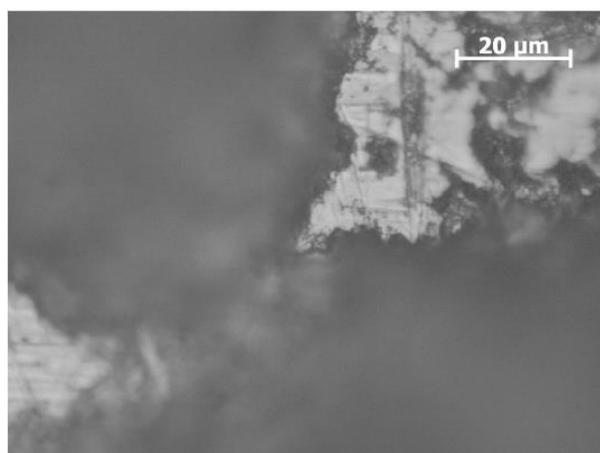


Figura 31: Detalhe da superfície corroída de um corpo de prova de aço ASTM A178, com aumento de 500x.
Fonte: Autor



Figura 32: Detalhe do mesmo corpo de prova da figura 31, ao ser retirado, antes da limpeza química.
Fonte: Autor

As figuras 33 e 34 apresentam as superfícies corroídas de 2 corpos de prova do aço ASTM 516 submetidos à corrosão em exposição direta à chama e na chaminé, respectivamente, com aumento de 500x. Em ambos os casos fica evidente que o processo de corrosão promoveu a retirada de grãos inteiros.

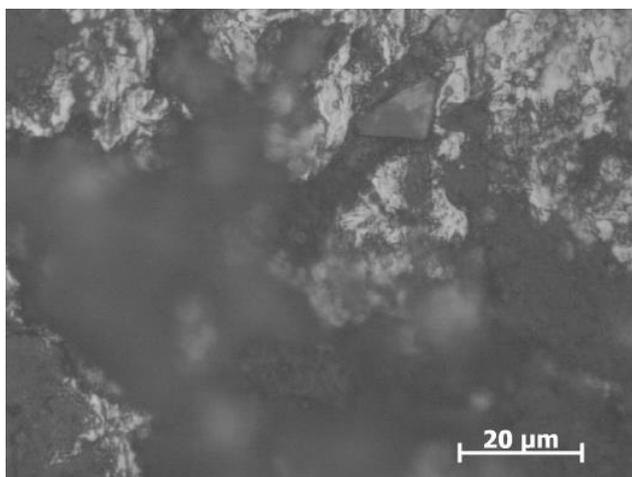


Figura 33: Detalhe da Superfície corroída de um corpo de prova do aço ASTM A516, exposto à chama da combustão, por 314 horas. Aumento 500x.
Fonte: Autor

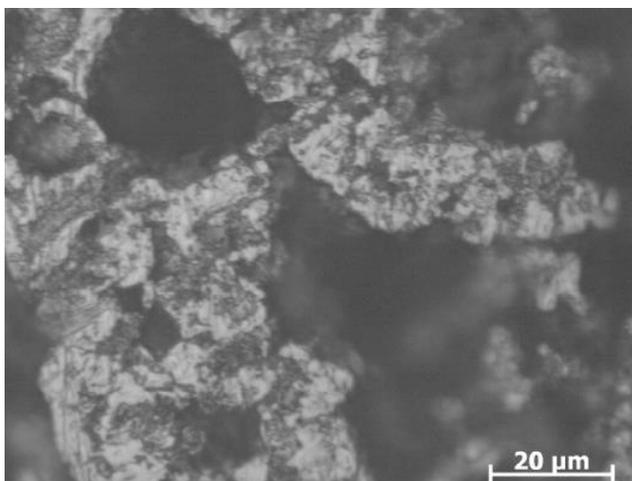


Figura 34 Detalhe da Superfície corroída de um corpo de prova do aço ASTM A516, exposto aos gases da combustão, na chaminé, por 314 horas. Aumento 500x.
Fonte: Autor

As figuras 35 e 36 mostram os corpos de prova citados nas figuras 33 e 34, respectivamente, após 314 horas de exposição, nos pontos de montagem 2 e 3, antes e depois do processo de limpeza da superfície corroída.

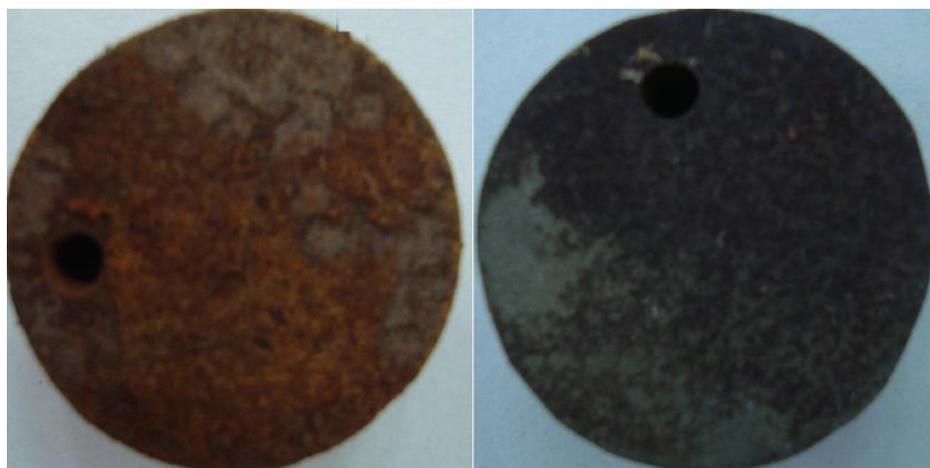


CP 8 antes da limpeza

CP 8 depois da limpeza

Figura 35: Fotografias de um corpo de prova de aço ASTM A516 submetido a 314 horas de contato direto com a chama do biogás, antes e após a limpeza.

Fonte: Autor



CP 10 antes da limpeza

CP 10 Depois da limpeza

Figura 36: Fotografias de um corpo de prova de aço ASTM A516 submetido a 314 horas de contato com os gases da combustão, na chaminé, antes e após a limpeza.

Fonte: Autor

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de varredura permite visualizar micrografias mais detalhadas que a Microscopia Óptica, sem as distorções provocadas por planos diferenciados ou inclinações dos corpos de prova.

As micrografias da figura 37 nos permitem comparar a estrutura da seção transversal do aço ASTM A178 e do aço ASTM A516, confirmando a que estes materiais apresentam constituições diferentes entre si, com uma presença mais marcante da austenita γ no aço ASTM A178 enquanto que o aço ASTM A516 apresenta maior incidência de ferrita α , que apresenta superfície de coloração mais escura que a austenita γ .

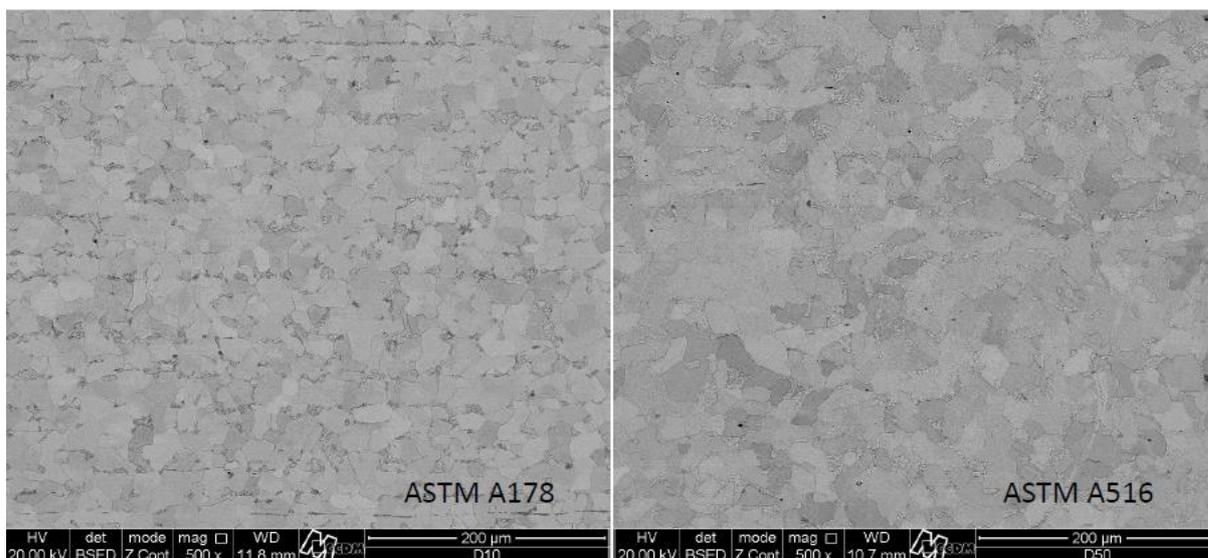


Figura 37: Micrografias das seções transversais dos corpos de prova de referência dos aços ASTM A178 e ASTM A516. Aumento de 120x Ataque nital 2%.

Fonte: Autor

As micrografias das figuras 38 e 39 mostram as seções transversais dos aços ASTM A178 e ASTM A516, respectivamente, com um aumento de 2500x, o que nos permite visualizar que os grãos do aço ASTM A178 apresentam formato mais regular e arredondado, enquanto o aço ASTM A516 apresenta grãos com formato mais irregular e mais acomodados entre si, com presença da cementita e perlita nos contornos dos grãos em ambos os materiais, conforme observado na microscopia ótica da superfície destes mesmos materiais.

A presença de inclusões em maior quantidade no aço ASTM A516, observável na figura 38 pode ser decorrente de maior presença de Mn e Si, na constituição deste material.

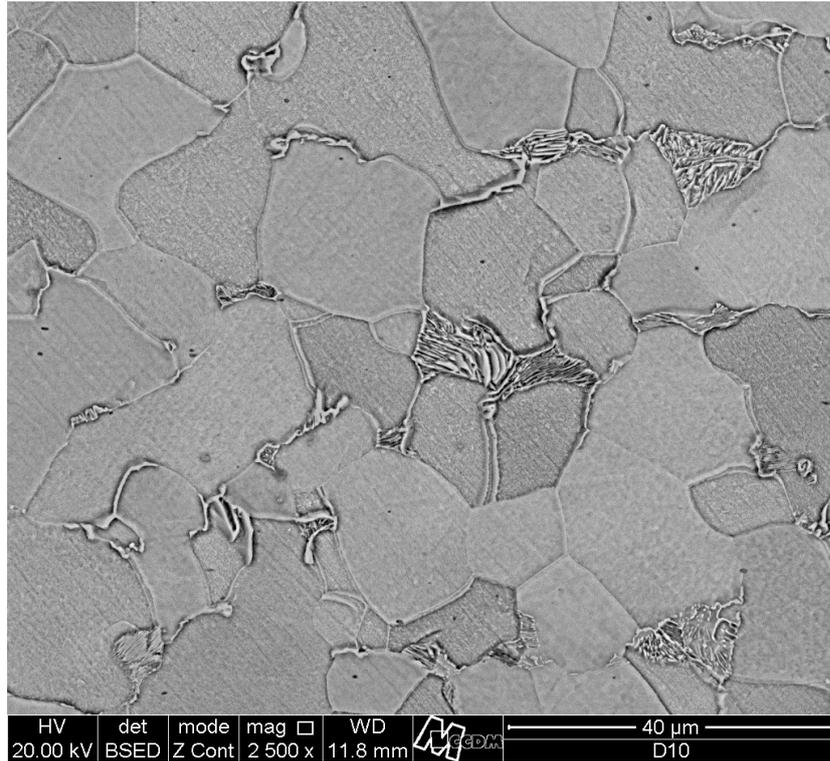


Figura 38: Micrografia da seção transversal do aço ASTM A178. Aumento 2500 x Ataque nital 2%.
Fonte: Autor

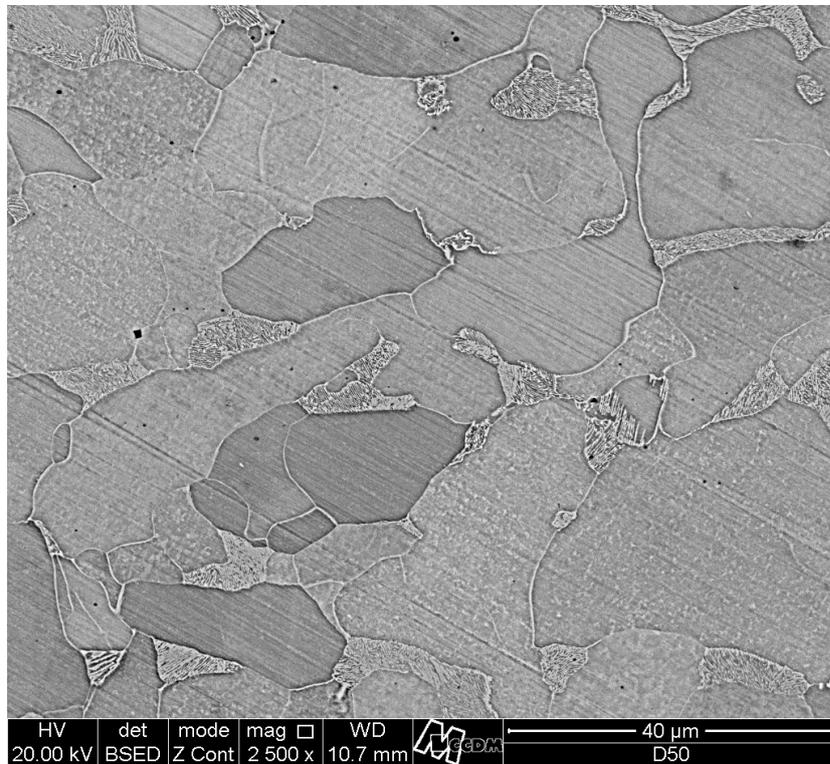


Figura 39: Micrografia da seção transversal do aço ASTM A516. Aumento 2500x Ataque nital 2%.
Fonte: Autor

4.3.3.1 Micrografias das superfícies corroídas:

As micrografias das figuras 40, 41 e 42 fazem uma comparação entre as superfícies corroídas dos corpos de prova do aço ASTM A178, montados isoladamente ou para corrosão por fresta, para os pontos de montagem 1 (em contato direto com o biogás *in natura*), 2 (em contato direto com a chama, na fornalha) e 3 (em contato com os gases da combustão, na chaminé), respectivamente.

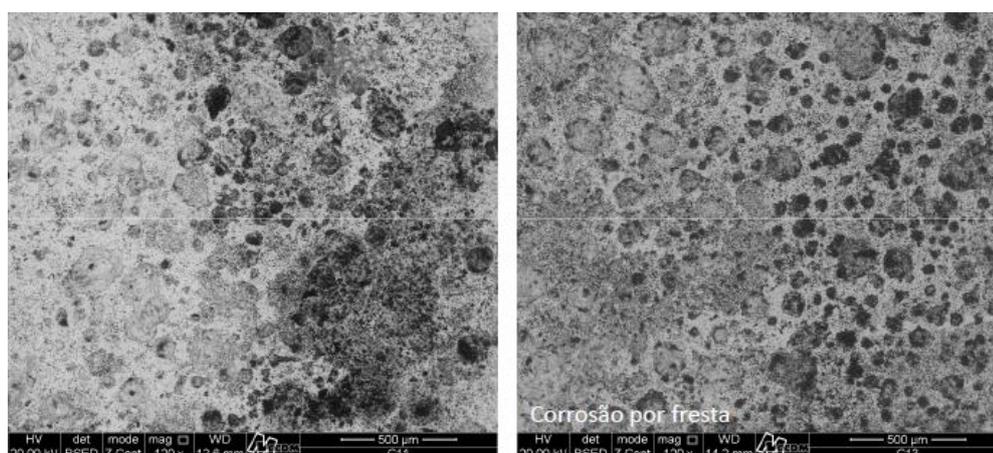


Figura 40: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com o biogás *in natura*. Aumento 120 x.

Fonte: Autor

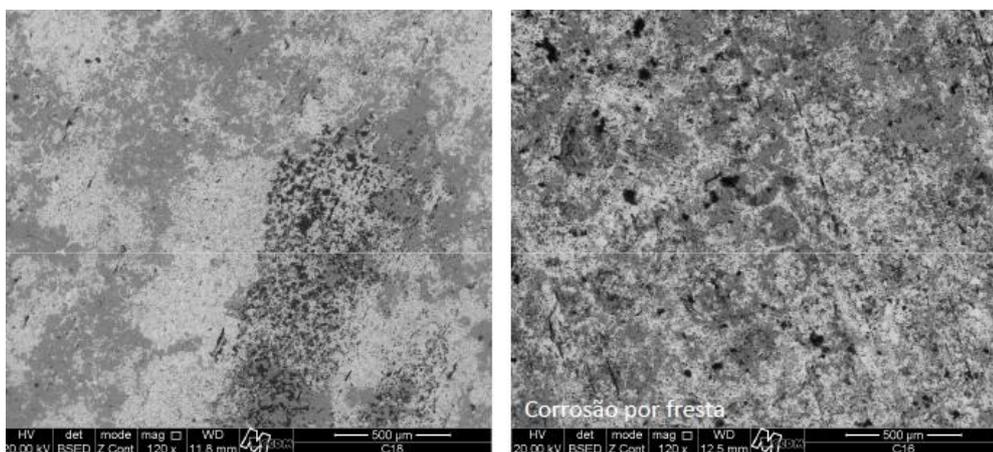


Figura 41: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com a chama do biogás. Aumento 120 x.

Fonte: Autor

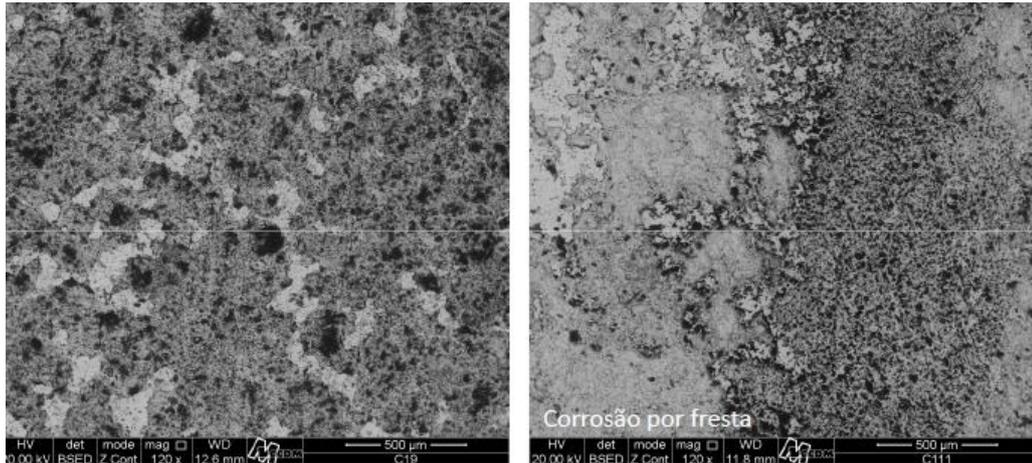


Figura 42: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato com os gases da combustão. Aumento 120 x.

Fonte: Autor

As micrografias das figuras 43, 44 e 45 fazem uma comparação entre as superfícies corroídas dos corpos de prova do aço ASTM A516, montados isoladamente ou para corrosão por fresta, para os pontos de montagem 1 (em contato direto com o biogás *in natura*), 2 (em contato direto com a chama, na fornalha) e 3 (em contato com os gases da combustão, na chaminé), respectivamente.

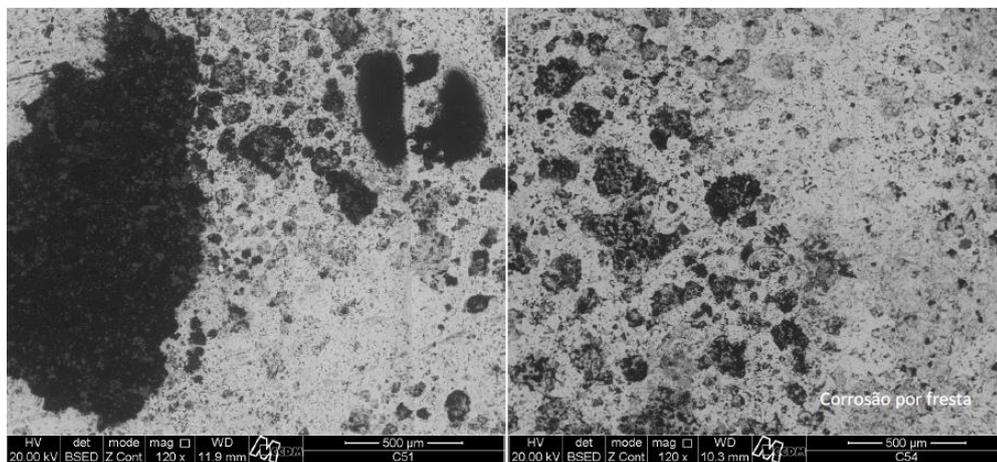


Figura 43: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com o biogás *in natura*. Aumento 120 x.

Fonte: Autor

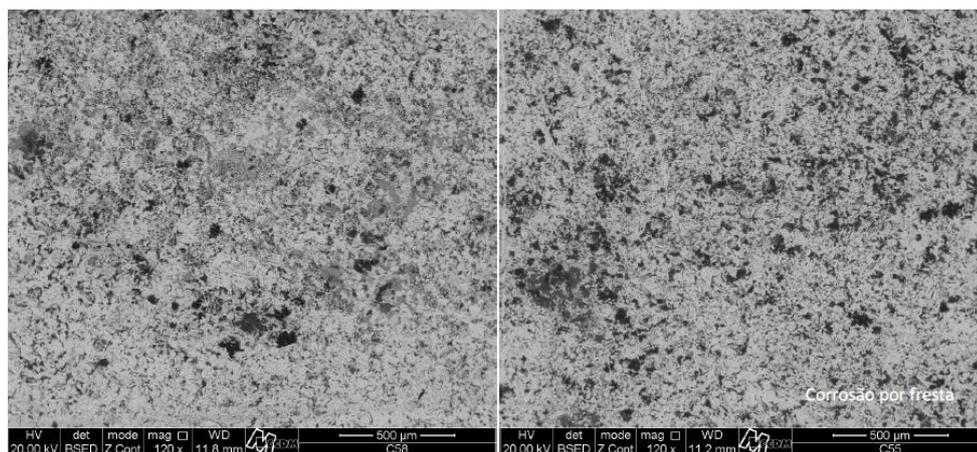


Figura 44: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com a chama do biogás. Aumento 120 x.

Fonte: Autor

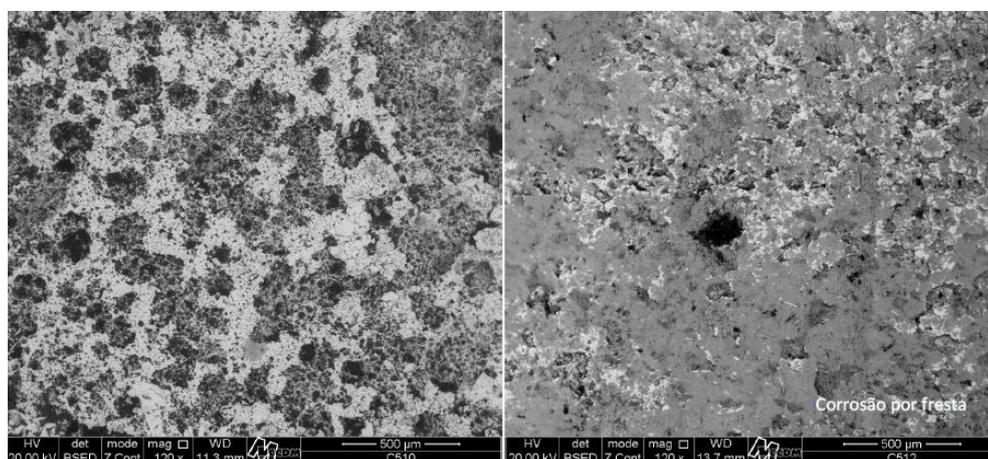


Figura 45: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato com os gases da combustão. Aumento 120 x.

Fonte: Autor

Nas figuras 40 e 43, com os aços ASTM A178 e ASTM A516, montados em contato com o biogás *in natura*, a corrosão observada apresenta cavidades apresentando bordas circulares de tamanhos variados, ao longo de toda a superfície dos corpos de prova.

Nas figuras 41 e 44, a corrosão observada nos corpos de prova dos aços ASTM A178 e ASTM A516, montados expostos diretamente à chama, a corrosão observada é de forma mais localizada, com cavidades de tamanho menor, apresentando uma superfície mais regular.

Embora as micrografias sugiram um processo de corrosão mais brando, a avaliação das perdas de massa demonstra o efeito contrário, o que é explicado pelo

deplacamento observado nos corpos de prova montados expostos diretamente à chama, conforme a figura 26.

4.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

As tabelas 11 e 12 apresentam os resultados das análises de EED das superfícies dos corpos de prova dos materiais ASTM A178 e ASTM A516, respectivamente. A primeira linha de cada tabela referente à análise de EED da superfície da seção transversal dos corpos de prova, devidamente atacados, a segunda linha das mesmas tabelas referentes às superfícies dos corpos de prova de referência e as demais linhas são referentes à superfície corroída dos demais corpos de prova.

A avaliação dos elementos químicos presentes na superfície e na seção transversal dos corpos de prova de referência, dos aços ASTM A178 e ASTM A516, nas duas primeiras linha das tabelas 11 e 12, indica a presença dos elementos previstos para estes materiais (C e Fe) e uma presença um pouco maior de Mn no aço ASTM A516. É evidente que não existe diferença entre a composição química da superfície e a da seção transversal destes aços.

Os elementos Mg, Al, Si, Ti, Cr e Cu, presentes nas superfícies dos corpos de prova do aços ASTM A178 e ASTM A516, que foram submetidos à corrosão, podem ser atribuídos aos materiais abrasivos e aglomerantes das lixas utilizadas na preparação das amostras, como as lixas, por exemplo. A presença do oxigênio, em pequena quantidade, pode ser atribuída a um processo de oxidação do metal, em fase inicial.

A presença dos elementos Na, P, Cl, K, Ca, Zn e Ba, em pequenas quantidades, pode ser atribuída a elementos presentes na água utilizada na limpeza dos corpos de prova, após a retirada da camada corroída, Uma vez que os corpos de prova foram lavados em água corrente e secos com ar quente.

De acordo com as micrografias das figuras 48, 49, 50, 51, 52 e 53, observa-se regiões de coloração cinza-escuro e pretas, de presença marcante nas superfícies corroídas, em todos os materiais aqui analisados. A análise por EED nestas regiões (em destaque como pontos 1 e 2 nestas micrografias) revelou um elevado teor de carbono, o que está associado à fase cementita.

Uma comparação do teor de carbono presente nos corpos de prova de referência com os corpos de prova que foram corroídos pelo Sulfeto de Hidrogênio, observamos um acentuado aumento no teor deste elemento. Este valor pode ser atribuído ao carbono presente na cementita, que envolve os grãos de ferrita α e austenita γ , que foram arrancados pelo processo de corrosão, permanecendo apenas o constituinte cementita.

TABELA 11: Resultado das análises de EED dos corpos de prova de aço ASTM A178

condição de montagem	Corpo de prova	Ponto de medição	Presença do Elemento Químico (%)																	Total		
			C	Fe	Mn	Mg	Al	Si	O	S	Na	P	Cl	K	Ca	Zn	Ba	Ti	Cr		Cu	
Seção transversal do corpo de prova de Referência			2,7	95,68	0,59	-	0,09	0,14	0,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	100,00
Superfície do corpo de prova de Referência			2,70	95,68	0,59	-	0,09	0,14	0,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Biogás <i>in natura</i>	Corpo isolado	1	1	34,18	43,67	0,32	0,12	0,64	0,73	18,48	0,19	0,20	0,13	0,14	0,15	0,49	0,13	-	-	0,41	-	100,00
			2	56,60	20,71	0,23	0,02	0,66	0,50	17,60	0,33	0,48	0,13	0,31	0,16	0,37	1,09	-	-	0,83	-	100,00
	Por fresta	3	1	44,91	21,36	0,25	1,14	2,12	2,30	23,12	0,20	0,44	0,10	0,21	0,17	2,05	0,89	0,35	0,08	0,33	-	100,00
			2	47,70	27,84	0,20	0,88	0,93	0,84	17,87	0,13	0,37	0,12	0,38	0,11	1,61	0,36	0,13	0,09	0,46	-	100,00
Contato com a chama	Corpo isolado	8	1	16,92	55,70	0,39	0,07	0,10	0,17	25,45	0,08	0,29	0,08	0,19	0,09	0,19	0,17	-	-	0,10	-	100,00
			2	54,24	29,39	0,27	0,02	0,10	0,12	13,25	0,17	0,49	0,20	0,52	0,13	0,06	0,25	-	-	0,77	-	100,00
	Por fresta	6	1	26,97	48,06	0,35	0,21	0,24	0,22	20,36	0,10	0,57	-	0,15	0,10	0,27	2,24	-	0,04	-	0,12	100,00
			2	59,87	16,45	0,13	1,27	0,11	0,55	19,22	0,08	0,02	-	0,02	0,04	1,77	0,47	-	-	-	-	100,00
Chaminé	Corpo isolado	10	1	22,20	65,48	0,49	0,24	0,13	0,20	9,50	0,06	0,24	-	0,09	0,15	0,54	0,59	-	-	0,08	-	100,00
			2	44,67	32,10	0,24	0,15	0,17	0,23	21,19	0,11	0,34	0,04	0,12	0,11	0,29	0,24	-	-	-	-	100,00
	Por fresta	12	1	52,71	29,41	0,24	0,35	0,39	0,84	13,23	0,78	0,39	0,12	0,25	0,22	0,79	-	-	-	0,29	-	100,00
			2	45,17	30,82	0,27	0,09	1,55	1,65	17,10	0,13	0,32	0,14	0,09	0,13	1,17	0,45	-	0,03	0,89	-	100,00

TABELA 12: Resultado das análises de EED dos corpos de prova de Aço ASTM A516

Local de montagem	Condição de montagem	Corpo de prova	Ponto de medição	Presença do Elemento Químico (%)																	Total	
				C	Fe	Mn	Si	Mg	Al	O	S	Na	P	Cl	K	Ca	Zn	Ba	Ti	Cr		Cu
Seção transversal do corpo de prova de Referência				2,1	95,85	0,74	0,27	0,03	0,18	0,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Superfície do corpo de prova de Referência				2,87	95,30	0,74	0,29	-	-	0,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Biogás in natura	Corpo isolado	1	1	59,19	15,45	0,11	0,07	0,19	0,06	20,29	0,6	1,17	0,03	1,54	0,39	0,2	0,47	-	-	0,09	0,16	100
		1	2	58,3	6,17	0,06	1,09	2,33	0,13	27,25	0,08	0,17	0,02	0,08	0,07	4,01	0,16	-	0,05	0,05	-	100
	Por fresta	4	1	15,12	56,99	0,51	0,33	0,11	0,07	23,87	0,07	0,69	0,1	0,11	0,04	0,22	1,65	-	-	0,11	-	100
		4	2	61,15	21,05	0,1	0,16	0,09	0,11	14,46	0,09	0,22	0,29	0,08	0,04	0,18	0,69	-	-	1,28	-	100
Contato com a chama	Corpo isolado	8	1	17,46	47,53	0,27	0,34	0,23	0,42	25,01	0,15	1,4	0,02	0,19	0,06	0,34	6,2	0,38	-	-	-	100
		8	2	33,4	31,71	0,23	0,29	4,34	0,24	21,29	0,15	0,54	0,02	0,37	0,11	5,74	0,94	-	0,09	0,28	0,26	100
	Por fresta	5	1	28,92	39,25	0,27	0,67	0,4	3,95	22,71	0,24	0,76	0,08	1,48	0,2	0,44	0,49	-	0,02	0,12	-	100
		5	2	39,53	36,39	0,38	0,61	0,24	0,63	16,2	0,44	1,52	0,02	0,88	0,31	0,32	1	-	1,54	0,02	-	100
Chaminé	Corpo isolado	10	1	18,66	56,86	0,31	0,22	0,23	0,14	22,4	0,02	0,26	0,02	0,14	0,03	0,25	0,45	-	-	0,03	-	100
		10	2	50,98	20,96	0,2	0,77	1,01	0,2	22,19	0,13	0,33	0,05	0,19	0,09	2,64	0,26	-	-	-	-	100
	Por fresta	12	1	10,62	54,89	0,52	0,17	0,13	0,31	31,92	0,17	0,28	0,02	0,2	0,03	0,14	0,57	-	-	0,02	-	100
		12	2	49,18	15,7	0,14	1,03	1,77	0,26	27,15	0,11	0,42	0,03	0,15	0,06	2,61	1,23	-	0,05	0,1	-	100

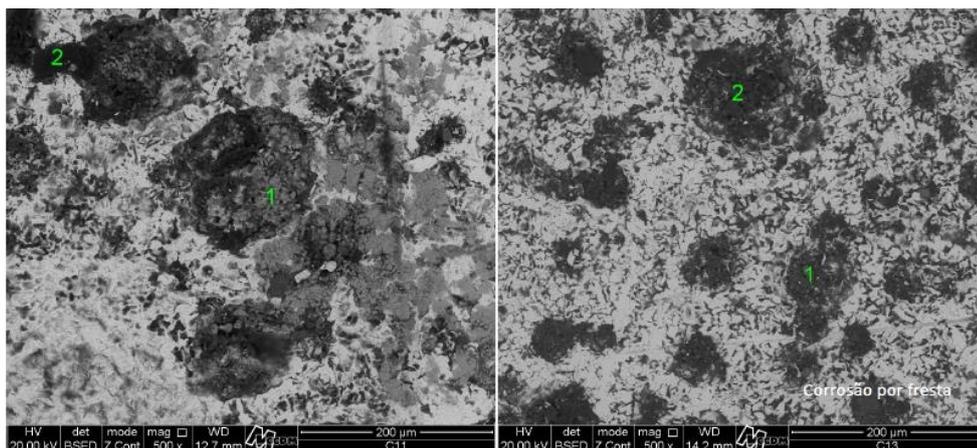


Figura 46: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com o biogás *in natura*. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.

Fonte: Autor

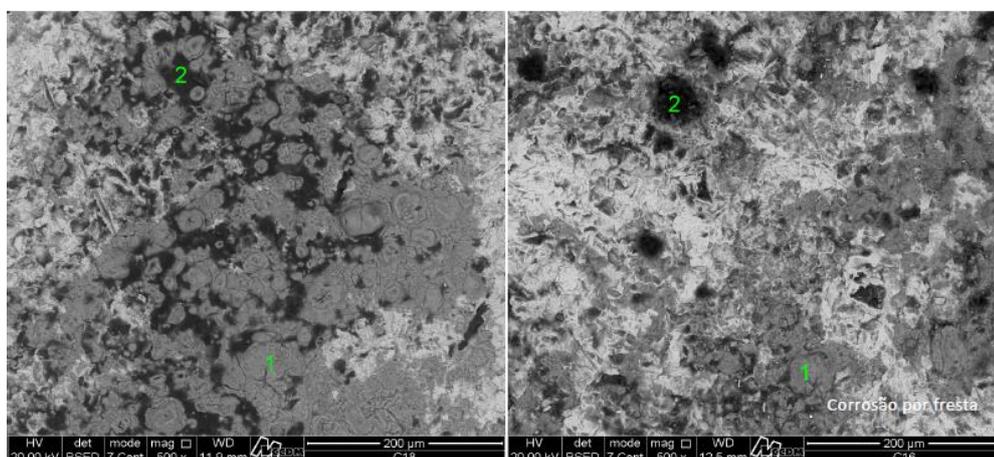


Figura 47: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com a chama. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.

Fonte: Autor

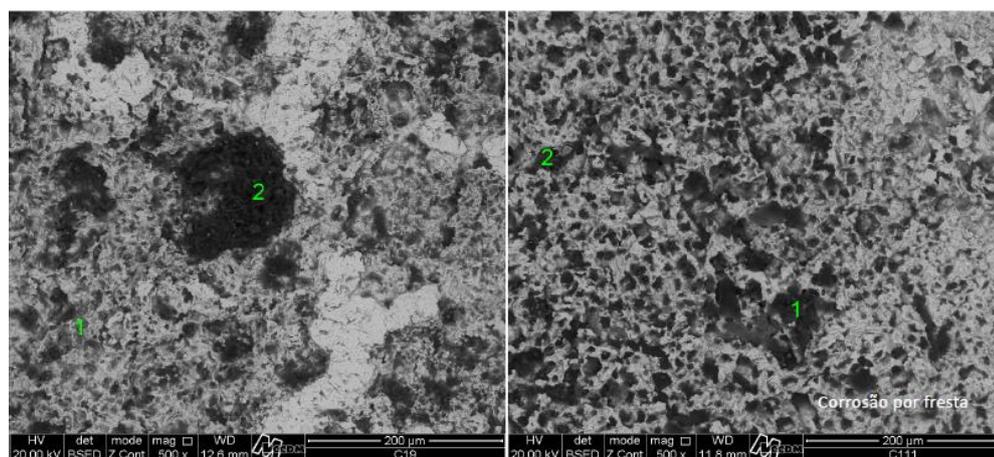


Figura 48: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato com os gases da combustão, na chaminé. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.

Fonte: Autor

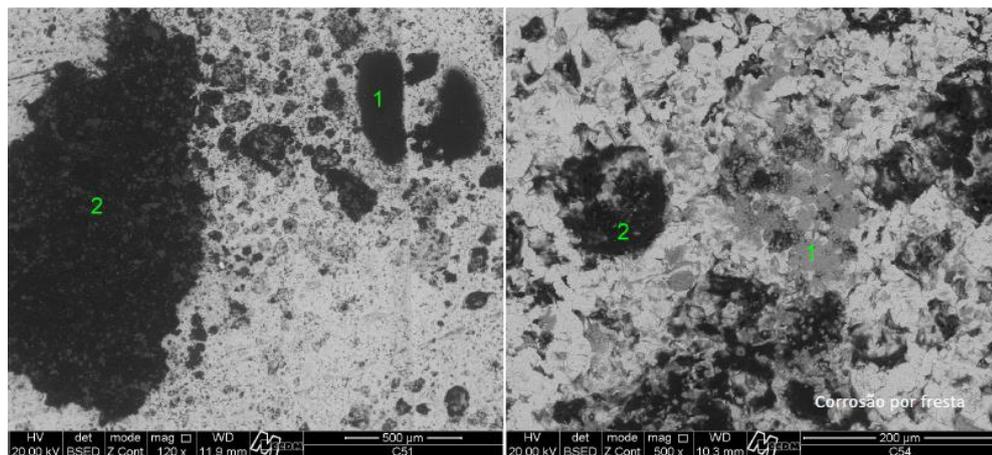


Figura 49: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com o biogás *in natura*. Aumento de 120 x e 500 x, com a identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.
Fonte: Autor

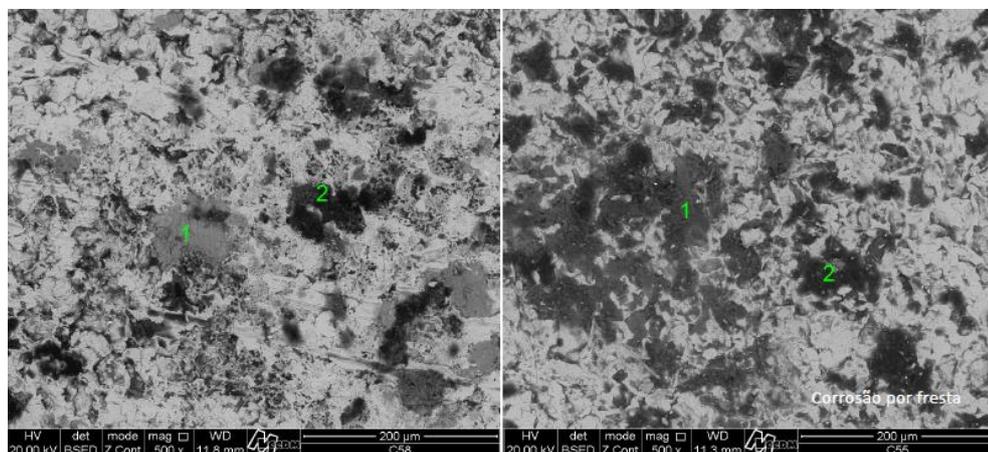


Figura 50: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com a chama. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.
Fonte: Autor

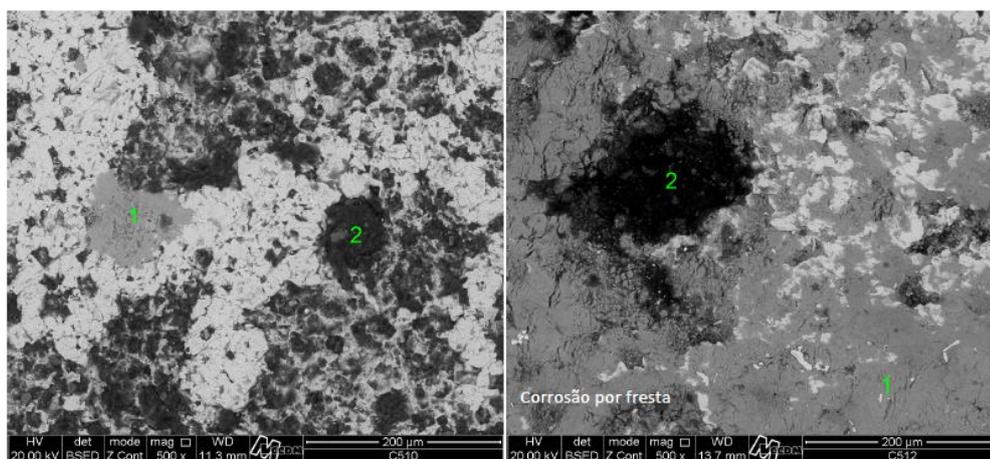


Figura 51: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato com os gases da combustão, na chaminé. Aumento 500 x e com identificação dos pontos onde foram realizadas as EED.
Fonte: Autor

As micrografias das figuras 52 e 53 apresentam as superfícies dos corpos de prova de aço ASTM A178 e ASTM A516 que foram montados expostos diretamente à chama, com aumento de 2500 x. Nestas superfícies é possível observar o processo de grafitação, com a formação de depósitos de grafita, onde as trincas presentes são decorrentes do processo de retração devido ao resfriamento do material. Este resfriamento ocorreu de forma mais acentuada, em decorrência do “estresse térmico” à que estes corpos de prova foram submetidos com muitos ciclos de aquecimento e resfriamento seguidos. Os corpos de prova destes materiais, que foram expostos ao biogás *in natura* e aos gases da combustão presentes na chaminé, não apresentam este tipo de formação superficial.

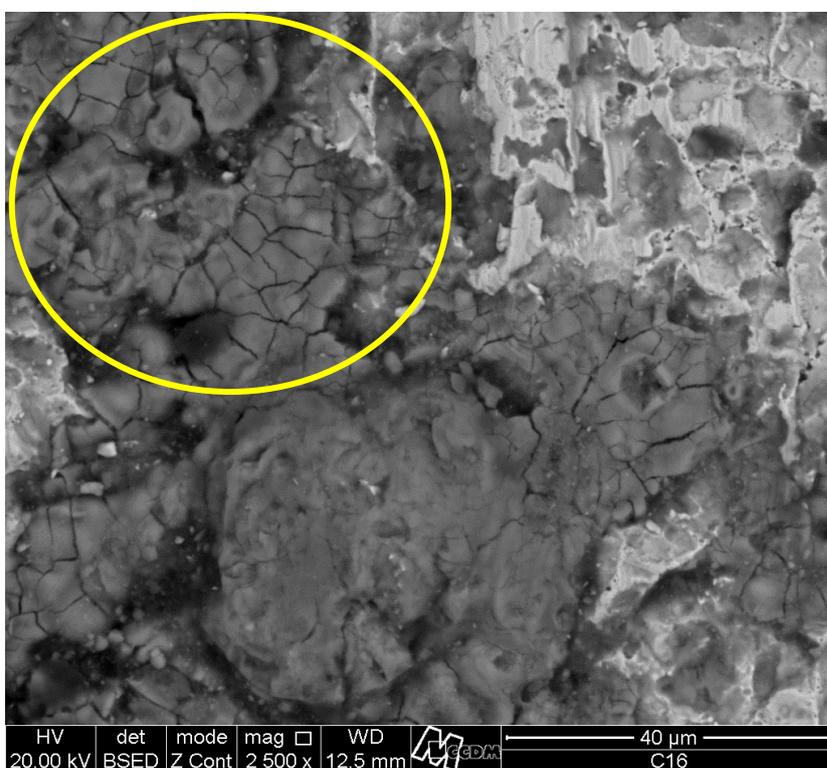


Figura 52: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A178, montados em contato direto com a chama do biogás por 314 horas, mostrando as trincas presentes na cementita. Aumento 2500 x.

Fonte: Autor

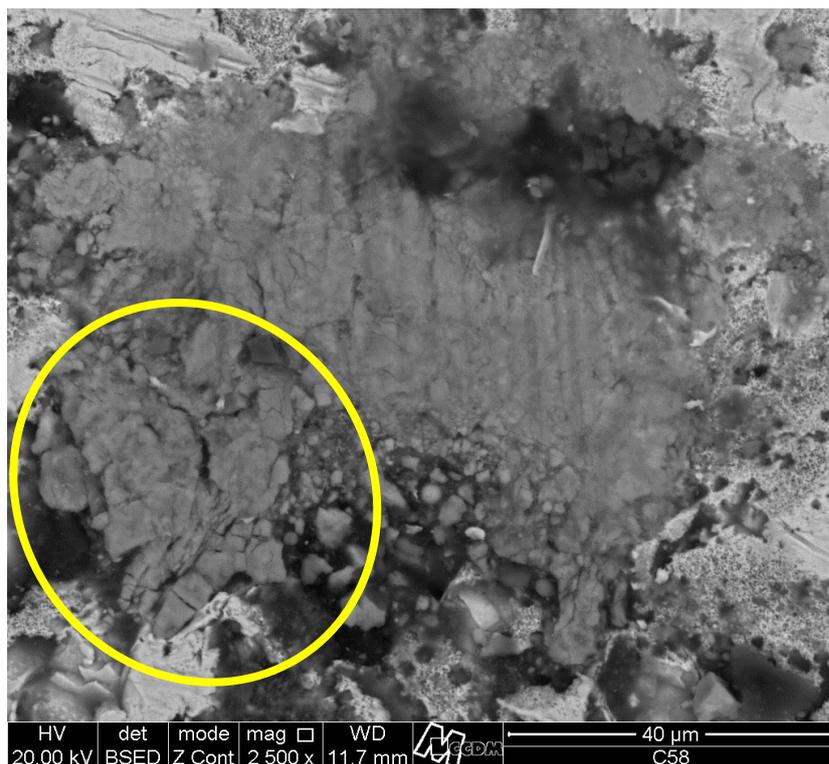


Figura 53: Superfície corroída dos corpos de prova de aço ASTM A516, montados em contato direto com a chama do biogás por 314 horas, mostrando as trincas presentes na cementita. Aumento 2500 x.
Fonte: Autor

No processo de deslocamento, que ocorre nos corpos de prova expostos diretamente à chama da combustão do biogás, o material perdido no processo de corrosão leva consigo grãos inteiros do aço, permanecendo apenas as inclusões de cementita inicialmente presentes nos contornos de grãos.

4.3.5 Difração de Raios X

A difração de raios X das superfícies corroídas dos corpos de prova foram registradas em difratogramas, onde o eixo das abscissas apresenta o ângulo de difração dos raios X (em graus) e no eixo das ordenadas a intensidade da onda difratada (em unidades arbitrárias) uma vez que os resultados foram plotados paralelamente, para cada corpo de prova, de modo que possam ser comparados todos os corpos de prova de um mesmo material.

Nas figuras 54 e 55, as linhas dos difratogramas das superfícies corroídas de cada corpo de prova dos materiais ASTM A178 e ASTM A516, respectivamente, mostram uma incidência mais marcante da ferrita α , com maior intensidade no ângulo de 45 graus (plano 110), mas também nos ângulos de 65 graus e 83 graus (planos 200 e 211), demonstrando uma maior presença de ferrita α neste material. A

presença da austenita γ ocorre apenas no ângulo de 43 graus (plano 111), de forma mais discreta.

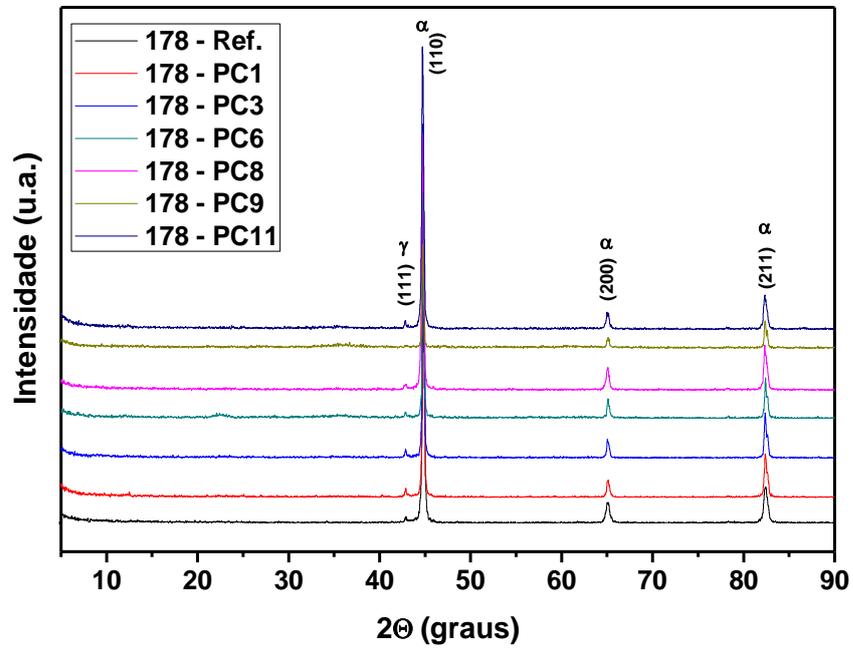


Figura 54: Comparação entre os difratogramas dos corpos de prova do aço ASTM A178.
Fonte: Autor

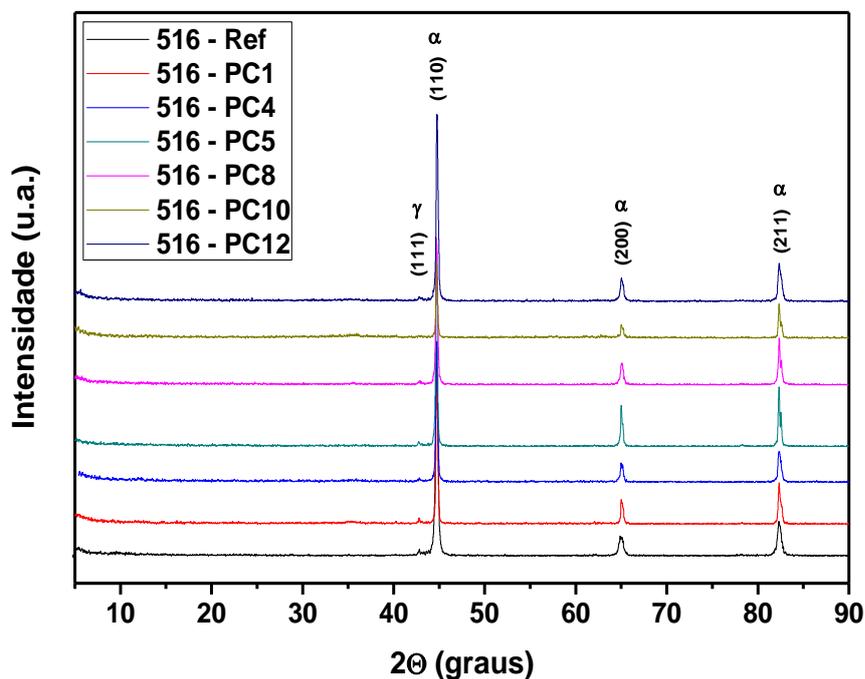


Figura 55: Comparação entre os difratogramas dos corpos de prova do aço ASTM A516.
Fonte: Autor

Uma comparação entre os difratogramas do corpos de prova de referência com os dos demais corpos de prova de cada material, mostra que o processo de corrosão, nas condições dos ensaios realizados, não provoca alteração significativa nas fases presentes em sua estrutura cristalina, mantendo uma maior presença da ferrita α e uma discreta presença da austenita γ .

Segundo Mercado et. al, o principal pico da cementita seria observado em 44 graus, podendo estar sobreposto ao pico da ferrita α (45 graus). Mesmo não sendo claramente visível pela difração do raios X, até mesmo pela sua pouca presença na matriz destes aços.

4.4 DUREZA SUPERFICIAL

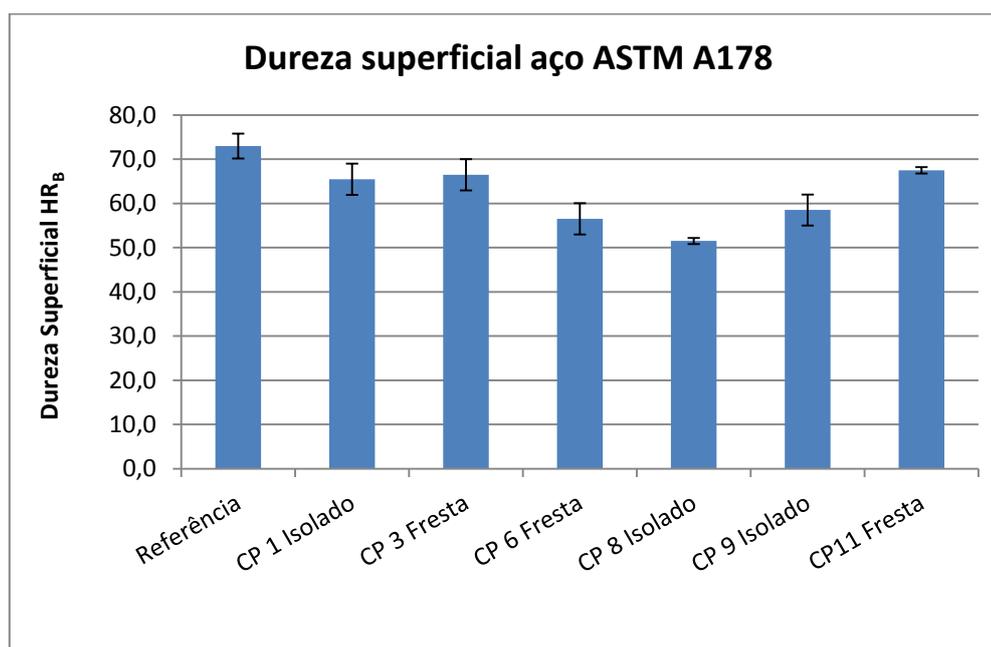
A tabela 13 apresenta os resultados das medições da dureza superficial, na escala Rockwell B, dos corpos de prova do aço ASTM A178, com o cálculo das médias e dos desvios padrão de cada corpo de prova.

TABELA 13: Dureza superficial dos corpos de prova de aço ASTM A178.

Aço ASTM A178						
Dureza Rockwell "B"						
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Leitura 1	Leitura 2	Média	Desvio Padrão
-	-	Referência	71,0	75,0	73,0	2,8
Entrada do Biogás	Montado separado	1	63,0	68,0	65,5	3,5
	Corrosão por fresta	3	69,0	64,0	66,5	3,5
Contato com a Chama	Montado separado	8	52,0	51,0	51,5	0,7
	Corrosão por fresta	6	59,0	54,0	56,5	3,5
Chaminé	Montado separado	9	56,0	61,0	58,5	3,5
	Corrosão por fresta	11	68,0	67,0	67,5	0,7

O gráfico 8 mostra os resultados das médias da dureza superficial Rockwell B e o intervalo de confiança de mais ou menos um desvio padrão, dos corpos de prova do aço ASTM A178. Dentro deste intervalo de confiança, podemos considerar que houve uma redução na dureza superficial em todos os corpos de prova submetidos à corrosão.

GRÁFICO 8: Dureza superficial média dos corpos de prova de aço ASTM A178.



Também é observado que ocorreu uma sensível redução na dureza superficial dos corpos de prova que estavam submetidos à corrosão, expostos diretamente à chama da combustão do biogás, mais especificamente aquele que foi montado isoladamente. Na mesma condição, o corpo de prova que foi montado para corrosão por fresta também apresentou redução na dureza superficial, no entanto, dentro do intervalo de confiança de mais ou menos um desvio padrão, esta redução de dureza pode ser considerada insignificante

Os resultados das medições da dureza superficial, na escala Rockwell B, dos corpos de prova do aço ASTM A516, com o cálculo das médias e dos desvios padrão de cada corpo de prova, estão na tabela 14. Para este material foram realizadas três leituras de dureza na tentativa de reduzir o desvio padrão.

TABELA 14: Dureza superficial dos corpos de prova de aço ASTM A516.

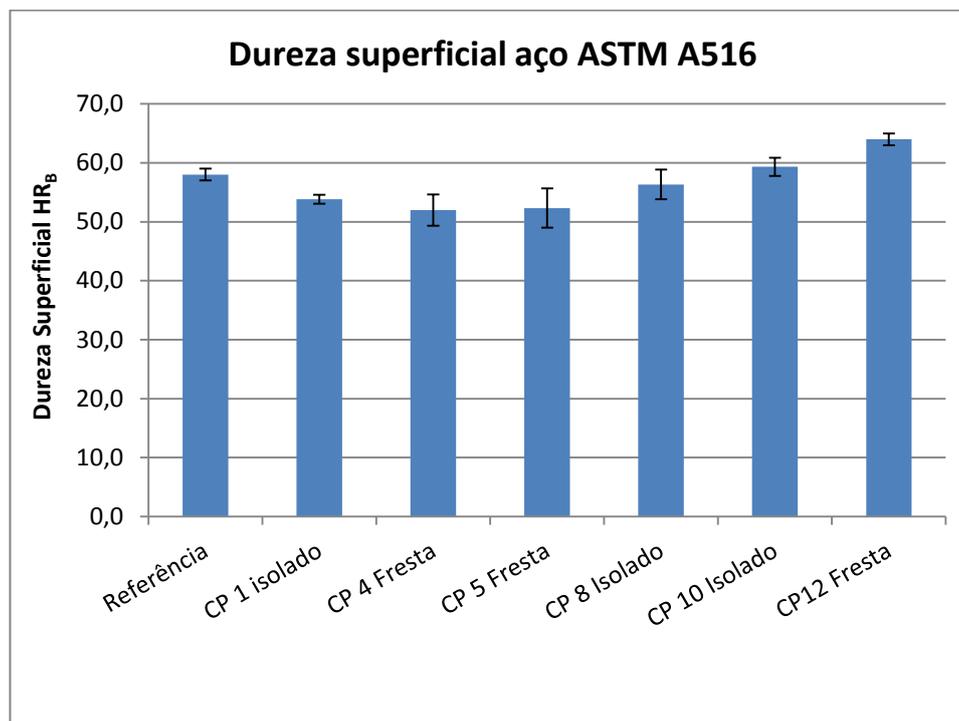
Aço ASTM A516							
Dureza Rockwell "B"							
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3	Média	Desvio Padrão
-	-	Referência	58,0	57,0	59,0	58,0	1,0
Entrada do Biogás	Montado separado	1	53,0	54,5	54,0	53,8	0,8
	Corrosão por fresta	4	53,0	49,0	54,0	52,0	2,6
Contato com a Chama	Montado separado	8	59,0	56,0	54,0	56,3	2,5
	Corrosão por fresta	5	54,0	48,5	54,5	52,3	3,3
Chaminé	Montado separado	10	61,0	59,0	58,0	59,3	1,5
	Corrosão por fresta	12	65,0	64,0	63,0	64,0	1,0

As médias das durezas superficiais dos corpos de prova do aço ASTM A516 estão representadas no gráfico 9, com a representação do intervalo de confiança de mais ou menos um desvio padrão.

Para este material não ocorreu uma redução significativa na dureza superficial dos corpos de prova após a corrosão, em relação ao corpo de prova de referência. O corpo de prova que sofreu a corrosão exposto diretamente à chama da combustão

do biogás, montado individualmente apresentou uma variação na dureza superficial, que pode ser desprezada, quando é considerado o intervalo de confiança.

GRÁFICO 9: Dureza superficial média dos corpos de prova de aço ASTM A516



Os corpos de prova que foram expostos diretamente à chama da combustão do biogás apresentaram uma redução mais significativa na sua dureza superficial, de forma mais discreta no aço ASTM A516 e de forma mais acentuada no aço ASTM A178. Esta redução na dureza superficial pode ser atribuída à presença das camadas de cementita, com a presença das trincas decorrentes do processo de retração, devido ao resfriamento do material.

A presença de ferrita α em maior quantidade no aço ASTM A516, em comparação ao aço ASTM 178, pode ser atribuída como responsável pela menor redução na dureza superficial, ocorrida no aço ASTM A516.

4.5 CONSIDERAÇÕES

O processo de corrosão na câmara de corrosão, em contato com o biogás *in natura*, é menos agressivo, com relação à perda de massa, que em contato direto com a chama e em contato com os gases da combustão, na chaminé.

O processo de corrosão dos materiais expostos diretamente à chama provoca o deplacamento do material e torna-se mais agressivo quando está associado ao “estresse térmico”, decorrente de sucessivos de ciclos de aquecimento e resfriamento, e também a períodos mais longos de inatividade. Estas condições aceleram o processo de deplacamento do material, contribuindo para uma maior perda de massa este deplacamento do material é conseqüência da temperatura elevada, uma vez que não foi observado nos corpos de prova em contato com o biogás *in natura* ou nos corpos de prova expostos aos gases da combustão, na chaminé.

Os materiais expostos diretamente à chama apresentaram uma taxa de corrosão inicial elevada, atingindo 8 a 10 mm por ano, nas primeiras horas de exposição, no entanto esta taxa de corrosão reduz significativamente como passar do tempo. Para 314 horas de exposição as taxas de corrosão mantiveram-se na faixa de 1 a 2 mm por ano.

O processo de corrosão dos materiais expostos aos gases da combustão, na chaminé torna-se mais agressivo com o passar do tempo, apresentando menor perda de massa nas fases iniciais. Após 132 horas de exposição a perda de massa torna-se mais intensa, podendo ser comparada àquela que ocorre quando o material é exposto diretamente à chama. A presença do vapor de água resultante da combustão e da própria umidade do ar, presentes no ambiente da chaminé, associados à presença dos sulfatos e sulfetos, tornam este ambiente mais agressivo, sob o aspecto corrosão.

No ambiente da fornalha, onde os corpos de prova estão em contato direto com a chama, a temperatura elevada é fator preponderante para o processo de corrosão mais agressivo.

A corrosão causada pelo contato dos materiais em contato com o biogás *in natura* ocorre de forma superficial, enquanto que a corrosão causada pelo contato com os gases resultantes da combustão, na chaminé, e em contato direto com a chama ocorre de maneira mais profunda, provocando a retirada de material em camadas mais profundas.

Como forma de exemplificar a aplicação da taxa de corrosão da determinação do fator "C", da equação 4, para o casco cilíndrico de uma caldeira hipotética, construída em chapa de aço ASTM A516 (grau 65), projetada para um pressão máxima de trabalho admissível de 10 kPa, e cujo projeto indique a necessidade de um diâmetro de 1000 mm para este casco , teremos

t = mínima espessura requerida (mm) (valor a ser determinado)

P = Pressão máxima de trabalho admitida (PMTA) kPa

$P = 1000$ kPa (10 bar)

D = Diâmetro externo do cilindro (mm)

$D = 1000$ mm

S = Máxima tensão de escoamento do material, na temperatura

$S = 450.000$ kPa (tabela 2 pág 929 ASME Code - Section II - Part A, 2010)

E = Eficiência da junta soldada

$E = 1,0$, conforme PG-27.4.4

y = Coeficiente de temperatura

$y = 0,4$, conforme PG-27.4.6 – nota 6)

C = Tolerância mínima para estabilidade mecânica.

Para uma vida útil de 10 anos, considerando uma taxa de corrosão de 0,8 mm ao ano, para o material, nas condições avaliadas:

$C_{\text{mínimo}} = \text{Tx corrosão} \cdot \text{Vida útil}$

$C_{\text{mínimo}} = 1 \text{ (mm/ano)} \cdot 10 \text{ anos}$

$C_{\text{mínimo}} = 8 \text{ mm}$

Assim:

$$t = \left(\frac{PD}{2SE + 2yP} \right) + C$$

A espessura mínima necessária para este casco cilíndrico será:

$$t = \left(\frac{1.000.000}{900.000 + 800} \right) + 8$$

$$t = 1,11 + 8$$

$$t = 9,11 \text{ mm}$$

Desta forma, para uma vida útil, mínima de 10 anos, este elemento, nesta aplicação, deverá ter uma espessura mínima de 9,11 mm

Para prever a vida útil, em anos, de um tubo de aço ASTM A178, com 63,7mm de diâmetro e espessura de parede de 3,5mm, nas mesmas condições,

t= espessura requerida (mm)

t= 3,5 mm

P = Pressão máxima de trabalho admitida (PMTA) kPa

P = 1000 kPa (10 bar)

D = Diâmetro externo do cilindro (mm)

D= 1000 mm

S = Máxima tensão de escoamento do material, na temperatura

S = 450.000 kPa (tabela 2 pág 929 ASME Code - Section II - Part A, 2010)

E = Eficiência da junta soldada

E=1,0, conforme PG-27.4.4

y = Coeficiente de temperatura

y=0,4, conforme PG-27.4.6 – nota 6)

C = Tolerância mínima para estabilidade mecânica. (valor ser determinado)

Assim:

$$t = \left(\frac{PD}{2SE + 2yP} \right) + C$$

$$C = t - \left(\frac{PD}{2SE + 2yP} \right)$$

$$C = 3,5 - \left(\frac{1000 \cdot 63,7}{900.000 + 800} \right)$$

$$C = 3,5 - 0,07$$

$$C = 3,43 \text{ mm}$$

Considerando uma taxa de corrosão de 2 mm ao ano, para este material, nestas condições, é esperada uma vida útil de:

$$\text{Vida útil} = \left(\frac{C}{\text{Taxa de Corrosão}} \right)$$

$$\text{Vida útil} = \left(\frac{3,43}{2} \right)$$

$$\text{Vida útil} = 1,7 \text{ anos}$$

Desta forma, a vida útil esperada para este tipo de elemento, nesta aplicação, seria de 1,7 anos

5 CONCLUSÕES

O sulfeto de hidrogênio H_2S , presente no biogás, ataca o mesmo material de maneiras distintas, conforme as condições de temperatura, ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento e presença de umidade.

A composição química e a presença de elementos de liga na estrutura do aço influenciam na sua resistência à corrosão pelo sulfeto de hidrogênio, nas diferentes condições.

O “estresse térmico”, provocado por ciclos de aquecimento e resfriamento, bem como longos períodos de inatividade, são de extrema importância para a determinação da vida útil de uma caldeira geradora de vapor, que utilize biogás *in natura* como combustível.

A corrosão provocada pelo sulfeto de hidrogênio, presente no biogás *in natura*, não altera de forma significativa a estrutura cristalina do aço exposto às diversas condições de uso deste biogás, como combustível em caldeiras geradoras de vapor.

A corrosão causada pelo sulfeto de hidrogênio provoca maior influência na dureza superficial do aço ASTM A178, principalmente quando exposto diretamente à chama da combustão do biogás. Devido ao diâmetro reduzido dos tubos produzidos com este material, se comparados às dimensões das partes da caldeira que são fabricadas com o aço ASTM A516 ou ASTM A285, esta redução na resistência mecânica, indicada pela redução da dureza, não resulta em alterações significativas na metodologia de dimensionamento e especificação dos tubos fabricados em aço ASTM A178, para aplicação em caldeiras geradoras de vapor.

No projeto de elementos estruturais de uma caldeira geradora de vapor que utilizem biogás *in natura* como combustível, o conhecimento da taxa de corrosão à que estes elementos estarão sujeitos e a determinação da vida útil esperada para estes elementos permite definir o fator “C” da equação 4. Para o projeto de um equipamento, para o qual é comum uma vida útil de até 25 anos, seriam admitidas taxas de corrosão inferiores a 1 mm por ano, para o aço ASTM A516, o qual é utilizado para a fabricação de elementos estruturais que não devem ser substituídos, em caldeiras geradoras de vapor.

Uma vez que os tubos, fabricados com o aço ASTM A178 tem como função principal promover a troca térmica entre os gases da combustão e água, transformando-a em vapor, um aumento significativo na espessura destes elementos, à título de sobreespessura para corrosão, resultará em redução do rendimento da caldeira, e conseqüente aumento no consumo de combustível. Desta forma, o conhecimento da taxa de corrosão esperada para este material permitirá estimar uma vida útil para estes elementos, uma vez que a sua substituição, ao longo da vida útil do equipamento, é esperada. É possível admitir taxas de corrosão de 1,5 a 2 mm ao ano para estes elementos.

Os gases da combustão, presentes na chaminé, onde as temperaturas são inferiores, causam um processo de corrosão mais agressivo, com taxas de corrosão crescentes em função do tempo, independentemente da composição química do aço. Desta forma, é possível o emprego de materiais menos nobres, como os aços de baixo carbono e sem elementos de liga (de menor custo) na fabricação dos elementos que não estejam sujeitos aos esforços causados pela pressão interna da caldeira, como os dutos de gases e a própria chaminé.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, C.M.C. et al. **Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica**. Revista Ciência Rural, Santa Maria, v.34, n6, p.1897-1902, nov/dez. 2004. Disponível em:
- AMIN, M.A.; et al. **The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies**. Electrochimica Acta, v. 52, n 11, p. 3588–3600, mar 2007
- API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE). **Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refinign Industry – API Recommended practice 571**, 372 p, 2011
- ASM (AMERICAN SOCIETY OF METALS). **Metals Handbook – Vol 9 – Metallography And Microstructures**, 1626 p, 1998
- ASME (AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS). **Boylor & Pressure Vesel Code – Section I - Rules for Construction of Power Boilers**, 312 p, 2010
- ASME (AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS). **Boylor & Pressure Vesel Code – Section II – Materials Part A - Ferrous Material Specifications**, 866 p, 2010
- ASTM International. **ASTM E10-14 Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials**, 32 p, 2014.
- ASTM International. **ASTM E18-14a Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials**, 38 p, 2014.
- ASTM International. **ASTM G1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, 9 p, 2011.
- BACKES, G.M. **Avaliação do processo de digestão anaeróbia na geração de energia a partir de dejetos suínos e bovinos de leite com suplementação de glicerina residual bruta oriunda da produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento – Centro de Educação UNIVATES, Lageado, 108 p. 2011. Disponível em: <<http://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/211/1/GladisBackes.pdf>>. Acesso em: 02 maio. 2013.
- BAZZO, E. **Geração de Vapor**. Florianópolis, SC: Editora da UFSC, 216 p, 1995.
- BUDNIKOV, P.P.; GNISTLLNG, A.M. **Reactions in Mistur of Solids**. Ohio: Foreing Technology Division – US Air Force, 564 p, 1961.

CAI, Z.H. et al. **Unique impact of ferrite in influencing austenite stability and deformation behavior in a hot-rolled Fe–Mn–Al–C steel**, *Material Science & Engineering A*, vol. 595, p 86–91, Fev 2014. Disponível em <http://ac.els-cdn.com/S092150931301352X/1-s2.0-S092150931301352X-main> consultado em 07/01/2015

CAMPOS, J.R. (Coord.) **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. 1ª. Ed, Rio de Janeiro: ABES, 1999, 443p. Disponível em:<<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/prosabcamposfinal.pdf>>. Acesso em: 29 abr. 2013.

CALLISTER Jr, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 975 p, 2008.

CARDOSO, S. P. et al. **Avaliação De Indicadores De Uso Diverso Como Inibidores De Corrosão**. *Quim. Nova*, v. 28, n. 5, p. 756–760, 2005.

CARVALHO Jr, J.A.; MCQUAY, M. **Princípios da Combustão Aplicada**. Florianópolis: UFSC, 2007.

CHERNICHARO, C.A.L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Segrac, 1997.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferro Fundido**. 5.ed.São Paulo;ABM, 1984.

COELHO, S.T. et al. **Geração De Energia Elétrica A Partir Do Biogás Proveniente Do Tratamento De Esgoto**. Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural, 2006.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre - RS: EdIPUCRS, 60 p, 2007.

GANG, U.G., LEE, J.C. e NAM, W.J. **Effect of Prior Microstructures on the Behavior of Cementite Particles during Subcritical annealing of Medium Carbon Steels**. *Metals and Materials International*, v. 15, n. 5, p. 719-725, 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro-RJ: Ed. Guanabara, 2ª Ed, 453 p., 1987.

INOUE, K.R.A. **Produção de Biogás, Caracterização e aproveitamento agrícola do biofertilizante obtido na digestão da manipueira**. 2008. 92 f. Dissertação Pós-Graduação em Engenharia Agrícola - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008. Disponível em: <http://www.ufv.br/dea/ambiagro/gallery/publica%C3%A7%C3%B5es/tesekelesms.pdf> . Acesso em: 30 abr.2013.

JONES, D.A. **Principles and Prevention of Corrosion**. NJ – USA: Macmillan Publishing Company; 1ª Ed; 568p, 1992.

KOTZ, J.C.; TREICHEL, P.M.; WEAVER, G.C. **Química Geral e Reações Químicas Vol 2**. São Paulo: Thomson Learning, 2010.

LEITE, N.R.; MILITÃO, R.A. **Tipos e Aplicações de Caldeiras**. São Paulo-SP: *Escola Politécnica da USP*, 2008. Disponível em: <http://www.pme.poli.usp.br/sisea/Portugues/disciplinas/2008/ArtigosCorretosRecebidadosAte12Set-PROMINP.pdf>. Acesso em 12 de Maio de 2011.

MACDONALD, D. D.; ROBERTS, B.; HYNE, J. B. **The corrosion of carbon steel by wet elemental sulphur**. *Corrosion Science*, v. 18, n. 5, p. 411–425, 1978

Ministério de Minas e Energia (MME). **Balanço Energético Nacional (BEN) 2013 – Ano base 2012**. Brasília-DF: Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2013. Disponível em <www.ben.epe.gov.br>. Acesso em: mai 2014.

MERCADO, W.B. et al. **Obtención de Cementita a Partir de Polvos de Hierro y Carbono Tipo Industrial Mediante Aleación Mecánica**, *Revista Colombiana de Física*, vol. 40, no. 1, pp. 101–103, 2008. Disponível em http://revcolfis.org/publicaciones/vol40_1/4001101.pdf acessado em 08/01/2015

MOREIRA, R.M.; **Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo**. Tese de Doutorado em Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MONTEIRO, A.J.S.C.; **Revestimentos multicamada PVD com comportamento electrocrômico**, Dissertação de Mestrado em Física - Universidade do Minho, Braga - Portugal, 2005. Disponível em <http://hdl.handle/1822/3280>. Consultado em 11/01/2015.

NRC (National Research Council). **The use of drugs in Food Animals. Benefits and Risks**. Washington D.C.: National Academy Press, 1999.

PARZIANELLO, J.E. **Avaliação da biodigestão anaeróbia da mistura de resíduos avícolas e lácteos**. Monografia de Bacharelado em Química Industrial - Universidade Tecnológica Federal Paraná, Pato Branco, 2011. Disponível em:< http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/437/1/PB_COQUI_2011_2_10.pdf >. Acesso em: 25 jun. 2013.

PECORA, V. **Implantação de uma Unidade Demonstrativa de Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás de Tratamento do Esgoto Residencial da USP – Estudo de Caso**. Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia (PIPGE) do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

PINEAU, S. et al. **Formation of the Fe (II–III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase**. *Corrosion Science*, v. 50, n. 4, p. 1099-1111, 2008.

PRATI, L. **Geração De Energia Elétrica A Partir Do Biogás Gerado Por Biodigestores**. Monografia de Conclusão do Curso de Graduação de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Paraná, 2010.

RAMOS, R.P.B. **Difusão Iônica em Filmes de Cr₂O₃ e Sua Relação Com a Taxa de Oxidação do Aço Inoxidável Austenítico AISI 304**, Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Ouro Preto, 2014. Disponível em: <http://www.redemat.ufop.br/arquivos/teses/2014/Difusaolonica.pdf>. Acesso em 11 jan. 2015.

SANTOS, N.S. **Geração De Energia Elétrica A Partir Do Biogás Produzido Na Estação De Tratamento De Esgotos De Madre De Deus - Bahia**. Dissertação de Mestrado Profissional em Tecnologias Aplicadas a Bioenergia - Faculdade De Tecnologia E Ciências de Salvador, 2009.

SILVA, A.G.S.G. **Estudo do comportamento eletroquímico do sistema nióbio/óxido sob carregamentos cíclicos de hidrogênio**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH24/Aleksandra-Gouveia-Santos_PRH24_UFPR_M.pdf. Acesso em: 12 de maio 2012.

SOUZA, M.E. **Fatores que Influenciam a digestão anaerobia**. Revista DAE, V.44, n. 137, p. 88-94, jun 1984. Disponível em: http://www.revistadae.com.br/artigos/artigo_edicao_137_n_1173.pdf. Acesso em: 08 jun. 2013.

SOUZA, S.A. **Ensaaios Mecânicos de Materiais Metálicos**. São Paulo: Blücher, 286 p, 1982.

TELLES, P.C.S. **Vasos de Pressão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2ª. Ed, 301p, 1991.

VAN VLACK, Lawrence Hall. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Blücher, 13ª. Reimpressão (2000), 426 p., 1970.

VENCATO, I. **Estruturas Cristalinas por Difração de Raios X**. Caderno Brasileiro de Ensino de Física - Florianópolis, vol. 5, no. 3, pp. 168–171, 1985.

WONGSAPAI, W.; THIENBURANATHUM, P.; RERKKRIENGKRAI, P. **Biogas Situation and Development in Thai Swine Farm** ICREP, 2010. Disponível em: http://www.icrepq.com/icrepq-08/269_wongsapai.pdf

WRANGLÉN, G. **Review article on The Influence of Sulphide Inclusions on the Corrodibility of Fe and Steel**. Corrosion Science, v. 9, n. 8, p. 585-602, 1969.

ANEXOS

ANEXO I: Procedimentos Padronizados Para Preparação, Limpeza E Avaliação De Corpos De Prova Em Testes De Corrosão

Adaptado de ASTM G1-03-2011

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens

7. Métodos para Limpeza após os Testes

7.1 – Os procedimentos para remoção dos produtos da corrosão podem ser divididos em três categorias: Mecânicos, químicos e eletrolíticos.

7.1.1 Um procedimento ideal deve remover apenas os produtos da corrosão e não provocar a remoção de algum metal base. Para a determinação da perda de massa do metal base, durante a remoção dos produtos da corrosão, uma réplica de um corpo de prova de controle deve ser limpo pelo mesmo procedimento, utilizado no corpo de prova de teste. Pelo controle da massa do corpo de prova de referência, antes e após a limpeza, a extensão das perdas de metal, resultantes da limpeza pode ser utilizada para corrigir a perda de massa por corrosão.

7.1.2 – O procedimento do item 7.1.1 pode não ser aplicável quando corpos de prova fortemente corroídos serão limpos. A aplicabilidade de uma réplica do procedimento de limpeza das superfícies corroídas dos corpos de prova, poderão muitas vezes, mesmo na ausência dos produtos de corrosão, resultar na continuidade da perda de massa. Isto é em decorrência da superfície corroída, particularmente em casos de ligas multifásicas, e muitas vezes mais susceptível à corrosão pelo procedimento de limpeza, que uma superfície recentemente usinada ou polida. Em tais casos o seguinte método de determinação da perda de massa devido à limpeza é preferido.

7.2 Procedimentos químicos envolvem imersão do corpo de prova em uma solução específica que é destinada a remover os produtos de corrosão com a mínima dissolução de algum metal base. Vários procedimentos são listados na tabela A1.1. A escolha do procedimento químico a ser usado é uma questão de tentativas e erros, para estabelecer método mais efetivo para um metal específico e tipo de produto de corrosão. (Atenção: estes métodos podem ser perigosos para pessoas).

7.2.1 Limpeza química geralmente é precedida por uma leve escovação (esponja não metálica) ou limpeza ultrassônica nos corpos de prova.

7.2.2 Retiradas intermitentes dos corpos de prova, da solução de limpeza, para leve escovação ou limpeza por ultrassom, geralmente podem facilitar a remoção dos produtos da corrosão mais fortemente aderidos.

7.2.3 Geralmente a limpeza química é seguida por leve escovação ou limpeza por ultrassom em água, para remover os produtos perdidos.

7.3 Limpeza eletrolítica também pode ser utilizada para a remoção dos produtos da corrosão. Vários métodos utilizáveis para corpos de prova corroídos, de ferro, ferro fundido ou aço.

7.4 Procedimentos mecânicos podem incluir raspagem, esfregamento, escovamento, limpeza ultrassônica, choques mecânicos e jateamento (jateamento de areia, jateamento de água e assim por diante). Estes métodos geralmente são utilizados para remover produtos de corrosão fortemente encrustados. Esfregamento com uma esponja não metálica e uma lixa levemente abrasiva com água destilada, também podem ser utilizadas para remover os produtos da corrosão.

TABELA A1.1: Procedimentos de Limpeza Química para Remoção de Produtos da Corrosão.

Designação	Material	Solução	Tempo	Temperatura	Observações
C 3.1	Ferro e aço	1000 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) 20 g antimony trioxide (Sb ₂ O ₃) 50 g stannous chloride (SnCl ₂)	1 a 25 min	20 a 25°C	A solução deve ser agitada vigorosamente ou os corpos de prova devem ser escovados. Em alguns casos, podem ser necessários longos tempos.
C 3.2	Ferro e aço	50 g sodium hydroxide (NaOH) 200 g granulated zinc or zinc chips Água até completar 1000 mL	30 a 40 min	80 a 90°C	Cuidados devem ser praticados no uso de algum pó de zinco, uma vez que pode ocorrer a ignição espontânea, com a exposição ao ar.
C 3.3	Ferro e aço	200 g sodium hydroxide (NaOH) 20 g granulated zinc or zinc chips Reagent water to make 1000 mL	30 a 40 min	80 a 90°C	Cuidados devem ser praticados no uso de algum pó de zinco, uma vez que pode ocorrer a ignição espontânea, com a exposição ao ar.
C 3.4	Ferro e aço	200 g diammonium citrate ((NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇) Reagent water to make 1000 mL	20 min	75 a 90°C	Dependendo da composição do produto da corrosão, pode ocorrer o ataque ao metal base.
C 3.5	Ferro e aço	500 mL hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) 3.5 g hexamethylene tetramine Reagent water to make 1000 mL	10 min	20 a 25°C	Em alguns casos, podem ser necessários longos tempos.
C 3.6	Ferro e aço	Molten caustic soda (NaOH) with 1.5–2.0 % sodium hydride (NaH)	1 a 20 min	370°C	Para maiores detalhes, recorrer ao Boletim de Informação Técnica SP29-370, "DuPont SodiumHydride Descaling Process Operating Instructions."

Fonte: Adaptado de ASTM G1-03 – 2011 Tabela A1.1.

ANEXO II: RELATÓRIOS DE TEMPOS DE EXPOSIÇÃO

RELATÓRIO DE TEMPO DE EXPOSIÇÃO					
Tempo 1					
Dia			Início	Fim	Tempo exposição
1	05/jul	sábado	17:40	02:30	7:50
2	07/jul	segunda	08:50	19:50	11:00
3	08/jul	terça	10:20	19:50	9:30
4	09/jul	quarta	09:40	22:10	12:30
5	10/jul	quinta	09:10	17:10	8:00
6	11/jul	sexta	09:10	16:10	7:00
7	14/jul	segunda	11:20	23:10	11:50
8	15/jul	terça	10:14	12:14	2:00
9	16/jul	quarta	07:50	13:00	5:10
Total horas de exposição:					79:74
Média horas por dia:					8:19

RELATÓRIO DE TEMPO DE EXPOSIÇÃO					
Tempo 2					
Dia			Início	Fim	Tempo exposição
1	17/jul	quinta	17:00	18:00	1:00
2	18/jul	sexta	09:00	11:30	2:30
3	19/jul	sábado	09:00	15:00	6:00
4	22/jul	terça	15:30	18:20	2:50
5	23/jul	quarta	15:20	18:10	2:50
6	24/jul	quinta	10:35	16:35	6:00
7	25/jul	sexta	11:45	16:15	4:30
8	26/jul	sábado	11:00	15:00	4:00
9	28/jul	segunda	10:50	15:50	5:00
10	29/jul	terça	16:00	18:15	2:15
11	30/jul	quarta	12:00	13:15	01:15
12	31/jul	quinta	11:00	16:30	5:30
13	02/ago	sábado	12:00	17:00	5:00
14	05/ago	terça	11:20	16:40	5:20
15	07/ago	quinta	14:00	15:00	1:00
16	08/ago	sexta	17:00	21:00	4:00
17	09/ago	sábado	09:30	11:30	2:00
18	10/ago	domingo	10:45	16:15	5:30
19	12/ago	terça	12:00	16:40	4:40
20	13/ago	quarta	15:00	17:00	2:00
21	15/ago	sexta	10:00	17:30	7:30
22	16/ago	sábado	10:30	19:00	8:30
23	17/ago	domingo	11:20	14:00	2:40
24	18/ago	segunda	15:20	17:00	1:40
25	19/ago	terça	09:30	11:30	2:00
26	21/ago	quinta	11:00	12:30	1:30
27	22/ago	sexta	08:30	09:30	1:00
28	23/ago	sábado	08:30	19:30	11:00
29	24/ago	domingo	09:10	17:10	8:00
30	25/ago	segunda	08:15	15:15	7:00
31	26/ago	terça	09:30	11:30	2:00
32	27/ago	quarta	08:10	10:50	2:40
33	28/ago	quinta	08:30	09:30	1:00
34	29/ago	sexta	08:30	17:00	8:30
Total horas de exposição:					132:74
Média horas por dia:					3:54

RELATÓRIO DE TEMPO DE EXPOSIÇÃO					
Tempo 3					
Dia			Início	Fim	Tempo exposição
1	30/ago	Sábado	11:50	18:50	07:00
2	31/ago	Domingo	9:10	12:40	03:30
3	10/set	Quarta	15:00	18:00	03:00
4	11/set	Quinta	15:00	18:00	03:00
5	13/set	Sábado	10:00	19:00	09:00
6	14/set	Domingo	8:00	20:00	12:00
7	17/set	Quarta	8:00	18:00	10:00
8	18/set	Quinta	16:00	21:00	05:00
9	19/set	Sexta	15:00	18:30	03:30
10	20/set	Sábado	9:00	0:00	15:00
11	21/set	Domingo	1:00	6:30	05:30
12	25/set	Quinta	8:30	15:00	06:30
13	26/set	Sexta	9:30	17:15	07:45
14	27/set	Sábado	10:00	20:00	10:00
15	28/set	Domingo	14:00	19:00	05:00
16	29/set	segunda	9:30	18:00	08:30
17	30/set	terça	7:30	12:00	04:30
18	30/set	terça	15:30	23:00	07:30
19	30/set	terça	4:30	7:30	03:00
20	01/out	Quarta	11:30	18:00	06:30
21	02/out	Quinta	9:15	18:00	08:45
22	03/out	Sexta	8:30	18:00	09:30
23	05/out	Domingo	19:30	23:45	04:15
24	07/out	terça	9:00	18:00	09:00
25	08/out	Quarta	8:45	15:15	06:30
26	09/out	Quinta	8:45	16:00	07:15
27	10/out	Sexta	8:45	18:00	09:15
28	11/out	Sábado	15:45	22:30	06:45
29	12/out	Domingo	14:00	17:00	03:00
30	13/out	segunda	8:30	14:30	06:00
31	15/out	Quarta	15:00	20:00	05:00
32	16/out	Quinta	8:45	18:00	09:15
33	17/out	Sexta	9:30	22:00	12:30
34	18/out	Sábado	0:00	9:30	09:30
35	20/out	segunda	8:30	18:30	10:00
36	21/out	terça	16:00	23:00	07:00
37	22/out	Quarta	17:00	0:00	07:00
38	23/out	Quinta	8:30	11:30	03:00
39	25/out	Sábado	12:00	22:00	10:00
40	26/out	Domingo	10:00	16:00	06:00
41	27/out	segunda	8:00	12:00	04:00
42	28/out	terça	9:00	16:00	07:00
43	29/out	Quarta	10:00	18:00	08:00
44	30/out	Quinta	9:30	15:30	06:00
45	31/out	Sexta	14:30	18:30	04:00
Total horas de exposição:					314:15
Média horas por dia:					06:54

ANEXO III: Registros de massa

ASTM A 178 - Tempo 1										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	2,20	30,50	7,86	941,4	12,4815	12,5015	12,4606	0,0209
	montado separado	2	2,30	29,50	7,86	896,6	12,2181	12,2383	12,1926	0,0255
	par montado para Corrosão por fresta	3	2,35	28,20	7,86	832,8	12,2202	12,2426	12,1914	0,0288
		4	2,50	30,70	7,86	981,3	14,4172	14,4502	14,3836	0,0336
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	2,60	30,70	7,86	991,0	14,9990	15,0220	14,917	0,0820
		6	2,40	30,70	7,86	971,7	13,8141	13,8366	13,7343	0,0798
	montado separado	7	2,30	30,80	7,86	967,6	13,3207	13,3418	13,2545	0,0662
	montado separado	8	2,50	30,80	7,86	987,0	14,4623	14,4833	14,3956	0,0667
Na Chaminé	par montado para Corrosão por fresta	9	2,30	30,80	7,86	967,6	13,3669	13,4095	13,3165	0,0504
		10	2,20	30,10	7,86	919,6	11,3590	11,3921	11,3208	0,0382
	montado separado	11	2,25	30,10	7,86	924,3	12,4907	12,5099	12,4652	0,0255
	montado separado	12	2,50	32,00	7,86	1055,6	15,6861	15,7102	15,6542	0,0319

ASTM A 178 - Tempo 2										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	3,70	33,50	7,86	1270,8	21,9132	20,0201	21,7719	0,1413
	montado separado	2	3,55	33,50	7,86	1255,0	22,8667	20,9773	22,7097	0,1570
	par montado para Corrosão por fresta	3	3,70	33,50	7,86	1270,8	23,3494	23,4695	23,2128	0,1366
		4	3,70	33,50	7,86	1270,8	23,8047	23,9036	23,6865	0,1182
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	3,50	33,50	7,86	1249,8	22,4408	22,5692	21,6871	0,7537
		6	3,30	33,50	7,86	1228,7	21,9657	22,0515	21,2050	0,7607
	montado separado	7	3,70	33,50	7,86	1270,8	22,5696	21,9005	21,2259	1,3437
	montado separado	8	3,60	33,50	7,86	1260,3	22,9900	22,5834	21,5111	1,4789
Na Chaminé	montado separado	9	3,70	33,50	7,86	1270,8	23,6717	23,7451	23,5014	0,1703
	montado separado	10	3,55	33,50	7,86	1255,0	22,2168	22,2856	22,0892	0,1276
	par montado para Corrosão por fresta	11	3,80	33,50	7,86	1281,3	22,3215	22,3901	22,1586	0,1629
		12	3,60	33,50	7,86	1260,3	23,9214	23,9770	23,7206	0,2008

ASTM A 178 - Tempo 3										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	3,15	33,50	7,86	1212,9	21,8248	21,9083	21,6955	0,1293
	montado separado	2	3,15	33,50	7,86	1212,9	21,7243	21,8376	21,5750	0,1493
	par montado para Corrosão por fresta	3	3,18	33,50	7,86	1216,1	22,0589	22,2361	21,8019	0,2570
		4	3,29	33,50	7,86	1227,7	22,7716	22,9046	22,6010	0,1706
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	3,23	33,50	7,86	1221,3	22,3419	22,4483	21,6977	0,6442
		6	3,10	33,50	7,86	1207,7	21,3633	21,4684	20,6390	0,7243
	montado separado	7	3,00	33,50	7,86	1197,1	20,7391	20,7599	19,8001	0,9390
	montado separado	8	3,20	33,50	7,86	1218,2	22,0980	22,1343	21,6080	0,4900
Na Chaminé	montado separado	9	3,20	33,50	7,86	1218,2	22,2463	22,0557	21,5793	0,6670
	montado separado	10	3,30	33,50	7,86	1228,7	22,6390	22,6662	22,0071	0,6319
	par montado para Corrosão por fresta	11	3,00	33,50	7,86	1197,1	20,4419	20,5649	19,9302	0,5117
		12	3,30	33,50	7,86	1228,7	23,0720	23,2720	22,5756	0,4964

ASTM A285 - Tempo 1										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	8,90	26,30	7,86	1278,6	37,4236	37,4440	37,4033	0,0203
	montado separado	2	9,00	26,20	7,86	1279,9	37,6365	37,6562	37,6160	0,0205
	par montado para Corrosão por fresta	3	9,10	26,30	7,86	1295,1	38,1583	38,1761	38,1385	0,0198
		4	9,10	26,30	7,86	1295,1	38,3684	38,3915	38,3452	0,0232
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	9,20	26,30	7,86	1303,4	38,5924	38,5444	38,2238	0,3686
		6	9,20	26,10	7,86	1289,4	38,0463	37,9619	37,6676	0,3787
	montado separado	7	9,10	26,20	7,86	1288,1	38,0650	37,8710	37,7002	0,3648
	montado separado	8	9,10	26,16	7,86	1285,4	37,9398	37,8941	37,6157	0,3241
Na Chaminé	par montado para Corrosão por fresta	9	9,10	26,40	7,86	1302,1	38,5950	38,6514	38,5220	0,0730
		10	9,00	26,30	7,86	1286,9	38,0069	38,0598	37,9331	0,0738
	montado separado	11	9,10	26,30	7,86	1295,1	38,2883	38,3218	38,2407	0,0476
	montado separado	12	9,20	26,60	7,86	1324,5	39,5454	39,5778	39,5001	0,0453

ASTM A285 - Tempo 2										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	8,80	24,70	7,86	1162,0	35,0428	35,1596	34,9071	0,1357
	montado separado	2	9,20	24,70	7,86	1193,1	35,9145	36,0378	35,7683	0,1462
	par montado para Corrosão por fresta	3	9,00	24,70	7,86	1177,5	37,0622	37,1742	36,9315	0,1307
		4	8,80	24,70	7,86	1162,0	36,0267	36,1310	35,9105	0,1162
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	9,20	24,70	7,86	1193,1	38,4450	38,4819	37,7562	0,6888
		6	9,00	24,70	7,86	1177,5	36,7240	36,7510	36,0693	0,6547
	montado separado	7	9,00	24,70	7,86	1177,5	36,9039	36,4151	35,6464	1,2575
	montado separado	8	9,00	24,70	7,86	1177,5	36,9328	36,5178	35,4146	1,5182
Na Chaminé	montado separado	9	9,00	24,70	7,86	1177,5	37,1396	37,1606	36,9793	0,1603
	montado separado	10	8,95	24,70	7,86	1173,7	36,8414	36,9218	36,6813	0,1601
	par montado para Corrosão por fresta	11	9,05	24,70	7,86	1181,4	36,7241	36,7471	36,6048	0,1193
		12	8,90	24,70	7,86	1169,8	37,1357	37,1706	37,0079	0,1278

ASTM A285 - Tempo 3										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	8,80	24,70	7,86	1162,0	35,7146	35,8041	35,6142	0,1004
	montado separado	2	9,20	24,70	7,86	1193,1	35,1499	35,2514	35,0267	0,1232
	par montado para Corrosão por fresta	3	9,00	24,70	7,86	1177,5	35,4847	35,6123	35,3070	0,1777
		4	8,80	24,70	7,86	1162,0	35,3887	35,5245	35,2123	0,1764
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	9,20	24,70	7,86	1193,1	34,8417	34,8753	34,2801	0,5616
		6	9,00	24,70	7,86	1177,5	34,9448	34,9370	34,4019	0,5429
	montado separado	7	9,00	24,70	7,86	1177,5	35,5133	35,2778	34,7607	0,7526
	montado separado	8	9,00	24,70	7,86	1177,5	36,1761	36,0367	35,6726	0,5035
Na Chaminé	montado separado	9	9,00	24,70	7,86	1177,5	36,3441	36,0112	35,7268	0,6173
	montado separado	10	8,95	24,70	7,86	1173,7	35,8259	36,3347	35,2145	0,6114
	par montado para Corrosão por fresta	11	9,05	24,70	7,86	1181,4	35,8098	35,9964	35,4663	0,3435
		12	8,90	24,70	7,86	1169,8	36,2736	36,4448	35,9390	0,3346

ASTM A516 - Tempo 1										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	12,00	25,40	7,86	1464,3	47,0631	47,1042	47,0167	0,0464
	montado separado	2	12,00	25,80	7,86	1495,4	48,4375	48,4776	48,3910	0,0465
	par montado para Corrosão por fresta	3	12,10	26,10	7,86	1527,2	50,0541	50,0880	50,0153	0,0388
	par montado para Corrosão por fresta	4	11,90	26,10	7,86	1510,8	49,3933	49,4241	49,3578	0,0355
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	11,90	25,70	7,86	1479,5	47,8769	47,8597	47,4110	0,4659
	par montado para Corrosão por fresta	6	11,80	25,90	7,86	1487,0	48,2662	48,2451	47,7227	0,5435
	montado separado	7	11,90	25,50	7,86	1464,0	46,9517	46,8802	46,2142	0,7375
	montado separado	8	12,20	26,00	7,86	1527,4	50,2369	50,2204	49,6813	0,5556
Na Chaminé	par montado para Corrosão por fresta	9	12,10	25,50	7,86	1480,0	47,8595	47,9164	47,7830	0,0765
	par montado para Corrosão por fresta	10	12,10	25,60	7,86	1487,9	48,2199	48,2832	48,1465	0,0734
	montado separado	11	11,90	25,60	7,86	1471,8	47,5470	47,5908	47,4913	0,0557
	montado separado	12	12,05	25,80	7,86	1499,5	48,8839	48,9280	48,8253	0,0586

ASTM 516 - Tempo 2										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	11,90	26,00	7,86	1502,9	47,4428	47,6030	47,2635	0,1793
	montado separado	2	11,75	26,00	7,86	1490,7	44,4522	44,6131	44,2695	0,1827
	par montado para Corrosão por fresta	3	12,05	26,00	7,86	1515,2	43,7929	43,8853	43,6892	0,1037
		4	12,00	26,00	7,86	1511,1	48,9017	49,0107	48,7785	0,1232
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	12,10	26,00	7,86	1519,3	45,1632	45,1471	44,6410	0,5222
		6	12,10	26,00	7,86	1519,3	44,9552	44,9488	44,4385	0,5167
	montado separado	7	11,50	26,00	7,86	1470,3	45,9172	45,5382	44,5145	1,4027
	montado separado	8	11,90	26,00	7,86	1502,9	44,3469	44,2849	42,8468	1,5001
Na Chaminé	montado separado	9	12,10	26,00	7,86	1519,3	44,9937	45,0755	44,7929	0,2008
	montado separado	10	12,00	26,00	7,86	1511,1	47,9480	48,0325	47,7462	0,2018
	par montado para Corrosão por fresta	11	12,00	26,00	7,86	1511,1	43,7026	43,7994	43,5073	0,1953
		12	11,80	26,00	7,86	1494,8	48,1444	48,2339	47,9453	0,1991

ASTM A516 - Tempo 3										
Ponto de montagem	Condição	Copo de Prova	Espessura (mm)	diâmetro médio (mm)	massa específica a tabelada (g/cm ³)	Superfície (mm ²)	Massa			
							inicial (g)	com camada de corrosão depositada (g)	após limpeza superficial (g)	perda de massa (g)
Entrada do Biogás	montado separado	1	11,90	26,00	7,86	1502,9	49,5798	49,7339	49,3995	0,1803
	montado separado	2	11,90	26,00	7,86	1502,9	49,3518	49,5096	49,1916	0,1602
	par montado para Corrosão por fresta	3	11,70	26,00	7,86	1486,6	44,7130	48,6809	44,5286	0,1844
		4	11,80	26,00	7,86	1494,8	48,4885	44,8921	48,2671	0,2214
em Contato com a Chama	par montado para Corrosão por fresta	5	11,90	26,00	7,86	1502,9	45,5689	45,4440	44,8950	0,6739
		6	11,80	26,00	7,86	1494,8	45,2174	45,0602	44,5491	0,6683
	montado separado	7	11,60	26,00	7,86	1478,4	48,5074	48,4604	48,0499	0,4575
	montado separado	8	11,60	26,00	7,86	1478,4	48,5135	48,4805	48,0507	0,4628
Na Chaminé	montado separado	9	11,80	26,00	7,86	1494,8	49,1484	49,3656	48,4904	0,6580
	montado separado	10	10,90	26,00	7,86	1421,3	45,5165	45,6532	44,8754	0,6411
	par montado para Corrosão por fresta	11	12,00	26,00	7,86	1511,1	49,8040	50,0826	49,2353	0,5687
		12	10,70	26,00	7,86	1404,9	44,1819	44,4335	43,6473	0,5346

