

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304 E AISI 316, EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DA CANA EM USINAS DE AÇÚCAR E ÁLCOOL *

Péricles Bosquetti¹
Luis Fernando Gardengh²
Laura Alves Coelho³
Jose Roberto Garbin⁴
Maurício Angeloni⁵
Alessandro Fraga Farah⁶
Mirian Isabel Junqueira Sarni⁷

Resumo

Estudou-se o comportamento dos aços inoxidáveis AISI 304 e 316, quanto à corrosão causada pelo caldo da cana-de-açúcar nos processos que simulam a sua extração. Devido a inviabilidade de realização dos ensaios de imersão utilizando o próprio caldo da cana-de-açúcar de pH médio de 5,5, pela deterioração do caldo e da variedade da concentração devido a variedade da cana, do tempo de maturação e das condições ambientais expostas, foi utilizado o ácido cítrico, que é o precursor do ácido transaconítico, sendo este o ácido encontrado em maior concentração no caldo da cana, utilizando-se uma solução de 10% em massa, apresentando pH em torno de 5,0 [1]. As amostras permaneceram imersas por vários períodos de tempo, sendo que para tornar o ensaio acelerado, a solução foi submetida à ebulição durante todo período que as amostras ficaram imersas. Ao final de cada um dos períodos, os corpos de prova foram limpos, pesados e avaliados na relação de perda de massa por área, tendo-se medido a massa inicial bem como a área superficial inicial das mesmas. Foram obtidos resultados interessantes que mostram o ataque diferenciado da solução ácida a estes dois aços inoxidáveis, onde se observou a presença de "pites", cujo tamanho e quantidade dos mesmos foram diferentes, sendo que o AISI 304 foi o que sofreu maior ataque.

Palavras-chave: Usina de açúcar e álcool; AISI 304 e 316; Corrosão por Pites.

CORROSION RESISTANCE ASSESSMENT IN STAINLESS STEEL AISI 304 AND AISI 316, IN CANA OF EXTRACTION PROCESS IN SUGAR MILLS AND ALCOHOL

Abstract

We have studied the behavior of the AISI 304 and 316 stainless steel as for the corrosion, caused by the sugarcane juice in the processes that simulate the juice extraction. Due to the unfeasibility of the immersion tests realization using the actual juice of sugar cane, which has an average pH of 5,5, due to the juice deterioration, the variation of the elements concentration that composes itself due the sugarcane variety, maturing time and environmental conditions, citric acid was used, which is the precursor of transaconitic acid, being the acid present in greater concentration in the sugarcane juice, using a solution of 10% in mass, presenting pH around 5,0 [1]. The samples remained immersed for different periods of time and, to accelerate the essay, the solution was subjected to boiling during all the time the samples were immersed. At the end of each period, the test specimens were cleaned, weighed and evaluated in the relation of mass loss per area, having measured the initial mass as well as the initial superficial area of them. Interesting results were obtained which shows the differentiated attack of the acid solution to these two types of stainless steel, where it was observed the presence of "pits" whose size and quantity were distinct, being the AISI 304 the one which suffered the greatest attack.

Keywords: Sugar and alcohol mill; AISI 304 and 316; Pitting corrosion.

¹ Professor, Dr., Curso de Tecnologia em Mecânica e Manutenção Industrial, Faculdade de Tecnologia de Sertãozinho, FATEC, Sertãozinho, SP, Brasil.

² Graduação, Curso de Tecnologia em Mecânica: Processos de Soldagem, FATEC, Sertãozinho, SP, Brasil.

³ Professora, Curso de Tecnologia em Mecânica, FATEC, Sertãozinho, SP, Brasil.

⁴ Professor, Dr., Curso de Tecnologia em Mecânica, FATEC, Sertãozinho, SP, Brasil.

⁵ Professor, Dr., Coordenador Curso de Manutenção Industrial, FATEC, Sertãozinho, SP, Brasil.

⁶ Professor, Dr., Curso de Tecnologia em Mecânica, FATEC, Sertãozinho, São Paulo, Brasil.

⁷ Professora, M. Sc., Coordenadora Curso de Tecnologia em Mecânica, FATEC, Sertãozinho, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Mundialmente, grande parte da energia consumida é oriunda do petróleo, do carvão e do gás natural. A humanidade se preocupa extremamente em encontrar fontes alternativas, já que as reservas de petróleo um dia se esgotarão. Entre as várias alternativas, destaca-se o etanol, uma fonte renovável de energia. A sua adoção representa uma redução no consumo de gasolina (combustível fóssil) e, conseqüentemente, uma redução na emissão de CO₂ na atmosfera, além do efeito estufa decorrente deste acúmulo [2].

Entretanto, se as condições a esse produto são favoráveis no cenário nacional e internacional, espera-se uma intensa corrida para o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes de produção, que visem à melhoria na qualidade dos produtos, além de preços mais competitivos. Este cenário, no mínimo, obriga o Brasil a buscar otimizações das tecnologias atualmente disponíveis [3].

O setor já passou por algumas inovações tecnológicas como a utilização de equipamentos de corte mecanizados e o controle automatizado dos processos, o que melhorou o volume de produção, diminuindo perdas e danos em equipamentos. Dentre os grandes problemas encontrados, a corrosão tem um forte peso no balanço econômico deste processo produtivo, e diversos estudos e pesquisas estão sendo realizados com intuito de analisar o quanto os processos de produção do etanol são agressivos aos equipamentos. Sendo assim, equipamentos fabricados em aço inoxidável, principalmente os austeníticos como os AISI 304 e 316 vem sendo amplamente utilizados em componentes deste segmento [3,4].

Entre os principais mecanismos de proteção contra a corrosão nos aços inoxidáveis, destaca-se o fenômeno da passivação, uma reação química que ocorre entre alguns componentes dos aços inox e o meio, gerando uma camada aderente e com características protetoras. Os elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis, principalmente o níquel e o cromo, são os principais responsáveis pela formação desta camada, pois reagem muito facilmente com o meio, formando filmes finos e aderentes que protegem o material de ataques corrosivos [5,6].

Entre as mais desejadas características da camada passiva está a sua capacidade de auto-regeneração. Na prática, a superfície do aço inoxidável já é naturalmente protegida pela camada passiva e quando esta superfície do aço inoxidável é danificada por um arranhão, por exemplo, a camada passiva se recompõe quase de forma instantânea, pois o cromo presente na liga continua a reagir com o oxigênio do meio [7].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo das Amostras

Foram preparados oito corpos de prova, sendo dois utilizados como referência: um de aço inoxidável AISI 304 (amostra 1) e outro de AISI 316 (amostra 5), para análise metalográfica antes da realização dos ensaios. Estes foram cortados, lixados em uma das faces e lixados e polidos na face oposta usando uma politriz e alumina, mostrados na Figura 1.

Foram preparados mais seis corpos de prova, sendo três do aço inoxidável AISI 304 e outros três do aço inox AISI 316, para a realização de ensaio de imersão à quente e posterior análise de perda de massa/área além da análise metalográfica. Estas amostras foram preparadas nas mesmas condições das amostras de referência,

sendo pesadas e dimensionadas suas áreas antes do ensaio de imersão. A identificação dos corpos de prova foi feita como segue:

- amostras 1 (referência), 2, 3 e 4 aço inoxidável AISI 316;
- amostras 5 (referência), 6, 7 e 8 aço inoxidável AISI 304.



Figura 1 - Amostras lixadas e polidas usadas nos ensaios de imersão.

Ainda no processo de preparação destes corpos de prova, utilizaram-se:

- lixas de gramatura 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1500 mesh;
- alumina de 1 μ m, 0,5 μ m e 0,03 μ m, para o polimento das amostras;
- reagente Água Régia (mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃) na proporção 3:1 para que fossem reveladas as microestruturas;
- balança analítica (0,0001g) para pesagem das amostras antes e após ensaios de imersão.

Na Tabela 1 podem ser visualizados os valores encontrados de peso e área das amostras antes do ensaio de imersão.

Tabela 1 - Dados das amostras antes dos ensaios.

Material / n° da Amostra	Massa Inicial (g)	Área total (mm ²)	Espessura (*) (mm)
AISI 316 / 2	12,4263	1154,6094	3,85
AISI 316 / 3	12,4902	1156,1200	3,85
AISI 316 / 4	12,3915	1153,4988	3,83
AISI 304 / 6	12,9356	1173,0558	3,99
AISI 304 / 7	12,6236	1171,7160	3,98
AISI 304 / 8	12,8218	1158,5320	3,95

(*) espessura após lixamento e polimento das amostras antes dos ensaios.

2.2. Ensaio de Imersão a quente

Preparou-se 1L de uma solução ácida dissolvendo-se 10g ácido cítrico PA (Merck) em água destilada (10% em massa) obtendo-se pH em torno de 5,0 a 5,5. Para o ensaio de imersão, montou-se o aparato conforme a Figura 2, utilizando-se um balão aquecido com uma manta e conectado-se a um condensador de bolas. As amostras foram então imersas na solução dentro do balão e após entrar em ebulição passou-se a cronometrar o tempo.



Figura 2 - Equipamento utilizado para os ensaios de imersão a quente.

Os tempos de imersão em ebulição de cada um dos corpos de prova estão descritos na Tabela 2, sendo que após esse período, as amostras foram retiradas do ensaio, lavadas com álcool, secas ao ar quente e repesadas para determinação dos parâmetros de perda de massa e da relação perda de massa / área.

Tabela 2: Tempos de imersão da cada uma das amostras.

Material / nº da amostra	Tempo de imersão à ebulição (minutos)
AISI 316 / 2	30
AISI 316 / 3	60
AISI 316 / 4	180
AISI 304 / 6	30
AISI 304 / 7	60
AISI 304 / 8	180

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 3 e 4 evidenciam a diferença de massa inicial e final e a relação de perda de massa por área das amostras de AISI 316 e AISI 304 após os ensaios, respectivamente.

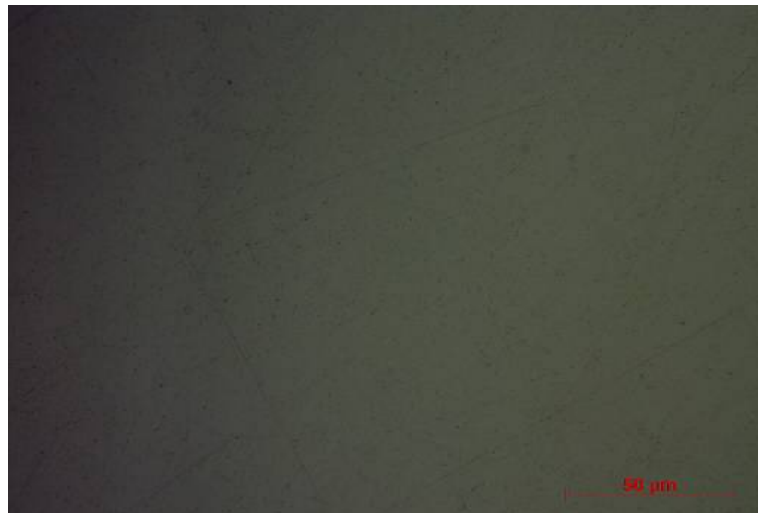
Tabela 3 - Diferença de massa inicial e final das amostras de AISI 316.

Material / nº da amostra	Massa após Imersão (g)	Diferença de Massa (g)	Perda de massa por Área (g/mm ²)
AISI 316 / 2	12,4262	0,0001	$8,66 \times 10^{-8}$
AISI 316 / 3	12,4902	0,0000	0,0000
AISI 316 / 4	12,3913	0,0002	$1,73 \times 10^{-7}$

Tabela 4 - Diferença de massa inicial e final das amostras de AISI 304.

Material / nº da amostra	Massa após Imersão (g)	Diferença de Massa (g)	Perda de massa por Área (g/mm ²)
AISI 304 / 6	12,9337	0,0019	1,62 x 10 ⁻⁶
AISI 304 / 7	12,6218	0,0018	1,54 x 10 ⁻⁶
AISI 304 / 8	12,8200	0,0018	1,55 x 10 ⁻⁶

As Figuras 3 e 4 apresentam respectivamente, as imagens da superfície polida dos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 304, das amostras 1 e 5 usadas como referência, não utilizadas nos ensaios de imersão à quente.

**Figura 3** – Aspecto superficial do Inox AISI 316 lixado e polido (amostra 1 – referência).**Figura 4** - Aspecto superficial do Inox AISI 304 lixado e polido (amostra 5 - referência).

As Figuras 5 e 6 apresentam as imagens dos aços AISI 316 e AISI 304, respectivamente, às amostras 2 e 6 após imersas na solução de ácido cítrico à quente durante 30 minutos.



Figura 5 - Aspecto superficial do Inox AISI 316 lixado e polido (amostra 2) em imersão a quente, durante 30 minutos.

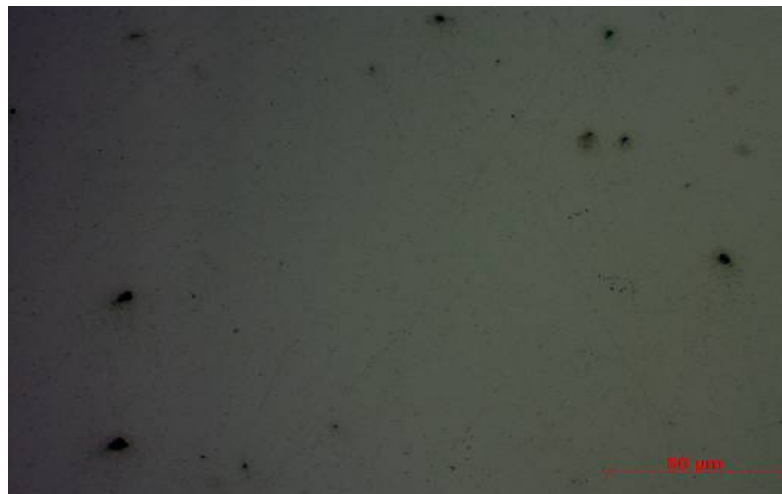


Figura 6 - Aspecto superficial do Inox AISI 304 lixado e polido (amostra 6) em imersão a quente, durante 30 minutos.

As Figuras 7 e 8 apresentam as imagens dos aços AISI 316 e AISI 304, respectivamente, das amostras 3 e 7 após imersas na solução de ácido cítrico à quente durante 60 minutos.



Figura 7 - Aspecto superficial do AISI 316 lixado e polido (amostra 3) em imersão a quente, durante 60 minutos.

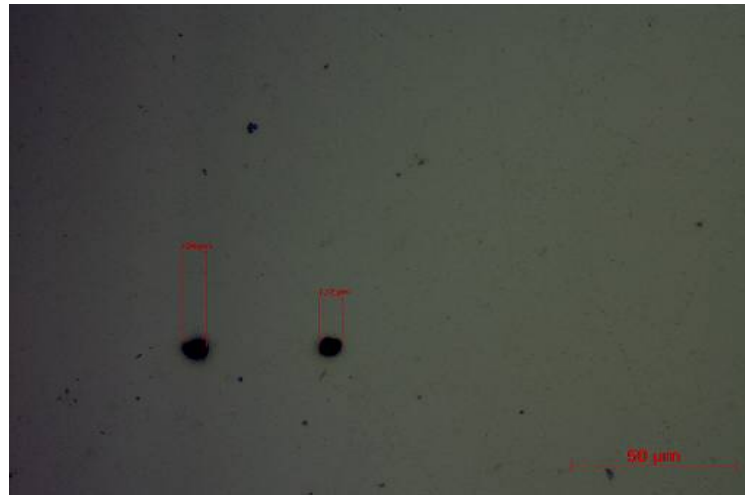


Figura 8 - Aspecto superficial do Inox AISI 304 lixado e polido (amostra 7) em imersão a quente, durante 60 minutos.

As Figuras 9 e 10 representam as imagens dos aços inoxidáveis AISI 316 e AISI 304, respectivamente, das amostras 4 e 8 que estiveram imersas na solução de ácido cítrico à quente durante 180 minutos.



Figura 9 - Aspecto superficial do Inox AISI 316 lixado e polido (amostra 4) em imersão a quente durante 180 minutos.

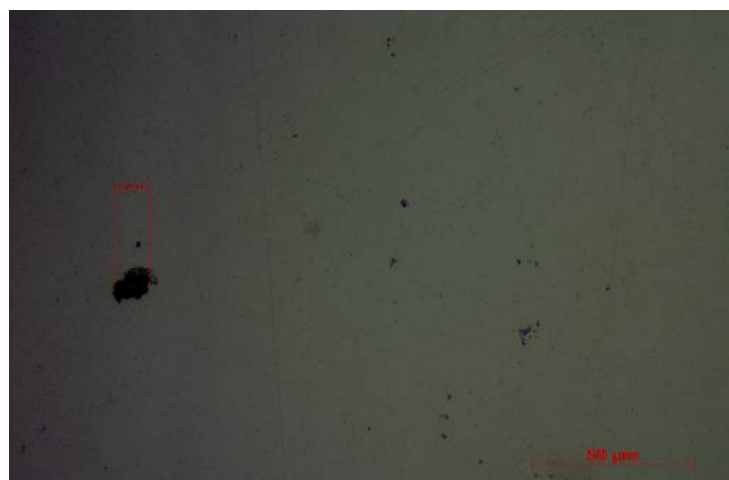


Figura 10 - Aspecto superficial do Inox AISI 304 lixado e polido (amostra 8) em imersão a quente durante 180 minutos.

Analisando os dados referentes às Tabelas 2 (dados das amostras antes dos ensaios), Tabela 3 (diferença de massa inicial e final das amostras de AISI 316) e Tabela 4 (diferença de massa inicial e final das amostras de AISI 304) observou-se que houve pequena perda de massa por área nas amostras 6, 7 e 8 de aço inoxidável AISI 304, indicando que houve leve processo de corrosão causada pela solução 10% de ácido cítrico à ebulição. Já os corpos de prova 2, 3 e 4, de aço inoxidável AISI 316, praticamente mantiveram sua massa inicial.

Após os ensaios de imersão, observou-se que as relações de perda de massa por área foram similares para as amostras 6, 7 e 8 em inox AISI 304, independentemente do tempo em imersão. Essa perda de massa similar, durante os três períodos diferentes de imersão à quente (30, 60 e 180 minutos), pode ser um indicativo da ocorrência do fenômeno de apassivação, em que pode ter ocorrido a formação de uma camada protetora passiva eficiente nestas condições, estabilizando ou minimizando a velocidade da corrosão logo após o início dos ensaios de imersão.

Comparando as imagens (Figuras 3 e 4) obtidas por microscopia ótica das amostras 1 e 5, usadas como referência (que não foram imersas em ácido cítrico), com as imagens das amostras 2, 3, 4, 6, 7 e 8, que foram submetidas à imersão (respectivas às Figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10), observou-se, em pequenas proporções nas amostras que foram imersas, o aparecimento de “pites” de corrosão, fato comum nestes casos e que são ocasionados normalmente por descontinuidades ou imperfeições presentes na superfície dos materiais [8].

Observou-se, no entanto, um processo pouco mais intenso nos aços inox AISI 304, com pequena perda de massa e ocorrência mais significativa de corrosão por “pites”, apresentando alguns pontos e em tamanhos diferenciados conforme o tempo de imersão, sendo maiores ao final dos 180 minutos de ensaio. Já nas amostras em inox AISI 316, praticamente não houve perda de massa e o número de “pites” apresentado foi menor ao longo da amostra, além de apresentarem tamanhos reduzidos, mesmo após os 180 minutos de ensaio.

Esses resultados demonstram uma suave, porém significativa diferença da resistência à corrosão entre estes dois aços inox austeníticos em meios que se assemelham à utilização real destes materiais, sendo que entre estes aços, a diferença básica está na presença de 2 a 3% de molibdênio na liga no aço inox AISI 316 [6].

Segundo Carbó [9], um dos problemas mais enfrentados pelos aços inoxidáveis austeníticos, em geral, é a corrosão que se dá por pites e frestas. A adição de molibdênio, em proporções aproximadas de 2%, diferencia o inox AISI 304 do inox AISI 316, tornando este material mais resistente à este tipo de corrosão, especialmente à temperaturas à quente.

A corrosão por pites danifica a estrutura do material de forma pontual, podendo ocorrer mesmo sem haver grandes perdas de massa. Isso justifica o aparecimento de pites no aço inoxidável AISI 316 mesmo sem ter ocorrido praticamente nenhuma perda de massa por área ao final dos ensaios de imersão [8].

Ainda conforme Carbó [9], em uma solução, o potencial que é necessário alcançar para que o metal colocado nessa solução apresente corrosão por pites é conhecido como potencial de pite. Quanto mais nobre é o potencial de pite, mais alto é seu valor e melhor é a resistência do material à corrosão por pites no meio considerado. Observa-se também que a diminuição do pH, a elevação da temperatura e o aumento da concentração da substância, favorecem a corrosão por pites (o potencial de pite passa a ser mais baixo).

O cromo e principalmente o molibdênio, no caso do inox AISI 316, tem efeito muito importante no aumento da resistência à corrosão por pite. O titânio tem também um papel de destaque porque a formação de inclusões de sulfeto de titânio não permite que se formem as de sulfeto de manganês (que são inclusões onde, quase sempre, começa a corrosão por pites). Observa-se também um salto grande nos valores de potencial de pite quando saímos da classe dos inoxidáveis ferríticos para os austeníticos, isto é explicado pela microestrutura e pela maior capacidade de repassivação das ligas inoxidáveis que contém níquel [9-11].

O aço inox AISI 316 tem potencial de pite, significativamente, mais nobre do que o inox AISI 304, o que explica novamente o efeito protetivo causado pela presença de molibdênio. O conhecimento do potencial de pite de vários materiais é de grande valia na escolha e especificação de um aço inoxidável quando se corre o risco de corrosão por pite [8,9,12].

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir por este trabalho que, em termos de corrosão, os aços inoxidáveis austeníticos estudados, apresentaram-se bastante resistentes aos meios que envolvem as usinas de açúcar e álcool, porém, especialmente o inox AISI 316 apresentou-se mais resistente do que o aço inox AISI 304 em condições de trabalho à quente na presença do caldo de cana-de-açúcar, mesmo considerando condições extremas nos processos das destilarias e usinas de álcool, visto a simulação utilizando uma solução de ácido cítrico 10%, que é o precursor imediato de vários ácidos orgânicos presentes na composição do caldo de cana, como o ácido transaconítico [1], e que em condições de imersão à quente, simulam condições reais na destilaria, especialmente no processo de transformação do caldo em melaço, que envolve um processo à quente de concentração do caldo e conseqüentemente desses ácidos, tornando o meio mais corrosivo.

REFERÊNCIAS

- 1 Gutierrez, L. E.; Ferrari, S. E.; Orelli, A. A. Jr. Ácidos orgânicos de caldo de três variedades de cana-de-açúcar (*saccharum spp*) em quatro estádios de maturidade. In: Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 46, 1989, Piracicaba. Anais... Piracicaba: ESALQ, 1989, p. 41-52.
- 2 Bayma, A. da C. Tecnologia do açúcar: da matéria-prima à evaporação. Rio de Janeiro: Companhia Editora Americana, 1974.
- 3 Centro De Tecnologia Copersucar. Iii Seminário De Tecnologia Industrial. 1.ed. 1987. 748. Seminário. Centro de Tecnologia Copersucar, Piracicaba, 1987.
- 4 ESALQ. Enciclopédia Agrícola Brasileira. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1995.
- 5 Chiaverini, Vicente. Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 7.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.
- 6 Aperam, 2012. Acessado em 20 de fev. de 2013. Disponível em: <http://www.stab.org.br/13_sba_palestras/12_APERAM_SBA_2012_divulgacao.pdf>
- 7 MET@LICA, s. d. Acessado em 28 de fev. de 2013. Disponível em: <<http://www.metlica.com.br/camada-passiva-a-responsavel-pela-notavel-resistencia-a-corrosao-do-aco-inoxidavel>>
- 8 Gentil, Vicente. Corrosão. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

- 9 Carbó, Héctor Mario. Aço Inoxidável: aplicações e especificações, 2001. Acessado em 01 de jan. de 2013. Disponível em:
http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/Acesita_Aplica_Especificica.pdf
- 10 Guy, A. G.. Ciência dos materiais. Trad. José Roberto G. da Silva. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1980.
- 11 Eutectic Castolin, 2006. Acessado em 02 de mai. de 2013. Disponível em:
<http://www.eutectic.com.br/catalogos/catalogo_inox.pdf>
- 12 Pipesystem, s. d.. Acessado em 02 de mai. de 2013. Disponível em:
<http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html>