

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROJETO E PROCESSOS DE**  
**FABRICAÇÃO – MESTRADO PROFISSIONAL**

**ESTUDO DA AÇÃO DANOSA DO GLICEROL EM TROCADORES**  
**DE CALOR CASCO-TUBOS EM PLANTAS DE PRODUÇÃO DE**  
**BIODIESEL**

**por**

**Rudimar Lúcio Christ**

**Dissertação para obtenção do Título**  
**de Mestre em Projeto e Processos de Fabricação**

Passo Fundo, dezembro de 2013.

# **ESTUDO DA AÇÃO DANOSA DO GLICEROL EM TROCADORES DE CALOR CASCO-TUBOS EM PLANTAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**por**

**Rudimar Lúcio Christ**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Faculdade de Engenharia e Arquitetura, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

**Mestre em Projeto e Processos de Fabricação**

Área de Concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. Vagner Alves Guimarães

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr. Eng. Carlos Alexandre dos Santos, DEM – PUCRS

Profa. Dra. Eng. Vera Maria Rodrigues, Eng. de Alimentos – UPF

Prof. Dr. Eng. Charles Leonardo Israel, ppgPPF – UPF

Prof. Dr. Charles Leonardo Israel

Coordenador do ppgPPF

Passo Fundo, dezembro de 2013.

## **Agradecimentos**

À Deus por me manter firme frente aos propósitos e iluminou este período fazendo com que tivesse o final planejado.

À minha família e em especial a minha esposa Rúbia pela compreensão nos momentos de ausência e incentivo nos momentos necessários.

Ao Prof. Dr. Vagner Alves Guimarães pela orientação, dedicação, amizade e confiança no trabalho proposto.

Ao Msc. Alexandre A. Buenos pelo auxílio, empenho e tempo dedicado auxiliando na execução dos procedimentos experimentais.

Ao meu irmão Edurado G. Christ por toda a ajuda e tempo dedicado auxiliando na execução dos procedimentos experimentais.

Ao Msc. Jorge L. Biazussi pela ajuda com literaturas e fundamentações teóricas.

Ao Msc. Rodrigo A. Santana pela avaliação do trabalho e revisão do texto.

Ao amigo Esp. Eng. Jeferson A. Gevinski por estar presente em todo o período do curso e auxiliar nos momentos de dificuldade.

Ao amigo Eng. Saulo Ramos por apostar e confiar no trabalho proposto, auxiliando no dimensionamento do equipamento protótipo e suprindo as informações necessárias.

À empresa Ampla Indústria Metalúrgica Ltda, pela fabricação do equipamento protótipo e auxílio em todo o período de testes.

À empresa Olfar S/A, em especial ao Sr. Mateus H. Andrich, por proporcionar a instalação do equipamento protótipo na planta industrial e por prover toda a instrumentação e profissionais necessários a realização dos testes.

À equipe de trabalho dos laboratórios da FEAR/UPF, especialmente ao Eng. Luiz E. da Silva e Sr. Emerson B. Riberio, pelo auxílio na realização dos procedimentos experimentais.

À todos que de uma forma ou outra auxiliaram para que o presente trabalho obtivesse os resultados planejados.

## Resumo

Os benefícios comprovados do biodiesel como combustível criaram e impulsionaram no Brasil um novo segmento de indústria nos últimos anos, fazendo com que dezenas de novas plantas de produção de grande escala fossem instaladas nos mais diversos estados da federação. Entretanto, juntamente com a produção deste combustível ambientalmente correto, resulta como subproduto o glicerol, que tem diversas aplicações e mercados. Ocorre que, o processamento do glicerol imediatamente após a sua originação, apresenta problemas especialmente em feixes tubulares de trocadores de calor do tipo casco e tubos. Para avaliar tal condição, foi projetado e construído um trocador de calor casco e tubos em escala reduzida (protótipo) e instalado em uma planta de produção de biodiesel para que fosse submetido a condições reais de processo. Este protótipo foi instrumentado de tal forma que as principais variáveis de processo pudessem ser monitoradas e estes dados armazenados para posterior avaliação. O feixe tubular do trocador de calor foi construído com tubos de quatro materiais diferentes, sendo três destes materiais os aços inoxidáveis mais comumente utilizados pelas empresas consultadas fornecedoras de plantas de biodiesel e, um quarto material que é uma liga de zircônio, de uso ainda pouco difundido neste segmento de indústria. O equipamento protótipo operou até que foram verificados danos que já não permitiam mais sua utilização, e tão logo foi retirado da planta de biodiesel, foi iniciado um processo de avaliação dos tubos de troca térmica, onde verificou-se além das características visuais, a rugosidade, espessura e perda de massa. Todos estes parâmetros foram comparados com as condições em que se encontravam os tubos no estado de fornecimento, ou seja, antes de operar no equipamento. O procedimento experimental adotado se mostrou eficiente e a instrumentação aplicada forneceu os dados necessários ao estudo. Dentre os parâmetros de processo, o pH foi o único que apresentou grandes variações e verificou-se ser o principal responsável por limitar a vida útil dos tubos testados, pois foram verificados valores baixos, inclusive próximos a zero. Concluiu-se também, que, dentre os materiais testados, o SAF 2205 é o mais indicado para aplicação testada enquanto que o material AISI 304 é o menos recomendado, pois apresentou baixa resistência ao desgaste erosivo-corrosivo.

Palavras-chave: Glicerol; tubos; aços inoxidáveis; liga de zircônio; erosão-corrosão.

## **Abstract**

The proven benefits of biodiesel as fuel created and stimulated in Brazil a new segment of industry in the past few years, causing dozens of new plants of large-scale production were installed in diverse states. However, together with the production of this environmentally correct fuel, results as a byproduct glycerol, which has many applications and markets. Occurs that the processing of glycerol, immediately after its origination, presents problems especially in tube bundles of heat exchangers shell and tubes type. To evaluate this condition, a heat exchanger was created in small scale (prototype) and installed in a biodiesel production plant that was submitted to real process conditions. To obtain concrete answers about the situation, this prototype was instrumented such that the most important process variables could be monitored and the data stored for later evaluation. In order to expand the study, the tube bundle of the heat exchanger was built with four different materials, three of these materials where the most commonly stainless steels used by companies consulted, suppliers of biodiesel plants, and the last material which is an zirconium alloy, of use just yet diffused in this industry segment. The prototype equipment operated until that damage is no longer allowed over its operation, and as soon as it was removed from the biodiesel plant were checked an evaluation process of heat exchange tubes was initiated, where it was started beyond the visual characteristics, the roughness, thickness, and weight loss. All these parameters were compared with the conditions in which the tubes were in new condition, ie, before operating the equipment. The experimental procedure adopted proved to be efficient and instrumentation applied provided the data necessary for the study. Among the process parameters, the pH was the only one that showed large variations and found to be mainly responsible for limiting the lifetime of the test tubes, for low values, including near zero have been verified. It is also concluded that, among the tested materials, the SAF 2205 is the most suitable for test application while AISI 304 material is less adequate due to low resistance to erosive-corrosive wear.

Keywords: Glycerol; tubes; stainless steel; zirconium alloy; erosion-corrosion.

## Índice

1	Objetivos .....	1
1.1	Objetivo geral.....	1
1.2	Objetivos específicos.....	1
2	Justificativa .....	2
3	Introdução .....	3
4	Revisão bibliográfica.....	5
4.1	Biodiesel.....	5
4.1.1	Os Biocombustíveis derivados de óleos vegetais no Brasil .....	6
4.2	Origem do glicerol .....	7
4.3	Diferenciando glicerol de glicerina .....	7
4.4	A Evolução da produção do biodiesel e do glicerol no Brasil .....	7
4.5	Produção de biodiesel e glicerol.....	9
4.5.1	Métodos tradicionais de produção.....	9
4.5.2	Utilização do glicerol .....	12
4.5.3	Características do glicerol .....	13
4.5.4	Fluxograma de processo de produção do glicerol .....	15
4.6	Equipamentos para indústrias de biodiesel .....	17
4.7	Aços inoxidáveis .....	17
4.7.1	Generalidades .....	17
4.7.2	Aços inoxidáveis austeníticos .....	24
4.7.3	Aços inoxidáveis duplex .....	26
4.8	Materiais com adição de zircônio.....	30
4.9	Degradação dos materiais metálicos .....	33
4.9.1	Formas de corrosão .....	34
4.9.2	Sistema meio corrosivo - aços inoxidáveis .....	41
4.9.3	Mecanismos básicos de corrosão .....	42
4.9.4	Meios corrosivos .....	44
4.9.5	Taxa - velocidade de corrosão.....	47
4.9.6	Corrosão associada a solicitações mecânicas.....	49
4.9.7	Corrosão em aços inoxidáveis.....	58
4.9.8	Ensaio de corrosão .....	60

4.10	Trocadores de calor .....	63
4.10.1	Trocadores de calor casco e tubos.....	63
4.11	Avarias e falhas em equipamentos .....	69
4.11.1	Avarias e falhas em trocadores de calor.....	70
5	Procedimento experimental.....	76
5.1	Materiais e métodos .....	76
5.1.1	Características do protótipo.....	77
5.1.2	Fabricação do protótipo.....	80
5.2	Princípio de funcionamento .....	82
5.2.1	Instalação do protótipo na usina de biodiesel.....	83
5.2.2	Instrumentação do trocador de calor protótipo.....	84
5.2.3	Retirada de operação do protótipo.....	88
5.2.4	Desmontagem do protótipo .....	89
5.3	Caracterização dos materiais no estado inicial.....	90
5.3.1	Análise da composição química .....	90
5.3.2	Análise metalográfica dos materiais.....	92
5.3.3	Verificação da dureza Vickers .....	96
5.4	Avaliação dos tubos retirados do protótipo.....	97
5.4.1	Inspeção visual .....	97
5.4.2	Verificação de rugosidades internas.....	98
5.4.3	Avaliação de espessuras .....	101
5.4.4	Verificação de perda de massa .....	102
6	Resultados e discussão .....	105
6.1	Dados obtidos no monitoramento da operação .....	105
6.1.1	Monitoramento do pH .....	105
6.1.2	Monitoramento da pressão .....	110
6.1.3	Monitoramento da temperatura .....	114
6.2	Resultados da composição química dos metais.....	123
6.2.1	Comentários sobre a composição química dos metais .....	125
6.3	Resultados das análises metalográficas dos metais.....	126

6.3.1	Comentários sobre as micrografias dos metais .....	127
6.4	Resultados verificados de durezas Vickers dos metais .....	128
6.4.1	Comentários sobre a dureza HV.....	128
6.5	Avaliação visual dos danos .....	129
6.5.1	Inspeção visual da superfície externa dos tubos.....	129
6.5.2	Inspeção interna dos tubos .....	130
6.6	Verificação de rugosidades .....	132
6.6.1	Comentários sobre as rugosidades .....	136
6.7	Resultados das espessuras medidas.....	137
6.7.1	Comentários sobre as espessuras.....	141
6.8	Avaliação de perda de massa dos metais.....	141
6.8.1	Comentários sobre a perda de massa.....	145
7	Conclusões .....	146
8	Recomendações para trabalhos futuros .....	148
9	Referências Bibliográficas .....	149

## Lista de Figuras

Figura 1 - Plantas autorizadas para produzir biodiesel.....	8
Figura 2 - Dados de capacidades de produção de biodiesel.....	8
Figura 3 - Fluxograma básico processo de transesterificação.....	11
Figura 4 - Fórmula estrutural do glicerol.....	14
Figura 5 - Fluxograma básico do processo de produção do glicerol.....	16
Figura 6 - Exemplo de processo de passivação do aço inoxidável.....	18
Figura 7 - Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166mV/s)em meio com pH=0,0.....	20
Figura 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166mV/s) em meio com pH=4,0.....	20
Figura 9 - Categorias, subcategorias e aplicações de aços inoxidáveis.....	21
Figura 10 - Aços obtidos a partir da modificação do aço AISI304.....	23
Figura 11 - Diagrama de Schaeffler.....	28
Figura 12 - Exemplos das formas de corrosão.....	37
Figura 13 - Tipos de corrosão macroscópica.....	38
Figura 14 - Tipos de corrosão microscópica.....	38
Figura 15 - Corrosão microbiologicamente induzida no cordão se solda.....	40
Figura 16 - Mecanismo de remoção de camadas passivas.....	53
Figura 17 - Peça com danos resultantes de erosão-corrosão.....	54
Figura 18 - Cavitação em rotor de bomba centrífuga.....	55
Figura 19 - Ataque por impingimento no interior de peça.....	58
Figura 20 - Exemplo de trocador de calor casco e tubos.....	64
Figura 21 - Classificação TEMA para componentes principais dos trocadores de calor.....	65
Figura 22 - Detalhamento dos componentes de trocador de calor casco e tubos.....	69
Figura 23 - Desgaste na entrada dos tubos do sexto passe de um trocador de calor.....	72
Figura 24 - Extremidades dos tubos apresentando perfurações.....	75
Figura 25 - Visualização aproximada de tubo perfurado.....	75
Figura 26 - Características dimensionais do trocador de calor.....	78
Figura 27 - Vista isométrica do feixe tubular e componentes.....	78
Figura 28 - Detalhes dimensionais dos espelhos.....	79
Figura 29 - Detalhe da identificação dos tubos montados no espelho do trocador.....	80
Figura 30 - Equipamento protótipo parcialmente montado.....	81
Figura 31 - Demonstração do procedimento de expansão dos tubos.....	81
Figura 32 - Demonstração esquemática da fixação dos tubos nos espelhos.....	82
Figura 33 - Identificação de tubos no espelho do protótipo.....	82
Figura 34 - Representação esquemática do fluxo de glicerol no interior do trocador de calor.....	83
Figura 35 - Representação esquemática do fluxo de vapor no interior do trocador de calor.....	83
Figura 36 - Posição de instalação do protótipo na planta de biodiesel.....	84
Figura 37 - Instrumentação e acessórios aplicáveis ao protótipo.....	84
Figura 38 - Fluxograma de aquisição e armazenagem de dados.....	86

Figura 39 - Trocador de calor protótipo instalado na planta de processo.....	87
Figura 40 - Detalhes da instalação do protótipo.....	87
Figura 41 - Trocador protótipo parcialmente desmontado.....	89
Figura 42 – Corpo do trocador de calor protótipo parcialmente desmontado.....	90
Figura 43 - Feixe tubular fixado aos espelhos.....	90
Figura 44 - Tubos após o corte das amostras.....	91
Figura 45 - Desenho esquemático da amostra com região analisada.....	92
Figura 46 - Equipamento utilizado para análises de composição química.....	92
Figura 47 - Detalhes do corte das amostras.....	93
Figura 48 - Amostras após o embutimento com baquelita.....	93
Figura 49 - Procedimento de ataque eletrolítico.....	95
Figura 50 – Banco metalográfico Neophot, utilizado para análise dos corpos de prova.....	95
Figura 51 - Corpo de prova no durômetro.....	96
Figura 52 - Tudo cortado para obtenção de imagens de macrografia.....	98
Figura 53 - Aparato de medição de rugosidade de tubos.....	99
Figura 54 - Detalhe do procedimento de verificação de rugosidade.....	99
Figura 55 – Indicação das verificações de rugosidade.....	100
Figura 56 - Identificação final das medidas de rugosidade dos tubos.....	100
Figura 57 - Tubos organizados para a verificação de rugosidade.....	101
Figura 58 - Tubo no procedimento de medidas.....	102
Figura 59 - Procedimento de medidas de espessura.....	102
Figura 60 - Procedimento de medida de tubos com paquímetro.....	103
Figura 61 - Sequência de etapas para avaliação de perda de massa.....	104
Figura 62 - Gráfico de monitoramento de pH - Parte 1.....	108
Figura 63 - Gráfico de monitoramento de pH - Parte 2.....	108
Figura 64 - Gráfico de monitoramento de pH - Parte 3.....	108
Figura 65 - Gráfico de monitoramento de pH - Parte 4.....	109
Figura 66 - Gráfico de monitoramento de pH - Parte 5.....	109
Figura 67 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 1.....	112
Figura 68 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 2.....	113
Figura 69 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 3.....	113
Figura 70 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 4.....	113
Figura 71 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 5.....	114
Figura 72 - Temperaturas obtidas pelos TT-01 – parte 1.....	117
Figura 73 - Temperaturas obtidas pelos TT-01 – parte 2.....	117
Figura 74 - Temperaturas obtidas pelos TT-01 – parte 3.....	118
Figura 75 - Temperaturas obtidas pelos TT-01 – parte 4.....	118
Figura 76 - Temperaturas obtidas pelos TT-01 – parte 5.....	118
Figura 77 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 1.....	121
Figura 78 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 2.....	121

Figura 79 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 3. ....	122
Figura 80 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 4. ....	122
Figura 81 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 5. ....	122
Figura 82 - Metalografia do aço AISI 304.....	126
Figura 83 - Metalografia Aço SAF 2205.....	126
Figura 84 - Metalografia aço AISI 316L. ....	127
Figura 85 - Metalografia de liga de zircônio Zr 702.....	127
Figura 86 - Detalhe dos danos em um tubo na posição de entrada de vapor. ....	129
Figura 87 - Detalhe esquemático da entrada de vapor no equipamento. ....	129
Figura 88 - Tubos com avarias prolongadas.....	130
Figura 89 - Imagem macroscópica das paredes internas dos tubos AISI 316L. ....	130
Figura 90 - Imagem macroscópica das paredes internas dos tubos SAF 2205.....	131
Figura 91 - Imagem macroscópica das paredes internas dos tubos AISI 304.....	131
Figura 92- Imagem macroscópica das paredes internas dos tubos Zr 702.....	131
Figura 93 - Comparação das rugosidades médias dos tubos novos. ....	132
Figura 94 - Rugosidade medidas nos tubos AISI 316L.....	133
Figura 95 - Rugosidade medidas nos tubos SAF 2205.....	134
Figura 96 - Rugosidade medidas nos tubos AISI 304. ....	134
Figura 97 - Rugosidade medidas nos tubos Zr 702. ....	134
Figura 98 – Partes dos tubos descartadas da avaliação de rugosidade.....	135
Figura 99 - Desenho esquemático dos desgastes verificados. ....	135
Figura 100 - Rugosidades médias verificadas entre os pontos 2 a 6.....	136
Figura 101 - Rugosidades médias gerais x rugosidade dos tubos novos. ....	136
Figura 102 - Espessuras verificadas nos tubos AISI 316L. ....	138
Figura 103 - Espessuras verificadas nos tubos SAF 2205.....	139
Figura 104 - Espessuras verificadas nos tubos AISI 304.....	139
Figura 105 - Espessuras verificadas nos tubos de liga de zircônio.....	139
Figura 106 - Espessuras médias verificadas em cada tubo testado.....	140
Figura 107 - Comparação entre as espessuras dos tubos novos tubos retirados do protótipo.....	140
Figura 108 - Comparação entre os valores de massa por unidade de comprimento. ....	142
Figura 109 - Comparação entre os tubos AISI 316L novos e depois de retirados do protótipo. ....	143
Figura 110 - Comparação entre os tubos SAF 2205 novos e depois de retirados do protótipo. ....	143
Figura 111 - Comparação entre os tubos AISI 304 novos e depois de retirados do protótipo.....	143
Figura 112 - Comparação entre os tubos Zr 702 novos e depois de retirados do protótipo.....	144
Figura 113 - Valores calculados de diferença de massa dos tubos. ....	145

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do glicerol. ....	14
Tabela 2 - Propriedades do glicerol. ....	15
Tabela 3 - Designação de aços inoxidáveis em função das normas. ....	22
Tabela 4 - Designação de aços inoxidáveis comerciais. ....	22
Tabela 5 - Composição química dos aços inoxidáveis. ....	24
Tabela 6 - Composição química de aços inoxidáveis duplex. ....	28
Tabela 7 - Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos e duplex. ....	29
Tabela 8 - Ligas de Zircônio e suas designações UNS. ....	32
Tabela 9 - Composição química das ligas de zircônio. ....	32
Tabela 10 - Condutividade térmica de materiais à temperatura ambiente. ....	33
Tabela 11 - Formas de caracterizar a corrosão. ....	35
Tabela 12 - Ocorrência de corrosão microbiologicamente induzida. ....	40
Tabela 13 - Mecanismos e processos corrosivos. ....	44
Tabela 14 - Parâmetros dos componentes do tribo-sistema submetido a erosão. ....	53
Tabela 15 - Especificações técnicas do equipamento protótipo. ....	77
Tabela 16 - Identificação e detalhes dos bocais do protótipo. ....	78
Tabela 17 - Legenda de identificação dos acessórios das tubulações. ....	85
Tabela 18 - Legenda de descrição dos instrumentos aplicáveis ao protótipo. ....	85
Tabela 19 - Procedimento de ataque dos corpos de prova. ....	94
Tabela 20 - Valores de pH obtidos na 1º fase de operação do protótipo. ....	106
Tabela 21 - Resumo dos valores obtidos na 1º fase. ....	106
Tabela 22 - Valores de pH obtidos na 2º fase de operação do protótipo. ....	107
Tabela 23 - Resumo dos valores obtidos na 2º fase. ....	107
Tabela 24 - Valores de pressão obtidos na 1º fase de operação do protótipo. ....	110
Tabela 25 - Valores médios de pressão obtidos na 1º fase de operação do protótipo. ....	111
Tabela 26 - Valores de pressão obtidos na 2º fase de operação do protótipo. ....	111
Tabela 27 - Valores médias de pressão obtidos na 2º fase de operação do protótipo. ....	112
Tabela 28 - Resumo das condições de pressão durante a operação do protótipo. ....	112
Tabela 29 - Temperaturas obtidas pelo monitoramento do TT-01 na 1º fase. ....	115
Tabela 30 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-01 na 1º fase. ....	115
Tabela 31 - Temperaturas obtidas pelo monitoramento do TT-01 na 2º fase. ....	116
Tabela 32 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-01 na 2º fase. ....	116
Tabela 33 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-01 durante a operação. ....	117
Tabela 34 - Temperaturas obtidas pelo monitoramento do TT-02 na 1º fase. ....	119
Tabela 35 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-02 na 1º fase. ....	119
Tabela 36 - Temperaturas obtidas pelo monitoramento do TT-02 na 2º fase. ....	120
Tabela 37 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-02 na 2º fase. ....	120
Tabela 38 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-02 durante a operação. ....	121

Tabela 39 - Comparação entre os valores obtidos e valores normalizados. ....	123
Tabela 40 - Comparação entre os valores obtidos e valores normalizados. ....	124
Tabela 41 - Comparação entre os valores obtidos e valores normalizados. ....	124
Tabela 42 - Comparação entre os valores obtidos e valores normalizados. ....	125
Tabela 43 - Dados obtidos e cálculo das durezas. ....	128
Tabela 44 - Comparação entre os valores de dureza medidos e normalizados. ....	128
Tabela 45 - Rugosidades médias verificadas em cada ponto. ....	133
Tabela 46 - Espessuras medidas nos tubos novos. ....	137
Tabela 47 - Espessuras médias obtidas nos tubos retirados do protótipo. ....	138
Tabela 48 - Verificação da massa dos tubos novos. ....	141
Tabela 49 - Resultados dos tubos retirados do equipamento protótipo. ....	142
Tabela 50 – Valores calculados da diferença entre tubos novos e retirados do protótipo. ....	144

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASME	Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
B100	Biodiesel puro, conforme Resolução ANP nº 42/2004
CFC	Cúbico de face centrada
CLP	Controlador lógico programável
CTF	Corrosão por tensão fraturante
FDA	Food and Drug Administration (Administração de Alimentos e Medicamentos)
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico
GRAS	Generally Regarded as Safe (Geralmente Considerado Seguro)
HV	Dureza Vickers
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
MSDS	Material Safety Data Sheet (equivalente a FISPQ)
MIC	Corrosão microbiologicamente induzida
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NBR	Norma Brasileira
NPSH	Net Positive Suction Head (pressão positiva na sucção)
NR	Norma Regulamentadora
PI	Indicador de pressão
PIT	Transmissor indicador de pressão
pH	Potencial hidrogeniônico
pHT	Transmissor de pH
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
ppm	Partes por milhão
PT	Transmissor de pressão
Probiodiesel	Programa Brasileiro de Biocombustíveis
SCS	Selo combustível social
TEMA	Associação dos Fabricantes de Trocadores de Calor Tubulares
TT	Transmissor de temperatura
UNS	Sistema de numeração único
UPF	Universidade de Passo Fundo
USP	United States Pharmacopeia (Farmacopéia dos Estados Unidos)

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau centígrado
K	Kelvin
$\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}$	Unidade de pressão (quilograma força por centímetro quadrado)
$\mu\text{m}$	Micrometro
m	Metro
mm	Milimetro
N/m <sup>2</sup>	Unidade de pressão Pascal (Newton por metro quadrado)
t	Tonelada

# 1 Objetivos

## 1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo geral contribuir com a solução dos problemas verificados nos tubos de troca térmica, de trocadores de calor casco-tubos, utilizados na função de aquecimento de glicerol em indústrias de biodiesel que utilizam o processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais.

## 1.2 Objetivos específicos

- Avaliar os parâmetros de processamento do glicerol através da construção um trocador de calor casco-tubos, de pequena escala (protótipo), e instalar em uma planta de produção de biodiesel, na função de aquecedor de glicerol;
- Avaliar a resistência à erosão e corrosão ao glicerol, de quatro diferentes materiais metálicos utilizados nos tubos do trocador protótipo, no aquecimento do glicerol;
- Avaliar a ação do fluxo de vapor, utilizado no aquecimento do glicerol, quanto à erosão e corrosão nas superfícies externas dos tubos do trocador protótipo;
- Avaliar a influência das possíveis variantes de processo (temperatura, pH e pressão), sobre o efeito erosivo-corrosivo do glicerol;
- Estabelecer uma metodologia de avaliação e monitoramento de variáveis operacionais envolvidas no processamento do glicerol;
- Obter informações sobre o comportamento de diferentes materiais metálicos expostos ao glicerol e as suas limitações na aplicação proposta;
- Sugerir um conjunto de ações que devem ser tomadas para eliminar ou reduzir os efeitos danosos do glicerol nos tubos de aço inoxidável testados.

## **2 Justificativa**

O presente trabalho é justificado pela ocorrência de danos em materiais metálicos aplicados a tubulações e equipamentos, utilizados no processamento do glicerol, em unidades produtoras de biodiesel, que utilizam o processo de transesterificação, conforme relatos de fabricantes de equipamentos e empresas produtoras.

A ação danosa do glicerol, obtido a partir do processamento de gorduras animais e óleo vegetal, gera problemas de ordem econômica, em função de paradas da planta de processo, contaminação de condensado, e também situações de risco de acidentes com as equipes de operação das plantas de produção bem como riscos ambientais em decorrência de possíveis vazamentos para o meio ambiente.

### 3 Introdução

A confiabilidade operacional de equipamentos, tubulações e acessórios são de fundamental importância em qualquer atividade industrial. Nos processos produtivos de plantas químicas, a garantia de minimizar a ocorrência de falhas é de vital importância para a segurança das pessoas envolvidas nas atividades, para as instalações físicas, meio ambiente e comunidade circunvizinha. Além disso, existem os fatores comerciais dependentes de tal confiabilidade, pois normalmente as empresas destes segmentos de atuação operam com contratos de fornecimento atrelados a multas rescisórias em função de atrasos.

Desta forma, verifica-se a necessidade de se manter uma planta de processo em pleno funcionamento tanto quanto seja requerido, aliado a altos índices de segurança operacional. Existe, porém, em plantas químicas uma série de equipamentos que operam em condições severas no que tange a temperaturas, pressões, variações de pH, variações de fluxo, etc. Normalmente quando se tem condições adversas aliadas, existe a tendência de se verificar processos de corrosão e/ou erosão em equipamentos e tubulações envolvidas no processo.

Do exposto, conclui-se que cada equipamento e/ou componente deve ser projetado e construído de maneira a atender e suportar as condições mais críticas previstas, a fim de garantir o desempenho esperado, uma vida útil longa e, principalmente, proporcionar condições de total segurança operacional. Deste modo, tem-se buscado um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. Em função disto, a preocupação com as questões ambientais não se limita à preservação do planeta, mas existe também a necessidade da adoção imediata de medidas que venham a reverter os danos já causados ao meio-ambiente, sob pena de impossibilitarmos a existência de vida em nosso planeta em poucas décadas. Neste sentido, o Brasil buscou aprofundar o uso de energias limpas e renováveis. [SEBRAE, 2007]

Também, de acordo com Knothe et al., 2006, a produção de biodiesel é um exemplo de processo químico e tem apresentado significativa expansão no Brasil nos últimos anos, pois trata-se de uma alternativa energética ambientalmente correta.

A história do biodiesel teve um marco importante no Brasil no ano de 2002, quando foi anunciado pelo Governo Federal o Programa Brasileiro de Desenvolvimento

Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL), tendo como objetivo estabelecer um conjunto de diretrizes para o desenvolvimento e a produção nacional de biodiesel. Já a sua afirmação no país ocorreu a partir de julho de 2003 com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Mesmo antes destes programas já existiam estudos e produção em escala laboratorial, feitos por universidades e algumas empresas privadas, sendo que tal tecnologia estava difundida na Europa décadas antes. A partir do PNPB surgiram pequenas, médias e grandes empresas atuando como produtoras de biodiesel, a partir de diversas oleaginosas cultivadas em nosso país. [Knothe et al., 2006].

Desde o início da implantação do biodiesel no Brasil, uma série de novas empresas foram criadas, e outras ainda serão, a partir de diferentes tecnologias de produção, sendo estas nacionais ou de domínio estrangeiro. Cada qual possui características peculiares e específicas no que tange a leiaute, projeto das instalações, projeto de equipamentos, insumos utilizados no processo, métodos de produção, subprodutos gerados, custos, desempenho, etc.

A maioria das plantas brasileiras produtoras de biodiesel utilizam o processo de transesterificação para a obtenção do biodiesel, sendo que do referido processo de fabricação, além do biodiesel é obtido como subproduto, o glicerol. [SEBRAE, 2007]

Pelo fato de ser um segmento de indústria relativamente novo, problemas de desgastes erosivos-corrosivos acelerados, de materiais aplicados em equipamentos, tubulações e acessórios podem ocorrer. Isto ocorre principalmente em determinadas etapas do processo onde se verificam as condições mais severas de operação, sendo necessária assim uma correta avaliação dos requisitos de propriedades mecânicas dos materiais aplicáveis, bem como avaliar as características físicas e químicas dos produtos envolvidos nos processos.

Para tanto, o estudo proposto neste trabalho, avaliará especificamente um equipamento instalado em uma planta de biodiesel, na fase de destilação do glicerol, que opera com processo de transesterificação e que processa óleos vegetais e também gorduras animais.

## 4 Revisão bibliográfica

O presente capítulo tem por objetivo apresentar os principais conceitos e o estado da arte da produção do biodiesel, bem como as características da geração do glicerol, aspectos técnicos relacionados a este produto, materiais metálicos utilizados nas unidades de processamento de biodiesel/glicerol, estudo sobre a degradação de materiais metálicos e também uma abordagem sobre trocadores de calor.

### 4.1 Biodiesel

Define-se biodiesel como sendo um combustível obtido a partir de matérias-primas vegetais ou animais. As matérias-primas vegetais são derivadas de óleos vegetais tais como soja, mamona, canola, palma, girassol, amendoim, entre outras, e as de origem animal são obtidas de sebo bovino, suíno e de aves. Ainda pode-se incluir como alternativa de matérias-primas os óleos utilizados em frituras (cocção) [SEBRAE, 2007].

Já a definição para biodiesel adotada na Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, conforme o Art. 4º é:

*XXV - Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil."*

O referido combustível é utilizado em substituição total ou parcial ao óleo diesel, nos motores à combustão interna dos mais diversos meios de transportes, bem como para a geração de energia elétrica. Desta forma, o biodiesel apresenta-se como uma importante e potencial oferta para o segmento de combustíveis. O biodiesel é denominado biocombustível juntamente com outros como o etanol, por exemplo, por ser obtido a partir de biomassa, sendo assim menos poluente e renovável [SEBRAE, 2007].

Comparando-se o diesel derivado do petróleo com o biodiesel verificam-se significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% a menos de monóxido de carbono, 47% a menos de material particulado e 67% a menos hidrocarbonetos. Porém, estes percentuais variam de

acordo com a quantidade de biodiesel puro adicionado ao diesel de petróleo, sendo que estas reduções ocorrem de modo proporcional [Epa, 2002].

#### **4.1.1 Os Biocombustíveis derivados de óleos vegetais no Brasil**

A partir da primeira crise mundial do petróleo, em 1973, observou-se a existência de políticas públicas em diversos países destinadas a estimular a produção de biocombustíveis de forma mais consistente. Assim, constata-se que no Brasil desde a década de 1970 houveram incentivos e estímulos governamentais visando o desenvolvimento de novas fontes energéticas a partir do uso de biomassas, destacando-se especialmente a produção de etanol [Mattei, 2008].

Já no final dos anos 1970, várias universidades se dedicaram a estudar combustíveis alternativos ao diesel derivado de petróleo, e que pudessem aproveitar matérias-primas com fontes de origem vegetal, tendo a Universidade Federal do Ceará iniciado as experimentações em 1979 [Plá, 2002].

Ainda conforme Mattei, 2008, mesmo tendo sido o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB incorporado efetivamente na matriz energética somente na última década do século XX em termos de trajetória histórica é possível verificar distintas fases na incorporação do biodiesel aos planos das políticas públicas.

Além do foco principal do PNPB supracitado, Brieu, 2009, apresenta metas implícitas, apresentadas como justificativas para o referido programa. Dentre as principais, pode-se citar:

- Justificativas de ordem econômica, visando: substituição das importações de diesel de petróleo, desenvolvimento de novas tecnologias, dentre outras;
- Justificativas de ordem ambiental, objetivando o uso de um combustível biodegradável, contribuindo com a melhoria da qualidade do ar, redução da emissão dos gases de efeito estufa e diversificar a matriz energética;
- Justificativas de ordem geográfica, visando aproveitar o potencial agrícola e climático do país, favorecidos pela abundância de terras e água.

## **4.2 Origem do glicerol**

A descoberta do glicerol se deu em 1779 por Scheele através da saponificação de óleo de oliva. Já em 1813, Chevreul mostrou que gorduras são ésteres de ácidos graxos do glicerol [Costenaro, 2009].

A origem do glicerol está diretamente atrelado ao biodiesel, pois, este é um subproduto derivado dos processos de produção do biodiesel.

## **4.3 Diferenciando glicerol de glicerina**

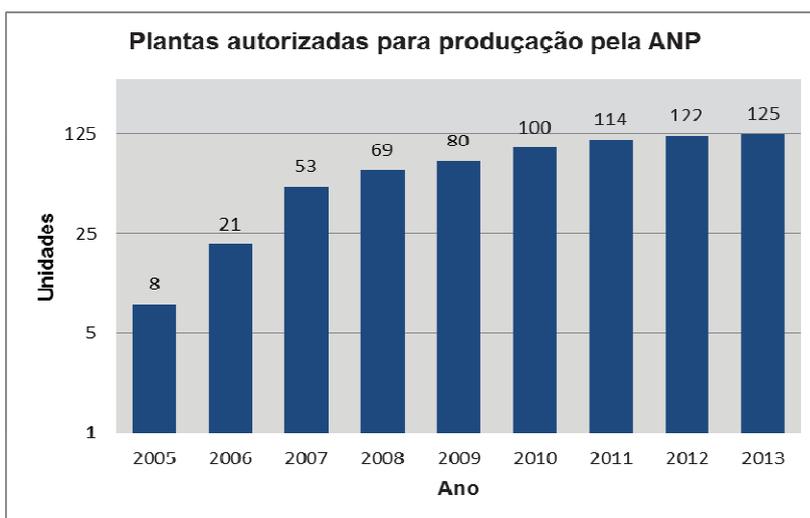
Denomina-se como glicerol somente o composto puro, propano-1,2,3-triol, enquanto o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. Para o caso da utilização do glicerol em seres humanos, como remédios, por exemplo, a terminologia encontrada em sua especificação deve ser glicerol USP – United States Pharmacopeia [Morrison, 1994] apud [Arruda et al., 2007].

Mesmo sabendo-se que comercialmente o produto é conhecido como glicerina, neste trabalho adotaremos o termo glicerol, tendo em vista ser a denominação mais adequada.

## **4.4 A Evolução da produção do biodiesel e do glicerol no Brasil**

Verifica-se uma plena expansão do segmento de produção de biodiesel e, consequentemente de glicerol no Brasil nos últimos anos. Tal crescimento pode ser observado avaliando-se os dados disponibilizados pela ANP em seu sitio eletrônico na internet. Dentre o conjunto de informações apresentadas, algumas são relevantes no entendimento da real ascensão deste segmento de mercado, sendo estas evidenciadas nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 - Plantas autorizadas para produzir biodiesel.

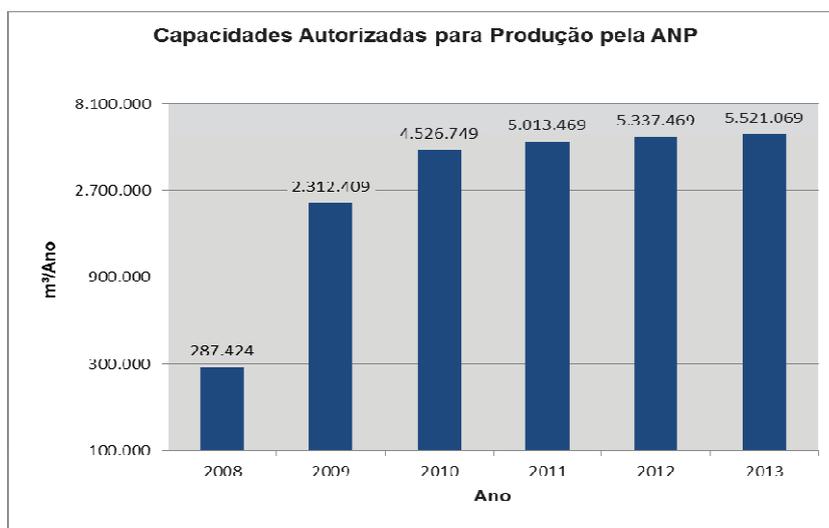


Fonte: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 20/07/2013.

No entanto, o número total de plantas produtoras de biodiesel, que é visualizado na Figura 1, não corresponde a realidade atual, pois muitas destas plantas tiveram sua autorização para produção cancelada pela ANP ao longo dos anos, por motivos diversos.

A Figura 2 apresenta as capacidades em metros cúbicos por ano ( $m^3$ /ano) autorizadas pela ANP. No sítio eletrônico da referida agência são disponibilizados os dados a partir do ano de 2008. Desta forma, tem-se um volume autorizado para produção que ultrapassa a casa dos 5,5 bilhões de metros cúbicos por ano.

Figura 2 - Dados de capacidades de produção de biodiesel.



Fonte: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 20/07/2013.

## 4.5 Produção de biodiesel e glicerol

Como já visto no item 4.2, a produção de glicerol está diretamente ligada ao processo de produção de biodiesel. Ullmann's et al., 1998 apud Costenaro, 2009, complementa que o glicerol é obtido como um subproduto na conversão de gorduras e óleos para ácidos graxos ou metil éster de ácido graxo, e este tipo de glicerol é conhecido como glicerol nativo ou natural, em contraste com o glicerol sintético obtido a partir de propeno. Existem também outros métodos de produção, tais como fermentação de açúcar ou hidrogenação de carboidrato, porém estes métodos não possuem até então importância industrial.

### 4.5.1 Métodos tradicionais de produção

Existem diversos processos alternativos apresentados na literatura, para produção de biodiesel. Alguns destes processos já são consolidados e estão plenamente difundidos em unidades produtoras de média e grande capacidades. Outras opções de processo são aplicáveis a plantas de pequenas capacidades e ou ainda estão em estudo (escala laboratorial). Dentre os principais métodos de obtenção do biodiesel pode-se citar a transesterificação, a esterificação, o craqueamento, pirólise, microemulsão, etc. [Santos, 2007].

Segundo Knothe et al., 2006, dentre os métodos que tem sido investigados para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais, e assim permitir o seu uso em motores diesel sem problemas operacionais, como a formação de incrustações e depósito, a transesterificação é o processo mais comum e difundido nas indústrias de grande escala.

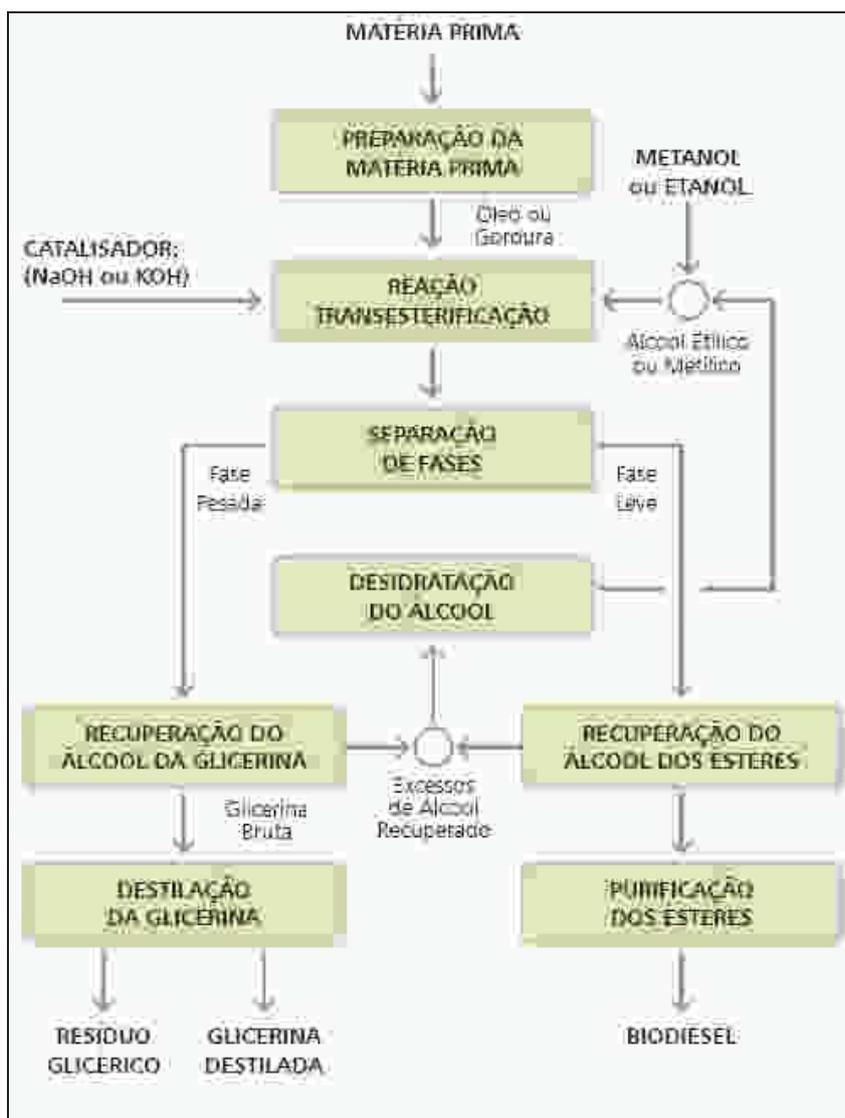
Ainda conforme apresenta Knothe et al., 2006, somente a transesterificação leva a produtos denominados biodiesel, isto é, ésteres alquílicos de óleos vegetais e gorduras. Este método consiste em uma reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de baixa massa molar. O álcool comum (etanol) ou o metanol são normalmente utilizados para promover tal reação, porém outros alcoóis já foram testados. A transesterificação é estimulada por um catalisador que pode ser ácido ou básico. Deste processo também se extrai como co-produto ou subproduto o glicerol, que é separado do biodiesel geralmente por decantação (quando utilizado metanol), podendo este ser refinado aumentando assim seu grau de pureza.

Em média 20% do óleo vegetal é formado por glicerol, sendo este separado do biodiesel com o objetivo de torná-lo menos viscoso, pois o referido produto, quando presente, agrega densidade e viscosidade, bem como causa problemas no sistema de injeção de combustível dos veículos e pode também causar a emissão de uma substância tóxica denominada acroleína, quando for queimada juntamente com o biodiesel em temperaturas a partir de 180°C [Brieu, 2009].

Na Figura 3 é visualizado o fluxograma básico do processo de transesterificação para obtenção do biodiesel, apresentado por Parente, 2003, e envolve as seguintes etapas:

- Preparação da matéria-prima: necessário para a redução da acidez e da umidade do óleo vegetal, possibilitando as condições adequadas a reação de transesterificação com boa taxa de conversão;
- Reação de transesterificação: reação que ocorre entre um óleo vegetal e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e um catalisador resultando na formação de biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos) e glicerol (glicerina);
- Separação de fases: separação do biodiesel e do glicerol (glicerina) formados pela reação de transesterificação;
- Recuperação do álcool: consiste na recuperação do álcool presente tanto no glicerol (glicerina) bem como nos ésteres formados, pelo processo de evaporação. Este álcool recuperado ainda deverá passar por um processo de desidratação para ser utilizado;
- Purificação do biodiesel: os ésteres são lavados por processo de centrifugação e na sequência desumidificados a fim de remover impurezas;
- Destilação do glicerol: o glicerol gerado como subproduto do processo deverá ser purificado visando melhor valor comercial. A operação de purificação é feita normalmente através de destilação a vácuo.

Figura 3 - Fluxograma básico processo de transesterificação.



Fonte: Parente, 2003.

O glicerol obtido, normalmente está contaminado com água, sais, sabões, resíduo de catalisador, ésteres (biodiesel), ácidos graxos dentre outros possíveis contaminantes. Por isso deve passar por um processo de destilação para poder ser utilizado em inúmeros produtos [Valliyappan, 2004].

Pagliari e Rossi, 2008, explicam que comercialmente, dependendo do grau de pureza, a diferença no preço do produto é significativa, pelo fato do glicerol bruto ter poucas aplicações diretas, daí a importância de passar por um processo de purificação. A purificação do glicerol bruto pode ser feita por destilação sob pressão reduzida, resultando num produto transparente, ou feita por eletrodialise (membranas) e nanofiltros, fornecendo um líquido transparente com baixo teor de sais. Este glicerol parcialmente purificado, por

sua vez, pode ser purificado ainda mais através de resinas de troca iônica para se obter um produto com mais de 99,5% de pureza.

#### 4.5.2 Utilização do glicerol

De acordo com Costenaro, 2009, o primeiro uso industrial de glicerol foi em 1866 quando Alfred B. Nobel produziu dinamite, onde trinitrato de glicerol•nitroglicerina é estabilizado por adsorção em terra diatomácea.

É fato que o glicerol bruto, proveniente do processo, mesmo contendo as impurezas convencionais, já constitui um subproduto vendável. Porém, o mercado é muito mais favorável à comercialização do glicerol purificado, pois possibilita agregar valor [Costenaro, 2009].

A grande oferta do glicerol gerada em função da expansão da indústria do biodiesel ocasionou uma redução significativa no preço deste produto, e forçou os produtores a exportar os estoques. No entanto, estão sendo desenvolvidos vários processos químicos e aplicações para absorver estes excedentes, valorizando-os [Fairbunks, 2009].

O glicerol é muito utilizado como matéria-prima na produção de cosméticos, tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis entre outros que já estão sendo estudados e avaliados a fim de destinar a grande quantidade de glicerol gerado a partir das usinas de biodiesel [Ramos, 2007].

Tem-se ainda, dentre as possíveis utilizações do glicerol residual, a produção de propeno verde (biogás), para ser polimerizado em polipropileno. Pelo fato desta resina provir de fonte renovável, tem característica que lhe assegurará um aumento significativo no preço de venda desse produto [Fairbunks, 2009].

Valliyappan, 2004, traz também como aplicações do glicerol a utilização em indústrias químicas (gliceraldeído), como lubrificante, substrato para processos biotecnológicos, além de outros. Além disso, a glicerol é uma potencial matéria prima para produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e gás de síntese mediante pirólise, gaseificação ou reforma catalítica.

Conforme explica Bonnardeaux, 2006, o glicerol é uma das substâncias químicas mais versáteis e valiosas para o homem, pois possui uma combinação única de propriedades físicas e químicas que são utilizadas em muitos produtos. Tem-se para o glicerol mais de 1500 aplicações conhecidas, somando-se o fato de que é altamente estável em condições típicas de armazenamento, é compatível com vários outros materiais

químicos, não é tóxico, não é irritante nos seus vários usos e não causa efeitos negativos conhecidos na natureza na sua forma pura.

Pelo fato de ser reconhecido como substância atóxica desde 1959, é permitida sua utilização como aditivo em alimentos, e também é considerado como substância GRAS - Generally Regarded as Safe (geralmente considerado como seguro) pelo FDA, dos Estados Unidos. Já no Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução da ANVISA de Nº 386, de 5 de Agosto de 1999 [Arruda et al., 2006]

De acordo com Silva, 2010, em função da obrigatoriedade de uso de 5% de biodiesel no diesel de petróleo a partir de 2010, a estimativa é de que serão produzidas 415 mil t/ano de glicerol, o que ocasionará um excedente de 290 mil t/ano de glicerol. Desta forma, uma alternativa será a utilização deste produto na geração de gás de síntese, que além do apelo tecnológico apresenta um apelo ambiental, contribuindo para redução do custo de produção de biodiesel. Outra motivação, no que diz respeito a fatores ambientais e econômicos, é a substituição do gás natural proveniente do petróleo pelo glicerol na produção do gás de síntese, o que vem a contribuir de forma significativa na redução do uso de combustíveis fósseis.

#### **4.5.3 Características do glicerol**

De acordo com Costenaro, 2009, o glicerol vegetal tem aspecto amarelo ou até mesmo marrom escuro, podendo conter até 50% de resíduos quando separado no processo de transesterificação.

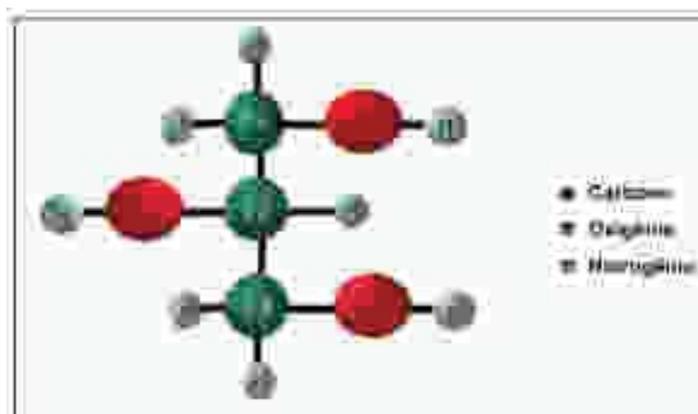
- **Características Físico-químicas**

O glicerol é um composto orgânico pertencente à função álcool. Sua fórmula química possui a seguinte nomenclatura IUPAC: propano 1,2,3-triol. Esse composto está presente em várias reações químicas tais como transesterificação ou alcoólise, glicerólise e hidrólise [Mota et al., 2009].

Arruda et al., 2006, explicam que o glicerol tem propriedade de solvente, similar à água e aos alcoóis alifáticos simples, devido aos três grupos hidroxila na sua estrutura, o que o faz completamente miscível em água, metanol, etanol, isômeros de propanol, butanol e pentanol. É também completamente miscível em fenol, glicol, propanodióis, aminas e componentes heterocíclicos que contenham átomos de nitrogênio no anel, como piridina e quinolina. Porém sua solubilidade é limitada em acetona, dietiléter e dioxano.

O glicerol é quase insolúvel em hidrocarbonetos, alcoóis de cadeia alifática longa, gordura vegetal e solventes halogenados como clorofórmio. Reações com glicerol são, entretanto, melhor conduzidas em condições neutras ou alcalinas. A Figura 4 apresenta a fórmula estrutural e a Tabela 1 as propriedades físico-químicas do glicerol [Arruda et al., 2007].

Figura 4 - Fórmula estrutural do glicerol.



Fonte: Arruda et al., 2006.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do glicerol.

Propriedade	Valor	Unidade
Peso Molecular	92,09	-
Densidade (glicerol 100%) 25°C	1,262	kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade 20°C	939,0	cps
Ponto de ebulição (101.3 KPa)	290,0	°C
Ponto de fusão	18,0	°C
Ponto de inflamação	177,0	°C
Tensão superficial 20°C	63,40	N/m
Calor específico (glicerol 99.94%) 26°C	2,435	J/g
Calor de evaporação 55°C	88,12	J/mol
Calor de dissolução	5,80	KJ/mol
Calor de formação	667,80	KJ/mol
Condutividade térmica	0,28	W/(m.K)

Fonte: Adaptado de Arruda et al., 2006.

A Tabela 2 apresenta mais detalhes sobre as propriedades do glicerol.

Tabela 2 - Propriedades do glicerol.

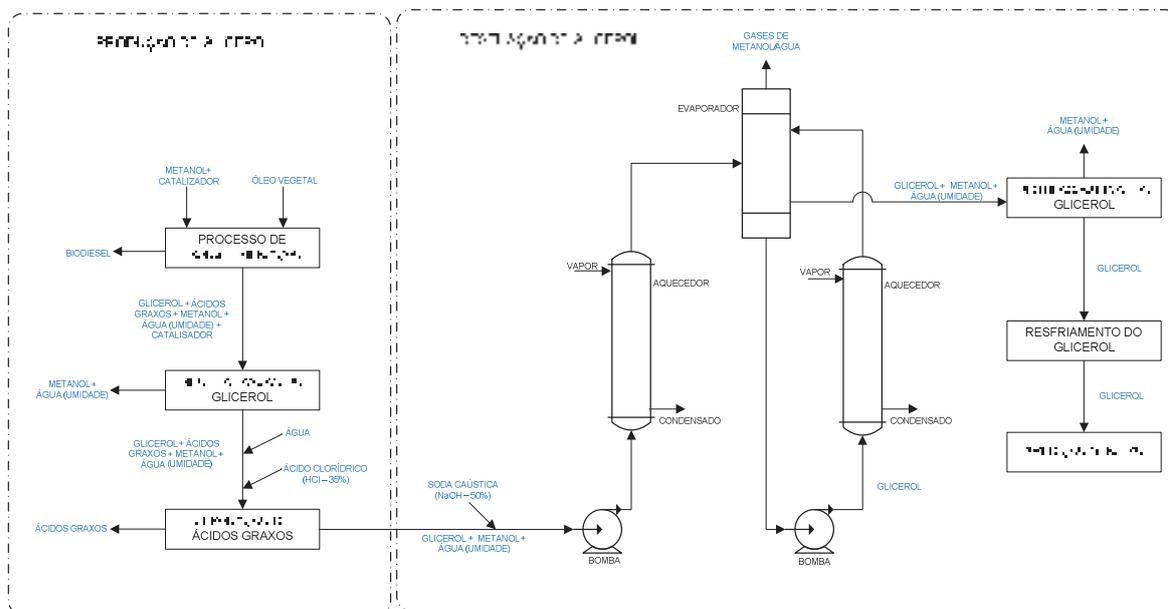
Propriedade	Valor	Unidade	Método / Característica
Ponto de Fusão	18,17	°C	-
Ponto/Faixa de Ebulição	166,1		- / 0,013 kgf/cm <sup>2</sup>
	222,4	°C	- / 0,135 kgf/cm <sup>2</sup>
	290		- / 1,033 kgf/cm <sup>2</sup>
	3,36 x 10 <sup>-6</sup>		- / 50 °C
Pressão de Vapor	0,0053	kgf/cm <sup>2</sup>	- / 100 °C
	0,0058		- / 150 °C
	0,062		- / 200 °C
Calor de Vaporização	88,12	J/mol	- / 55 °C
	76,02		- / 95 °C
Densidade	1,262	-	- / 25/25°C
Ponto de Fulgor	177	°C	Copo aberto de Cleveland
	199		Copo fechado de Pensky-Martens
Ponto de Inflamação	204	°C	-
Viscosidade Dinâmica	1499	mPa.s	- / 20 °C
Estado Físico		Líquido Viscoso	

Fonte: Adaptado de Knothe et al., 2006.

#### 4.5.4 Fluxograma de processo de produção do glicerol

A Figura 5 apresenta um fluxograma típico de processo de produção de glicerol, sendo que este divide-se em três etapas, sendo que estas ocorrem após a separação do glicerol (no processo de transesterificação). As etapas são: neutralização do glicerol, separação dos ácidos graxos e destilação. Ambas visam aumentar a pureza do produto a fim de obter maior valor agregado de venda [Ramos, 2010].

Figura 5 - Fluxograma básico do processo de produção do glicerol.



Fonte: Adaptado de Ramos, 2010.

Para promover a separação dos ácidos graxos livres presentes no glicerol adiciona-se um ácido, normalmente clorídrico, que além de hidrolisar os ácidos graxos propicia também a hidrólise dos sabões e sais. Este procedimento é adotado pois os ácidos graxos não são solúveis no glicerol e flutuarão na mistura onde podem ser removidos [Mittelbach et al., 1998]. Knothe et al., 2006, complementa explicando que depois de separados os ácidos graxos, o metanol remanescente é removido por evaporação à vácuo ou outro processo de evaporação.

Ainda de acordo com Mittelbach et al., 1998, o glicerol resultante da fabricação do biodiesel apresenta cerca de 50% de impurezas sendo que após a separação dos ácidos graxos e destilação tem-se em média uma pureza de 80%. Conforme Knothe et al., 2006, o produto com 50% de impurezas possui baixo valor de mercado e sua disposição pode ser difícil, daí a necessidade de purificação. Além disso, pelo fato de conter uma quantidade de metanol é classificado como um efluente tóxico e perigoso. O glicerol pode ser enviado ainda para um processo de refino onde sua pureza é elevada para 99,5% a 99,7%.

Ramos, 2010, explica que para uma eficiente separação dos ácidos graxos o pH do glicerol deve estar entre 2,0 e 3,0. Na sequência a adição de soda cáustica deve elevar o pH para valores entre 6,5 e 7,5 para possibilitar a destilação.

O glicerol sofre variações de pressão, temperatura e pH no decorrer de seu processamento, pelo fato de passar por bombas, trocadores de calor e receber dosagens de

outros produtos. Para que as instalações industriais (tanques, tubulações, trocadores de calor, etc) possam suportar as referidas variações é necessário que se utilize materiais metálicos de boa qualidade e adequados, a fim de garantir a segurança operacional da planta [Ramos, 2010].

## **4.6 Equipamentos para indústrias de biodiesel**

A utilização do aço inoxidável está plenamente difundida em uma variada gama de segmentos de indústria, quer sejam estas de produção de equipamentos ou processos industriais, sendo aplicado nas mais diferentes necessidades.

De acordo com Mesquita e Rugani, 1997, os aços inoxidáveis são utilizados para equipamentos para indústria alimentícia, aeronáutica, ferroviária, petrolífera, química e petroquímica, papel e celulose, construção civil, etc., devido a sua característica básica: elevada resistência à corrosão. Além disto, são fáceis de serem trabalhados, aceitam deformações permanentes sem comprometimento de suas características, são versáteis e de fácil limpeza e manutenção por apresentarem superfície lisa.

Devido à série de vantagens citadas, o aço inoxidável se tornou o principal material utilizado na fabricação dos equipamentos de processo em usinas de biodiesel, sendo que também está presente nas tubulações de interligação entre equipamentos, acessórios e instrumentos.

## **4.7 Aços inoxidáveis**

### **4.7.1 Generalidades**

Os aços resistentes à corrosão, conhecidos comercialmente como aços inoxidáveis, são aços de alta liga, onde a adição de elementos de liga é feita de modo cuidadoso, devido ao elevado custo destes elementos. Estes aços possuem como característica geral maior resistência à corrosão e oxidação do que os aços de baixa liga e aços carbono [Shackelford, 2008]. Além do cromo que é o elemento de liga fundamental, pode-se ainda melhorar a resistência à corrosão adicionando-se níquel e molibdênio [Callister, 2008].

Certamente é o material mais conhecido e mais usado na fabricação de peças e componentes com resistência à corrosão. Já no ano de 2003 existiam mais de 70 tipos de aços inoxidáveis diferentes. O aço inoxidável não é um material singular, como o nome

pode sugerir, mas sim um grupo amplo de ligas, onde cada uma das quais apresenta a sua própria característica física, propriedades mecânicas e diferente capacidade de resistência à corrosão [Schweitzer, 2003].

- Resistência a Corrosão

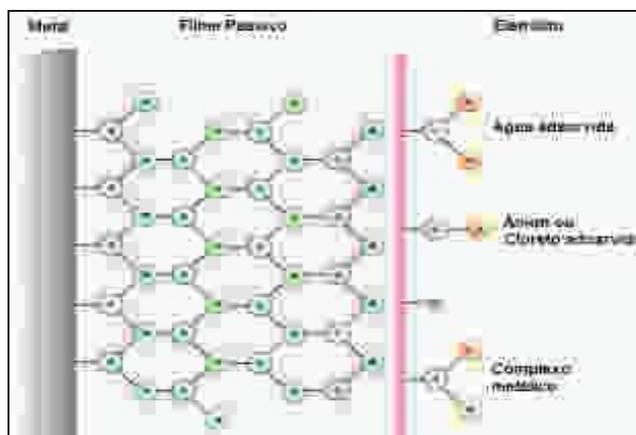
De forma geral, os metais têm uma grande tendência a reagir em presença de oxigênio e água, formando óxidos, hidróxidos e outros compostos químicos, sendo que estas reações químicas ocorrem espontaneamente quando a variação de energia livre das mesmas é negativa. Assim, quase todos os metais reagem quando expostos ao meio ambiente [Schweitzer, 2006]

Callister Junior, 2008, explica a passivação como sendo o fenômeno que ocorre em alguns metais como o cromo, ferro, níquel, titânio e muitas das ligas destes materiais que sob condições ambientais específicas perdem a sua reatividade química e se tornam inertes, sendo que este comportamento passivo resulta na formação de uma camada de óxido muito fina (filme) e altamente aderente sobre a superfície do metal.

Os metais que constituem os aços inoxidáveis reagem com bastante facilidade, em particular o Cromo, o que possibilita a formação de filmes que protegem essas ligas de ataques subsequentes. Os filmes passivos são extraordinariamente finos (nos aços inoxidáveis possuem espessuras aproximadas de 30 a 50 angstroms) e isso cria grandes dificuldades para uma interpretação definitiva sobre a forma e a natureza dos mesmos [Amperam, 2012].

Lacombe et al., 1993, apresentam de forma esquemática o processo de formação de um filme passivo, conforme pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 - Exemplo de processo de passivação do aço inoxidável.



Fonte: Lacombe et al., 1993.

Conforme Mantel, 2000, em meios com maior concentração de íons cloreto e mais ácidos, geralmente ocorre a dissolução de sais de cloretos não permitindo a passivação do material. Já Schweitzer, 2006, comenta que sob circunstâncias normais este filme forma-se imediatamente após a exposição ao oxigênio, porém, alguns processos de fabricação podem impedir a formação do referido filme. Nestes casos para garantir a formação desta camada de proteção, os aços inoxidáveis são submetidos a tratamentos de passivação.

Os tratamentos mais comuns de passivação envolvem a exposição do metal a um ácido oxidante. Para isto, banhos em misturas de ácido nítrico e ácido nítrico/clorídrico são os métodos mais aplicados [Schweitzer, 2006].

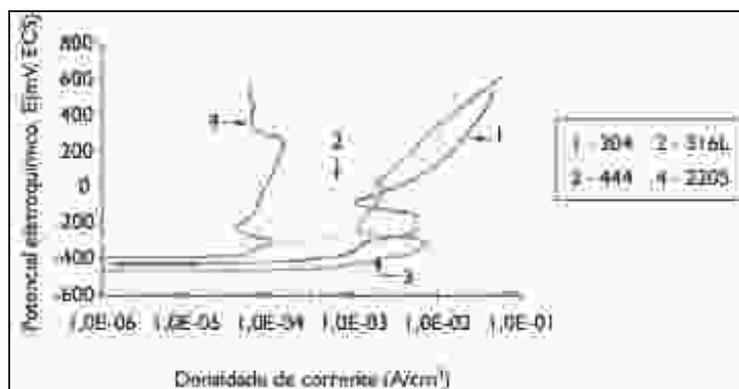
Mantel, 2000, explica que a estabilidade do filme passivo pode ser avaliada através de ensaios eletroquímicos de polarização, sendo que o efeito do pH pode ser compreendido medindo-se a densidade de corrente crítica (valor máximo na região de ativação) em função do pH. O valor do pH de passivação é aquele no qual a passividade não é estável, assim, tem-se que quanto mais baixo é o pH de passivação, mais resistente é o material.

De um modo geral, a estabilidade da camada passiva depende fortemente dos elementos de liga presentes no aço, sendo o cromo o principal deles. O molibdênio também confere uma maior homogeneidade ao filme de óxido. Deve-se optar pela escolha do material adequado à aplicação e tendo este preferencialmente um baixo pH de passivação [Mantel; 2000].

O trabalho desenvolvido por Dias e Cândido, 2008, testou quatro diferentes materiais em relação ao efeito do pH na estabilidade da camada passiva. Os materiais utilizados foram: aço inoxidável ferrítico AISI 444; aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316L e o aço inoxidável duplex SAF 2205. Os testes foram realizados através de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, com pH entre 0,0 e 4,0 em soluções aquosas. Como resultado, ficou evidente que quanto menor o pH do meio, menor a zona de passivação e maior o grau de corrosão do material.

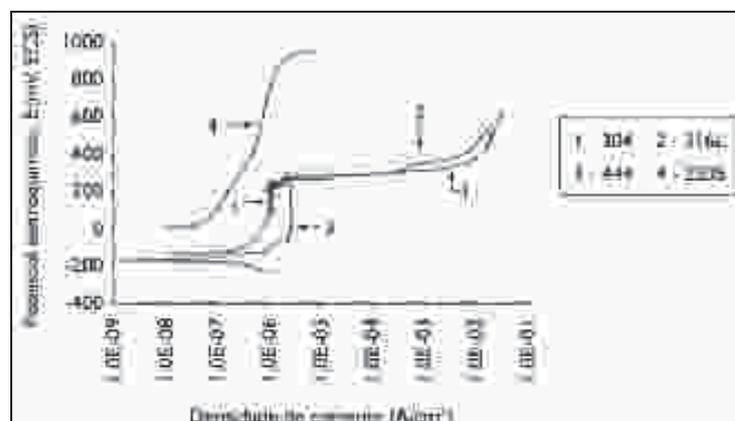
Através dos gráficos mostrados nas Figura 7 e 8 é possível comparar os quatro aços em termos de desempenho. Nota-se o efeito mais agressivo nos aços para meio com  $\text{pH}=0,0$ , com menores valores de potencial de corrosão. Para esta condição, as densidades de corrente são relativamente altas, indicando que os aços não apresentam estabilidade do filme passivo. No caso de  $\text{pH}=4,0$  a resistência à corrosão é notada, pois todos apresentam características passivantes, destacando-se a maior resistência do aço inoxidável duplex SAF 2205 em relação aos outros aços. Isto se deve ao maior teor de cromo e à presença de molibdênio nesta liga [Dias e Cândido; 2008].

Figura 7 - Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166mV/s) em meio com pH=0,0.



Fonte: Dias e Cândido, 2008.

Figura 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166mV/s) em meio com pH=4,0.



Fonte: Dias e Cândido, 2008.

- Composição Química dos Aços Inoxidáveis

A quantidade de cromo nos aços inoxidáveis é normalmente acima de 10%. Existem ainda aplicações em que utiliza níveis de até 30% [Shackelford, 2008]. De acordo com Sedriks, 1996, alguns elementos podem ser adicionados às ligas com propósitos específicos, tais como:

- Titânio (Ti) e nióbio (Nb): atuam como estabilizadores e reduzem a corrosão intergranular;
- Níquel (Ni): melhora a resistência à corrosão generalizada e a resistência mecânica, além de estabilizar e endurecer a austenita por solução sólida;
- Silício (Si): adicionado visando aumentar a resistência à corrosão por pites;
- Cobre (Cu): aumenta a resistência em meios com ácidos redutores.

- Molibdênio (Mo): é extremamente eficaz para melhorar a resistência à corrosão por pitting e resistência à corrosão intersticial.

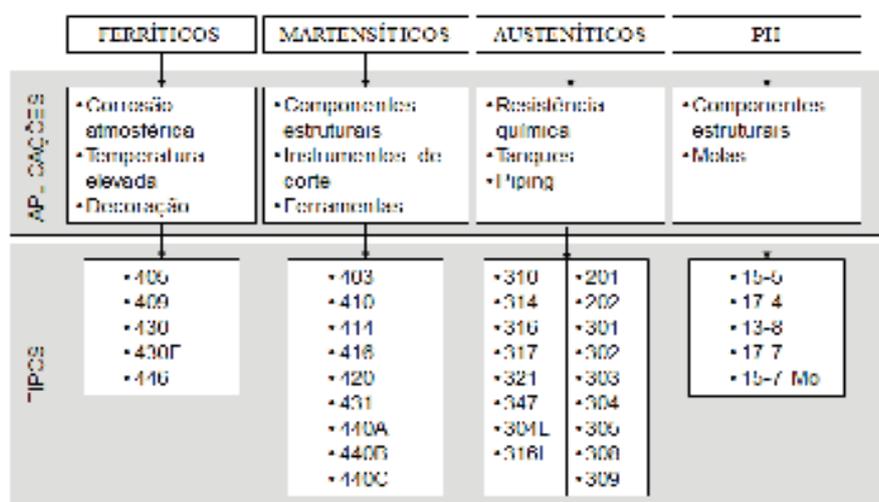
Schweitzer, 2003, explica que certos elementos, especificamente o cromo, o molibdênio e silício são formadores de ferrita, da mesma forma o alumínio e nióbio também atuam como formadores de ferrita, dependendo do sistema de ligação metálica. Já outros elementos, como o níquel, o carbono, o manganês e o nitrogênio tendem a estabilizar a austenita.

De acordo com Davies, 1993, a adição dos elementos de liga é limitada por faixas, dentro dos níveis necessários para garantia de propriedades específicas e requeridas. A combinação dos elementos de liga resulta na obtenção da resistência à corrosão e propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis. Conforme Schweitzer, 2003, adaptados as condições específicas de cada aplicação e meio corrosivo, estes aços são produzidos tanto como ligas fundidas padronizadas pelo *ACI - Alloy Casting Institute* ou em formas forjadas, nos tipos padrão da *AISI - American Iron and Steel Institute*. Além da resistência à corrosão, algumas ligas possuem como característica adicional a resistência ao calor.

Existem quatro principais categorias de aços inoxidáveis: austeníticos, ferríticos, martensíticos e endurecíveis por precipitação [Shackelford, 2008]. Estes aços estão divididos em subcategorias, em função de diferenças na fase constituinte da microestrutura do material [Callister, 2008].

A Figura 9 apresenta de maneira resumida as categorias supracitadas, bem como os tipos de aços e aplicações típicas.

Figura 9 - Categorias, subcategorias e aplicações de aços inoxidáveis.



Fonte: Adaptado de Silva, 2012.

Já Schweitzer, 2003, considera três sistemas de classificação gerais utilizados para identificar os aços inoxidáveis: o primeiro diz respeito à estrutura metalúrgica e coloca cada aço inoxidável especial em uma família de aços inoxidáveis; o segundo é a numeração do sistema AISI e o terceiro do Sistema Único de Numeração, desenvolvido pela ASTM e SAE, para aplicar a todos os metais e ligas comerciais. De acordo com as composições químicas de cada liga.

A Tabela 3 proporciona uma comparação entre as designações, das principais normas utilizadas mundialmente, para alguns aços inoxidáveis.

Tabela 3 - Designação de aços inoxidáveis em função das normas.

ABNT / AISI BRASIL / EUA	UNI ITÁLIA	DIN ALEMANHA	JIS JAPÃO	BS INGLATERRA
301	X12CrNi1707	X12CrNi177 1.4310	SUS 301	301 S 21
304	X5CrNi1810	X5CrNi189 1.4301	SUS 304	304 S 15
304L	X2CrNi1811	X2CrNi189 1.4307	SUS 304 L	304 S 12
316	X5CrNiMo1712	X5CrNiMo1810 1.4401	SUS 316	316 S 16
316L	X2CrNiMo1712	X2CrNiTi 1810 1.4404	SUS 316 L	316 S 12
420	X20Cr13	X20Cr13 1.4116	SUS 420	420 S 37
430	X8Cr17	X8Cr17 1.4016	SUS 430	430 S 15

Fonte: Adaptado de Sideração, 2012.

A Tabela 4 apresenta as designações da ABNT/AISI e do Sistema de Numeração Único (SNU) de alguns dos aços inoxidáveis mais conhecidos.

Tabela 4 - Designação de aços inoxidáveis comerciais.

Designações de aços inoxidáveis					
<b>Designação</b>	<b>Aços inoxidáveis austeníticos</b>				
ABNT / AISI	201	304	310	316	347
SNU	S20100	S30400	S31000	S31600	S34700
<b>Designação</b>	<b>Aços inoxidáveis ferríticos</b>				
ABNT / AISI	405	430			
SNU	S40500	S43000			
<b>Designação</b>	<b>Aços inoxidáveis martensíticos</b>				
ABNT / AISI	410	501			
SNU	S41000	S50100			
<b>Designação</b>	<b>Aços inoxidáveis Endurecido por precipitação</b>				
ABNT / AISI	17-4 PH	17-7 PH			
SNU	S17400	S17700			

Fonte: Adaptado de Shackelford, 2008.



Tabela 5 - Composição química dos aços inoxidáveis.

ABNT / AISI	% C (máx.)	% Mn (máx.)	% Si (máx.)	% P (máx.)	% S	% Ni	% Cr	% Mo	OUTROS
301	0,15	2,00	1,00	0,045	0,030	6/8	16/18	-	-
304	0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	8/10,5	18/20	-	-
304L	0,03	2,00	1,00	0,045	0,030	8/12	18/20	-	-
316	0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	10/14	16/18	2/3	-
316L	0,03	2,00	1,00	0,045	0,030	10/14	16/18	2/3	-
321	0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	0/12	17/19	-	Ti □5XC
420	0,15	1,00	1,00	0,040	0,030	-	12/14	-	-
430	0,04-0,06	1,00	1,00	0,040	0,030	-	16/18	-	-

Fonte: Adaptado da Norma ABNT NBR 5601:2011.

Dentre os aços apresentados na Tabela 5, aqueles da classe 300 correspondem aos austeníticos, e são estudados em detalhes nos subitens seguintes, da mesma maneira que são apresentadas as particularidades dos aços inoxidáveis duplex.

#### 4.7.2 Aços inoxidáveis austeníticos

De acordo com Scheitzer, 2006, a família dos aços inoxidáveis austeníticos possui a mais ampla utilização dentre todos os aços inoxidáveis principalmente pela resistência à corrosão e boa conformabilidade. O sistema de designação AISI identifica as ligas mais comuns desta família com números iniciados por 300, sendo que existem também algumas ligas não magnéticas iniciadas 200.

São essencialmente ligas ternárias ferro-cromo-níquel com quantidades de cromo entre 16% e 25% e níquel entre 7% e 20%. Sua estrutura cristalina é do tipo cúbica de face centrada (ferro  $\gamma$ ) e como características apresentam melhor resistência à corrosão do que os aços ferríticos e martensíticos e não são ferromagnéticos [Cardoso, 2012]. Scheitzer, 2006, explica também que o grande diferencial destas ligas em relação aos ferríticos se deve ao fato de aliarem boa capacidade de conformação e soldagem.

Mesmo os aços austeníticos não sendo magnéticos, pode ocorrer que, depois de um processo de estampagem, ou em uma conformação a frio, nas partes que sofreram maior deformação, pode ser observado um certo caráter magnético. Isso em decorrência da transformação parcial da austenita em martensita, que ocorre por deformação a frio [Amperam, 2012].

Os aços inoxidáveis austeníticos normalmente possuem em sua composição residuais de nitrogênio, enxofre e boro, sendo que as baixas solubilidades destes elementos

na austenita podem resultar na ocorrência de nitretos, sulfetos e boretos nos aços. Estas fases são verificadas em pequenas quantidades e normalmente são impurezas, existem ainda alguns casos onde estes elementos são adicionados intencionalmente visando obter propriedades específicas [Padilha e Guedes, 2004].

Conforme Scheitzer, 2006, alguns elementos de liga são adicionados em determinadas quantidades para se obter características específicas, sendo os principais:

- Cromo: eleva significativamente a área passiva e reduz o potencial requerido para o início da camada passiva e eleva também o potencial de pites. Com um aumentando adicional na quantidade de cromo é possível alterar a corrente na região passiva para níveis mais baixos;
- Molibdênio: tem o benefício particular de aumentar o potencial de pites, sendo cerca de três vezes mais eficiente que o cromo nesta função e fornece excelente resistência à corrosão em ambientes oxidantes, especialmente em corrosão aquosa. Participa do fortalecimento do filme passivo sendo observado benefícios significativos com adição de 2% de molibdênio;
- Níquel: é adicionado de maneira moderada pois seu custo é muito maior que o cromo. Para um aço inoxidável austenítico com 18% de cromo e 8% de níquel, elevar a quantidade de níquel proporcionaria pouco aumento na resistência à corrosão, mas pode influenciar quando da solidificação de soldas por possível ocorrência de trincas.

De acordo com Cardoso, 2012, a microestrutura pode ser alterada das seguintes maneiras:

- Deformação plástica: pode induzir a transformação martensítica;
- Sob resfriamento lento: pode apresentar carbonetos precipitados (sensitização/corrosão intergranular);
- Resfriar rapidamente após recozimento: pode ser um problema na soldagem. A melhora da soldabilidade pode ser obtida com a redução do carbono (aços tipo 304L e 316L);

Cardoso, 2012, explica que uma característica peculiar dos aços austeníticos está no fato de que estes não são tratáveis termicamente, ou seja, não apresentam mudança de fase,

mas verifica-se o aumento de resistência por trabalho a frio. Existem dois tipos de respostas aos trabalhos a frio, conforme descrito:

- Aços inoxidáveis austeníticos estáveis: são os aços da classe 304, permanecem 100% austeníticos com trabalho a frio;
- Aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis: são os aços da classe 301, se transformam parcialmente com trabalho a frio (martensítico-austenítico).

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam resistência à corrosão adequada à maioria dos alimentos, uma grande quantidade de produtos químicos orgânicos e inorgânicos e os mais comuns ambientes de corrosão natural. Estes aços são utilizados desde aplicações em temperatura ambiente até em altas temperaturas da ordem de 1.150°C, e em baixíssimas temperaturas (condições criogênicas), uma série de possibilidades que dificilmente são conseguidas com outros materiais [Scheitzer, 2006].

De acordo com Scheitzer, 2006, mesmo com adição de elementos como o molibdênio para melhorar a resistência à corrosão, o AISI 304 e o AISI 316 que são as duas ligas principais desta família são suscetíveis a corrosão sob tensão em cloretos. Este modo de falha ocorre principalmente quando o material sob tensão estiver exposto a temperaturas acima de 650°C.

Existe um outro grupo de ligas austeníticas que está baseada na substituição do níquel por manganês, sendo identificadas pelo código AISI por numeração 200. Um exemplo é a liga AISI 201 que foi utilizada em substituição ao AISI 304 na segunda guerra mundial devido a falta de níquel. Neste caso adicionando-se 4% de manganês e 0,2% de nitrogênio o teor de níquel por ser reduzido para cerca de 5%. Uma liga com estas características apresenta melhor resistência mecânica que o AISI 304, porém a resistência à corrosão é menor [Scheitzer, 2006].

Ainda conforme Scheitzer, 2006, outras ligas tem sido desenvolvidas, como é o caso das ligas denominadas Nitronc 40 (S21900) e Nitronic 50 (S20910), sendo que apresentam resistência a corrosão superior ao AISI 316, com o benefício adicional de melhor propriedades mecânicas.

#### **4.7.3 Aços inoxidáveis duplex**

Denomina-se aço inoxidável duplex à classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas

de, aproximadamente, 50% de cada fase, sendo que o número de contornos de grão alfa/alfa e gama/gama é similar ao número de interfaces alfa/gama [Davis, 1996].

Schweitzer, 2006, explica que os aços inoxidáveis duplex foram desenvolvidos para melhorar a resistência e corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos especificamente na corrosão sob tensão em meios com cloretos e também para manter a resistência a corrosão após a soldagem. As primeiras ligas duplex foram apresentadas na década de 1930.

De acordo com Schweitzer, 2003, o fato dos aços inoxidáveis duplex conterem cerca de 50% de austenita e 50% de ferrita, lhes proporciona uma maior resistência à corrosão. Estas ligas contêm quantidades relativamente elevadas de cromo, com apenas quantidade de níquel e outros austenitizantes suficientes para gerarem 50% de austenita. Em função da composição são materiais magnéticos.

Estes aços contêm molibdênio como um componente de liga que é responsável pela maior resistência à corrosão em ambientes com íons cloreto. O molibdênio também reduz a susceptibilidade à corrosão por pites em função de cloretos, corrosão intersticial e corrosão sob tensão. Em geral, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex é ligeiramente maior do que a da família dos aços inoxidáveis AISI 316 na maioria dos meios de agressivos [Schweitzer, 2003].

Senatore et al., 2007, explicam que os aços inoxidáveis dúplex são frequentemente utilizados em indústrias químicas, petroquímica, de papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias e de geração de energia. Estes aços podem ser classificados em três grupos, tomando-se como base à composição química:

- Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: possuem menor teor de elementos de liga. Sendo assim, os materiais mais econômicos, não possuem molibdênio na composição química e podem substituir aços inoxidáveis austeníticos como TP 304L/316L. Um aço deste grupo é o UNS S32304 (SAF 2304);
- Aços inoxidáveis duplex de média liga: são os aços duplex mais utilizados. A qualidade típica é o UNS S31803 (SAF 2205). Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns TP 304L/316L e aços inoxidáveis superausteníticos com 5% e 6% de Mo;
- Aços inoxidáveis duplex de alta liga: comumente designados por superduplex. Um exemplo é o UNS S32750 (SAF 2507) que apresenta elevada resistência à corrosão comparável aos superausteníticos que possuem entre 5% e 6% de Mo.

As composições químicas dos principais aços inoxidáveis duplex, com porcentagens em massa, são apresentadas na Tabela 6.

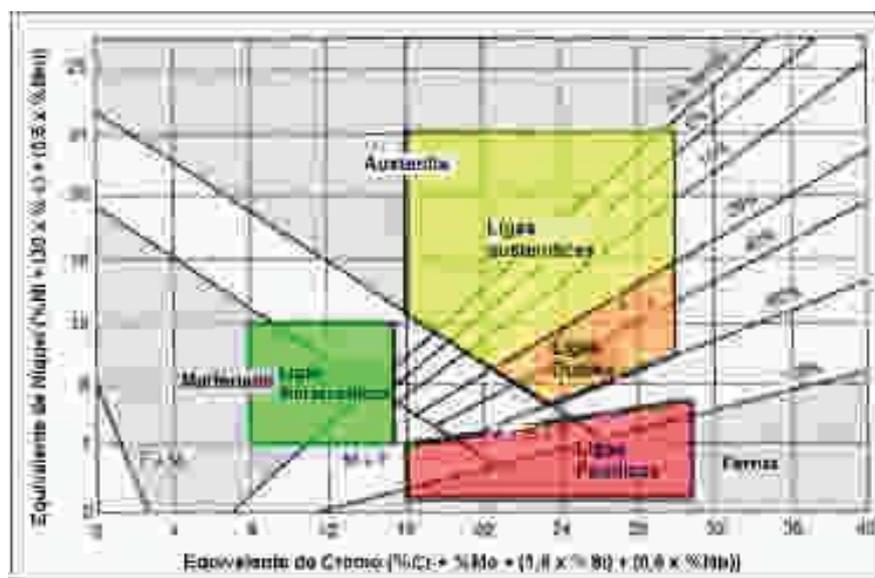
Tabela 6 - Composição química de aços inoxidáveis duplex.

Aço		Composição Química					
AISI/UNS Nome Comercial	ABNT	% C	%Si	%mn	%cr	%Ni	%Mo
S 32324 SAF 2304	-	0,030	0,50	1,00	23,00	4,50	-
S 31803 SAF 2205	N4462	0,030	1,00	2,00	22,00	5,50	3,20
S 32750 SAF 2507	CF53	0,030	0,80	1,20	25,00	7,00	4,00

Fonte: Adaptado de Senatore et al., 2007 e ABNT NBR 5601:2011.

Para facilitar o entendimento quanto às características dos aços duplex frente aos demais tipos de aços inoxidáveis, o gráfico apresentado na Figura 11 traz os valores equivalentes de níquel e cromo.

Figura 11 - Diagrama de Schaeffler.



Fonte: Adaptado de Silva (2012).

De acordo com Solomon e Divine, 1982, a microestrutura duplex é obtida através do balanceamento dos elementos de liga e de tratamento termomecânico, onde:

- O balanceamento tem por objetivo controlar os teores de elementos estabilizadores de austenita, tais como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita, cromo, molibdênio e silício, pois estes elementos constituem a composição química dos duplex;

- Já o tratamento termomecânico é usualmente, realizado em temperaturas entre 1.000 e 1.250°C. Nesta faixa de temperatura, os aços inoxidáveis apresentam um comportamento muito próximo do equilíbrio estável e metaestável, produzindo uma estrutura lamelar com grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, sendo aproximadamente 35-55% de ferrita e 45-65% de austenita.

Os aços inoxidáveis dúplex possuem a combinação entre elevados valores de alongamento da austenita aliados ao elevado limite de escoamento da ferrita. Isto possibilita apresentar notáveis propriedades mecânicas, sendo que sua tensão limite de escoamento é da ordem de duas vezes maior que o valor dos aços inoxidáveis austeníticos, conforme mostrado na Tabela 7. Tem ainda como características a alta resistência ao impacto em temperatura ambiente e boa tenacidade [Senatore et al., 2007].

Tabela 7 - Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos e duplex.

Aço AISI/UNS	Propriedade			
	Resistência ao escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento mínimo (%)	Dureza Vickers
304L	210	515-680	45	155
316L	220	515-690	40	160
S 32324	400	600-820	25	230
S 31803	450	680-820	25	260
S 32750	550	800-1000	25	290

Fonte: Adaptado de Senatore et al., 2007.

Schweitzer, 2006, complementa explicando que pelo fato dos aços inoxidáveis duplex serem uma mistura de austenita e ferrita, é lógico que as propriedades destas ligas devem estar entre meio as propriedades comparáveis destas microestruturas. Assim, as ligas duplex apresentam melhor tenacidade que os aços inoxidáveis ferríticos e limite de escoamento superior aos austeníticos, o que pode propiciar economia na fabricação de equipamentos e tubulações em função da utilização de espessuras de parede mais finas sem sacrificar as pressões operacionais.

Mesmo os aços inoxidáveis duplex possuindo melhores características de conformação que as ligas ferríticas estes aços são menos dúcteis que os aços inoxidáveis

austeníticos em função de terem maior tendência a segregar componentes e também sensibilidade na entrada de calor em soldagens [Schweitzer, 2006].

#### **4.8 Materiais com adição de zircônio**

O zircônio, possuindo um ponto de fusão de 1852°C é considerado um metal refratário, tanto ele e as suas ligas são relativamente difíceis de fabricar. As peças quando soldadas devem ser tratadas termicamente a 775°C e resfriadas rapidamente para conseguir a melhor resistência à corrosão [Albright, 2009].

Estes materiais, mesmo possuindo normalmente elevado custo, podem ser muito úteis em aplicações severas, tais como exposição à álcalis concentradas quentes e ácidos inorgânicos. Eles são recomendáveis especialmente em processos em altas temperaturas tais como a produção de ureia, peróxido de hidrogênio, vários ácidos orgânicos, incluindo os ácidos fórmico e acético e para os processos biológicos em altas temperaturas utilizando cloreto de hidrogênio dentre outras possíveis aplicações [Albright, 2009].

O zircônio e as suas ligas podem ser classificadas em duas categorias principais: nuclear e não-nuclear. A grande diferença entre estas duas categorias é o teor de háfnio. Graus nucleares de zircônio são essencialmente livres de háfnio (<100 ppm), já para aplicações não-nucleares os graus de zircônio podem conter até 4,5% de háfnio, o qual tem um enorme efeito sobre as propriedades nucleares de zircônio, mas pouco efeito sobre suas propriedades mecânicas e químicas [Schweitzer, 2004].

De acordo com Schweitzer, 2004, a maior parte do material de qualidade nuclear é aplicado na produção de tubulações utilizadas para revestimentos combustível nuclear, tubos de guia, os tubos de pressão, etc. As chapas são usadas para redes de espaçadores, canais de água e caixas para combustível nuclear. Aplicações de zircônio não-nucleares, fazem uso de lingotes, peças forjadas, canos, tubos, chapas, folhas, películas, barras, fios e peças fundidas para a fabricação de equipamentos altamente resistentes à corrosão. Incluem-se trocadores de calor, condensadores, reatores, colunas, sistemas de tubulação, agitadores, evaporadores, tanques, bombas, válvulas e embalagem.

Ainda de acordo com Albright, 2009, é um dos melhores metais para trabalhos com ácido clorídrico e ácido sulfúrico, sendo resistente até 70% no ponto de ebulição e até 75% a 130°C. Entretanto, pode ocorrer corrosão sob tensão, em alguns casos quando exposto a concentrações entre 64% a 69% de ácido sulfúrico aliado a temperaturas elevadas. Quando comparado a ligas de níquel, o zircônio possui a vantagem de poder lidar com esses ácidos,

quando o oxigênio ou outros oxidantes estão presentes. Não é adequado, no entanto, para o ácido fluorídrico. Schweitzer, 2004, também comenta que as ligas de zircônio são sujeitas a corrosão sob tensão quando expostas a ambientes com cloretos férricos ou cloretos de cobre.

A corrosão de zircônio, por vezes, produz compostos que são pirofóricos, sendo que os produtos corrosivos podem inflamar-se quando o equipamento é retirado de serviço. Ressalta-se ainda que o zircônio é resistente à oxidação de ácidos tais como ácido nítrico, sendo sua taxa de corrosão inferior a 0,1 mm/ano em concentrações de zero a 70% de ácido, a temperaturas de até 260°C. No entanto, é susceptível a fissuração por corrosão em concentrações superiores a 70% [Albright, 2009].

Conforme Schweitzer, 2004, a degradação das propriedades físicas e mecânicas resultantes da ação do hidrogênio, é verificada nas ligas de zircônio tal qual ocorre em muitas outras ligas. Nestes casos, o hidrogênio pode estar inicialmente presente no metal ou pode ser acumulado por meio de absorção. Na maioria dos casos, o dano está relacionado com as tensões residuais ou aplicadas e os referidos danos podem ser na forma de: perda de ductilidade e / ou resistência à tração; propagação extensiva de defeitos abaixo daqueles necessários para fratura mecânica; danos internos devido a formação de defeitos; danos macroscópicos como escamação interna, bolhas, fissuras e rachaduras.

Apesar da natureza reativa do zircônio, o filme de óxido de zircônio ( $ZnO_2$ ), que se forma sobre a superfície, está entre os compostos mais insolúveis em uma ampla gama de produtos químicos, proporcionando uma excelente proteção à corrosão na maioria dos meios. Quando destruída mecanicamente, a película de óxido irá regenerar-se em muitos ambientes. Existem vários métodos disponíveis para produzir a película de óxido, incluindo anodização, auto-clavagem em água quente ou vapor, formação no ar, e formação em sais fundidos [Schweitzer; 2004].

Albright, 2009, explica que devido ao seu custo, o zircônio e suas ligas são utilizados em aplicações específicas. Em máquinas térmicas a utilização de zircônio e suas ligas é geralmente limitada a chapas plaqueadas e aplicações de parede fina, tais como tubos de trocador de calor ou folhas usadas para "chapas/tiras de revestimento" ou "papel de parede." As ligas de zircônio porém tem uma limitação, que refere-se ao fato de perder resistência rapidamente com o aumento da temperatura, tendo como limite superior de temperatura 370°C.

Da mesma forma com que as ligas de aço inoxidável possuem uma classificação UNS, também as ligas a base de zircônio tem uma designação específica, sendo que a

identificação da liga começa com uma letra R seguida por um número de cinco dígitos como mostrado na Tabela 8 [Schweitzer, 2004].

Tabela 8 - Ligas de Zircônio e suas designações UNS.

Liga de Zircônio	Número UNS
Zr702	R60702
Zr705	R60705
Zr704	R60704
Zr706	R60706
Zircalloy 2	R60802
Zircalloy 4	R60804
Zr2.5Nb	R60901

Fonte: Adaptado de Schweitzer, 2004.

A Tabela 9, contempla a composição química, com porcentagens de massa, das ligas de zircônio, separadas entre nucleares e não-nucleares (químicas).

Tabela 9 - Composição química das ligas de zircônio.

Designação da Liga (n° UNS)	Composição (%)									
	Zr+Hf, min.	Hf, max.	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	Fe + Cr	Fe+Cr+Ni	0, max.
<b>Tipos Nucleares</b>										
Zircalloy 2 (R60802)	-	0,010	1,20-1,70	-	0,07-0,20	0,05-0,15	0,03-0,08	-	0,18-0,38	-
Zircalloy 4 (R60804)	-	0,010	1,20-1,70	-	0,18-0,24	0,07-0,13	-	0,28-0,37	-	-
Zr-2.5Nb (R60901)	-	0,010	2,40-2,80	-	-	-	-	-	-	-
<b>Tipos químicos</b>										
Zr 702 (R60702)	99,2	4,5	-	-	-	-	-	0,2 máx.	-	0,16
Zr 704 (R60704)	97,5	4,5	1,0-2,0	-	-	-	-	0,2-0,4	-	0,18
Zr 705 (R60705)	95,5	4,5	-	2,0-3,0	-	-	-	0,2 máx.	-	0,18
Zr 706 (R60706)	95,5	4,5	-	2,0-3,0	-	-	-	0,2 máx.	-	0,16

Fonte: Adaptado de Schweitzer, 2004.

A Tabela 10, apresentada na sequência, compara a condutividade térmica e o coeficiente de expansão térmico de uma liga de zircônio com dois aços inoxidáveis austeníticos e com um aço inoxidável duplex, sendo que todos estes materiais estão entre os mais comuns em suas classes nas aplicações industriais.

Tabela 10 - Condutividade térmica de materiais à temperatura ambiente.

Material	Condutividade térmica (W / m.K)	Coefficiente de expansão térmica $10^{-6}(\text{°C})^{-1}$
Aço Inoxidável AISI 304	16,2 <sup>1</sup>	17,2 <sup>1</sup>
Aço Inoxidável AISI 316L	16,2 <sup>1</sup>	15,9 <sup>1</sup>
Aço Inoxidável SAF 2205	17,0 <sup>2</sup>	13,0 <sup>2</sup>
Liga de Zircônio Zr 702	22,0 <sup>1</sup>	5,9 <sup>1</sup>

Fonte: 1 - Callister, 2008; 2 – Charles, 1995.

A interpretação da tabela permite concluir que a liga de Zircônio apresenta a maior condutividade térmica dentre os materiais comparados, e o menor coeficiente de expansão o que indica que possui boas características para aplicações em equipamentos de troca térmica.

#### 4.9 Degradação dos materiais metálicos

Callister Junior, 2008, explica que o modo de degradação mais comum em materiais metálicos é verificado através da corrosão, sendo este definido como o ataque destrutivo e não intencional de um metal. Este ataque é eletroquímico, iniciando normalmente pela superfície do material. O processo de corrosão corresponde a uma reação química em que existe uma transferência de elétrons de um componente para outro, ou seja, os átomos metálicos caracteristicamente perdem ou cedem elétrons, que se chama reação de oxi-redução.

Conforme Gentil, 2011, a corrosão dos metais ocorre por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada, ou não, a esforços mecânicos. Já a deterioração causada por esta interação físico-química entre o material e seu meio operacional resulta em alterações indesejáveis tais como desgastes, variações químicas ou modificações estruturais, degradação das propriedades ou a perda de massa ao longo do tempo devido aos efeitos ambientais.

A corrosão corresponde à tendência natural de um material retornar ao seu estado termodinamicamente mais estável. Para a maioria dos materiais metálicos, isto significa que a formação de óxidos, ou outros compostos metálicos básicos geralmente considerados minérios. A velocidade em que a maioria destes processos ocorre é baixa e suficiente para proporcionar a utilização dos materiais de construção de forma ampla. Entretanto, somente

atmosferas inertes e vácuo podem ser considerados livres de corrosão para a maioria dos materiais metálicos [Schweitzer, 2006].

Verifica-se a ocorrência de problemas de corrosão frequentemente nas atividades mais diversas, tais como: indústrias químicas; petroquímica; naval; construção civil; automobilística; meios de comunicação; medicina; etc., e sempre associada a perdas econômicas [Gentil, 2011]. Em circunstâncias normais, o ferro e aço corroem na presença de oxigênio e água. Se qualquer destes materiais está ausente, a corrosão geralmente não ocorrerá. A rápida corrosão pode ocorrer na água, em que a taxa de corrosão é aumentada pela acidez, velocidade da água, pelo movimento do metal, por um aumento da temperatura ou aeração, pela presença de certas bactérias ou por outros fatores menos comuns [Schweitzer, 2006].

Segundo Callister Junior, 2008, a corrosão metálica gera grandes problemas em termos econômicos, sendo estimados gastos da ordem de 5% da receita de uma nação industrializada, na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos danificados, perdidos ou contaminados. Tanto Schweitzer, 2006, quanto Roberge, 2000, explicam que a corrosão além de onerosa é perigosa, obrigando a substituição de estruturas corroídas, máquinas e componentes, coberturas metálicas, tubos de condensadores, tubulações e muitos outros itens.

A corrosão, de forma geral, é um assunto extremamente abrangente e que possui extensa literatura em áreas de interesse e pesquisa diversas. Desta forma, neste trabalho serão abordados alguns tópicos de forma sucinta e detalhados os tópicos de interesse na resolução do problema proposto.

#### **4.9.1 Formas de corrosão**

Tanto Fontana, 1986, quanto Callister Junior, 2008, explicam que a corrosão pode ser classificada de oito formas diferentes, de acordo com a maneira com que estas se manifestam:

- Ataque uniforme
- Galvânica
- Em frestas
- Por pites
- Intergranular
- Por lixívia seletiva

- Erosão-corrosão
- Corrosão sob tensão

Scheitzer, 2006, classifica as formas básicas de corrosão em nove tipos, sendo oito às mesmas já apresentadas e inclui-se a corrosão biológica. Callister Junior, 2008, cita ainda a fragilização por hidrogênio que é classificada como um tipo de falha mecânica e não uma forma de corrosão, sendo ela produzida com frequência pelo hidrogênio gerado em reações químicas de corrosão.

Gentil, 2011, porém, classifica as formas de corrosão considerando a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas e seus mecanismos. A Tabela 11 apresenta esta classificação.

Tabela 11 - Formas de caracterizar a corrosão.

Caracterização da corrosão	
Morfologia	Uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (intercristalina), intragranular (transcristalina), filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno do cordão de solda e empolamento por hidrogênio
Causas ou mecanismos	Por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas, em torno do cordão de solda seletivo empolamento ou fragilização pelo hidrogênio
Fatores mecânicos	Sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão
Meio corrosivo	Atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc
Localização do ataque	Por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc

Fonte: Gentil (2011)

Segundo Gentil, 2011, caracterizar as formas de corrosão segundo a morfologia facilita a identificação do mecanismo e a aplicação das medidas adequadas de proteção. Por isso são detalhadas as características fundamentais de cada forma de corrosão:

- **Uniforme:** corrosão que se processa em toda a superfície, resultando em perda uniforme de espessura;
- **Por placas:** a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações;
- **Alveolar:** forma de corrosão que ocorre na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos (com fundo arredondado e profundidade menor que o seu diâmetro);

- **Puntiforme ou por pites:** a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites (cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro);
- **Intergranular:** é verificada entre os grãos da rede cristalina do material metálico, sendo que este perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão por tensão fraturante (CTF);
- **Transgranular:** a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, gerando a perda das propriedades mecânicas podendo fraturar a uma menor sollicitação mecânica, resultando também em corrosão por tensão fraturante (CTF);
- **Filiforme:** é a corrosão verificada sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam, pois admite-se que o produto da corrosão, em estado coloidal, apresenta característica positiva, daí a repulsão. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas de tintas ou metais ocasionando o deslocamento do revestimento. É verificada com maior frequência quando a umidade relativa do ar é maior que 85% e em revestimentos mais permeáveis à penetração de oxigênio e água ou apresentando falhas como riscos;
- **Esfoliação:** corrosão que se processa de forma paralela à superfície do metal. É verificada em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados, criando condições para que inclusões ou segregações, presentes no material, sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas. Esta forma de corrosão tem sido verificada mais comumente em ligas de alumínio;
- **Grafítica:** se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão, restando a grafite intacta. A área corroída fica com aspecto escuro, característico do grafite;
- **Dezinsificação:** corrosão que ocorrem em ligas de cobre-zinco (latões), verificando-se o surgimento de regiões com coloração avermelhada contrastando com a coloração amarela dos latões. Admite-se que o zinco é preferencialmente atacado, restando o cobre (daí a característica avermelhada);
- **Empolamento pelo hidrogênio:** tem-se o hidrogênio atômico penetrando no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente em

regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios, Este se transforma em hidrogênio molecular ( $H_2$ ), exercendo pressão e formando bolhas;

- **Em torno do cordão de solda:** corrosão que ocorre em torno do cordão de solda de aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03%, e a corrosão se processa intergranularmente.

A Figura 12 apresenta exemplos correspondentes às formas de corrosão descritas anteriormente.

Figura 12 - Exemplos das formas de corrosão.



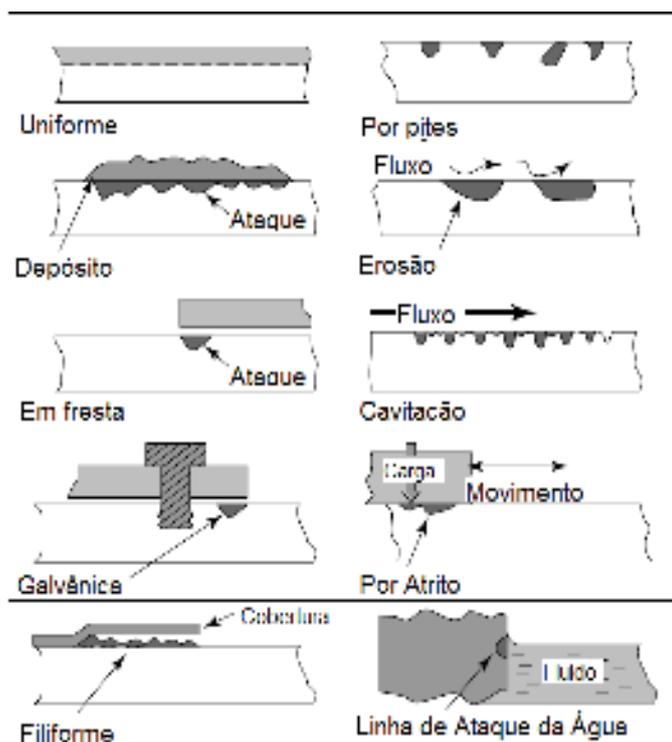
Fonte: Adaptado de Gentil, 2011.

Mitchell, 2004, expõe que existem muitas maneiras de classificar a corrosão e uma maneira consiste em um sistema que classifica a corrosão em duas categorias gerais: macroscópicas e microscópica, sendo as características gerais de cada uma descritas na sequência de maneira esquemática na Figura 13 e na Figura 14:

- Corrosão macroscópica é, basicamente, o tipo que ocorre “de fora para dentro”, e inclui fenômenos como corrosão por pites e corrosão galvânica;
- Corrosão microscópica é mais um processo que se verifica de "dentro para fora", onde tanto influências ambientais como as tensões mecânicas podem causar corrosão intergranular e, eventualmente, fissuras profundas.

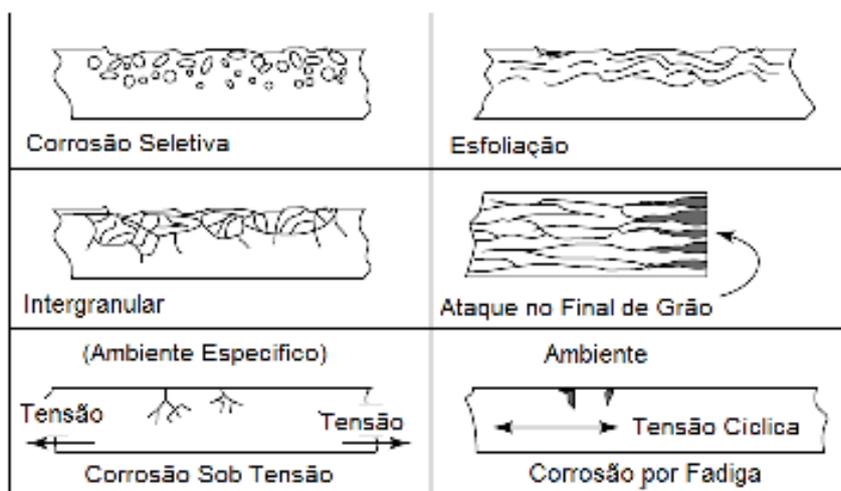
Ainda conforme Mitchell, 2004, outra maneira de classificar a corrosão pode ser de acordo com o tipo de ambiente, ou seja, corrosão úmida versus corrosão a seco. Este é um esquema de classificação útil para descrever porque o aço comum é relativamente resistente à gás cloro seco, porém para o gás cloro úmido, especialmente soluções de ácido clorídrico, podem causar graves danos ao aço.

Figura 13 - Tipos de corrosão macroscópica.



Fonte: Adaptado de Mitchell, 2004.

Figura 14 - Tipos de corrosão microscópica.



Fonte: Adaptado de Mitchell, 2004.

Dentre as formas de corrosão supracitadas, a dezincificação e a corrosão gráfitica são exemplos de corrosão seletiva, pois tem-se a corrosão preferencialmente em um elemento químico: zinco e ferro respectivamente. Já, segundo um estudo comparativo, concluiu-se que as formas localizadas (alveolar, puntiforme, intergranular e intragranular) são às mais prejudiciais aos equipamentos, pois mesmo as perdas de massa sendo pequenas, as perfurações ou fraturas podem ocorrer em pequeno período de utilização do equipamento [Gentil, 2011].

Existe ainda a corrosão micro biologicamente induzida - MIC, também conhecida como biocorrosão é um tipo de corrosão específico, que tem sido estudado com maiores detalhes nas últimas décadas. A MIC é tratada como sendo à deterioração de materiais metálicos e/ou não metálicos decorrentes da atividade de micro-organismos vivos em função do seu crescimento, metabolismo e dos metabolitos formados, resultando em um ambiente agressivo ou mesmo fazendo parte das reações eletroquímicas na superfície dos metais [Pimenta e Pépe, 2003].

Ainda de acordo com Pimenta e Pépe, 2003, este tipo de degradação é normalmente verificado a juntas de solda, nos mais diversos segmentos de indústrias onde os materiais são utilizados em ambientes naturais. Entretanto merecem especial atenção na construção naval, instalações portuárias e plataformas petrolíferas.

Schweitzer, 2006, relata que a MIC que pode ocorrer nos materiais metálicos em muitas aplicações industriais, sendo estas apresentas na Tabela 12.

Tabela 12 - Ocorrência de corrosão microbiologicamente induzida.

<b>Indústria</b>	<b>Localização da MIC</b>
Processamento químico	Tubulações, tanque de aço inoxidável, juntas flangeadas, áreas soldadas, após testes hidrostáticos com água de rio ou de poço
Geração de energia nuclear	Tubulações de água de resfriamento de cobre-níquel, latão, aço inoxidável e alumínio-bronze. Tubos e tanques de aço carbono e aço inoxidável.
Tubulações subterrâneas	Solos de argila saturados de água de pH quase neutro, com deterioração de matéria orgânica e uma fonte de bactérias redutoras de sulfato.
Metalúrgica	Aumento das quebras em função de óleos e emulsões das máquinas
Plantas de petróleo e gás em terra e no oceano	Sistemas desativados e inundados, sistemas de tratamento de óleo e gás especialmente em ambientes com sulfatos redutores, bactérias produtores de sulfuretos.
Tratamento de águas e esgotos	Trocadores de calor e tubulações; concreto e estruturas de concreto armado
Manutenção de estradas	Tubulações de bueiros
Aviação	Cabeamento de alumínio, tanques, inclusive tanques de combustível

Fonte: Adaptado de Schweitzer, 2006.

O mecanismo de corrosão microbiologicamente induzida está evidenciado em detalhes na Figura 15, pois apresenta uma ocorrência em cordão de solda.

Figura 15 - Corrosão microbiologicamente induzida no cordão de solda.



Fonte: Pimenta e Pépe, 2003.

Schweitzer, 2006, comenta que existem muitas opções que podem ser utilizadas para prevenir ou minimizar a MIC, dentre as quais cita-se:

- Alteração ou modificação do material;
- Alteração do ambiente ou dos seus parâmetros;
- Uso de revestimentos orgânicos;
- Proteção catódica;
- Uso de biocidas;
- Métodos microbiológicos;
- Métodos físicos;

Antes de se tomar qualquer ação, deve-se identificar qual é a bactéria envolvida no processo corrosivo e somente então avaliar e definir pelo melhor método para controlar ou inibir o efeito corrosivo [Schweitzer, 2006].

#### **4.9.2 Sistema meio corrosivo - aços inoxidáveis**

A resistência a vários meios corrosivos faz com que os aços inoxidáveis austeníticos sejam muito utilizados em vários segmentos de indústria. A película, constituída principalmente de óxido de cromo, que tem como características aderência, continuidade, alta resistividade elétrica e praticamente ausência de porosidade, propiciando que os aços inoxidáveis sejam resistentes a diferentes meios corrosivos [Gentil, 2011].

Conforme Scheitzer, 2006, sob circunstâncias normais, o filme de proteção se forma imediatamente após a exposição do material ao oxigênio. Gentil, 2011, explica que existem substâncias e condições específicas que interferem na formação e integridade da película de passivação nos aços inoxidáveis. Dentre as substâncias que danificam esta película, deve-se destacar o íon cloreto e entre as condições deve-se destacar a temperatura, pH, solicitações mecânicas, velocidade, frestas, soldas áreas de estagnação, tempo de contato e áreas de concentração de tensões.

A adsorção de íons de cloreto causa descontinuidades na película de óxido de cromo, isto, pois, a pequena área exposta, onde os referidos íons foram adsorvidos funciona como anodo para a grande área catódica do filme de óxido, gerando alta densidade de corrente na área anódica. A hidrólise dos íons metálicos que ocorre na área catódica em função do início do processo corrosivo, causa o decréscimo do pH, chegando próximo de 2, impedido o reparo da película e acelerando o ataque corrosivo. Pites são

gerados devido a esta ação corrosiva do cloreto, sendo a ação lenta inicialmente, mas, uma vez estabelecida produz condições para o contínuo crescimento do pite e aceleração do processo corrosivo [Gentil, 2011].

Dentre as condições supracitadas, que influenciam no processo corrosivo, existem três que merecem especial atenção, sendo explicadas de maneira resumida na sequência:

- Temperatura: acelera a ação corrosiva do cloreto, pois aumenta a velocidade das reações;
- pH: o aumento do pH acima de 7,0 propicia melhor resistência à ação corrosiva do cloreto, ao contrário do pH menor que 7,0, sendo que quanto menor maior será o processo corrosivo;
- Tempo de contato: quanto maior o tempo de contato entre o aço inoxidável e o íon cloreto, maior a probabilidade de formação de pite.

Roberge, 2000, apresentou um estudo em que a corrosão por pites é a segunda maior responsável por falhas em materiais metálicos (25% das ocorrências), ficando atrás somente da corrosão sob tensão (37%). Gentil, 2011, explica que em decorrência da forte influência do cloreto e da temperatura, tem-se procurado estabelecer valores limites de concentração de cloreto nos quais não ocorre corrosão por pite. Por outro lado são utilizados nos projetos aços inoxidáveis mais resistentes à ação corrosiva ou até mesmo ligas de níquel. Estes materiais, porém, tem custo elevado e devem ser aplicados somente quando as concentrações de cloretos e temperatura exigirem.

#### 4.9.3 Mecanismos básicos de corrosão

Conforme explica Gentil, 2011, o estudo dos processos corrosivos deve sempre considerar as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois somente a avaliação conjunta destas variáveis permitirá indicar o material mais adequado a ser aplicado em determinado equipamento ou instalação. Quanto às variáveis deve-se considerar:

- **Material metálico:** composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais, contato com outros metais;
- **Meio corrosivo:** composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio pressão, sólidos suspensos;

- **Condições operacionais:** solicitações mecânicas, movimento relativo entre o material metálico e o meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua e intermitente.

Os fatores que mais estão envolvidos em ataques localizados de corrosão pode-se citar: relação entre áreas catódicas e anódicas, aeração diferencial, variação de pH e produtos de corrosão presentes na superfície metálicas ou formados durante o processo corrosivo. Já as heterogeneidades que podem originar ataque localizado pode-se citar: o material metálico (composição, presença de impurezas, tratamentos térmicos ou mecânicos condições da superfície, etc; o meio corrosivo (composição química, aeração, temperatura, velocidade e pH, teor de oxigênio, etc. [Gentil, 2011].

Schweitzer, 2006, explica que o acabamento das superfícies dos componentes também tem um impacto sobre o modo e a gravidade da corrosão que pode ocorrer, sendo que as superfícies de maior rugosidade ou fendas estreitas podem facilitar a formação de células de concentração. Já a limpeza da superfície também pode ser um problema com os depósitos ou filmes que atuam como pontos de iniciação de corrosão. Crescimentos biológicos podem comportar-se como depósitos ou alterar a condição da superfície base para promover a corrosão.

Outras variações dentro do metal tem uma influência a nível microscópico para o processo de corrosão. Diferenças microestruturais, tais como fases secundárias ou orientação de grãos, afetam a maneira como a corrosão se manifesta. Para ambientes corrosivos onde contornos de grão são atacados, o tamanho de grão do material desempenha um papel significativo no modo como as propriedades do material podem deteriorar-se. Variações químicas da matriz de depósitos de solda também são fatores [Schweitzer, 2006].

Schweitzer, 2006, cita também a radiação, pois a mesma pode ter um efeito sobre as propriedades mecânicas de um material metálico, sendo este efeito muito gradual e não é muito pronunciada. Tensões, ou residual ou aplicado, impactam o modo de corrosão e menor é o efeito de energia para iniciar a corrosão.

Ainda de acordo com Gentil, 2011, para o estudo de um processo corrosivo é recomendável seguir as seguintes etapas:

- Verificar a compatibilidade entre o meio corrosivo e o material, verificando tabelas que apresentam taxas de corrosão;
- Verificar às condições operacionais;

- Verificar os relatórios de inspeção de equipamentos, pois são de fundamental importância tendo em vista que através destes os problemas de corrosão são identificados;
- Estabelecer o mecanismo responsável pelo processo corrosivo;
- Proceder à avaliação econômica (custos diretos e indiretos);
- Indicar medidas de proteção (depois de esclarecido o mecanismo e a avaliação econômica, pode-se indicar a proteção mais eficiente e a adequada relação custo-benefício).

Gentil, 2011, argumenta que diferentes mecanismos para os processos corrosivos podem ser verificados de acordo com o meio corrosivo e o material, conforme é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Mecanismos e processos corrosivos.

Mecanismo	Processo Corrosivo
Eletroquímico	Corrosão em água ou soluções aquosas
	Corrosão atmosférica
	Corrosão no solo
	Corrosão em sais fundidos
Químico	Corrosão de material metálico, em temperatura elevadas, por gases ou vapores e em ausência de umidade (corrosão seca)
	Corrosão em solventes orgânicos isentos de água
	Corrosão de materiais não metálicos

Fonte: Gentil, 2011.

#### 4.9.4 Meios corrosivos

Os meios corrosivos mais frequentemente encontrados são a atmosfera, águas naturais, solo e produtos químicos, já em menor escala tem-se os alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeira e plásticos. Sendo que tem especial importância a natureza do meio corrosivo que se encontra na imediata proximidade da superfície metálica [Gentil, 2011].

A Norma da ABNT 6181:2003 denominada “Classificação dos Meios Corrosivos”, classifica os ambientes corrosivos, normalmente encontrados no Brasil, em função do seu estado físico nas condições ambientais (25°C e 1,0 atm): líquido, gasoso e sólido. O resumo é apresentado na sequência:

- Meios corrosivos líquidos
  - Soluções aquosas alcalinas: com  $\text{pH} > 7,5$ ;
  - Soluções aquosas neutras: com  $6,0 \leq \text{pH} \leq 7,5$ ;
  - Soluções aquosas ácidas: com  $\text{pH} < 6,0$ ;
  - Compostos líquidos orgânicos: são aqueles oriundos de fontes vegetais ou animais, podendo também ser obtidos através de síntese de compostos orgânicos, mas que, independentemente de sua fonte, contêm cadeias de átomos de carbono em sua estrutura molecular. Estes compostos ou são corrosivos ou apresentam corrosividade em virtude de impurezas neles contidas.
  
- Meios corrosivos gasosos
  - Atmosfera úmida básica: onde a umidade relativa do ar é maior ou igual a 60% e apresenta pH do condensado maior que 7,5;
  - Atmosfera úmida neutra: onde a umidade relativa do ar é maior ou igual a 60% e apresenta pH do condensado entre 6,0 e 7,5;
  - Atmosfera úmida salina com compostos de enxofre: onde a umidade relativa do ar é maior ou igual a 60% e contém cloreto de sódio de forma inconstante e compostos de enxofre;
  - Atmosfera úmida com compostos de enxofre: é aquela onde a umidade relativa do ar é maior ou igual a 60% e contém compostos de enxofre;
  - Atmosfera úmida ácida: onde a umidade relativa do ar é maior ou igual a 60% e apresenta pH do condensado menor que 6,0;
  - Atmosfera úmida salina ou marítima: onde a umidade relativa do ar é maior ou igual a 60% e contém cloreto de sódio;
  - Atmosfera seca: onde a umidade relativa do ar é menor que 60%;
  
- Meios corrosivos sólidos
  - Solos básicos: onde apresenta  $\text{pH} > 7,5$ ;
  - Solos neutros: onde apresenta  $6,0 \leq \text{pH} \leq 7,5$ ;
  - Solos ácidos: onde apresenta  $\text{pH} < 6,0$ ;

A Norma da ABNT 6181:2003 estabelece ainda um código alfanumérico para cada meio corrosivo e apresenta uma tabela de referência para classificação dos referidos meios corrosivos, sendo utilizada principalmente para seleção de sistemas de pintura.

Gentil, 2011, apresenta alguns meios corrosivos como sendo os mais comuns. Estes meios são apresentados com maiores detalhas na sequência:

- Atmosfera: é um meio corrosivo muito importante, principalmente pelo fato de representar grandes perdas econômicas. A ação corrosiva da atmosfera depende fundamentalmente de fatores como: umidade relativa; substâncias poluentes (particulados e gases); temperatura; tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica. Além destes fatores devem ser considerados os fatores climáticos, como intensidade e direção dos ventos, variações cíclicas de temperatura e umidade, chuvas e insolação.
- Águas naturais: materiais metálicos em contato com água tendem a sofrer corrosão, a qual vai depender de várias substâncias que podem estar contaminando a mesma, sendo que os principais contaminantes são: gases dissolvidos; sais dissolvidos; matéria orgânica de origem animal ou vegetal; bactérias, limos e algas; sólidos suspensos. Deve-se considerar ainda como importantes fatores influentes na corrosão em água: o pH; a temperatura; a velocidade e a ação mecânica.
- Solo: o solo tem especial importância nos processos corrosivos, devido às enormes extensões de dutos enterrados que existem (oleodutos, gasodutos, adutoras, etc.), e também pela grande quantidade de tanques enterrados para armazenagem de combustíveis. Também são afetadas as estruturas metálicas, torres metálicas dentre outras aplicações possíveis.
- Produtos químicos: os equipamentos usados em processo químicos estão sujeitos a duas possíveis situações: deterioração do material metálico do equipamento e a contaminação do produto químico. Para que alguma destas situações ocorra, diversos fatores podem estar envolvidos, e em alguns casos são muito complexos. Dentre os referidos fatores pode-se citar a pureza do metal, contato de metais dissimilares, natureza da superfície metálica, pureza do produto químico, concentração, temperatura e aeração.

A corrosão pode ocorrer ainda por meio de um aquecimento diferencial. Isto ocorre em determinados processos quando parte de uma superfície metálica pode estar em contato com um líquido em uma temperatura e outra parte deste mesmo material estar em contato com o líquido em uma temperatura diferente, o que resulta em correntes de corrosão. Este tipo de situação é verificado principalmente na região de entrada de trocadores de calor onde existe uma região mais aquecida [Gentil, 2011].

Ainda conforme Gentil, 2011, a corrosão é gerada, pois forma-se uma pilha termogalvânica constituída de uma pequena área anódica, com temperatura mais elevada, e de grande área catódica com temperatura mais baixa. Este tipo de corrosão é denominada de eletroquímica, pois ocorre em função de uma heterogeneidade no sistema material metálico-meio corrosivo pois é diferença de potencial que possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas.

#### **4.9.5 Taxa - velocidade de corrosão**

De acordo com Scheitzer, 2010, conhecer a medida (taxa) com que a corrosão ocorre é fundamental para selecionar os materiais a serem aplicados. Medir as taxas de corrosão pode ser necessário inclusive para adequar o ambiente ao material, de tal forma que este não fique exposto a condições limitantes de vida útil. A velocidade de corrosão deve ser medida também para o estudo do mecanismo de corrosão.

Gentil, 2011, adota o termo velocidade de corrosão e classifica em média e instantânea, sendo que ambas são de grande relevância e interesse no estudo dos processos corrosivos. Isto, pois, com base na velocidade de corrosão pode-se estimar a vida útil de determinado componente, estrutura, etc. A velocidade instantânea pode, por exemplo, indicar a necessidade de aumentar ou diminuir a concentração de um inibidor em um certo momento.

Para obter-se a velocidade média de corrosão, pode-se verificar a diferença de peso obtida pelo material metálico em uso ou mesmo através da determinação da concentração de íons metálicos em solução durante intervalos de tempo de exposição ao meio corrosivo. Já, para conhecer a velocidade de corrosão instantânea, ou seja, aquela com que o metal está sendo corroído em um determinado instante procura-se desenvolver métodos capazes de mediar a corrente (de corrosão) cujo valor pode ser relacionado com a perda de massa [Gentil, 2011].

Scheitzer, 2010, apresenta expressões que podem ser aplicadas no cálculo das taxas de corrosão, tomando-se como base a perda de massa e penetração da corrosão. Gentil, 2011, também argumenta que apesar dos avanços verificados nas áreas de eletroquímica e eletrônica, os mais confiáveis métodos de medida de velocidade de corrosão são aqueles baseados na perda de massa do material.

Ainda de acordo com Gentil, 2011, a velocidade de corrosão pode ser influenciada por vários fatores. Na sequência são apresentados os fatores que influenciam na velocidade de corrosão do ferro e do aço, pois estes são os materiais metálicos mais empregados em equipamentos industriais:

- Efeito do oxigênio dissolvido: para que o ferro seja atacado por água neutra (ou praticamente neutra) em temperatura ambiente, é necessário que ela contenha oxigênio dissolvido, pois este consome os elétrons gerados pela oxidação do metal, assim, com o aumento da concentração de oxigênio na água a corrosão é acelerada. Quando existe o contato entre metal e água com oxigênio verifica-se uma velocidade de corrosão inicial mais rápida, tendendo a diminuir com a formação de uma camada de óxido, pois esta irá funcionar como uma barreira de na difusão do oxigênio;
- Efeito do pH: quando se tem água aerada, em temperatura ambiente e pH variando entre 4 e 10, a taxa de corrosão do ferro não é alterada em função do pH, mas depende da velocidade com que o oxigênio difunde para a superfície metálica. Em condição ácida ( $\text{pH} < 4$ ), verifica-se o aumento da velocidade de corrosão do ferro devido a possibilidade de redução do  $\text{H}^+$  além do  $\text{O}_2$  presente no meio. Com  $\text{pH} < 4$  a difusão de  $\text{O}_2$  não é fator de controle, sendo mais responsável pela velocidade da reação corrosão a facilidade de desprendimento do hidrogênio. Já em  $\text{pH} > 10$ , de modo geral a taxa de corrosão diminui pois o ferro se torna passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido, existindo porém algumas condições específicas onde a passividade pode ser destruída;
- Efeito da temperatura: A elevação da temperatura pode ter efeitos antagônicos, pois tem-se a diminuição da polarização e da sobretensão, aumento de condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons, fatos estes que aceleram a corrosão.

Porém, existe a possibilidade de retardar a corrosão porque diminui a solubilidade do oxigênio na água;

- Efeito de sais dissolvidos: com presença de sais pode-se verificar uma aceleração na velocidade de corrosão (ação despolarizante, aumento da condutividade) ou um retardo na velocidade de corrosão (precipitação de produtos de corrosão coloidais, diminuição da solubilidade de oxigênio, ação inibidora ou passivadora).

#### **4.9.6 Corrosão associada a solicitações mecânicas**

Nos casos de corrosão devido somente a ação do meio corrosivo, verifica-se acentuada perda de massa do material corroído. Porém, se houver uma associação de um meio corrosivo com solicitações mecânicas, o material pode sofrer um processo de deterioração acelerado, mesmo sem perda de massa acentuada, podendo ocorrer fraturas [Gentil, 2011].

De acordo com Revie, 2011, trincas são nucleadas a partir da superfície de contato com o meio corrosivo ou mesmo internamente, havendo um regime de iniciação e um regime de propagação destas trincas que podem afetar a integridade de determinada estrutura, podendo ocorrer falhas repentinas, de difícil detecção pelos métodos convencionais de inspeção.

Gentil, 2011, argumenta que uma série de fenômenos resulta da interação entre o meio corrosivo em que está imerso determinado componente e sua resposta à solicitação dinâmica. Existem, porém, casos em que a ação mecânica é dinâmica e casos em que a solicitação é estática. Os principais tipos de corrosão associados a solicitações mecânicas são: corrosão sob fadiga; corrosão com erosão, cavitação e impingimento, corrosão sob atrito, fragilização sob metal líquido; fragilização pelo hidrogênio; fendimento por álcali e corrosão sob tensão.

Revie, 2011, explica que quando um metal está em contato com um fluido em movimento pode em muitos casos ter sua corrosão aumentada por efeitos dinâmicos, implicando em ação corrosiva e erosiva do meio sobre o material devido ao movimento relativo que existe entre esses. Desta forma, tem-se a corrosão associada à erosão, à cavitação e ao impingimento que resultam de perda de material por ação mecânica dos sólidos, líquidos ou meios gasosos.

Dentre os fenômenos supracitados, a corrosão sob fadiga e a corrosão com erosão, cavitação e impingimento tem especial relevância para este trabalho e por isso são detalhados na sequência:

- Corrosão sob fadiga

Sempre que um componente estiver sujeito a esforços cíclicos em um meio capaz de atacar química ou eletroquimicamente o material exposto, verificam-se as condições para implantação da corrosão sob fadiga. Os metais que estão sujeitos a este tipo de ataque são aqueles que tem uma camada protetora, por exemplo um óxido, que produza a um meio que tenderia a atacar o metal.

Este tipo de corrosão tem como característica o surgimento de profundas escavações no material, provindas da corrosão. Observam-se ainda fendas perpendiculares à direção de tensão, sendo possível verificar o local onde esta iniciou, estando normalmente relacionada com pites de corrosão formados inicialmente na superfície do material.

A frequência das vibrações mecânicas influencia diretamente na corrosão sob fadiga, ao contrário do comportamento em fadiga, pois o componente de corrosão depende do tempo e um mesmo número de ciclos a diferentes frequências representa tempos diferentes de exposição ao meio corrosivo.

A corrosão sob fadiga ocorre com maior frequência nos seguintes casos:

- Tubulação de equipamento de perfuração de poços (bombeamento de petróleo), devido à corrosão por fadiga resultante do meio corrosivo (água salgada);
- Tubulações transportando vapores ou líquidos, de temperaturas variáveis, pode variar devido a ciclo térmico (expansão e contração peripodicas);
- Trocadores de calor corroem devido a vibrações imprimidas pelas bombas nos líquidos, e que são transferidos aos equipamentos;
- Vários modelos de vasos de pressão.

Como mecanismo deste tipo corrosão tem-se uma fadiga acentuada pela corrosão, que depende do valor da frequência, das condições corrosivas e do tempo que o material sofre, não apresenta porém, nenhum limite definido como evidencia-se na resistência somente à fadiga.

A fim de proteger ou mesmo reduzir a corrosão sob fadiga pode-se adotar os seguintes métodos:

- Proteção catódica: quando o meio é uma solução aquosa;
  - Utilização de inibidores: para diminuir a corrosividade dos meios;
  - Revestimento metálico anódicos ou de sacrifício: como por exemplo o zinco e o cádmio que se eletro-depositados no aço protegem catodicamente a base do metal;
  - Películas não metálicas pigmentadas com pó de zinco: são revestimentos orgânicos contendo pigmentos inibidores propiciando ao material um aumento no limite normal de fadiga;
  - Jateamento na superfície do metal (*shot peening*): pode ser também outro meio capaz de introduzir esforços de compressão na superfície metálica, pois constituem boa proteção;
  - Alteração de projeto: eliminar áreas de concentração de tensões que tem efeito acelerador neste tipo de corrosão.
- 
- Corrosão aumentada por erosão (erosão-corrosão)

A norma ASTM G76 define a erosão como sendo o dano causado a uma superfície pelo impacto de partículas sólidas ou de um fluido multicomponente. Callister Junior, 2008, define a erosão-corrosão como sendo aquela que surge da ação combinada de um ataque químico e da abrasão mecânica, ou desgaste, como uma consequência do movimento de um fluido, sendo que, de um modo geral todas as ligas metálicas em maior ou menor grau são suscetíveis à erosão-corrosão

Ochoa, 2007, explica que este tipo de desgaste é particularmente danoso para os materiais cuja resistência à corrosão depende da presença de uma camada protetora, como os aços inoxidáveis, pois expõe o substrato à ação de agentes oxidantes e corrosivos, gerando uma condição de erosão-corrosão. Comumente, quando a erosão e a corrosão estão presentes num sistema, os mecanismos de danos se reforçam mutuamente levando a uma aceleração na taxa de perda de material.

É facilmente visualizável a ação destrutiva desta erosão, pela destruição das camadas superficiais protetoras. Tal ação pode levar ao surgimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes extensões catódicas resultando uma situação perigosa. Tem-se como agravante, da ação erosiva, a presença de gotículas de líquido ou fragmentos sólidos em um gás e a de líquidos por presença de partículas sólidas. Desta forma, tem-se

que a ação erosiva é a deterioração de materiais metálicos ou não metálicos pela ação de abrasivas de fluidos em movimento, normalmente acelerada pela presença de partículas sólidas em suspensão [Gentil, 2011].

O efeito erosivo-corrosivo é caracterizado por uma aparência de sulcos, valas, ondas, buracos arredondados e vales apresentando geralmente um padrão direcional [Fontana, 1986].

Pellicione et al., 2012, explica que todos os metais, ligas e refratários podem ser afetados, e em função da ação de erosão, a superfície fica isenta de possíveis produtos de corrosão. Estão sujeitos à erosão-corrosão praticamente todos os equipamentos que operam com fluidos em movimento, como exemplo pode-se citar: tubulações, especialmente curvas, cotovelos, têes e reduções; válvulas; bombas, impelidores; raspadores; agitadores; tubos de trocadores de calor e linhas de vapor.

Os fatores mais influentes no processo de erosão são: velocidade de escoamento, ângulo de incidência, dureza e forma das partículas. A erosão é um fenômeno puramente mecânico, em que o material é removido ou destruído sofrendo somente alterações físicas.

Na ocorrência de erosão-corrosão verificam-se fenômenos físicos e químicos, sendo caracterizadas por uma aparência sob forma de sulcos, crateras, ondulações, furos arredondados e um sentido direcional de ataque [Gentil, 2011]. De acordo com a norma ASTM G 119-09, a ação combinada desses processos pode resultar em uma interação mútua, significativamente maior do que as contribuições individuais da corrosão e do desgaste isolados, resultando no fenômeno chamado de sinergismo positivo erosão-corrosão.

Batchelor e Stackoviack, 1988 apud Ochoa, 2007 demonstram de maneira esquemática o mecanismo responsável pela remoção contínua de camadas passivas, como pode ser observado na Figura 16. Ochoa, 2007, ressalta ainda que a remoção contínua da camada passiva por efeito erosivo e o seu novo crescimento constituem uma forma muito mais eficiente de perda de material do que quando o material é simplesmente submetido à corrosão sem erosão.

Figura 16 - Mecanismo de remoção de camadas passivas.



Fonte: Adaptado de Batchelor e Stackoviack, 1988 apud Ochoa, 2007.

Ainda de acordo com Gentil, 2011, a velocidade tem significativa influência nos processos de erosão-corrosão, e quanto maior for esta velocidade mais acentuado será o ataque. Existem porém alguns casos onde a velocidade tem efeito benéfico, pois podem diminuir a ação corrosiva em função de impedirem a deposição de material em suspensão evitando, portanto, a formação de pilhas de concentração de aeração diferencial.

Ochoa, 2007, explica que a perda de material num ambiente específico depende de muitos fatores inter-relacionados, que incluem as propriedades e as estruturas dos materiais envolvidos, as propriedades físicas e químicas das partículas e do meio ambiente. Algumas das características mais importantes deste tribo-sistema em um sistema que sofre erosão e em um sistema que sofre corrosão são mostradas na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros dos componentes do tribo-sistema submetido a erosão.

Elemento	Erosão	Corrosão
Fluido	Velocidade de impacto	Composição química
	Ângulo de incidência	Temperatura
	Viscosidade	Condição de fluxo
	Estado (líquido ou gás)	Condutividade elétrica
Partículas	Concentração	
	Forma	
	Angulosidade	---
	Tamanho	
	Tenacidade	
	Dureza	
Superfície e sub-superfície	Dureza	
	Dutilidade	
	Tenacidade	Microestrutura
	Microestrutura	Gradientes de composição
	Resistência ao impacto	Qualidade superficial
	Composição química	
	Temperatura	

Fonte: Adaptado de Ochoa, 2007.

Tanto a erosão quanto a erosão-corrosão são caracterizadas pela perda localizada de espessura em forma de pites, ranhuras, sulcos e cavidades arredondadas, sendo que estas perdas exibem uma configuração direcional. Em decorrência de tais perdas falhas podem ocorrer em um tempo relativamente curto [Pellicione et al., 2012].

Gentil, 2011, apresenta várias possibilidades de combater a erosão-corrosão, dentre as principais, tem-se:

- Emprego de materiais mais resistentes;
- Alterações de projeto (modificação no formato ou geometria dos equipamentos);
- Maior diâmetro das tubulações reduzindo a velocidade dos fluídos;
- Modificações no meio corrosivo por meio de desaeração e emprego de inibidores;
- Utilização de revestimentos protetivos nas partes sujeitas à ação corrosiva;
- Proteção catódica;

A Figura 17 mostra em corte uma peça que sofreu o processo de erosão-corrosão.

Figura 17 - Peça com danos resultantes de erosão-corrosão.



Fonte: Ponte, 2013.

- Corrosão aumentada por cavitação

O colapso ou implosão de cavidades ou bolhas em uma superfície metálica resultam em uma ação mecânica conjugada a uma ação química que dá condições para que ocorra uma corrosão com cavitação. A cavitação tem origem unicamente do comportamento do líquido e não do que ocorre no metal [Gentil, 2011].

Por cavitação, entende-se como sendo a ação dinâmica, no interior de um fluído, associada à formação e ao colapso de cavidades nas regiões que ficam abaixo da pressão

absoluta de vapor do líquido [Gentil, 2011]. Já Pellicione et al., 2012, apresenta a cavitação como sendo uma forma de erosão causada pela formação de minúsculas bolhas de vapor em zonas de baixa pressão e colapso instantâneo destas bolhas, em zonas de alta pressão.

De acordo com Gentil, 2011, a cavitação tem um ciclo de ação com as seguintes fases distintas:

- Áreas de baixa pressão são produzidas em decorrência de irregularidades no escoamento;
- Formação de cavidades ou bolhas de vapor;
- As condições de pressão e de escoamento mudam abruptamente e são seguidas pelo colapso das bolhas ou cavidades com a resultante pressão de choque, atingindo centenas de atmosferas em áreas localizadas.

O ciclo de cavitação é repetido milhares de vezes, e a continuidade deste processo deixa a superfície do metal com pites ou alvéolos, podendo até arrancar pedaços, gerando consequentemente: erosão e corrosão, vibração e ruído e alteração no escoamento [Gentil, 2011]. Coelho, 2006, apresenta o exemplo de uma bomba centrífuga operando sob condições de cavitação por longo período de tempo, onde o desgaste resultante pode assumir proporções tais que partículas do metal soltam-se do rotor, conforme pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 - Cavitação em rotor de bomba centrífuga.



Fonte: Coelho, 2006.

Certas características dos fluidos podem ter influência nas avarias geradas pela cavitação, dentre as quais pode-se citar:

- Teor de ar: pode-se injetar ou admitir ar a montante da região de cavitação, sendo prática quando há vácuo na sucção, pois as bolhas de ar são incompressíveis, assim absorvem as ondas de pressão causadas pelos colapsos;
- Temperatura: ação complexa, pois entre 0°C - 50°C a avaria aumenta com a temperatura e acima de 50°C a avaria é reduzida progressivamente;
- Velocidade relativa dos líquidos: com o aumento da velocidade relativa decresce a pressão propiciando a formação de bolhas.

Em situações onde as condições que conduzem a corrosão existem em presença de cavitação, há uma aceleração nas avarias, sendo os produtos de corrosão mais rapidamente removidos do que em condições estáticas, e assim novas superfícies são expostas à ação do meio corrosivo.

Objetivando proteger o material da ação destrutiva da corrosão cavitação, deve-se intervir no sentido de adequar o projeto do equipamento visando eliminar:

- Possíveis áreas de baixa pressão;
- Abruptas modificações de seções para evitar turbulência;
- Vibrações de partes críticas;
- Ter-se NPSH disponível maior do que o requerido.

Quando não for possível alterar o projeto, pode-se avaliar a possibilidade de lançar mão de algum dos seguintes processos:

- Introdução de ar no fluido em escoamento;
- Utilização de materiais com alta ductilidade, alta resistência à fadiga ou superfícies endurecidas;
- Revestimento com materiais resistentes (elastômeros naturais);
- Emprego de inibidores, como óleos solúveis, cromatos e nitritos.

- Impingimento

Trata-se de uma forma de erosão-corrosão associada ao fluxo turbulento de um líquido. Um fluido em movimento turbulento pode conter gases, formando bolhas que se deslocam com ele. A ação da turbulência aliada aos choques que resultam do rompimento

das bolhas provocam um tipo de corrosão-erosão denominado impingimento [Sheir et al., 2000].

Pellicione et al., 2012, define o impingimento líquido como sendo uma erosão que acarreta na perda progressiva de material oriunda de uma superfície sólida devido a contínua exposição aos impactos de jatos ou gotas de líquidos. Não é considerado impingimento os mecanismos de cavitação e erosão devido a fluxos contendo partículas sólidas, embora estes possam produzir erosão e progressiva perda de material sólido sob certas condições.

Quando um fluido impinge ou tem impacto direto sobre uma superfície metálica, pode-se notar severa ação mecânica com desgaste do material e as bolhas de gás, presentes no líquido, aumentam o efeito do impingimento. Este tipo de corrosão ocorre em regiões de grande turbulência como entrada de trocadores de calor, saídas de válvulas, bombas centrifugas, hélices e outros dispositivos que provoquem significativas variações da seção transversal do fluido ou modifiquem o fluxo laminar [Schweitzer, 2006].

O ataque por impingimento pode ser agravado ainda mais em altas temperaturas e com soluções contendo sólidos em suspensão, como é o caso do vapor d'água que em função do impacto de gotas de água pode destruir o filme de óxido de proteção acelerando o ataque ao substrato [Schweitzer, 2006]. Pellicione, 2012, também explica que o impingimento pode ser causado por vapor em alta velocidade contendo gotículas de condensado, como por exemplo, nas extremidades de palhetas de turbinas de vapor em baixa pressão.

O impingimento é caracterizado por pites com contornos arredondados normalmente isentos de produtos de corrosão e agrupados em forma de ferradura, causa escavações acentuadas e com aspecto liso nas superfícies atacadas. A ação pode ser muito rápida com os anodos locais despolarizados pela remoção contínua dos íons metálicos bem como dos produtos de corrosão e dos catodos locais [Sheir et al., 2000].

Pellicione et al., 2012, explica que a aparência do dano pode ser verificada das seguintes formas:

- Zona com deformação em forma circular (de anel);
- Trincas ou deformações ao redor da área inicial de impacto, sendo este efeito dependente das propriedades da superfície do material e da energia do impacto.
- Em superfícies ásperas ou em degraus pode resultar em deformação plástica pelo impacto da pressão inicial;

- Na forma de pites e trincas secundárias que podem se interceptar removendo grandes pedaços de superfície;
- Em estágio avançado caracteriza-se por superfícies com aparência irregular, composta de pites e picos agudos;
- Fraturas, quando ocorrem, são descritas como transgranulares.

Dentre as medidas citadas por Pellicione et al., 2012, para evitar o ataque por impingimento, pode-se destacar as seguintes:

- Se possível modificar a geometria e/ou a dinâmica do fluido (velocidade do fluido, tamanho de gotas, quantidade de fluido colidindo, etc.);
- Utilizar materiais de dureza elevada, pois esta, normalmente tem forte efeito sobre a resistência a este dano;
- Modificar a geometria dos equipamentos, evitando curvas acentuadas, etc;
- Utilizar barreiras de proteção como por exemplo placas defletoras. Estas barreiras devem ser de material mais duros que o material base, ou que sejam mais resistentes a erosão.

Na Figura 19 é possível visualizar uma peça que sofreu o ataque por impingimento.

Figura 19 - Ataque por impingimento no interior de peça.



Fonte: Ponte, 2013.

#### **4.9.7 Corrosão em aços inoxidáveis**

As taxas de corrosão verificadas nos aços inoxidáveis normalmente são menores que as apresentadas por outros materiais devido ao fato de sofrerem passivação quando são

expostos à atmosfera ou outros meios oxidantes. O fenômeno da passivação está baseado na capacidade do material de formar uma camada de óxido superficial muito fina (filme), da ordem de nanômetros, que atua como barreira de difusão e tem propriedades elétricas específicas, conseguindo diminuir as taxas de corrosão dos metais [Sedriks, 1996].

Em condições particulares aços inoxidáveis podem sofrer corrosão acentuada, isto decorre da instabilidade da camada passiva em algumas condições do sistema peça/ambiente. A camada passiva precisa de condições termodinâmicas e cinéticas para sua formação e manutenção, sendo que as propriedades passivas estão relacionadas com sua composição química, espessura, estrutura cristalina e de defeitos, propriedades elétricas e mecânicas [Ochoa, 2007].

Conforme Lula, 1986, explica, os problemas mais frequentes nos aços inoxidáveis relacionados com a instabilidade da camada passiva e, portanto com a corrosão são: corrosão intergranular, corrosão por pite, em fresta, e a corrosão sob tensão, todas formas localizadas de ataque e geradas a partir de imperfeições na camada passiva.

Outras formas de corrosão não localizada podem ocorrer também, como por exemplo: a erosão-corrosão, a corrosão galvânica e a corrosão uniforme e podem ser importantes na degradação destes materiais [Ochoa, 2007].

Padilha e Guedes, 2004, apresentam o efeito dos elementos de liga, presentes nos aços inoxidáveis, no que diz respeito a sua influência em processos corrosivos. De maneira resumida tem-se que:

- Cromo: é o elemento mais importante do ponto de vista de resistência à corrosão, pois aumenta consideravelmente a região passiva do Fe;
- Níquel: também colabora no fenômeno de passivação e aumenta também a resistência à corrosão sob tensão, porém no que se refere a corrosão localizada (pitting) o efeito é pequeno;
- Carbono: aumenta a resistência mecânica do aço, porém é geralmente indesejável por ocasionar corrosão intergranular, sendo que quanto maior for o teor de carbono no aço, maior será a susceptibilidade à corrosão intergranular;
- Silício: diminui a resistência à corrosão localizada, pois as partículas de óxidos de silício são atacadas preferencialmente. Porém, em soluções sólidas o silício aumenta a resistência a corrosão localizada em outras inclusões. Aços contendo altos teores de silício tem excelente comportamento em meios carbonetantes;

- Manganês: tem pequena influência direta na resistência à corrosão. Atua como estabilizador da austenita, auxiliando os efeitos negativos da ferrita delta;
- Molibdênio: tem efeito acentuado na resistência à corrosão localizada e na resistência à corrosão sob tensão, sendo que melhora também o comportamento dos aços inoxidáveis em água do mar;
- Titânio e Nióbio: são adicionados aos aços inoxidáveis austeníticos principalmente para reduzir a corrosão intergranular.

#### 4.9.8 Ensaios de corrosão

Fontana, 1986, explica que milhares de ensaios/testes de corrosão são feitos anualmente e os valores obtidos bem como a confiabilidade dos dados obtidos dependem dos detalhes envolvidos. Infelizmente determinados testes não são feitos ou descritos de maneira apropriada, fazendo com que as informações resultantes sejam enganosas, por isso, sempre que os testes forem bem planejados e executados resultarão em dados precisos e confiáveis.

Gentil, 2011, adota a nomenclatura “ensaios” ao invés de testes, e explica que os ensaios de corrosão são feitos para caracterizar a agressividade e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão.

De acordo com Fontana, 1986, os ensaios de corrosão são feitos e justificados por vários propósitos, sendo que o principal normalmente consiste na seleção de materiais para construção de equipamentos em indústrias de processo. Além deste tem-se os seguintes:

- Avaliação e seleção de materiais para um ambiente específico ou mesmo obter uma aplicação definida;
- Avaliação de novos ou velhos materiais a fim de determinar em quais ambientes os mesmos podem ser convenientes;
- Controle da resistência a corrosão ou corrosividade em uma atmosfera específica;
- Estudo dos mecanismos de corrosão ou outras investigações e desenvolvimento de propósitos.

Devido à importância que os referidos ensaios têm, Gentil, 2011, separou os mesmos em ensaios de laboratório e ensaios de campo. Já Fontana, 1986, classificou os ensaios em quatro tipos, sendo apresentados na sequência com suas particularidades:

- Ensaio de laboratório, incluindo os de aceitação e qualificação: são caracterizados por pequenas amostras (corpos de prova) e pequenos volumes de solução. As condições do ambiente são simuladas conforme é conveniente e possível. Os testes de laboratório tem como principal função realizar a triagem de materiais, indicando e justificando quais devem ser melhor investigados. Em algumas situações plantas de processo são construídas baseadas essencialmente em testes de laboratório, e isto pode ser catastrófico, como em alguns casos é. Existem uma série de normas específicas criadas tanto pela ASTM quanto pela NACE, que especificam os procedimentos de laboratório;
- Plantas piloto ou pequena escala (protótipos): geralmente são a melhor opção e a mais desejável, sendo que neste caso os testes são feitos em uma escala reduzida que pode facilmente ser ampliadas para uma grande escala de operação conforme a necessidade. As condições de concentração, temperatura, velocidade e volume de fluido por área de material exposto são proporcionais. Normalmente as plantas piloto funcionam o tempo necessário para se obter bons resultados de avaliação. Uma possível desvantagem está no fato de que as condições de funcionamento podem danificar amplamente o equipamento, na tentativa de se obter um funcionamento otimizado;
- Ensaio reais ou de planta: são executados quando uma planta que está em operação pode ser utilizada. O interesse principal nestes casos está em avaliar o melhor material ou os materiais mais econômicos ou mesmo estudar o comportamento a corrosão de materiais já existentes quando as condições de processo são alteradas.
- Ensaio de campo: são projetados e executados para obter informações mais gerais a respeito de determinada condição de corrosão. Estes testes podem até ser combinados com os de planta. Como exemplo tem-se os testes de exposição atmosférica de uma grande quantidade de amostras em prateleiras em um ou mais locais geograficamente diferentes e testes similares em solos ou água do mar.

Os fenômenos de corrosão dos materiais metálicos são influenciados por diversos fatores, que modificam o ataque químico ou eletroquímico, não existe desta forma um único método de ensaio aplicável a todas as situações. Na prática os ensaios de corrosão se multiplicam, exigindo a aplicação de uma variedade de ensaios [Gentil, 2011].

A fim de se obter resultados precisos de reprodutibilidade, os ensaios de corrosão devem ser procedidos somente após avaliadas as exatas possibilidades e o desenvolvimento do processo corrosivo, evita-se desta forma conclusões errôneas e obtém-se boa uniformidade na execução dos referidos ensaios [Gentil, 2011].

Fontana, 1986, explica que a sequência ideal e lógica de testes propostas para uma nova planta deve ser: primeiro testes em laboratório a fim de determinar quais os materiais são realmente insatisfatórios e quais poderiam se utilizados; posteriormente testes em planta piloto com corpos de prova ou partes de equipamentos. Esta sequência proporcionará base sólida para construção de uma nova planta, entretanto poderá demandar meses ou mesmo anos até se tomar a decisão de quais os materiais mais indicados.

Para proceder-se os testes de corrosão vários fatores devem ser observados e estudados a fim se obter os melhores resultados possíveis, citam-se: material e amostras; preparação da superfície; verificação dimensional e pesagem; técnicas de exposição; duração da exposição; intervalos planejados; aeração e limpeza das amostras ou partes após a exposição.

Gentil, 2011, argumenta que existem vários métodos de avaliar os corpos de prova ou materiais utilizados nos testes. Estes métodos tem a finalidade de avaliar quantitativamente ou qualitativamente o processo corrosivo e obter medidas da extensão do ataque, dentre outros cita-se:

- Observação visual: permite visualizar se o ataque foi uniforme ou localizado;
- Perda ou ganho de peso: possibilita a avaliação do aumento de peso em oxidação a altas temperaturas;
- Absorção ou desprendimento de oxigênio;
- Observação ao microscópio: pode-se visualizar ataque intergranular ou transgranular, profundidade de pites, etc;
- Métodos eletroquímicos: aplicados para medir a diferença de potencial entre metais diferentes, curvas de polarização catódica e anódica;
- Métodos eletrométricos: medir espessura de películas de oxidação;
- Métodos óticos: estudar o crescimento de película de oxidação;
- Modificação de propriedades físicas: ductilidade, resistência ao impacto;
- Alteração da resistência elétrica do material metálico.

Em determinados casos estes métodos podem ser utilizados conjuntamente, a fim de se obter uma melhor avaliação, ou mesmo outros métodos não citados [Gentil, 2011]

## **4.10 Trocadores de calor**

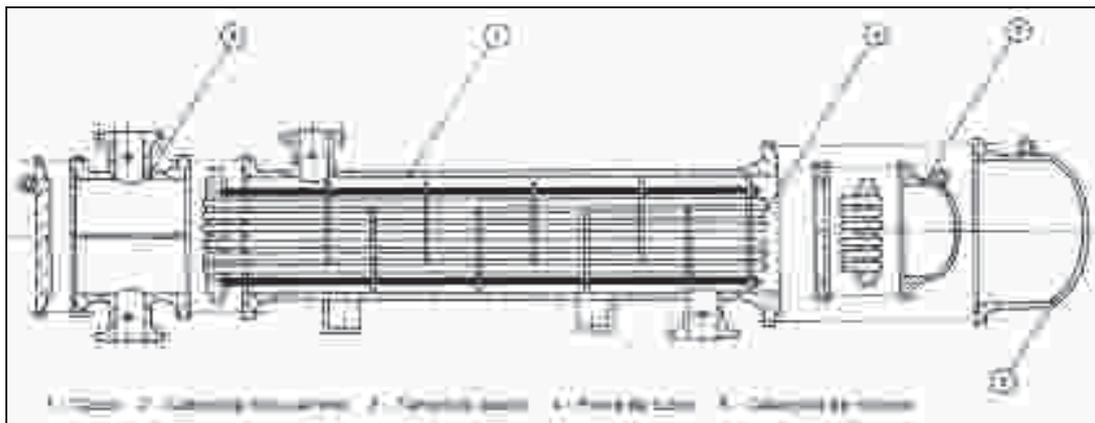
Os trocadores de calor são equipamentos largamente empregados nas indústrias de processos. Existem uma grande variedade de tipos de trocadores de calor. Uma descrição e classificação geral desses equipamentos do ponto de vista da engenharia de processos podem ser encontradas em Saunders, 1988.

Existem no Brasil normas que tratam especificamente de trocadores de calor. Dentre elas, a norma ABNT NBR 11696:1991 – Trocadores de Calor apresenta a classificação destes equipamentos quanto à utilização e a forma construtiva dos trocadores de calor utilizados nas indústrias de petróleo, petroquímica, química, farmacêutica, alimentícia, de geração de energia e naval. No presente trabalho serão estudados somente os trocadores de calor do tipo casco-tubos, pois são de interesse relevante.

### **4.10.1 Trocadores de calor casco e tubos**

A NBR 11696:1991 classifica os trocadores de calor quanto a sua forma construtiva, e dentre os modelos classificados, o tipo casco e tubos possui diferenciado detalhamento. A referida norma explica que este tipo de trocador de calor é constituído basicamente por um feixe de tubos envolvidos por um casco, normalmente cilíndrico, circulando um dos fluídos externamente ao feixe e outro por dentro dos tubos. Possuem como principais componentes: cabeçote de entrada, casco, feixe de tubos e cabeçote de retorno ou saída. Ver Figura 20.

Figura 20 - Exemplo de trocador de calor casco e tubos.



Fonte: Norma ABNT NBR 11696:1991

Conforme Hollman (1983), os trocadores de calor do tipo casco e tubos são muito utilizados nas indústrias químicas e de processos por isso deve-se ter especial atenção quanto a fabricação e manutenção destes.

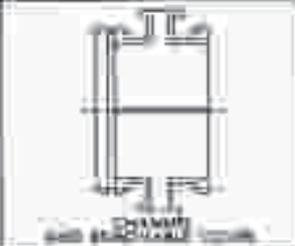
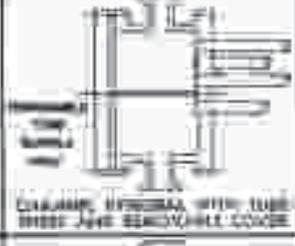
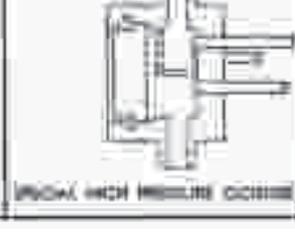
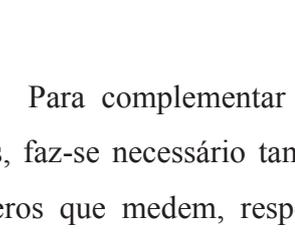
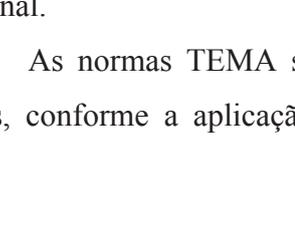
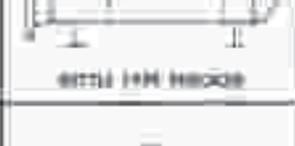
Mundialmente conhecidas, as Normas TEMA são as mais difundidas, que tratam especificamente de trocadores de calor casco e tubos. A primeira edição da TEMA foi lançada em 1968, tendo sofrido várias revisões ao longo dos anos. Atualmente está na nona edição, tendo sido lançada em 2007.

Por ser possível uma grande variedade de combinações de tipos de cabeçotes e de cascos, estas normas atribuíram uma classificação alfabética correspondente a cada uma das principais partes e formas construtivas, desta forma, os trocadores de calor casco e tubos são identificados através de três letras que correspondem às partes, conforme segue:

- Tipos de cabeçote estacionário (A, B, C, N, D)
- Tipos de casco (E, F, H, J, K, X)
- Tipos de cabeçote de retorno (L, M, N, P, S, T, U, W)

Os aspectos característicos dos tipos de cabeçotes e casco supracitados são apresentados na sequência na Figura 21. A norma da NBR11696:1991 da ABNT, já citada anteriormente, apresenta a mesma classificação que a TEMA para os trocadores de calor, porém com os textos traduzidos para português, sendo visualizado na Figura 1 dos anexos da referida NBR.

Figura 21 - Classificação TEMA para componentes principais dos trocadores de calor.

	FRONT END HEAD TYPE	SHELL TYPES	BACK END HEAD TYPE		
A	 STRAIGHT INTERNAL CONE ONE PASS SHELL	E	 ONE PASS SHELL	L	 HOOD-TUBE SHEET USE 1/2" STRAIGHT INTERNAL CONE
B	 STRAIGHT INTERNAL CONE ONE PASS SHELL	F	 ONE PASS SHELL WITH INDIVIDUAL BAFFLES	M	 FIXED TUBE SHEET USE 1/2" STRAIGHT INTERNAL CONE
C	 STRAIGHT INTERNAL CONE ONE PASS SHELL	G	 SPLIT FLOW	N	 FIXED TUBE SHEET USE 1/2" STRAIGHT INTERNAL CONE
D	 STRAIGHT INTERNAL CONE ONE PASS SHELL	H	 DOUBLE PASS SHELL HOOD	P	 EXTERNAL PACKED FLOATING HEAD
E	 STRAIGHT INTERNAL CONE ONE PASS SHELL	J	 SINGLE PASS SHELL HOOD	S	 FLOATING HEAD WITH EXTERNAL SERVICE
F	 STRAIGHT INTERNAL CONE ONE PASS SHELL	K	 SINGLE PASS SHELL HOOD	T	 FIXED TUBE SHEET FLOATING HEAD
G	 STRAIGHT INTERNAL CONE ONE PASS SHELL	X	 SINGLE PASS SHELL HOOD	U	 FIXED TUBE SHEET
H	 STRAIGHT INTERNAL CONE ONE PASS SHELL			W	 EXTERNALLY STIFFENED FLOATING HEAD

Fonte: TEMA 1999.

Para complementar a descrição/especificação de um trocador de calor casco e tubos, faz-se necessário também uma indicação do seu tamanho, que é feita através dos números que medem, respectivamente, o diâmetro interno do casco e o comprimento nominal.

As normas TEMA são divididas em três classes de trocadores de calor casco e tubos, conforme a aplicação a que se destinam. Para cada classe são especificadas as

características de projeto, fabricação, materiais, entre outros detalhes pertinentes. As classes apresentadas pela referida norma são:

- Classe R - Aplicáveis aos trocadores de calor utilizados sob condições severas de processamento de petróleo, onde é desejado uma máxima segurança e durabilidade;
- Classe C - A esta classe pertencem os trocadores de calor projetados para condições moderadas de operação onde é desejada a máxima economia e o mínimo tamanho condizentes com as necessidades de serviço;
- Classe B - Destinada a trocadores de calor utilizados para serviços de processamento químico, onde também é desejada a máxima economia e o mínimo tamanho de acordo com as necessidades de serviço.

Existe também no Brasil outra norma que refere-se especificamente a trocadores de calor. Trata-se da NBR 12555:1991, que define a terminologia, ou seja, os termos e parâmetros empregados em trocadores de calor dos tipos: casco e tubo, duplo tubo, placas e resfriador a ar. Define também os parâmetros de projeto, desempenho e componentes dos equipamentos.

A NBR 12555:1991 está baseada na Norma TEMA, por isto são apresentadas descrições e nomenclaturas também na forma de termos técnicos na língua inglesa. Na sequência apresentam-se os termos, de interesse do presente trabalho, descritos pela referida norma no item 3.1:

- Tipo: identifica a forma construtiva, conforme definido na NBR 11696:1991;
- Posição: identifica a posição de trabalho (vertical, horizontal, inclinado);
- Nome do fluido: identifica o fluido a través de fórmula química, nome comercial ou símbolo utilizado pelo usuário;
- Perda de carga: perda de pressão total entre os bocais de entrada e saída da unidade;
- Diferença de temperatura: variável de processo que determina a transferência de calor;
- Dados de projeto mecânico: conjunto de dados que define a construção mecânica do equipamento;
- Pressão de operação: pressão correspondente à condição normal de operação;
- Pressão de projeto: pressão definida em função das condições mais severas (parada, partida, operação, etc.), a que pode estar sujeito o trocador, e considerada para efeito do projeto;

- Pressão de teste: pressão definida para o teste do trocador;
- Temperatura de operação: temperatura de entrada e saída dos fluídos circulantes;
- Temperatura de projeto: temperatura definida em função das condições mais severas (parada, partida, operação, etc.), a que pode estar sujeito o trocador, e considerada para efeito do projeto;
- Temperatura média do fluído: média das temperaturas da massa de fluído em escoamento pelo lado do casco ou lado dos tubos com relação ao comprimento do tubo.

A NBR 12555:1991 apresenta diversos modelos de trocadores de calor com suas especificidades, desta forma, são apresentados na sequência os termos aplicáveis especificamente aos trocadores de calor do tipo casco tubos, descritos no item 3.2 da norma:

- Dimensões gerais: identifica as dimensões gerais do trocador de calor através do diâmetro interno do casco ou diâmetro nominal no casco de tubos padronizados, e o do comprimento dos tubos;
- Comprimento total dos tubos: comprimento real de construção dos tubos;
- Comprimento efetivo dos tubos: comprimento exposto dos tubos, dimensão que efetivamente participa da transferência de calor;
- Área de troca;
- Área por unidade – total: identifica a área de transferência de calor, por unidade, considerando o comprimento total dos tubos;
- Área por unidade – efetiva: identifica a área de transferência de calor, por unidade, considerando o comprimento efetivo dos tubos;
- Localização do fluído: identifica o local de escoamento do fluído (lado do casco ou lado dos tubos);
- Velocidade do fluído;
- Velocidade do fluído – lado do casco: velocidade média característica do escoamento do fluído no casco;
- Velocidade do fluído – lado dos tubos: velocidade média de escoamento por passagem, nos tubos;
- Número de passes: número de vezes que o fluído passa pelo lado do casco e/ou lado dos tubos;

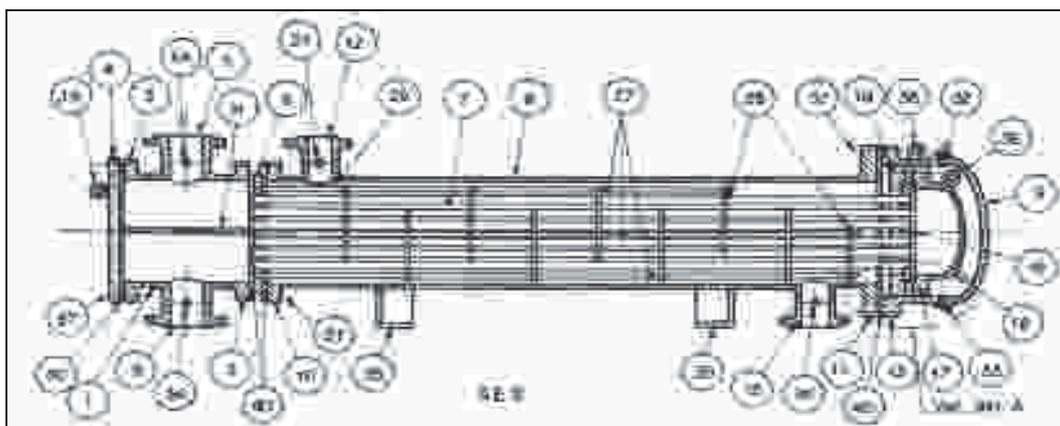
- Lado dos tubos: são todas as partes do trocador em contato direto com o fluido que circula internamente nos tubos;
- Lado do casco: são todas as partes do trocador em contato direto com o fluido que circula externamente nos tubos.

O item 4 da NBR 12555:1991, trata dos componentes dos trocadores de calor de todos os tipos, sendo que são descritos na sequência somente os componentes dos trocadores de calor do tipo casco e tubo. Pelo fato da norma compreender vários modelos, optou-se por apresentar o trocador que mais se aproxima com os objetivos deste trabalho, sendo escolhida a figura 1a da referida norma. O item 4.1 da norma traz a descrição dos componentes de todos os tipos de trocadores de calor casco e tubos, assim, são apresentados somente aqueles que fazem parte da Figura 22:

- 1 – Cabeçote estacionário – Carretel;
- 2 – Cabeçote estacionário – Boleado;
- 3 – Flange do cabeçote estacionário – Carretel ou boleado ;
- 4 – Tampa do carretel;
- 5 – Bocal do cabeçote estacionário;
- 6 – Espelho estacionário;
- 7 – Tubos;
- 8 – Casco;
- 9 – Tempo de casco;
- 10 – Flange do casco/cabeçote estacionário;
- 11 – Flange do casco/tampo do casco;
- 12 – Bocal do casco;
- 13 – Flange do tampo do casco;
- 15 – Espelho flutuante;
- 16 – Tampo do cabeçote flutuante;
- 17 – Flange do tampo do cabeçote flutuante;
- 18 – Anel bipartido;
- 27 – Tirantes e espaçadores;
- 28 – Chicanas transversais ou chapas-suporte;
- 31 – Divisor de passes;
- 32 – Conexão para respiro;

- 33 – Conexão para dreno;
- 34 – Conexão para instrumentos;
- 35 – Suporte;
- 36 – Alça de levantamento;
- 37 – Estojo/porca;
- 40 – Junta de vedação.

Figura 22 - Detalhamento dos componentes de trocador de calor casco e tubos.



Fonte: Norma ABNT NBR 12555:1991.

#### 4.11 Avarias e falhas em equipamentos

Normalmente projetam-se equipamentos para determinada vida útil. Isto depende da sua classificação, que considera o custo, tipo de equipamento e sua importância para a instalação onde opera. Outros fatores, como é o caso da corrosão, são relevantes no projeto mecânico, pois para evitar falhas prematuras geralmente adota-se uma sobre-espessura para corrosão [Falcão, 2008].

Ainda de acordo com Falcão, 2008, a escolha dos materiais para determinado equipamento deve ser feita com base nas informações da tecnologia do processo a que o equipamento será submetido, ou seja, é necessário ter conhecimento da natureza e concentração do fluido, pH, fatores de contaminação e taxas anuais de corrosão. Desta forma, cabe ao projetista mecânico do equipamento a especificação final do material, de acordo com o código de projeto a ser adotado, considerando a resistência mecânica e outros fatores preponderantes a fim de evitar falhas quando do funcionamento do equipamento.

Pellicione et al., 2012, comenta que em função do cenário de crescimento do país, as indústrias necessitam atingir patamares mais elevados de produção, e isto implica em exigências maiores dos equipamentos bem como eficiência e confiabilidade. Assim sendo, os equipamentos devem ter a maior vida útil possível de tal modo que não ocorram falhas que possam tirá-los de operação.

Pellicione et al., 2012, explica ainda que quando ocorrem falhas, estas são normalmente causadas por um ou mais fatores, sendo os principais: sobrecarga, defeitos pré-existent, ataque pelo meio ou desgaste natural.

Os trocadores de calor são equipamentos de processo sujeitos problemas tais como quaisquer outros, por isso, apresenta-se de maneira mais detalhada as ocorrências no item subsequente.

#### **4.11.1 Avarias e falhas em trocadores de calor**

Golovin e Kublitskii, 2003, explicam que um trocador de calor funciona através da transferência de um determinado fluxo de calor, sem misturar os fluxos dos fluidos, seja para resfriamento ou aquecimento. Ainda, de acordo com Golovin e Kublitskii, 2003, o desempenho de transferência de calor é maximizado construindo-se os trocadores de calor com tubos de espessura de parede tão pequena quanto possível, aumentando-se a área de superfície de transferência de calor e utilizando materiais de elevada condutividade térmica. Os modelos típicos de trocadores de calor são geralmente construídos de materiais bimetálicos e são sujeitos a elevados gradientes de temperatura e potencial químico, sendo estes os principais responsáveis por danos corrosão.

Golovin e Kublitskii, 2003, relatam também que estudos mostraram que pode-se distinguir três zonas básicas de corrosão que levam a falhas nas superfícies de transferência e conseqüentemente mistura dos fluidos:

- Na zona de deformação plástica onde ocorreu a expansão dos tubos, onde existe contato ou corrosão tipo frestas. Como exemplo, cita-se o caso de um trocador de calor que tem espelhos de aço e tubos de liga de cobre, onde a corrosão ocorre principalmente por uma falha anular nos tubos, junto ao espelho.
- Nas superfícies internas das partes de entrada e de saída dos tubos do trocador de calor, de comprimento superior a 250 mm (em certos casos até 500 mm) a partir do espelho. No caso de tubos de cobre, a corrosão tem a forma de desgaste uniforme, enquanto que para os tubos de outras ligas, normalmente que toma a forma de

redução local da espessura das paredes. Neste último caso, o principal fator que tende a estimular a corrosão é o possível aumento na velocidade do fluxo devido à turbulência na entrada e na saída;

- Corrosão em todo o comprimento do tubo. A principal causa é a corrosão por atividade biológica, em que o tipo de danos que ocorrem não só em função de depósitos de carbonatos duros, mas também por argila em regiões onde os cascos são ligados aos tubos.

Um tipo de problema prático e contínuo em trocadores de calor casco e tubos é a perda significativa de metal nos tubos, especialmente na região de entrada de fluido. Em geral, a parte mais afetada é no canal de entrada, quando o trocador é construído pela norma ASME - American Society of Mechanical Engineers ou configurações TEMA, onde o bocal de entrada está perpendicular à linha dos tubos. A menos que o desgaste do material dos tubos seja detectado com uma antecedência suficiente, a perda de metal nos espelhos também ocorrerá [Bremhorst e Flint, 1991].

A fim de minimizar o problema de desgaste na entradas dos tubos, diversos métodos foram tentados, dentre eles: extensão dos tubos após o final da espelho; revestimento com metais para aumentar a dureza das extremidades do tubo e inserções endurecidas ou de materiais cerâmicos nos tubos, porém em alguns trocadores de calor utilizados em processos químicos e minerais, estes métodos não foram bem sucedidos. □ [Bremhorst e Flint, 1991].

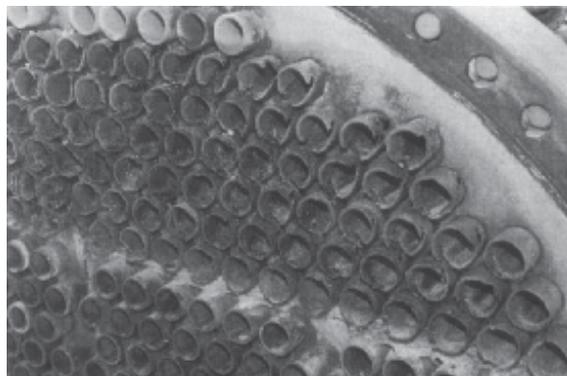
Bremhorst e Flint, 1991, explicam que experiências de operação demonstraram que existe uma ligação direta entre a taxa de perda de metal e os padrões de fluxo do fluido, ou seja, a mudança no padrão de fluxo pode levar a melhorias significativas na vida útil dos tubos, evitando assim o fluxo com impingimento. É fato que o mecanismo de corrosão-erosão ainda não é totalmente compreendido, mas está ligado fortemente a presença de partículas no fluxo. Mesmo se as partículas são apenas na faixa de tamanho de micrometros, ainda assim podem alterar do fluido do modo laminar de modo que o fluxo obtido conduzirá a abrasão da camada de superfície protetora. Um rápido desgaste por erosão-corrosão resultará se a camada superficial for relativamente “mole” para partículas presentes no fluido.

Assim como ocorre no canal de entrada, trocadores do tipo multipasses também sofrem com desgaste em entradas de passes intermediários. A Figura 23 mostra o desgaste

típico ocorrido na entrada do passe seis, de um trocador de calor casco e tubos com seis passes [Bremhorst e Flint, 1991].

□

Figura 23 - Desgaste na entrada dos tubos do sexto passe de um trocador de calor.



Fonte: Bremhorst e Flint, 1991.

A experiência prática verificada em um condensador do tipo casco e tubos demonstrou que o fluxo cruzado juntamente com uma distribuição de velocidade não uniforme através do espelho, foram consideradas as causas da ocorrência da erosão-corrosão nas entradas dos tubos. Desta forma, para o desgaste uniforme das entradas dos tubos o padrão de fluxo ideal seria aquele em que verificada uma distribuição uniforme sobre o espelho com um direcionamento no sentido axial das entradas dos tubos. Assim, um dispositivo de correção de fluxo deveria alterar o padrão de fluxo para produzir tal condição de fluxo [Lai e Bremhorst, 1979]. □

De acordo com Schweitzer, 2004, a perfuração total devido a redução de espessura ou progressão de pites e a ruptura devido à falha da parede com reduzida espessura, em função de não resistir à pressão interna do fluido são situações comuns em equipamentos sujeitos à erosão-corrosão, mas sistemas de tubulações e trocadores de calor são os mais comumente afetados.

Os trocadores de calor podem ter as extremidades de seus tubos afetadas e danificadas por turbulências, decorrentes do processo, sendo que estas são provocadas quando o líquido flui a partir de uma área maior para outra menor, tal qual na entrada dos tubos de troca térmica que normalmente são de pequeno diâmetro. Depósitos internos nas tubulações ou qualquer obstrução ao fluxo dentro de um tubo, por um corpo estranho, como fragmentos de minerais, também pode provocar turbulência [Schweitzer, 2004].

Albright, 2009, explica que para todos os trocadores de calor, deve-se avaliar o efeito de possíveis vazamentos que permitam a mistura do fluido do lado da não processado com o lado do processo, isto pois, em alguns processos, vazamentos exigem um imediato desligamento. Em tais casos, uma atualização/melhoria nos materiais pode ser justificada. Além disso, deve-se avaliar os potenciais efeitos e consequências de uma perda de fluxo em ambos os lados (processo e não processo), assim se tais acontecimentos são considerados como susceptíveis, uma reavaliação de materiais pode ser necessária. Para trocadores de calor casco e tubo, deve-se assegurar que os materiais aplicados possuem características de resistência a corrosão, principalmente se os espelhos estão de acordo com o produto a ser exposto e os tubos respectivamente.

Schweitzer, 2004, recomenda que a avaliação e inspeção de trocadores seja realizada com a ajuda de um instrumento com princípio de correntes parasitas (de Foucault), ou seja, este instrumento aliado a uma sonda são usados para medir a parede espessura dos tubos de materiais não magnéticos. Desta forma, os tubos um trocador calor podem ser inspecionados quanto à corrosão, enquanto ainda no local. Ressalta-se que o instrumento tem de primeiro ser calibrado em um tubo de espessura conhecida e do mesmo metal que o tubo a ser inspecionado. Neste tipo de instrumento as alterações na espessura podem ser medidas com uma precisão de  $\pm 2\%$ . É também possível para testar a corrosão não uniforme.

Habib et al., 2005, explica a erosão é um dos principais problemas verificados em trocadores de calor, em muitos processos industriais, especialmente quando utilizam água do mar, como é o caso para fins de resfriamento e as instalações de produção de petróleo e gás. Como resultado obtém-se severos danos nos equipamentos que levam à insuficiência frequente de diversos equipamentos e um maior custo de manutenção, bem como a perda de tempo de produção.

O mecanismo de erosão pode ocorrer na forma de erosão por impingimento direto, quando as partículas têm um impacto significativo contra as paredes, como é a situação dos fluxos em curvas/cotovelos. Também pode ocorrer em secções retas tais como tubos, como resultado de flutuações turbulentas, que criam um mecanismo conhecido como impingimento aleatório. A erosão pode ainda ocorrer devido às forças locais induzidas pelo impingimento de gotas líquidas sobre os limites da superfícies ou devido à pressão muito alta, resultante da cavitação localizada [Habib et al., 2005].

De acordo com Habib et al., 2005, o problema da erosão em tubos de trocadores de calor não só afeta a confiabilidade e desempenho global de trocadores de calor, mas

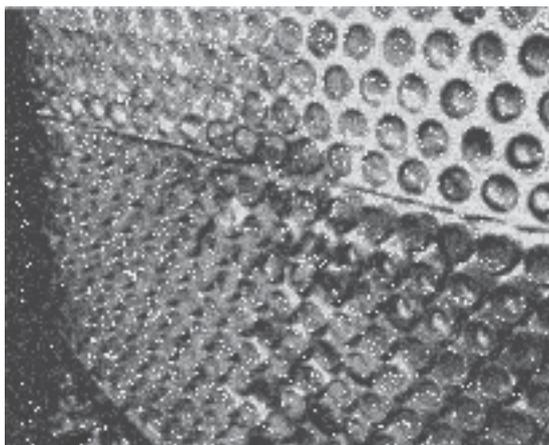
também aumenta significativamente o custo da operação, sendo que a região de entrada do tubo, nos trocadores de calor, é a mais crítica no que diz respeito à erosão.

Os tubos dos trocadores de calor estão sujeitos a várias formas de processos de degradação quando em serviço, dentre as principais pode-se citar a corrosão sob tensão, ataque intergranular e fissuras na região de transição da expansão (fixação dos tubos no espelho) e mesmo na área expandida. Tais danos podem resultar em vazamentos nas junções entre os tubos e espelho ou mesmo falhas nos tubos. Em ambos os casos tem-se custos significativos, pois será necessário optar entre isolar os tubos com tampões (reduzindo a área de troca térmica) ou mesmo retirar o equipamento de operação para uma manutenção geral onde os tubos com problemas são removidos e substituídos [Shuaib, 2006].

Falhas nos tubos de trocador de calor devido à perfurações na região de entrada dos tubos são geralmente causadas por erosão-corrosão, normalmente conhecida como impingimento. Este fenômeno é geralmente caracterizado por várias formas de ataque devido a variações nas condições de fluxo do fluido. As falhas nos tubos dos trocadores de calor casco e tubos por erosão-corrosão correspondem uma pequena porcentagem dos problemas de corrosão neste tipo de equipamento, no entanto, eles dão origem a uma necessidade muito grande de substituição dos tubos, unicamente pelo fato dos danos que ocorrem em uma região de comprimento correspondente entre três a quatro vezes o diâmetro são afetadas, sendo que frequentemente o restante do tubo permanece na sua condição original, quando for necessária a substituição [Lai e Bremhorst, 1979]. □

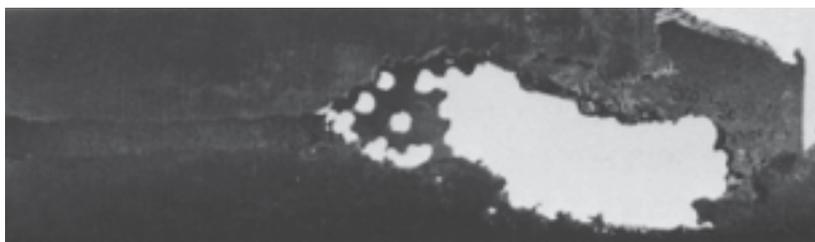
Lai e Bremhorst, 1979, apresentam a situação analisada em trocador de calor utilizado como aquecedor de fluido, tendo o mesmo quatro passes por dentro dos tubos. Verificou-se que as falhas nos tubos ocorreram predominantemente no primeiro passe e ocorreram de duas formas, sendo que a primeira forma de falha ocorreu devido ao ataque nas regiões de entrada dos tubos, o que resultou na perfuração dos mesmos, conforme é mostrado na Figura 24. Tal ataque ocorreu apenas em um comprimento correspondente aos primeiros quatro diâmetros dos tubos, a partir da entrada do tubo, o restante do comprimento dos tubos não foi afetado. Já a segunda forma de falhas ocorreu em função do tamponamento ou bloqueio dos tubos, sendo que um exame mais detalhado na região tipicamente corroída de um tubo revelou que o ataque produziu pites que danificaram o metal, a jusante do fluxo e exibiram um padrão direcional, sendo o dano mostrado na Figura 25.

Figura 24 - Extremidades dos tubos apresentando perfurações.



Fonte: Lai e Bremhorst, 1979.

Figura 25 - Visualização aproximada de tubo perfurado.



Fonte: Lai e Bremhorst, 1979.

## 5 Procedimento experimental

O procedimento experimental desenvolvido neste trabalho se baseia na ocorrência de danos em trocadores de calor do tipo casco-tubos, utilizados na função de aquecedores de glicerol. O aquecimento do glicerol é necessário para possibilitar a sua destilação, resultando basicamente na separação de metanol e umidade (água) residuais do processo de obtenção do mesmo. A partir desta destilação o glicerol passa a obter maior valor comercial de venda.

A situação é recorrente no processo e merece especial atenção. Desta forma, para se obter bons resultados na avaliação dos danos do glicerol em trocadores de calor do tipo casco-tubos, uma possível solução seria os testes em condições normais de operação. Assim, foi projetado e construído um equipamento em escala reduzida, e esse protótipo foi instalado em uma planta de processo industrial a fim de monitorar o seu comportamento e a ocorrência de falhas que impedissem o funcionamento normal do equipamento.

O equipamento operou por 75 dias, tendo sido monitorado constantemente, até que foram verificados danos que já não permitiam sua utilização. Foi então removido da planta de processo e iniciou-se um conjunto de verificações a fim de obter o maior número de informações que possam explicar os danos sofridos.

### 5.1 Materiais e métodos

A opção por um trocador de calor casco-tubos foi feita devido ao criterioso procedimento de fabricação, seleção de materiais e condições operacionais que do processo. Optou-se por buscar subsídios para fabricação de um protótipo e sua instalação no mesmo regime de testes, tais quais utilizados em escala industrial.

Após diversas visitas a fabricantes de equipamentos e usinas de biodiesel, o projeto foi desenvolvido pela empresa Somar Engenharia de Processos (Marau – RS). A fabricação foi procedida pela empresa Ampla Indústria Metalúrgica Ltda (Getulio Vargas – RS) e os testes foram realizados na usina de biodiesel da empresa Olfar S/A – Alimento e Energia (Erechim – RS).

### 5.1.1 Características do protótipo

Em função das necessidades apresentadas, a Somar desenvolveu o projeto de um trocador de calor do tipo casco-tubos em escala reduzida, ou seja, aplicável a uma planta com capacidade de produção de 50.000 l/dia de biodiesel, em uma das etapas de aquecimento do glicerol, operando em uma função de recirculação contínua para ajuste da temperatura deste fluido.

O protótipo projetado seguiu a configuração “BEM” da norma TEMA com um passe pelo costado e dois passes pelos tubos. As características de resistência à pressão e temperatura atendem a norma ASME VIII DIV 01.

A Tabela 15 apresenta as informações técnicas do trocador de calor protótipo e a Figura 26 demonstra as características dimensionais externas.

Tabela 15 - Especificações técnicas do equipamento protótipo.

Características	Casco	Tubos
Fluído circulante	Vapor Saturado	Glicerol
Temperatura de operação (°C)	180,00	85,00
Temperatura de projeto (°C)	216,00	117,00
Pressão de operação (kgf/cm <sup>2</sup> )	10,00	2,50
Pressão de projeto (kgf/cm <sup>2</sup> )	12,00	3,00
Pressão de teste hidrostático (kgf/cm <sup>2</sup> )	15,00	3,75
Número de passes	1	2
Área de troca térmica (m <sup>2</sup> )	-	1,4
Tubos: 16 pçs - Øe 19,05 x 1400mm		
Corpo: Tubo ASTM A-53 - Espessura 7,11 x Øe168,30mm		
Peso vazio: 200 kg		
Peso cheio 300 kg		

Na Figura 26, apresentada na sequência, além das dimensões gerais do trocador de calor, estão identificados os bocais pelas letras “A” a “E”. As funções e demais detalhes de cada um destes bocais são apresentadas na sequência na Tabela 16.

Figura 26 - Características dimensionais do trocador de calor.

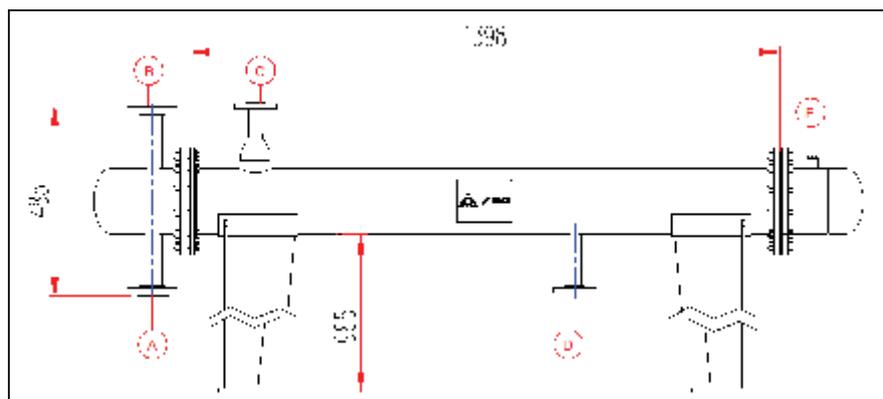


Tabela 16 - Identificação e detalhes dos bocais do protótipo.

Bocal	Função	Qt	Dimensional
A	Entrada de glicerol	01	Ø1.1/2" - Classe 150 - ANSI B16.5
B	Saída de glicerol	01	Ø1.1/2" - Classe 150 - ANSI B16.5
C	Entrada de vapor	01	Ø1" - Classe 150 - ANSI B16.5
D	Saída de condensado	01	Ø1" - Classe 150 - ANSI B16.5
E	Válvula de segurança	01	Ø1" - Classe 150 - ANSI B16.5

Apresenta-se em seguida, na Figura 27 e Figura 28, os detalhes internos que possibilitam melhor entendimento sobre a forma construtiva do protótipo.

Figura 27 - Vista isométrica do feixe tubular e componentes.

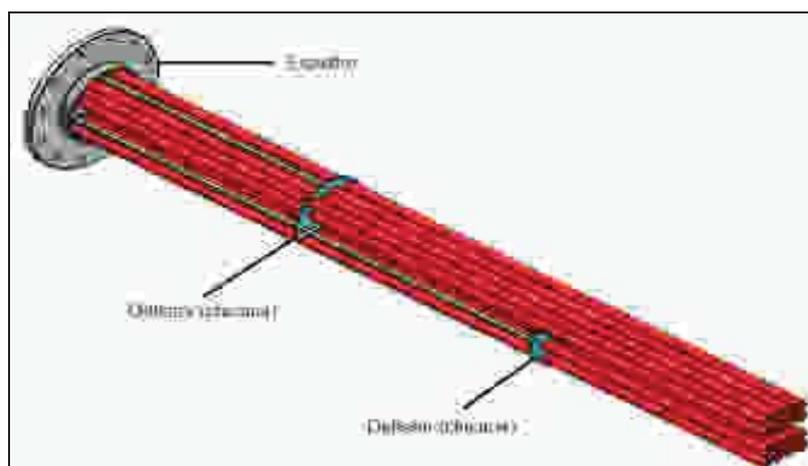


Figura 28 - Detalhes dimensionais dos espelhos.

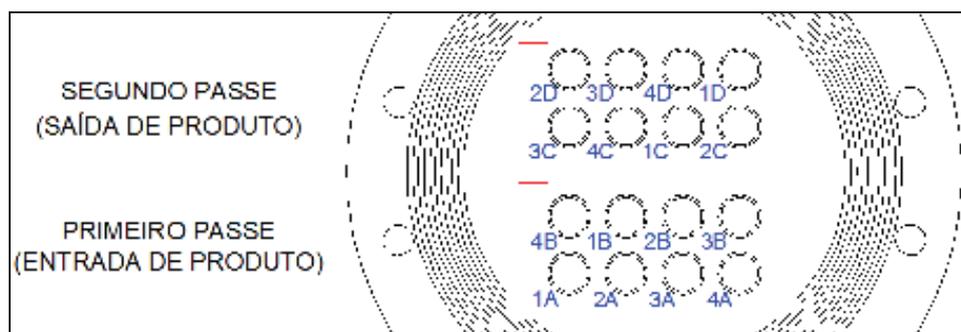


Optou-se por um feixe tubular de troca térmica composto de um total de 16 tubos, tendo estes o comprimento de 1.400 mm. No protótipo foram utilizados tubos de quatro materiais diferentes, sendo dispostos em posições determinadas e identificados para posterior análise, conforme a Figura 29 apresenta.

A definição dos materiais empregados está fundamentada da seguinte forma:

- Aço Inoxidável Austenítico AISI 316L: normalmente utilizado como tubo de troca térmica em equipamentos desta aplicação por se tratar de um aço de elevada resistência à corrosão associada ao desgaste;
- Aço Inoxidável Duplex SAF2205: é utilizado como tubo de troca térmica em equipamentos que operam em condições severas, como é o caso desta aplicação, por se tratar de um aço de elevada resistência à corrosão associada ao desgaste;
- Aço Inoxidável Austenítico AISI 304: material utilizado como tubo de troca térmica em equipamentos de processo. É um aço amplamente utilizado em instalações industriais e foi selecionado como referência de comparação de resistência ao desgaste por corrosão;
- Liga de Zircônio ZR-702: material relativamente novo no Brasil para aplicações em trocadores de calor. Foi utilizado como tubo de troca térmica nesta aplicação por apresentar características de elevada resistência ao desgaste erosivo e corrosivo, permitindo assim um comparativo com os aços de utilização convencional.

Figura 29 - Detalhe da identificação dos tubos montados no espelho do trocador.



Onde tem-se os tubos de troca térmica como:

- Tipo 1 – Aço Inoxidável Austenítico AISI 316L ASTM A249, Ø19,05mm, espessura nominal de parede de 2,11mm, com costura (solda longitudinal);
- Tipo 2 – Aço Inoxidável Duplex SAF 2205, Ø19,05mm, espessura nominal de parede de 1,65mm, sem costura (solda longitudinal);
- Tipo 3 – Aço Austenítico AISI 304, Ø19,05mm, espessura nominal de parede de 1,20mm, com costura (solda longitudinal);
- Tipo 4 – Liga de Zircônio Zr 702, Ø19,05mm, espessura nominal de parede de 1,65mm, sem costura (solda longitudinal).

Outros componentes do trocador protótipo foram fabricados com os seguintes materiais:

- Espelhos: Aço inoxidável AISI 316L;
- Chicanas: Aço inoxidável AISI 316L;
- Corpo: Aço carbono ASTM A-53;
- Bocais: Aço carbono ASTM A-53;
- Flanges: ASTM A-105;
- Pés de sustentação: ASTM A-36.

### 5.1.2 Fabricação do protótipo

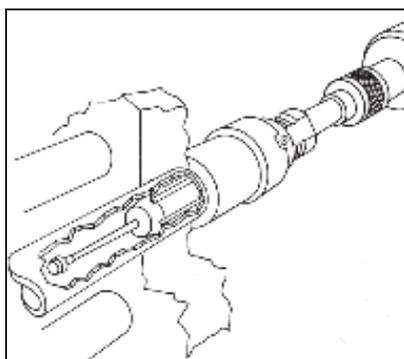
Procedeu-se a fabricação do trocador de calor protótipo na empresa Ampla Indústria Metalúrgica Ltda. Uma visão geral do trocador de calor protótipo parcialmente montado é apresentada na Figura 30. Nesta fase restavam somente a montagem dos tampos nas extremidades e posteriormente a pintura.

Figura 30 - Equipamento protótipo parcialmente montado.



Ressalta-se que os tubos foram fixados aos espelhos por um processo de expansão mecânica a frio. Este procedimento é realizado com equipamento munido de controle do torque e por profissionais treinados, a fim de evitar danos aos tubos. A Figura 31 apresenta de maneira esquemática um equipamento de expansão de tubos de troca térmica em operação.

Figura 31 - Demonstração do procedimento de expansão dos tubos.



Fonte: Adaptado de Basco®/whitlock® (2005).

Na sequência, a Figura 32 traz a representação gráfica do comportamento de um tubo de trocador de calor, após o processo de expansão, onde é possível verificar a conformação sofrida pelo material.

Figura 32 - Demonstração esquemática da fixação dos tubos nos espelhos.



A Figura 33 mostra a marcação feita no espelho do equipamento protótipo a fim de identificar os tubos de acordo com o projeto.

Figura 33 - Identificação de tubos no espelho do protótipo.



Concluída a fabricação do equipamento, procedeu-se a execução de teste hidrostático conforme norma ASME VIII, para garantir a total estanqueidade e segurança operacional. Em seguida foi enviado para instalação na planta de produção de biodiesel.

## 5.2 Princípio de funcionamento

O trocador de calor protótipo funciona pelo princípio da troca de calor indireta, ou seja, não existe contato direto entre os fluidos, sendo que o glicerol circulará pela parte interna dos tubos e o vapor d'água pela parte externa aos tubos (corpo do equipamento). Para facilitar o entendimento, na Figura 34 e a Figura 35 são mostrados os fluxos dos fluidos de forma esquemática, sendo que estão baseadas nos princípios de funcionamento apresentados por Kakaç e Liu, 2002.

Figura 34 - Representação esquemática do fluxo de glicerol no interior do trocador de calor.

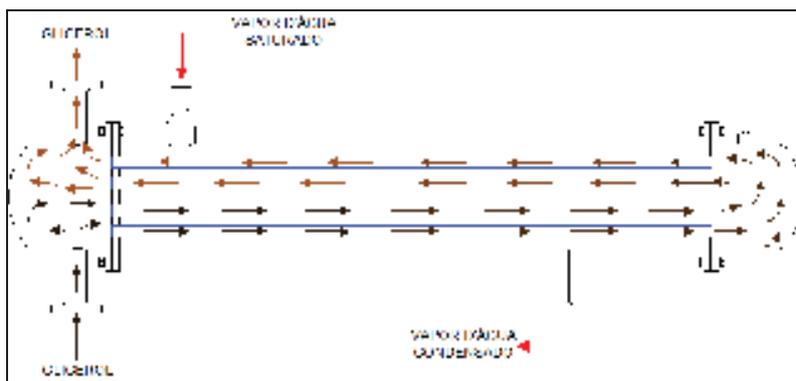
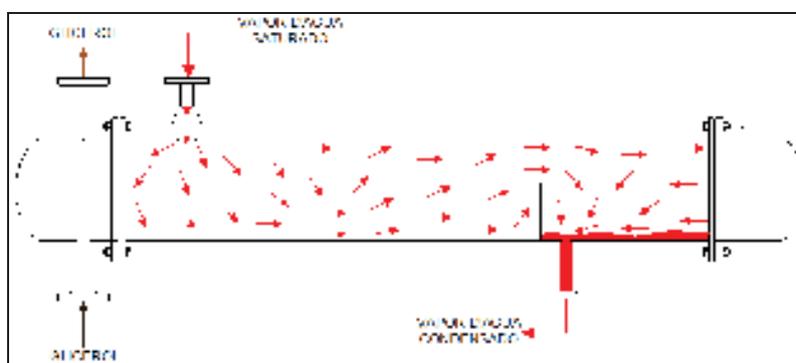


Figura 35 - Representação esquemática do fluxo de vapor no interior do trocador de calor.

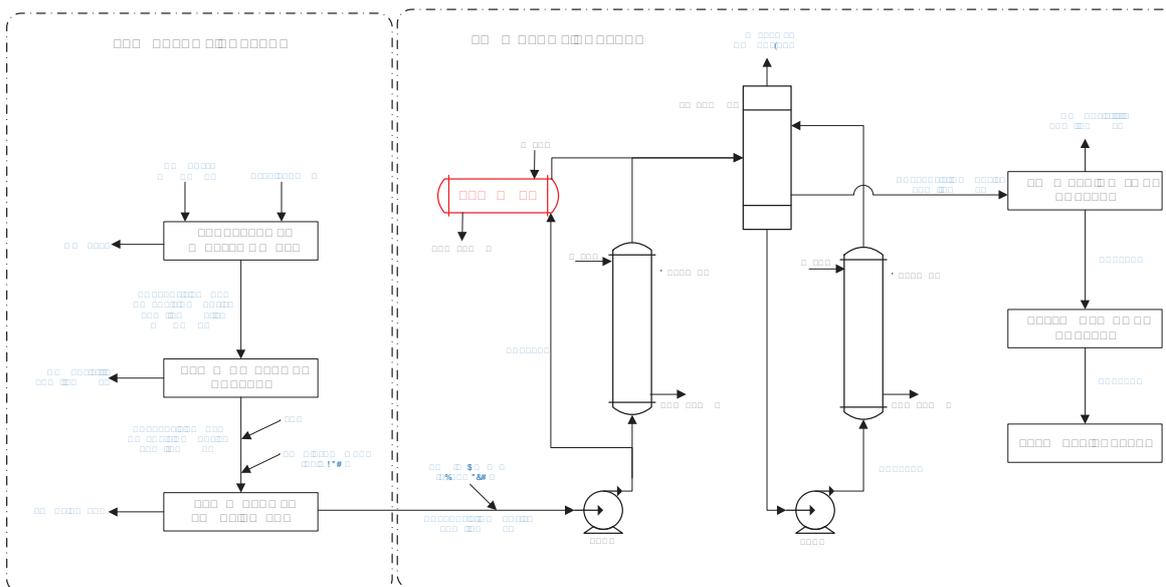


Na Figura 34 verifica-se a maneira como o glicerol faz dois passes por dentro dos tubos e na Figura 35 o vapor tem apenas um passe pelo lado do corpo do equipamento. O vapor d'água entra no equipamento na forma gasosa e em função da troca térmica com o glicerol, cede energia e se transforma em líquido (condensado) que é eliminado do trocador de calor com o auxílio de um purgador de condensado.

### 5.2.1 Instalação do protótipo na usina de biodiesel

Optou-se por instalar o trocador de calor protótipo em paralelo a um trocador de calor já existente na planta de produção, conforme é visualizado na Figura 36. A posição de instalação foi definida pelo fato de já terem ocorrido problemas de danos nos tubos de troca térmica deste equipamento.

Figura 36 - Posição de instalação do protótipo na planta de biodiesel.

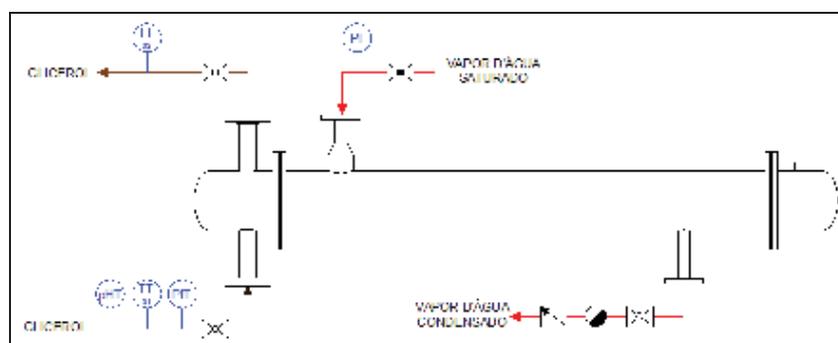


### 5.2.2 Instrumentação do trocador de calor protótipo

Sabendo-se a posição de instalação, definiu-se a instrumentação necessária para controlar os parâmetros operacionais do trocador de calor enquanto este estiver em operação para obter as informações fundamentais de monitoramento e análises posteriores ao período de testes.

A Figura 37 demonstra a instrumentação que foi montada no trocador de calor protótipo, bem como os acessórios nas tubulações de interligação com o processo. São identificadas também as condições de temperatura e pressão de entrada e saída do glicerol, baseados nas condições de operação do aquecedor já instalado na usina de biodiesel.

Figura 37 - Instrumentação e acessórios aplicáveis ao protótipo.



Na Tabela 17, apresentada na sequência, está explicitada a identificação dos acessórios instalados nas tubulações de interligação com o protótipo.

Tabela 17 - Legenda de identificação dos acessórios das tubulações.

Símbolo	Descrição	Modelo/Tipo
	Purgador de Bóia	Automática (mecânica)
	Válvula Esfera	Acionamento manual
	Válvula de Retenção	Automática (mecânica)
	Válvula Globo	Acionamento manual

A Tabela 18 apresenta a especificação técnica e demais detalhes dos instrumentos indicados na figura anterior.

Tabela 18 - Legenda de descrição dos instrumentos aplicáveis ao protótipo

Detalhes	Instrumento			
	pHT	PIT	TT-01	TT-02
<b>Descrição</b>	Transmissor de pH	Transmissor indicador de pressão	Transmissor de temperatura	Transmissor de temperatura
<b>Tipo</b>	Eletrodo de contato direto	Capacitivo Manométrico	PT-100 (3 fios) Termoresistência de platina	PT-100 (3 fios) Termoresistência de platina
<b>Faixa de operação</b>	0,00 a 14,00	(0,00 a 7,00) kgf/cm <sup>2</sup>	(0,00 a 100,00) °C	(0,00 a 100,00) °C
<b>Resolução</b>	0,01	0,01 kgf/cm <sup>2</sup>	0,01 °C	0,01 °C
<b>Desvio máximo permitido</b>	0,15%	0,075%	0,16%	0,16%
<b>Fabricante</b>	Endress+Hauser	Endress+Hauser	Endress+Hauser	Endress+Hauser
<b>Modelo</b>	Liquiline M CM42-MGA 011EAP00	PMP71-3BC1S11 RHAAA	TMT182-B31AA	TMT182-B31AA
<b>Saída de sinal</b>	4-20 mA, HART	4-20 mA, HART	4-20 mA, HART	4-20 mA, HART
<b>Conexão com CLP</b>	Analógico	Analógico	Analógico	Analógico
<b>Certificado de calibração n°</b>	21287/2012	25207/2012	21298/2012	2199/2012

Conhecendo-se as informações básicas sobre a instrumentação do trocador de calor, apresenta-se na Figura 38, de maneira esquemática, o sistema de automação montado para a aquisição, monitoramento e armazenagem dos dados fornecidos pelos instrumentos.



Figura 39 - Trocador de calor protótipo instalado na planta de processo.



Figura 40 - Detalhes da instalação do protótipo.



Pelo fato do trocador de calor possuir em seu feixe tubular tubos de diferentes materiais e conseqüentemente resistências à corrosão e ao desgaste também diferentes, existia a possibilidade de algum dos materiais sofrer falha em um curto período de tempo, por isso, adotou-se o procedimento de não direcionar o condensado gerado no protótipo para a rede geral que retorna para a caldeira. Isto, pois, no momento em que os tubos sofressem danos a ponto de iniciar um vazamento, este glicerol seria misturado com o condensado e contaminaria assim toda a rede podendo gerar problemas no sistema de geração de vapor.

Outro benefício de não direcionar este vapor condensado a linha geral, foi a facilidade e praticidade com que pode-se identificar o momento em que os tubos foram

avariados, pois o condensado foi direcionado para um tambor instalado no piso inferior. Assim, tão logo o condensado apresentou coloração turva e verificou-se a formação de espuma, o protótipo foi parado e retirado de operação.

O protótipo permaneceu em operação contínua por um período menor que quatro meses. Ocorreu que, após estar instalado e operando, o equipamento não permaneceu em operação por um período de quarenta dias, em função de uma parada geral em todo o processo de produção de biodiesel. Desta forma, tem-se duas fases de operação, ocorridas nas seguintes datas:

- Início de operação: 09/02/2013
- Parada na operação: 11/03/2013
- Início de operação: 22/04/2013
- Parada na operação: 04/06/2013

### **5.2.3 Retirada de operação do protótipo**

Tão logo identificou-se que o equipamento havia sofrido falha em seus tubos de troca térmica, foi retirado de operação, conforme a sequência de atividades:

- Todas as tubulações que conectavam o protótipo foram desconectadas;
- Remoção do protótipo da planta de processo com auxílio de um muncck;
- Procedeu-se a desmontagem parcial, onde os tampos dos dois lados foram removidos para possibilitar a limpeza do feixe tubular;
- Efetuou-se a total remoção do glicerol residual, nos tubos de troca térmica, com vapor d'água, sendo este injetado em cada um dos tubos por meio de um bico metálico instalado em uma mangueira de alta pressão para este uso específico;
- Realizou-se em seguida a secagem dos tubos por sopragem de ar comprimido, também injetado individualmente em cada tubo;
- Finalmente, a fim de garantir a remoção total da umidade residual interna nos tubos, procedeu-se a secagem com um equipamento soprador térmico.

Em seguida, a Figura 41 mostra o trocador de calor parcialmente desmontado, já a com partes do equipamento retiradas para possibilitar a limpeza supracitada no texto.

Figura 41 - Trocador protótipo parcialmente desmontado.



#### 5.2.4 Desmontagem do protótipo

Estando o trocador de calor já completamente limpo, definiu-se a forma e a sequência de desmontagem, para possibilitar a avaliação dos danos sofridos pelos tubos de troca térmica e posteriormente a investigação detalhada destes.

Na sequência, é apresentado o conjunto de ações procedidas:

- Retirado o isolamento térmico que protegia o corpo do equipamento;
- Foram desmontados os pés de sustentação para facilitar o manuseio. Ver Figura 42;
- O tubo que correspondia ao corpo do equipamento foi bipartido e as metades foram cortadas nas soldas com os espelhos de tal maneira que o feixe tubular ficou exposto. Este procedimento foi realizado com uma lixadeira manual munida de disco de corte abrasivo. Ver Figura 43;
- O próximo passo foi o corte dos espelhos para desprender o feixe tubular. Estes espelhos foram cortados em várias partes de modo a possibilitar que os tubos ficassem plenamente independentes. Para isso, tomou-se um cuidado muito grande, pois o procedimento foi realizado com uma lixadeira manual munida de disco de corte abrasivo, podendo danificar os tubos facilmente o que prejudicaria a avaliação.

Figura 42 – Corpo do trocador de calor protótipo parcialmente desmontado.



Figura 43 - Feixe tubular fixado aos espelhos.



Com o feixe tubular completamente desmontado, foi possível realizar as avaliações dos danos conforme exposto na sequência deste trabalho.

### **5.3 Caracterização dos materiais no estado inicial**

Quando da fabricação do trocador de calor protótipo, foram retirados parte de cada um dos tipos de tubo utilizados, ou seja, preservou-se amostras originais de comprimento 100 mm de cada um dos materiais aplicados. Estas amostras foram devidamente identificadas para posterior análise.

#### **5.3.1 Análise da composição química**

A análise de composição química dos materiais dos tubos do protótipo foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, que possui equipamentos que possibilitam a verificação de elementos químicos não comuns em aços inoxidáveis, como é o caso da liga de zircônio.

Para proceder à análise da composição química dos materiais utilizados procedeu-se a seguinte sequência de atividades:

- 1º - Corte dos corpos de prova: parte de cada um dos tubos foi cortada em uma máquina de corte do tipo *cut-off*, marca PANAMBRA, modelo Mesotom 400. Os cortes foram feitos no sentido longitudinal dos tubos na região próxima à extremidade, conforme pode ser visto na Figura 44. Durante o corte os tubos estiveram sob fluido de refrigeração na região de corte, e as velocidades adotadas foram às indicadas no manual do equipamento, de tal forma que as amostras não fossem comprometidas quanto à composição química e estrutural do material.

Figura 44 - Tubos após o corte das amostras.



As superfícies de interesse dos corpos de prova, para análise química, possuem dimensões médias de 11,5 X 11,5 mm.

- 2º - Os corpos de prova foram fixados, com adesivo instantâneo, em palitos e nomeados para realização do acabamento superficial. Tal fixação foi necessária devido à reduzida espessura das amostras o que dificultaria o procedimento de acabamento superficial.
- 3º - Foi realizado o acabamento superficial nos corpos de prova com lixas de diferentes granulações, sendo adotada a sequência de lixas de nº 220, 320, 400 e 600. Para isso, foi utilizada uma lixadeira metalográfica da marca AROTEC, modelo Aropol 2V 600. Este lixamento foi procedido utilizando-se água como fluido refrigerante.
- 4º - Depois de concluído o procedimento de lixamento, as amostras foram retiradas dos palitos e identificadas com um gravador de peças elétrico da marca Powerline, modelo 172.

- 5° - Foi realizada a análise de composição em uma região de diâmetro aproximado de 10mm, conforme apresentado de forma esquemática na Figura 45.

Figura 45 - Desenho esquemático da amostra com região analisada.



A região em vermelho é a área necessária para verificação de composição química através de análise de fluorescência de raio-X. Utilizou-se um equipamento espectrométrico de raio-X da marca Rigaku, modelo RIX 3100, sendo este visualizado na Figura 46.

Figura 46 - Equipamento utilizado para análises de composição química.



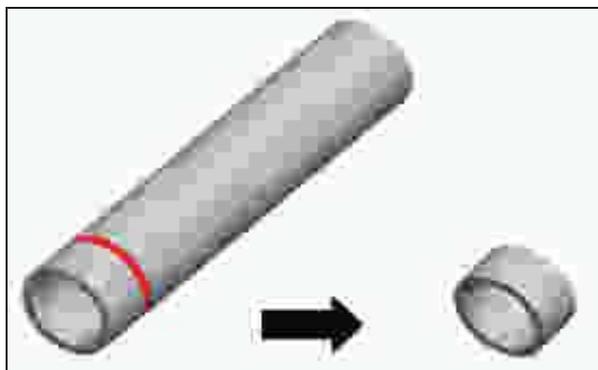
### 5.3.2 Análise metalográfica dos materiais

A análise metalográfica dos materiais dos tubos do protótipo também foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp.

A sequência de etapas adotadas seguiu a Norma NBR 13284:1995, que descreve o procedimento para a realização das metalografias, sendo:

- 1º - Corte dos corpos de prova: seguiu o mesmo procedimento adotado para a análise da composição química, porém, os cortes foram feitos no sentido transversal dos tubos de modo a obter pequenos anéis, conforme pode ser visto na Figura 47.

Figura 47 - Detalhes do corte das amostras.



- 2º - Os corpos de prova foram embutidos para facilitar o processo de acabamento superficial. Utilizou-se uma máquina marca Panambra, Modelo Termo Press 2 e foi adotado o seguinte procedimento:
  - A amostra foi inserida no compartimento de embutimento da máquina e centralizada;
  - O compartimento foi preenchido com baquelita preto;
  - A máquina foi ligada, aquecida por 4 minutos e desligada;
  - Aplicou-se uma pressão de 150,00 kgf/cm<sup>2</sup> sob a baquelita e corpo de prova e manteve-se esta pressão por 7 minutos;
  - Na sequência, foi iniciado o resfriamento da amostra já embutida através do circuito de água disponível na máquina de embutimento e posteriormente foram retiradas as amostras. As amostras já prontas para o acabamento superficial são apresentadas na Figura 48.

Figura 48 - Amostras após o embutimento com baquelita.



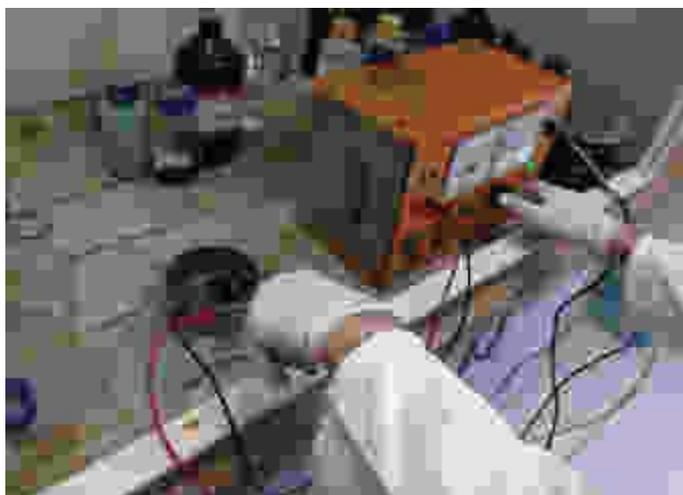
- 3º - Foi realizado o acabamento superficial nos corpos de prova com lixas de diferentes granulações, seguindo a mesma sequência já descrita para análise da composição química;
- 4º - Após concluído o processo de lixamento, os corpos de prova foram submetidos a limpeza superficial para remoção de impurezas. Para tanto, os corpos de prova foram inseridos em um recipiente de vidro tipo copo Becker, com álcool etílico e na sequência colocados em um equipamento de limpeza ultrassônica da marca Ultracleaner, modelo 750A, onde permaneceram por dois minutos.
- 5º - Os corpos de prova depois de limpos foram polidos manualmente. Para este procedimento utilizou-se uma politriz marca Prezi, modelo Mecapo 2B. Para o polimento foram utilizados panos de 6,0 µm e de 1,0 µm e álcool etílico aplicado como fluido durante o processo;
- 6º - Após, os corpos de prova foram colocados novamente no recipiente com álcool e submetidos a um processo de remoção de impurezas (limpeza) durante 2 minutos na máquina de limpeza ultrassônica;
- 7º - Retirou-se os corpos de prova da máquina de limpeza e procedeu-se a secagem com um soprador térmico da marca STEINEL, modelo HL1500;
- 8º - Os corpos de prova foram submetidos ao ataque químico, sendo os detalhes de cada material apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Procedimento de ataque dos corpos de prova.

Material	Técnica de Ataque	Reativo Metalográfico	Detalhes	Fonte
Aço ABNT/AISI 316L	Imersão a frio + ataque eletrolítico	Ácido oxálico em água	10 ml de ácido oxálico + 100 ml de H <sub>2</sub> O + 15 s de ataque eletrolítico à 6V com catodos de platina	ABNT NBR 8101:1983
Aço ABNT/AISI 304	Imersão a frio + ataque eletrolítico	Ácido oxálico em água	10 ml de ácido oxálico + 100 ml de H <sub>2</sub> O + 15 s de ataque eletrolítico à 6V com catodos de platina	ABNT NBR 8101:1983
Aço ABNT N4462 (SAF 2205)	Imersão a frio + ataque eletrolítico	Ácido oxálico em água	10 ml de ácido oxálico + 100 ml de H <sub>2</sub> O + 15 s de ataque eletrolítico à 6V com catodos de platina	ABNT NBR 8101:1983
UNS R60702 (Zr 702)	Imersão a frio + ataque eletrolítico	Ácidos com água	45 ml de ácido nítrico + 45 ml de H <sub>2</sub> O + 10 ml de ácido fluorídrico + 10 s de ataque eletrolítico à 15V com catodos de platina	Indicado pelo fabricante

Os ataques eletrolíticos foram procedidos utilizando-se um equipamento marca Struers, modelo Polipower, sendo que um procedimento de ataque pode ser visualizado na Figura 49.

Figura 49 - Procedimento de ataque eletrolítico.



- 9° - Após, os corpos de prova foram lavados em água corrente para remover o reagente e na sequência aplicou-se álcool etílico sobre as superfícies;
- 10° - Os corpos de prova foram secos com o auxílio do soprador térmico;
- 11° - Procedeu-se a análise dos corpos de prova em banco metalográfico da marca Neophot, modelo 32 que tem capacidade de aumento de até 2.000X. Ver equipamento na Figura 50.

Figura 50 – Banco metalográfico Neophot, utilizado para análise dos corpos de prova.



### 5.3.3 Verificação da dureza Vickers

Procedeu-se a verificação da dureza, dos tubos utilizados no protótipo de acordo com a Norma ABNT NM ISO 6507-1: 2008. Os testes foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos da UPF. O equipamento utilizado foi um durômetro de bancada Marca VEB com escalas de dureza Vickers e Brinell com capacidade de até 250 kg de carga.

Optou-se pelo método de dureza Vickers (HV), pelo fato dos tubos possuírem pequenas espessuras, e também pela escala única aplicável à materiais de qualquer dureza.

A sequência de etapas para os testes foram:

- 1º – Ajuste no equipamento a força a ser aplicada no teste;
- 2º – Montagem de um suporte adequado para o apoio dos tubos no durômetro;
- 3º – Limpeza da superfície dos tubos (utilizou-se sequência de lixas até nº 1200) para melhorar a visualização da impressão;
- 4º – Teste de dureza, mantendo-se a força aplicada por 15 s;
- 5º – Cálculo da dureza de acordo com a equação dada pela norma.

Os parâmetros adotados foram:

- A força de ensaio foi de 30,00 kgf (294,2 N);
- Duração da força de ensaio igual a 15 s.

O procedimento de verificação de dureza HV adotado é demonstrado na Figura 51.

Figura 51 - Corpo de prova no durômetro.



Atentou-se também para que os comprimentos das diagonais das impressões ficassem dentro da faixa especificada pela mesma norma, ou seja, entre 0,020 mm e 1,400 mm.

Foi necessário aplicar os fatores de correção, pois as medidas da dureza foram tomadas na parte externa dos corpos de prova, ou seja, em uma superfície convexa. Para tanto, adotou-se os fatores de correção especificados na Tabela B.5 na norma ABNT NBR NM ISO 6507-1:2008, pois esta tabela refere-se a superfícies convexas com uma diagonal paralela ao eixo.

## **5.4 Avaliação dos tubos retirados do protótipo**

Realizadas à composição química, estrutura metalográfica e durezas dos materiais dos tubos em seu estado original, o próximo passo foi avaliar os tubos retirados do equipamento protótipo. Os procedimentos realizados são descritos na sequência.

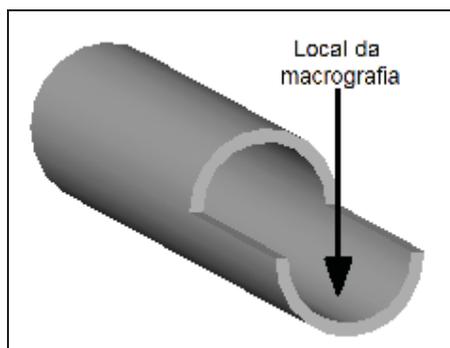
### **5.4.1 Inspeção visual**

Tão logo foi possível ter acesso direto ao feixe tubular do equipamento protótipo, procedeu-se uma inspeção visual das condições superficiais internas e externas dos tubos. Os detalhes desta inspeção são apresentados em um subitem específico no capítulo 6 deste trabalho.

A inspeção externa foi realizada com vista desnuda e registrada por meio de fotografias. Já para a inspeção da superfície interna dos tubos foi procedida macroscopia ótica, sem preparação, com o auxílio de estereomicroscópio trinocular, marca Carl Zeiss que possui magnificações entre 6,5X e 50X.

Amostras de tubos, tanto novos quanto retirados do trocador de calor protótipo foram cortadas ao meio no sentido longitudinal para possibilitar a obtenção das imagens. Na Figura 52 é mostrado como o corte foi feito e também o local onde as imagens foram obtidas.

Figura 52 - Tudo cortado para obtenção de imagens de macrografia.



#### 5.4.2 Verificação de rugosidades internas

Um importante parâmetro para avaliar o comportamento e o desempenho dos tubos utilizados no protótipo é a rugosidade das suas superfícies internas. Para tanto, procedeu-se da seguinte maneira utilizando a estrutura do laboratório de ensaios mecânicos da Universidade de Passo Fundo:

- Verificou-se inicialmente as rugosidades das superfícies internas dos tubos na condição original de fabricação, ou seja, ainda não tendo sido expostos a ação do glicerol. Os valores são apresentados nos gráficos seguintes como “tubos novos”;
- Na sequência foram medidos os tubos retirados do protótipo, tendo estes sido avaliados em diversos pontos diferentes a fim de possibilitar a identificação de valores diferentes em decorrência de temperatura, turbulência, etc.

Para realizar as medidas de rugosidade foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Rugosímetro digital marca Mitutoyo, modelo SurfTest SJ-210;
- Calibrador traçador de altura marca Mitutoyo, modelo com duas colunas para o deslocamento do sensor de rugosidade, código 192.631;
- Blocos metálicos prismáticos.

Os itens acima descritos foram montados em forma de um aparato sob uma bancada e são mostrados na Figura 53.

Figura 53 - Aparato de medição de rugosidade de tubos.



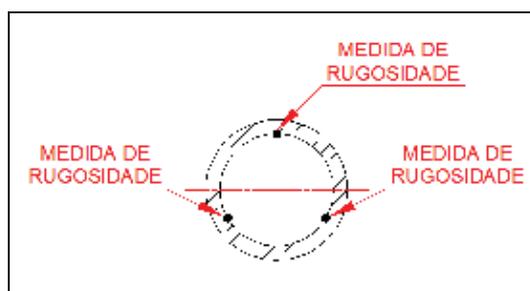
Adotou-se como padrão de verificação as medidas em  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) e o *cut off* de 0,8mm. A Figura 54 mostra o procedimento de medida de rugosidade sendo executado.

Figura 54 - Detalhe do procedimento de verificação de rugosidade.



Optou-se pela realização de três medidas de rugosidade em cada ponto de avaliação e o valor adotado como a média destas três verificações. Cada uma das três medidas foi tomada a aproximadamente  $120^\circ$  das outras, a partir de um ponto inicial aleatório, conforme apresenta-se de maneira esquemática na Figura 55.

Figura 55 – Indicação das verificações de rugosidade.

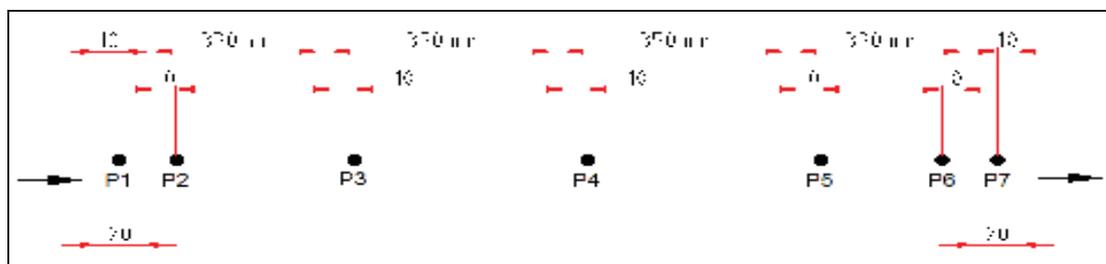


O procedimento de verificação de rugosidade nos tubos retirados do protótipo seguiu da seguinte maneira:

- 1° - Verificou-se as rugosidades nos extremos dos tubos, ou seja, nas pontas (entrada e saída de glicerol). Tanto para os tubos do primeiro passe quanto para os tubos do segundo passe o sentido de fluxo e a identificação dos pontos foi mantida;
- 2° - Os tubos foram cortados ao meio para se obter um valor intermediário;
- 3° - Cada uma das metades foi cortada novamente ao meio para verificar mais pontos de rugosidade e aprimorar o estudo;
- 4° - Pelo fato dos valores obtidos nos pontos intermediários serem consideravelmente diferentes dos valores medidos nos pontos extremos, optou-se por proceder um novo corte. Porém, este foi feito logo após a espessura do espelho do protótipo, ou seja, a 20mm das pontas.

Os locais (pontos) de avaliação de rugosidades supracitados foram identificados por uma sequência numérica e são demonstrados graficamente na Figura 56.

Figura 56 - Identificação final das medidas de rugosidade dos tubos.



OBS: As setas localizadas nas extremidades da Figura 56 representam o sentido do fluxo do glicerol.

Os procedimentos de corte foram executados em uma serra do tipo fita acionada por motor elétrico, sendo este equipamento da marca Franho, modelo FM 18S. Durante os cortes, os tubos foram refrigerados por fluido de corte e a temperatura foi monitorada para evitar aquecimentos excessivos que pudessem comprometer as propriedades dos materiais. A temperatura durante o corte permaneceu entre 20°C e 60°C durante o corte.

O equipamento utilizado para medir a temperatura foi um termômetro do tipo infravermelho marca Raytec, modelo RAY ST2PG. Após cortados, os tubos e suas partes foram identificadas e ordenadas para proceder às medidas, conforme pode ser visualizado na Figura 57.

Figura 57 - Tubos organizados para a verificação de rugosidade.



### 5.4.3 Avaliação de espessuras

As espessuras dos tubos correspondem a um importante parâmetro de avaliação de resistência quanto à utilização para troca térmica com glicerol. O procedimento adotado teve a seguinte sequência experimental:

- Foram verificadas as espessuras dos tubos na condição de novos ou seja, antes de terem sido instalados no protótipo. Para tanto foram medidas as amostras guardadas de cada um dos materiais;
- Na sequência foram medidos os tubos retirados do protótipo.

As medidas de espessuras foram feitas em um equipamento de medição tridimensional, marca Zeiss, modelo Prismo 10, com resolução de 0,001mm. A Figura 58 mostra em detalhe o procedimento de medição das espessuras.

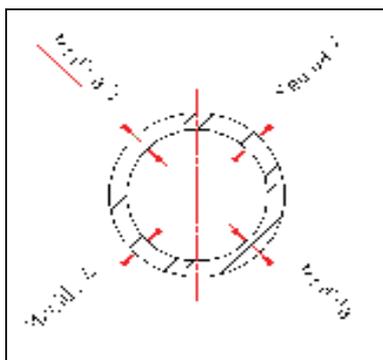
O procedimento para verificação das espessuras dos tubos retirados do trocador de calor foi semelhante ao adotado para a verificação das rugosidades, assim, ao passo que os tubos foram sendo cortados procedeu-se as medições das peças. Para cada ponto verificado

foram realizadas quatro medidas e o valor adotado foi sempre a média dentre os obtidos. A Figura 59 demonstra de maneira esquemática os locais de medidas de espessura.

Figura 58 - Tubo no procedimento de medidas.



Figura 59 - Procedimento de medidas de espessura.



#### 5.4.4 Verificação de perda de massa

Para complementar as avaliações de cada um dos materiais quanto à resistência a corrosão e desgaste no aquecimento de glicerol, a avaliação da perda de massa constitui um fator determinante. Este procedimento ocorreu de maneira concomitante com os cortes dos tubos já citados na avaliação de rugosidade e espessura. O procedimento adotado é descrito na sequência:

- 1º - Procedeu-se a medida de comprimento e peso de uma amostra de cada tipo de material utilizado. Estas amostras são partes novas de tubos e representam o material em seu estado original. Desta forma foi possível obter uma relação de peso por unidade de comprimento, que será utilizada para comparar com os tubos retirados do protótipo. Para realizar as medidas foi utilizado um paquímetro

analógico marca Mitutoyo de comprimento 150 mm e precisão igual a 0,05 mm. Já o procedimento de pesagem foi realizado com o auxílio de uma balança semi-analítica digital da marca Shimadzu, modelo BL3200H..

OBS: Todas as pesagens foram realizadas com a balança devidamente nivelada e em ambiente com a temperatura estabilizada, garantindo a precisão dos resultados obtidos.

- 2° - Em seguida, foi executada a avaliação dos tubos retirados do trocador de calor protótipo, onde inicialmente foram tomadas as medidas dos tubos inteiros (1.400 mm) com o auxílio de trena. A trena utilizada foi da marca Starrett, de comprimento 3.000 mm e precisão 1,0 mm. Após, os tubos foram pesados na balança digital já citada anteriormente.
- 3° - Na sequência, os tubos foram cortados ao meio, e foi realizada a medição do comprimento das partes com o auxílio de um paquímetro analógico marca Mitutoyo com 1.000mm de comprimento e precisão de 0,02mm, que pode ser visualizado na Figura 60.

Figura 60 - Procedimento de medida de tubos com paquímetro.

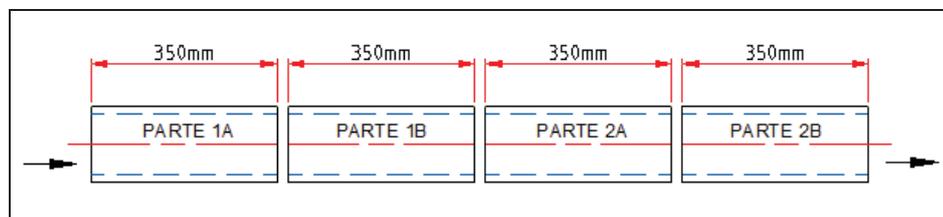


- 4° - O passo seguinte foi um novo corte em cada uma das partes, ou seja, cada tubo foi dividido em 4 partes de comprimentos similares. Cada pedaço de tubo, agora com comprimento médio de 350mm, foi medido e pesado utilizando-se os mesmos equipamentos descritos na etapa anterior. Da mesma forma, os dados verificados foram registrados em uma planilha.

Ressalta-se o fato de que todos os procedimentos de medição foram realizados sobre superfície plana, a fim de garantir maior precisão nas medidas. De forma esquemática, a

Figura 61 demonstra a sequência de procedimentos adotados para a verificação da perda de massa.

Figura 61 - Sequência de etapas para avaliação de perda de massa.



A medida que os tubos foram cortados em partes foi possível avaliar com maior precisão o comportamento de cada material em relação ao fluxo do glicerol, ou seja, se a perda de material foi maior na entrada ou saída do fluido, bem como em relação a temperatura, pois, pelo fato de se tratar de um aquecedor de fluido os tubos do segundo passe são os que operam com maior temperatura.

## **6 Resultados e discussão**

A partir dos procedimentos descritos no capítulo anterior, obteve-se uma série de resultados que são apresentados na sequência.

### **6.1 Dados obtidos no monitoramento da operação**

Os instrumentos montados nas tubulações conectadas ao trocador de calor protótipo adquiriram um conjunto de dados conforme apresenta-se nos itens subsequentes:

#### **6.1.1 Monitoramento do pH**

O instrumento transmissor de pH, descrito na Tabela 18, fez o monitoramento desta variável de processo, enviando 3 leituras por minuto ao sistema de armazenagem de dados. Desta forma, obteve-se um conjunto de valores muito grande no período em que o protótipo esteve em operação. Para facilitar a apresentação destes valores, a Tabela 20 e Tabela 22 mostram o resumo das condições diárias, na forma de números médios, mínimos, máximos e desvio padrão. O desvio padrão calculado tem como base a população total envolvida como argumento. Já a Tabela 21 e a Tabela 23 mostram o resumo de cada uma das fases de operação.

Tabela 20 - Valores de pH obtidos na 1ª fase de operação do protótipo.

Data	pH			Desvio Padrão
	Médio	Mínimo	Máximo	
09/02/2013	6,15	5,56	6,60	0,19
10/02/2013	5,96	1,12	6,38	0,55
11/02/2013	5,85	4,98	6,07	0,19
12/02/2013	5,84	0,14	6,47	1,20
13/02/2013	5,95	0,96	6,32	0,79
14/02/2013	6,65	4,74	7,18	0,59
15/02/2013	7,12	7,04	7,17	0,04
16/02/2013	5,83	0,60	7,14	1,12
17/02/2013	5,69	1,35	6,23	0,59
18/02/2013	6,02	5,56	6,14	0,08
19/02/2013	6,10	5,21	6,38	0,19
20/02/2013	5,95	1,26	6,51	0,79
21/02/2013	5,94	1,79	6,32	0,47
22/02/2013	5,50	0,72	6,57	1,49
23/02/2013	6,96	6,09	6,59	0,10
24/02/2013	6,00	1,06	7,07	0,88
25/02/2013	6,26	0,43	7,07	0,51
26/02/2013	5,96	1,85	6,79	0,52
27/02/2013	6,07	5,52	6,35	0,22
28/02/2013	5,83	1,24	6,51	1,11
01/03/2013	6,01	4,72	6,51	0,30
02/03/2013	6,17	5,80	6,49	0,14
03/03/2013	6,66	6,33	6,82	0,15
04/03/2013	6,57	6,12	6,91	0,23
05/03/2013	5,99	5,76	6,13	0,07
06/03/2013	5,72	5,06	6,27	0,27
07/03/2013	6,02	5,95	6,06	0,01
08/03/2013	6,14	5,21	8,22	0,50
09/03/2013	8,35	6,50	9,67	0,68
10/03/2013	9,21	9,09	9,46	0,08
11/03/2013	9,07	9,03	9,11	0,02

Tabela 21 - Resumo dos valores obtidos na 1ª fase.

Média das Médias	pH		Desvio Padrão Médio
	Mínimo	Máximo	
6,37	0,14	9,67	0,45

Tabela 22 - Valores de pH obtidos na 2ª fase de operação do protótipo.

Data	pH			Desvio Padrão
	Médio	Mínimo	Máximo	
22/04/2013	6,170	1,073	9,589	0,679
23/04/2013	6,162	4,573	7,176	0,290
24/04/2013	6,050	1,395	7,115	0,379
25/04/2013	6,169	5,107	8,297	0,412
26/04/2013	5,968	5,298	6,614	0,227
27/04/2013	6,426	5,882	6,721	0,013
28/04/2013	6,223	5,641	6,902	0,207
29/04/2013	7,011	3,530	7,264	0,484
30/04/2013	6,887	6,429	8,206	0,074
01/05/2013	7,230	5,683	9,044	0,093
02/05/2013	6,144	5,771	6,293	0,051
03/05/2013	5,991	3,902	6,028	0,117
04/05/2013	6,558	6,028	7,155	0,703
05/05/2013	6,192	4,354	6,680	0,265
06/05/2013	6,868	5,539	7,006	0,096
07/05/2013	6,013	5,682	6,841	0,048
08/05/2013	7,142	2,027	8,129	0,826
09/05/2013	5,889	4,691	6,808	0,041
10/05/2013	5,772	4,316	7,113	0,114
11/05/2013	6,321	3,424	7,427	0,296
12/05/2013	6,069	5,729	7,842	0,439
13/05/2013	5,908	4,918	8,245	0,667
14/05/2013	5,877	5,112	6,006	0,374
15/05/2013	6,112	2,515	6,421	0,411
16/05/2013	5,366	4,074	6,339	0,108
17/05/2013	5,655	5,073	5,878	0,022
18/05/2013	6,553	5,876	7,312	0,127
19/05/2013	6,211	3,022	6,683	0,449
20/05/2013	4,102	3,318	4,621	0,765
21/05/2013	3,507	1,049	4,998	1,237
22/05/2013	6,019	4,720	6,505	0,306
23/05/2013	6,171	5,804	6,470	0,141
24/05/2013	6,665	6,341	6,816	0,151
25/05/2013	6,565	6,118	6,908	0,234
26/05/2013	7,120	5,733	7,903	0,041
27/05/2013	5,810	2,508	7,115	1,110
28/05/2013	6,887	6,429	8,206	0,050
29/05/2013	7,127	5,683	8,205	1,212
30/05/2013	5,889	4,691	6,808	0,032
31/05/2013	5,503	4,898	6,570	1,495
01/06/2013	5,991	4,094	6,593	0,101
02/06/2013	6,003	2,018	7,106	0,743
03/06/2013	4,025	1,998	6,559	1,011
04/06/2013	3,166	1,127	4,426	0,458

Tabela 23 - Resumo dos valores obtidos na 2ª fase.

Médio	pH		Desvio Padrão
	Mínimo	Máximo	
6,034	1,049	9,589	0,389



Figura 65 - Gráfico de monitoramento de pH - Parte 4.

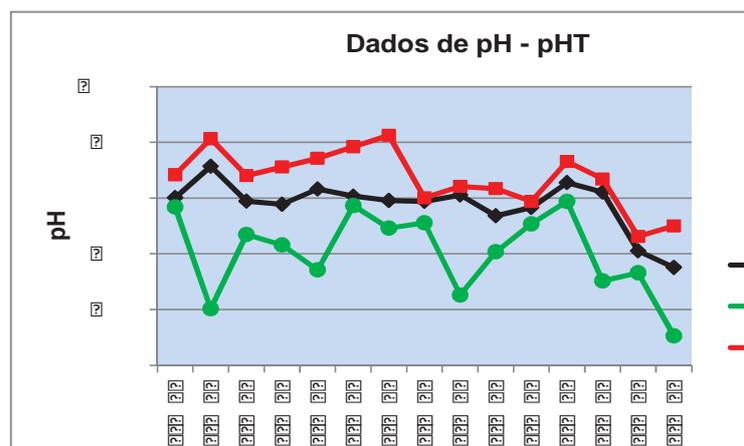
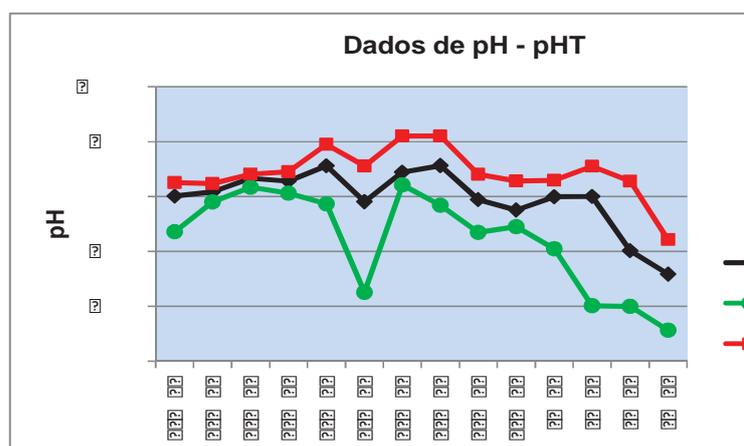


Figura 66 - Gráfico de monitoramento de pH - Parte 5.



- Comentários

A partir do conjunto de informações apresentadas nas tabelas e gráficos anteriores, fica evidente que mesmo o pH tendo um valor médio próximo ao valor neutro (pH igual a 7,0), durante todo o período de funcionamento do protótipo ocorreram oscilações relativamente grandes. Evidencia-se principalmente situações com valores muito baixos, em alguns casos próximo a zero, fato este que contribui para acelerar o desgaste erosivo-corrosivo dos materiais dos tubos, pois, conforme já explicado na revisão bibliográfica sempre que o pH for menor que 6,0 tem-se um aumento na velocidade do processo corrosivo.

### 6.1.2 Monitoramento da pressão

O indicador e transmissor de pressão descrito na Tabela 18 e instalado na tubulação de entrada de glicerol no protótipo monitorou esta variável de processo, enviando 3 leituras por minuto ao sistema de armazenagem de dados. Na Tabela 24 e Tabela 26 são apresentados o resumo diário das medidas obtidas em cada uma das fases de operação do trocador. Já a Tabela 25 e a Tabela 27 trazem o resumo de cada uma das fases de operação. Optou-se por apresentar os valores de pressão em  $\text{kgf/cm}^2$ , por corresponder à leitura direta do instrumento. Desta forma, mantém-se a unidade normalmente adotada nas indústrias deste segmento.

Tabela 24 - Valores de pressão obtidos na 1ª fase de operação do protótipo.

Data	Pressão			Desvio Padrão
	Média ( $\text{kgf/cm}^2$ )	Mínima ( $\text{kgf/cm}^2$ )	Máxima ( $\text{kgf/cm}^2$ )	
09/02/2013	2,55	2,32	2,69	0,14
10/02/2013	2,51	2,40	2,68	0,26
11/02/2013	2,52	2,41	2,66	0,33
12/02/2013	2,52	2,37	2,69	0,46
13/02/2013	2,53	2,41	2,68	0,09
14/02/2013	2,50	2,39	2,78	0,50
15/02/2013	2,51	2,38	2,65	0,17
16/02/2013	2,54	2,42	2,63	0,69
17/02/2013	2,51	2,41	2,68	0,21
18/02/2013	2,51	2,38	2,68	0,28
19/02/2013	2,52	2,38	2,67	0,41
20/02/2013	2,55	2,41	2,71	0,13
21/02/2013	2,50	2,39	2,69	0,31
22/02/2013	2,51	2,37	2,68	0,18
23/02/2013	2,50	2,40	2,65	0,22
24/02/2013	2,52	2,41	2,70	0,77
25/02/2013	2,52	2,39	2,71	0,08
26/02/2013	2,51	2,39	2,68	0,33
27/02/2013	2,54	2,35	2,69	0,25
28/02/2013	2,54	2,36	2,68	0,11
01/03/2013	2,50	2,38	2,75	0,44
02/03/2013	2,53	2,39	2,70	0,29
03/03/2013	2,53	2,40	2,65	0,14
04/03/2013	2,50	2,42	2,68	0,21
05/03/2013	2,51	2,41	2,70	0,36
06/03/2013	2,55	2,39	2,67	0,61
07/03/2013	2,56	2,37	2,71	0,13
08/03/2013	2,51	2,38	2,72	0,08
09/03/2013	2,53	2,41	2,73	0,15
10/03/2013	2,54	2,41	2,69	0,23
11/03/2013	2,55	2,42	2,72	0,09

Tabela 25 - Valores médios de pressão obtidos na 1º fase de operação do protótipo.

Pressão			Desvio Padrão Médio
Média das Médias (kgf/cm <sup>2</sup> )	Mínima (kgf/cm <sup>2</sup> )	Máxima (kgf/cm <sup>2</sup> )	
2,52	2,32	2,78	0,28

Tabela 26 - Valores de pressão obtidos na 2º fase de operação do protótipo.

Data	Pressão			Desvio Padrão
	Média (kgf/cm <sup>2</sup> )	Mínima (kgf/cm <sup>2</sup> )	Máxima (kgf/cm <sup>2</sup> )	
22/04/2013	2,50	2,37	2,61	0,28
23/04/2013	2,51	2,40	2,65	0,41
24/04/2013	2,50	2,41	2,72	0,13
25/04/2013	2,52	2,41	2,75	0,64
26/04/2013	2,53	2,39	2,70	0,06
27/04/2013	2,50	2,40	2,65	0,18
28/04/2013	2,55	2,41	2,68	0,43
29/04/2013	2,54	2,37	2,66	0,22
30/04/2013	2,51	2,37	2,69	0,49
01/05/2013	2,53	2,38	2,70	0,11
02/05/2013	2,54	2,35	2,65	0,35
03/05/2013	2,55	2,36	2,68	0,09
04/05/2013	2,51	2,38	2,70	0,15
05/05/2013	2,56	2,32	2,71	0,18
06/05/2013	2,51	2,40	2,72	0,44
07/05/2013	2,53	2,41	2,73	0,18
08/05/2013	2,51	2,39	2,65	0,22
09/05/2013	2,52	2,40	2,68	0,77
10/05/2013	2,55	2,39	2,66	0,08
11/05/2013	2,59	2,40	2,68	0,26
12/05/2013	2,48	2,42	2,65	0,33
13/05/2013	2,56	2,39	2,70	0,46
14/05/2013	2,49	2,38	2,71	0,19
15/05/2013	2,57	2,42	2,68	0,41
16/05/2013	2,57	2,29	2,66	0,22
17/05/2013	2,51	2,35	2,69	0,09
18/05/2013	2,50	2,36	2,65	0,15
19/05/2013	2,54	2,41	2,68	0,70
20/05/2013	2,49	2,39	2,61	0,52
21/05/2013	2,58	2,35	2,65	0,38
22/05/2013	2,50	2,39	2,78	0,50
23/05/2013	2,51	2,38	2,65	0,17
24/05/2013	2,55	2,39	2,67	0,61
25/05/2013	2,56	2,37	2,71	0,13
26/05/2013	2,51	2,38	2,70	0,15
27/05/2013	2,49	2,36	2,66	0,09
28/05/2013	2,48	2,42	2,65	0,33
29/05/2013	2,56	2,39	2,70	0,46
30/05/2013	2,51	2,40	2,72	0,44
31/05/2013	2,53	2,41	2,73	0,18
01/06/2013	2,57	2,29	2,64	0,22
02/06/2013	2,55	2,39	2,66	0,11
03/06/2013	2,52	2,43	2,66	0,30
04/06/2013	2,54	2,35	2,69	0,29

Tabela 27 - Valores médias de pressão obtidos na 2ª fase de operação do protótipo.

Pressão			Desvio Padrão Médio
Média das Médias (kgf/cm²)	Mínima (kgf/cm²)	Máxima (kgf/cm²)	
2,53	2,29	2,78	0,30

A Tabela 28 traz o resumo das condições de pressão de todo o período em que o protótipo esteve em operação, indicando a média geral da pressão e desvio padrão médio bem como os valores mínimos e máximos verificados.

Tabela 28 - Resumo das condições de pressão durante a operação do protótipo.

Pressão			Desvio Padrão Médio
Média das Médias (kgf/cm²)	Mínima (kgf/cm²)	Máxima (kgf/cm²)	
2,53	2,31	2,78	0,29

As Figuras 67, 68, 69, 70 e 71 demonstram graficamente o comportamento da pressão, onde os valores das Tabela 24 e 26 são apresentados em cinco gráficos distintos.

Figura 67 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 1.

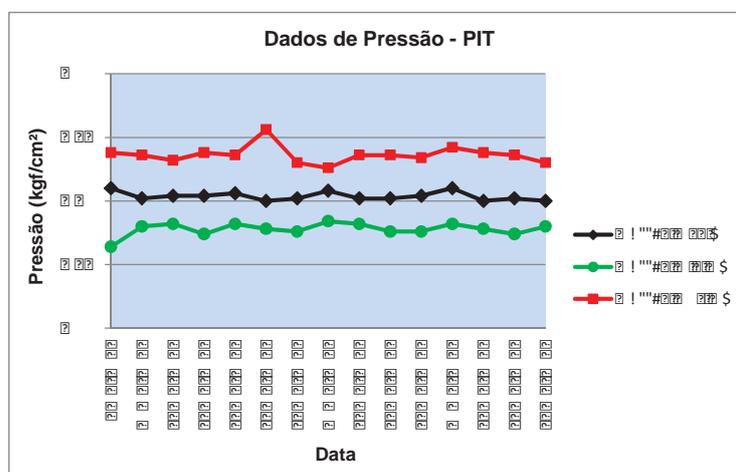


Figura 68 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 2.

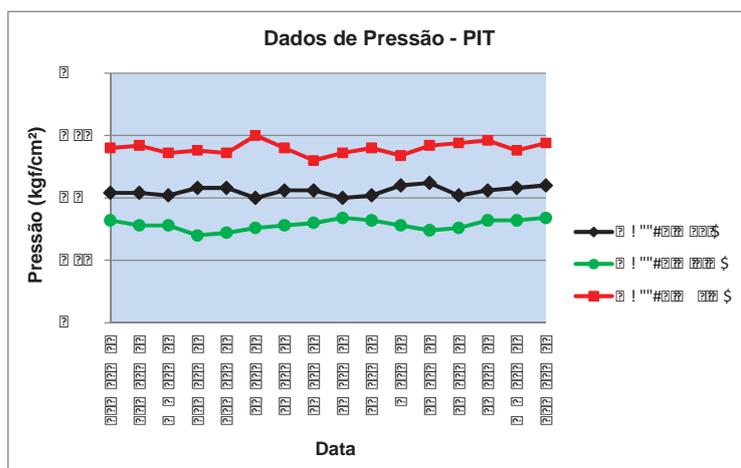


Figura 69 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 3.

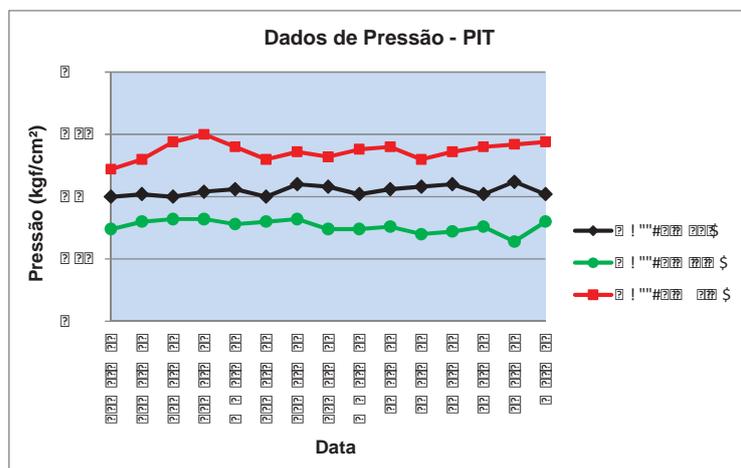


Figura 70 - Gráfico de monitoramento de pressão - parte 4.

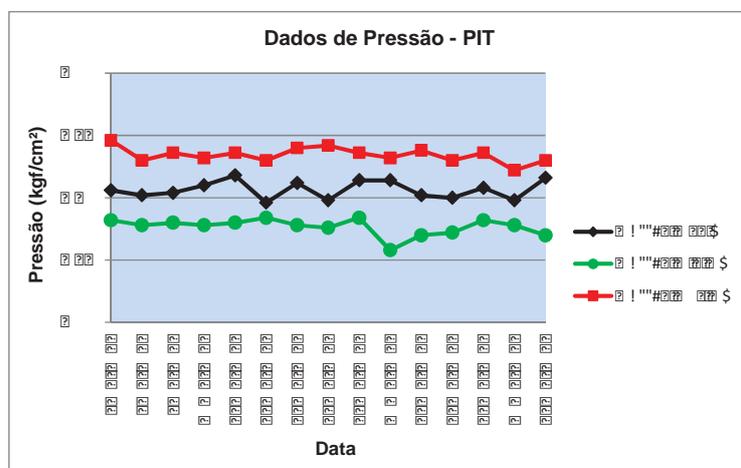




Tabela 29 - Temperaturas obtidas pelo monitoramento do TT-01 na 1° fase.

Data	Temperatura			Desvio Padrão
	Média (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
09/02/2013	60,2	56,20	63,40	0,14
10/02/2013	59,8	57,60	64,00	0,26
11/02/2013	61,0	55,90	64,30	0,33
12/02/2013	61,2	57,00	63,90	0,46
13/02/2013	60,6	56,10	63,80	0,09
14/02/2013	60,2	54,40	65,10	0,50
15/02/2013	60,9	55,60	63,20	0,17
16/02/2013	61,1	53,90	63,80	0,11
17/02/2013	60,5	57,40	62,90	0,21
18/02/2013	60,7	57,80	62,70	0,28
19/02/2013	61,3	52,50	63,50	0,41
20/02/2013	61,0	55,60	66,60	0,13
21/02/2013	60,2	55,90	64,70	0,31
22/02/2013	60,3	56,20	65,10	0,18
23/02/2013	60,3	56,70	65,60	0,22
24/02/2013	60,7	55,90	63,90	0,17
25/02/2013	59,9	56,30	63,80	0,08
26/02/2013	60,1	56,10	65,20	0,33
27/02/2013	59,8	57,10	63,20	0,25
28/02/2013	60,3	56,90	66,80	0,11
01/03/2013	60,4	55,80	65,90	0,44
02/03/2013	59,8	56,60	65,10	0,29
03/03/2013	60,6	53,40	64,70	0,14
04/03/2013	60,7	56,10	66,80	0,21
05/03/2013	59,9	56,80	64,90	0,36
06/03/2013	60,2	56,70	65,40	0,27
07/03/2013	60,2	55,40	64,50	0,13
08/03/2013	60,0	54,90	64,70	0,08
09/03/2013	60,4	57,30	67,00	0,15
10/03/2013	60,5	55,30	65,00	0,23
11/03/2013	59,9	55,10	65,10	0,09

Tabela 30 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-01 na 1° fase.

Média das Médias (°C)	Temperatura		Desvio Padrão Médio
	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
60,4	52,50	67,00	0,23

Tabela 31 - Temperaturas obtidas pelo monitoramento o do TT-01 na 2° fase.

Data	Temperatura			Desvio Padrão
	Média (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
22/04/2013	61,10	53,90	63,80	0,11
23/04/2013	60,50	57,40	62,90	0,21
24/04/2013	60,70	57,80	62,70	0,28
25/04/2013	61,30	52,50	63,50	0,41
26/04/2013	59,90	56,30	63,80	0,08
27/04/2013	60,10	56,10	65,20	0,33
28/04/2013	60,60	53,40	64,70	0,88
29/04/2013	60,70	56,10	66,80	1,12
30/04/2013	59,90	56,80	64,90	0,36
01/05/2013	61,00	55,60	66,60	1,25
02/05/2013	60,20	55,90	64,70	0,31
03/05/2013	60,30	56,70	65,60	0,95
04/05/2013	60,70	55,90	63,90	0,17
05/05/2013	61,00	55,90	64,30	0,33
06/05/2013	61,20	57,00	63,90	0,05
07/05/2013	60,40	57,10	64,60	0,44
08/05/2013	60,90	56,90	65,10	0,25
09/05/2013	61,20	55,80	65,60	0,12
10/05/2013	61,10	56,60	63,90	0,36
11/05/2013	60,30	53,40	64,30	0,30
12/05/2013	60,50	56,10	63,90	0,08
13/05/2013	60,50	56,80	62,70	0,22
14/05/2013	60,90	57,80	63,50	0,59
15/05/2013	60,00	52,50	66,80	0,18
16/05/2013	59,80	55,60	64,70	0,91
17/05/2013	60,60	54,70	63,40	0,39
18/05/2013	61,10	54,90	64,00	0,26
19/05/2013	60,70	55,20	64,30	0,07
20/05/2013	60,40	56,90	67,10	0,33
21/05/2013	60,30	55,30	63,90	0,14
22/05/2013	59,90	56,80	64,90	0,36
23/05/2013	61,00	55,60	66,60	0,13
24/05/2013	60,70	57,80	62,70	0,28
25/05/2013	61,30	52,50	63,50	0,41
26/05/2013	59,80	57,60	64,00	0,26
27/05/2013	61,00	55,90	64,30	0,33
28/05/2013	60,50	56,80	62,70	0,22
29/05/2013	61,10	53,90	63,80	1,29
30/05/2013	61,00	55,90	64,30	0,33
31/05/2013	61,20	57,00	63,90	0,05
01/06/2013	60,40	58,20	64,60	0,44
02/06/2013	59,80	57,10	63,20	0,25
03/06/2013	60,30	56,70	65,60	0,22
04/06/2013	60,70	55,90	63,90	0,76

Tabela 32 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-01 na 2° fase.

Temperatura			Desvio Padrão Médio
Média das Médias (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
60,60	52,20	67,40	0,38

A Tabela 33 apresenta um resumo das temperaturas monitoradas pelo TT-01 em todo o período em que o protótipo funcionou, indicando a média geral e desvio padrão médio bem como os valores mínimos e máximos verificados.

Tabela 33 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-01 durante a operação.

Temperatura			Desvio Padrão Médio
Média das Médias (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
60,51	52,20	67,40	0,31

Apresenta-se na sequência, nas Figuras 72, 73, 74, 75 e 76, gráficos que facilitam a compreensão dos valores apresentados nas tabelas anteriores.

Figura 72 - Temperaturas obtidas pelos TT-01 – parte 1.

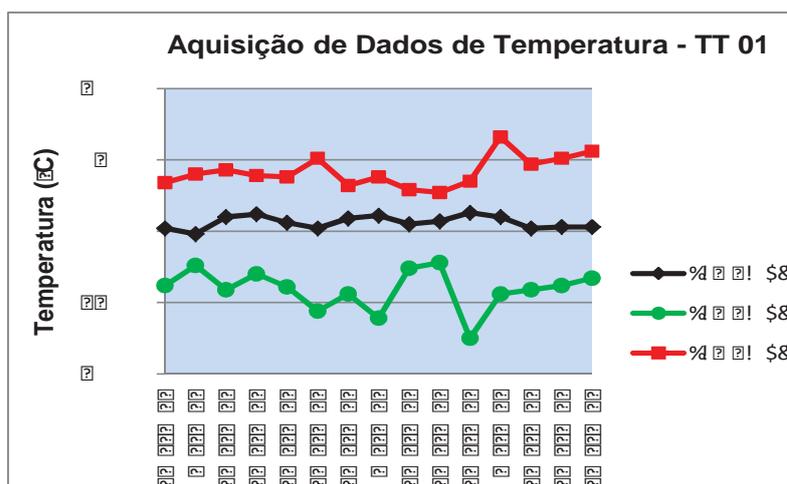
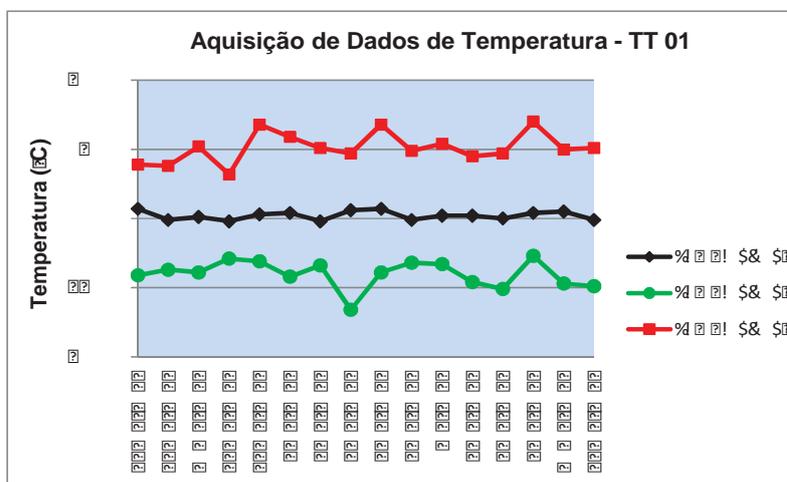


Figura 73 - Temperaturas obtidas pelos TT-01 – parte 2.





Da mesma forma que para o TT-01, foram gerados resumos dos valores de temperaturas monitoradas pelo TT-02. Estes valores são apresentados nas Tabelas 34, 35, 36 e 37.

Tabela 34 - Temperaturas obtidas pelo monitoramento do TT-02 na 1º fase.

Data	Temperatura			Desvio Padrão
	Média (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
09/02/2013	85,20	80,20	92,70	0,39
10/02/2013	85,80	77,60	93,10	0,26
11/02/2013	84,90	79,90	90,30	1,12
12/02/2013	85,20	78,60	88,90	0,84
13/02/2013	86,60	76,10	89,80	0,72
14/02/2013	84,70	80,40	91,10	0,50
15/02/2013	84,90	79,60	93,20	0,66
16/02/2013	85,10	78,90	90,80	0,37
17/02/2013	86,50	79,40	92,90	0,91
18/02/2013	84,70	79,80	92,70	0,63
19/02/2013	84,30	75,50	93,50	1,38
20/02/2013	86,10	80,60	91,60	0,13
21/02/2013	86,20	75,90	94,70	0,74
22/02/2013	85,30	79,20	92,10	0,55
23/02/2013	84,30	78,70	90,60	0,59
24/02/2013	85,70	77,90	93,90	0,17
25/02/2013	85,90	76,30	92,80	1,06
26/02/2013	86,10	80,10	95,20	0,33
27/02/2013	84,80	78,10	92,20	0,98
28/02/2013	86,30	81,90	96,80	0,36
01/03/2013	85,40	79,80	95,90	1,32
02/03/2013	84,80	78,60	95,10	1,46
03/03/2013	85,60	79,40	94,70	0,29
04/03/2013	85,70	76,10	92,80	0,41
05/03/2013	84,90	76,80	94,90	1,54
06/03/2013	85,20	79,70	95,40	0,77
07/03/2013	86,20	75,40	92,50	0,90
08/03/2013	86,00	74,90	94,70	1,13
09/03/2013	84,40	77,30	90,30	0,45
10/03/2013	86,50	80,30	95,00	0,23
11/03/2013	83,90	77,10	95,60	0,99

Tabela 35 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-02 na 1º fase.

Temperatura			Desvio Padrão Médio
Média das Médias (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
85,39	74,90	96,80	0,72

Tabela 36 - Temperaturas obtidas pelo monitoramento do TT-02 na 2° fase.

Data	Temperatura			Desvio Padrão
	Média (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
22/04/2013	85,10	79,90	93,80	0,41
23/04/2013	86,50	79,40	94,90	0,36
24/04/2013	84,70	78,80	91,70	0,89
25/04/2013	85,30	75,50	92,50	1,11
26/04/2013	84,90	76,30	93,80	0,75
27/04/2013	85,10	76,10	95,20	0,68
28/04/2013	84,60	80,40	94,70	0,88
29/04/2013	86,70	76,10	96,80	1,12
30/04/2013	84,90	76,80	92,90	0,79
01/05/2013	85,40	79,60	96,60	0,85
02/05/2013	85,20	76,90	94,70	0,69
03/05/2013	85,30	76,70	93,60	0,95
04/05/2013	84,70	80,90	93,90	0,17
05/05/2013	83,80	75,90	94,30	1,37
06/05/2013	86,20	77,00	91,90	0,84
07/05/2013	85,40	77,10	94,60	0,44
08/05/2013	85,90	76,90	95,10	0,25
09/05/2013	86,20	75,80	95,60	1,06
10/05/2013	86,10	76,60	93,90	0,36
11/05/2013	84,30	75,40	94,30	0,87
12/05/2013	85,50	76,10	93,90	0,62
13/05/2013	85,70	76,80	92,70	0,51
14/05/2013	84,90	77,80	93,50	0,59
15/05/2013	85,00	75,50	94,80	1,18
16/05/2013	85,80	79,60	94,70	0,61
17/05/2013	85,60	78,70	93,40	0,39
18/05/2013	86,10	77,90	94,00	0,55
19/05/2013	84,70	79,20	94,30	0,17
20/05/2013	85,40	76,90	95,10	0,33
21/05/2013	86,30	75,30	93,90	1,22
22/05/2013	85,90	79,80	94,90	0,36
23/05/2013	85,10	76,60	92,60	0,13
24/05/2013	84,70	77,80	92,70	0,28
25/05/2013	85,30	75,50	93,50	1,40
26/05/2013	84,80	77,60	94,00	0,26
27/05/2013	86,00	78,90	94,30	0,33
28/05/2013	85,50	76,80	92,70	0,82
29/05/2013	86,10	75,90	93,80	1,29
30/05/2013	85,40	78,40	95,30	0,74
31/05/2013	85,20	77,00	93,90	0,65
01/06/2013	84,40	78,20	94,60	0,44
02/06/2013	84,80	77,10	93,20	0,25
03/06/2013	86,30	76,70	95,60	0,92
04/06/2013	85,70	77,90	93,90	0,76

Tabela 37 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-02 na 2° fase.

Temperatura			Desvio Padrão Médio
Média das Médias (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
85,38	75,30	96,80	0,67

A Tabela 38 traz o resumo das temperaturas monitoradas pelo TT-02 no período em que o protótipo esteve em operação, indicando a média geral e desvio padrão médio bem como os valores mínimos e máximos verificados.

Tabela 38 - Resumo dos valores monitorados pelo TT-02 durante a operação.

Temperatura			Desvio Padrão Médio
Média das Médias (°C)	Mínima (°C)	Máxima (°C)	
85,38	74,90	96,80	0,69

Nas Figuras 77, 78, 79, 80 e 81 são apresentados os gráficos com os valores das tabelas anteriores para facilitar o entendimento dos dados monitorados.

Figura 77 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 1.

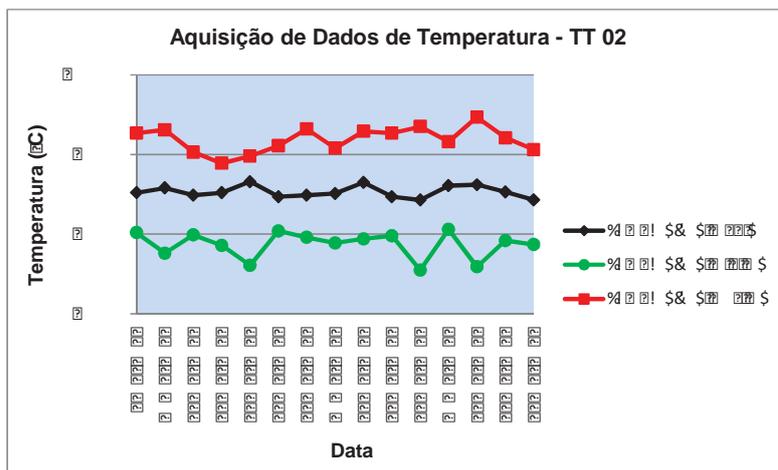


Figura 78 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 2.

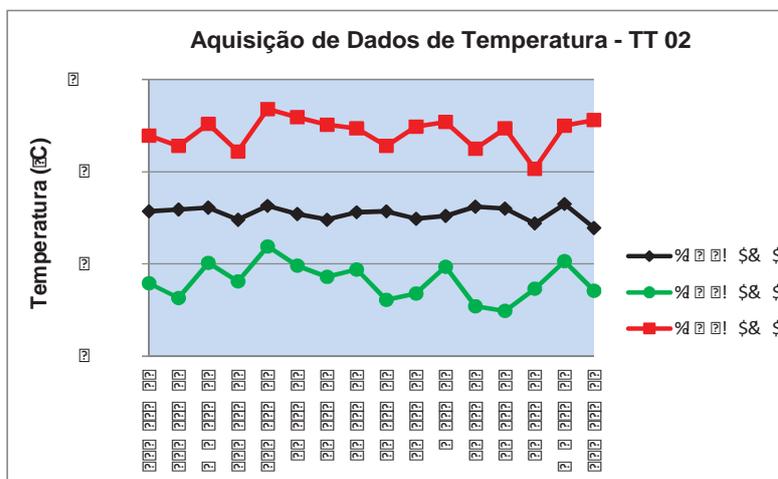


Figura 79 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 3.

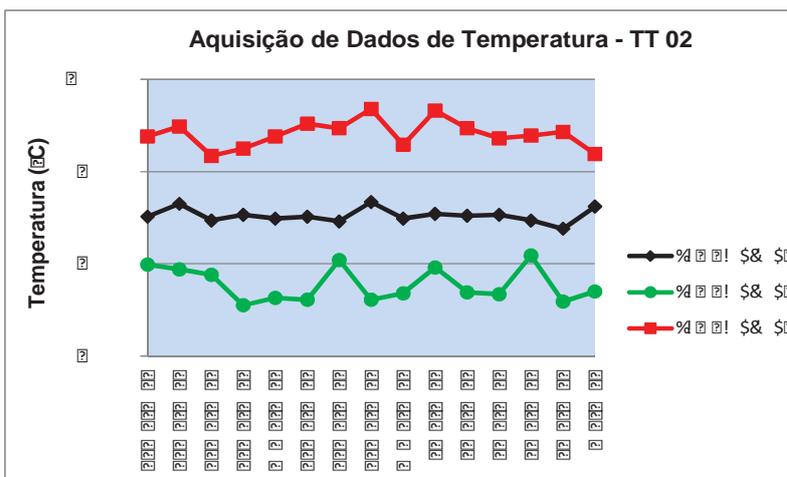


Figura 80 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 4.

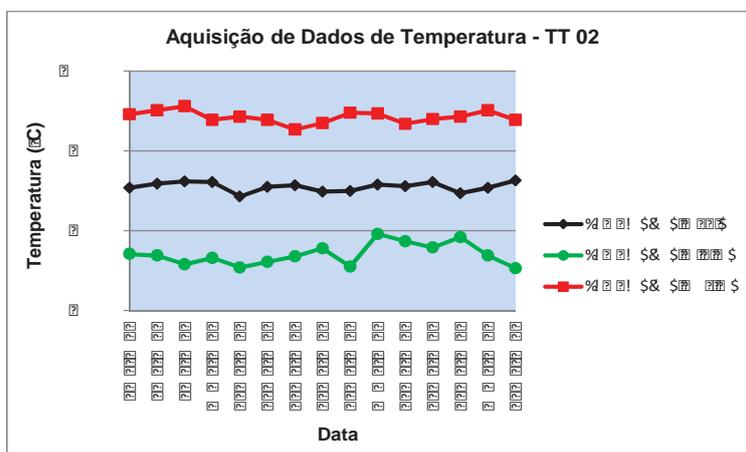
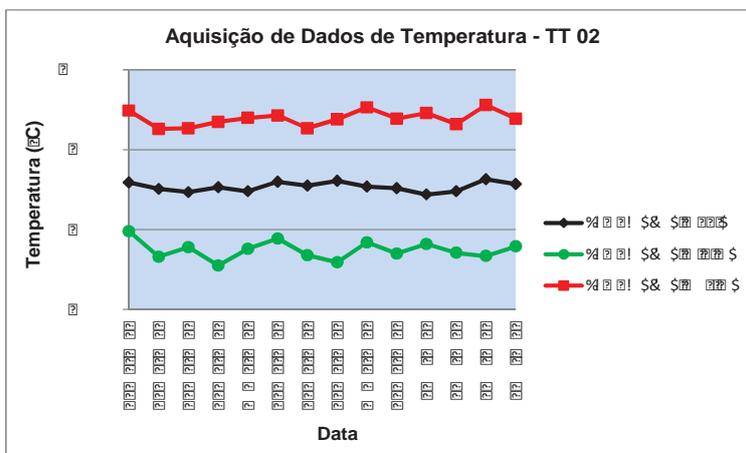


Figura 81 - Temperaturas obtidas pelos TT-02 – parte 5.



- Comentários a respeito das temperaturas

Primeiramente, o fato das duas temperaturas (entrada e saída do glicerol) estarem dentro da faixa especificada na Tabela 15, indica que o equipamento cumpriu adequadamente a função de aquecer o glicerol.

Ainda, através da avaliação dos dados apresentados em tabelas e gráficos, conclui-se que tanto a temperatura de entrada quanto a de saída apresentaram variações relativamente baixas. O desvio padrão também se manteve com valores pequenos o que indica credibilidade nos dados obtidos e a estabilidade no processo.

Tanto a temperatura de entrada quanto a de saída do glicerol ficaram abaixo de 100°C, sendo estas muito abaixo das temperaturas necessárias para a alteração das características dos materiais utilizados na fabricação do protótipo.

## 6.2 Resultados da composição química dos metais

Os resultados obtidos pela avaliação da composição química descrita no procedimento experimental, são apresentados na sequência, estando separados por tipo de material:

- Aço ABNT/AISI 304: a Tabela 39 compara os valores da Norma ABNT NBR 5601:2011 e os valores obtidos.

Tabela 39 - Comparação entre os valores obtidos e valores normatizados.

Composição Química Aço ABNT/AISI 304				
Elemento	Símbolo	Valores da Norma		Valores Verificados
		Mín.	Máx.	
Carbono	C	-	0,03	0,0284
Silício	Si	-	1,00	0,2985
Manganês	Mn	-	2,00	0,8459
Fósforo	P	-	0,045	0,0298
Enxofre	S	-	0,03	0,0260
Cromo	Cr	17,50	20,00	18,4646
Níquel	Ni	8,00	10,50	8,3886

A avaliação da Tabela 39 permite concluir que o material utilizado possui composição química proporcional ao delimitado em norma.

- Aço ABNT/AISI 316L: na Tabela 40 são comparados os valores da Norma Norma ABNT NBR 5601:2011 com aqueles obtidos.

Tabela 40 - Comparação entre os valores obtidos e valores normatizados.

Composição Química Aço ABNT/AISI 316L				
Elemento	Símbolo	Valores da Norma		Valores Verificados
		Mín.	Máx.	
Carbono	C	-	0,03	0,0224
Silício	Si	-	1,00	0,2928
Manganês	Mn	-	2,00	0,9607
Fósforo	P	-	0,045	0,0360
Enxofre	S	-	0,03	0,0168
Cromo	Cr	16,00	18,00	16,9858
Molibdênio	Mo	2,00	3,00	2,5474
Níquel	Ni	10,00	14,00	12,8091

A comparação, mostrada na Tabela 39, entre os valores na norma e os valores obtidos evidencia que o material atende ao que é estipulado como composição química.

- Aço inoxidável duplex ABNT N4462 (SAF2205): na Tabela 41 são comparados os valores da Norma Norma ABNT NBR 5601:2011 com aqueles obtidos.

Tabela 41 - Comparação entre os valores obtidos e valores normatizados.

Composição Química Aço ABNT N4462 (SAF 2205)				
Elemento	Símbolo	Valores da Norma		Valores Verificados
		Mín.	Máx.	
Carbono	C	-	0,03	0,0299
Silício	Si	-	1,00	0,1875
Manganês	Mn	-	2,00	0,3956
Fósforo	P	-	0,035	0,0349
Enxofre	S	-	0,015	0,0151
Cromo	Cr	21,00	23,00	21,0941
Molibdênio	Mo	2,50	3,50	2,8682
Níquel	Ni	4,50	6,50	4,7870

A partir dos dados da Tabela 41 é possível verificar que o material atende aos requisitos da norma no que diz respeito à composição química. Porém os teores de enxofre e carbono estão no limite admitido.

- Liga de zircônio Zr 702: a Tabela 41 compara os valores verificados com aqueles da Norma ASTM B523.

Tabela 42 - Comparação entre os valores obtidos e valores normalizados.

Composição Química da Liga de Zircônio Zr702				
Elemento	Símbolo	Valores da Norma		Valores Verificados
		Mín.	Máx.	
Zircônio + Háfnio	Zr + Hf	99,2	-	93,6558
Háfnio	Hf	-	4,50	NA
Carbono	C	-	0,05	0,0575
Ferro + Cromo	Fe + Cr	-	0,20	5,7866
Nitrogênio	N	-	0,025	NA
Hidrogênio	H	-	0,005	NA
Oxigênio	O	-	0,16	NA

NA - Não Avaliado.

Inicialmente, conforme a Tabela 42 verificou-se que o material não atende a norma, porém, o equipamento utilizado para analisar a composição química não verifica os componentes háfnio, hidrogênio e nitrogênio. Em contrapartida apresentou valores para outros elementos que não são apresentados na norma de referência. O valor do componente háfnio pode ser medido isoladamente ou em conjunto com o zircônio, mas neste caso não foi possível proceder de nenhuma das maneiras.

Verifica-se ainda que o valor para ferro + cromo está acima do estabelecido em norma, entretanto parte deste valor pode ser outros componentes que o espectrômetro de raio-X não tem a possibilidade de verificar separadamente. A porcentagem de carbono está no limite do valor normalizado. Assim, não se pode afirmar que o material atende plenamente a norma.

### 6.2.1 Comentários sobre a composição química dos metais

A partir dos resultados apresentados, foi possível verificar que os tubos de aço inoxidável possuem composição química dentro dos valores estabelecidos em norma, já para a liga de zircônio não foi possível chegar a uma conclusão definitiva, pois o equipamento utilizado para a verificação não possui capacidade para identificar os componentes requeridos por norma.

### 6.3 Resultados das análises metalográficas dos metais

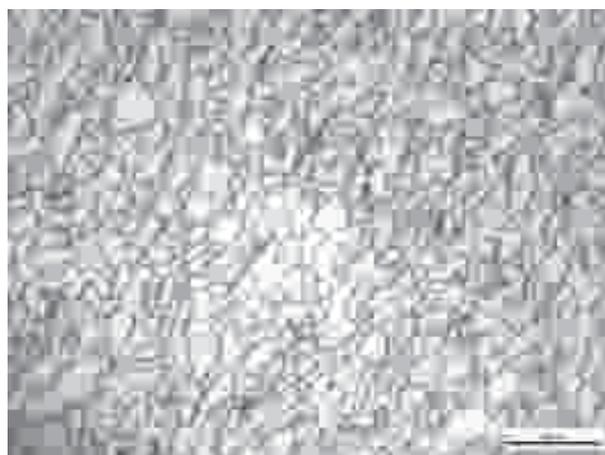
As figuras seguintes apresentam as imagens resultantes das análises metalográficas feitas em cada material. A Figura 82 mostra a estrutura austenítica do material AISI 304.

Figura 82 - Metalografia do aço AISI 304.



A Figura 83 mostra a estrutura micrográfica austenítica-ferrítica do aço inoxidável duplex. Este material recebe tratamento térmico de aquecimento entre 1020°C e 1100°C seguido de resfriamento rápido em ar ou água, de acordo com a norma ASTM A789/A789M – 13a. Verifica-se uma microestrutura com livre de precipitações e poucas inclusões.

Figura 83 - Metalografia Aço SAF 2205.



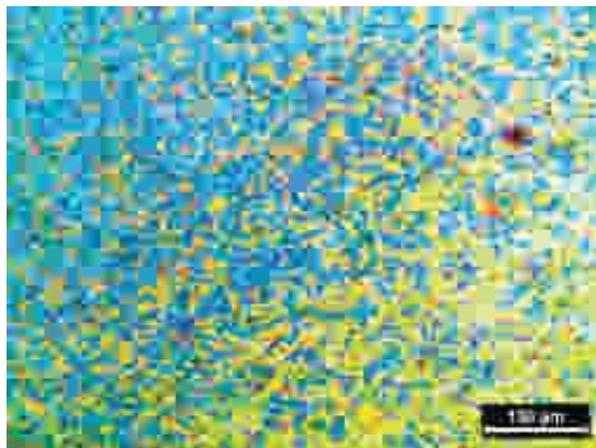
A seguir, na Figura 84 pode-se observar a estrutura austenítica do aço AISI 316L.

Figura 84 - Metalografia aço AISI 316L.



As características microestruturais da liga de zircônio Zr 702 são visualizadas na Figura 85.

Figura 85 - Metalografia de liga de zircônio Zr 702.



### 6.3.1 Comentários sobre as micrografias dos metais

Fica evidente as diferenças de características metalográficas entre os materiais analisados. Os únicos materiais que possuem alguma semelhança são os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316L.

## 6.4 Resultados verificados de durezas Vickers dos metais

A Tabela 43 apresenta os valores obtidos e a correção feita para se obter o valor real da dureza.

Tabela 43 - Dados obtidos e cálculo das durezas.

Dureza Vickers				
Descrição	Tubo			
	AISI 304L	AISI 316L	SAF2205	Zr702
Tamanho da diagonal de impressão (d)	0,496	0,584	0,428	0,574
Diâmetro do tubo (D)	19,05	19,05	19,05	19,05
d/D	0,026	0,031	0,022	0,030
Dureza Vickers calculada	226	163	303	169
Fator de correção	0,987	0,985	0,989	0,985
Dureza Vickers corrigida	<b>223</b>	<b>161</b>	<b>300</b>	<b>166</b>

Já na Tabela 44 é possível comparar os valores medidos com os valores normatizados.

Tabela 44 - Comparação entre os valores de dureza medidos e normatizados.

Material	Durezas Vickers (Medidas)	Durezas Vickers Máximas (Conforme Norma)	Norma de Referência
AISI 304	223	192	ASTM A-249
AISI 316L	161	192	ASTM A-249
SAF 2205	300	302	ASTM A-789
Zr 702	166	192	-

### 6.4.1 Comentários sobre a dureza HV

A partir dos dados apresentados na Tabela 43 pode-se verificar que o tubo de SAF 2205 possui a maior dureza e o AISI316L possui a menor dureza. Já na Tabela 44, observa-se que o tubo AISI 304 está com a dureza acima do limite máximo normatizado.

Para o tubo de liga de zircônio Zr 702, as normas consultadas não determinam valores limites de dureza, não sendo possível comparar o valor medido com o que seria normatizado. O valor apresentado de dureza foi obtido na literatura de Schweitzer, 2003.

## 6.5 Avaliação visual dos danos

### 6.5.1 Inspeção visual da superfície externa dos tubos

Procedendo-se a inspeção visual das superfícies externas do feixe tubular, de imediato constatou-se que existiam alguns tubos parcialmente danificados pela ação do glicerol. A Figura 86 mostra o local onde estava a entrada de vapor e na Figura 87 é representada de maneira esquemática o fluxo de entrada de vapor no equipamento protótipo, além de indicar a região dos tubos onde foram verificados os danos da Figura 86. Já na Figura 88 é possível visualizar parte do feixe tubular com as falhas estendidas ao longo dos tubos, sendo que a maior perda de espessura se concentrou ao longo da solda dos tubos.

Figura 86 - Detalhe dos danos em um tubo na posição de entrada de vapor.

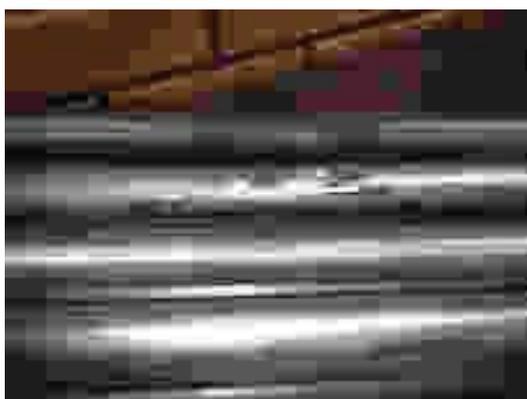


Figura 87 - Detalhe esquemático da entrada de vapor no equipamento.

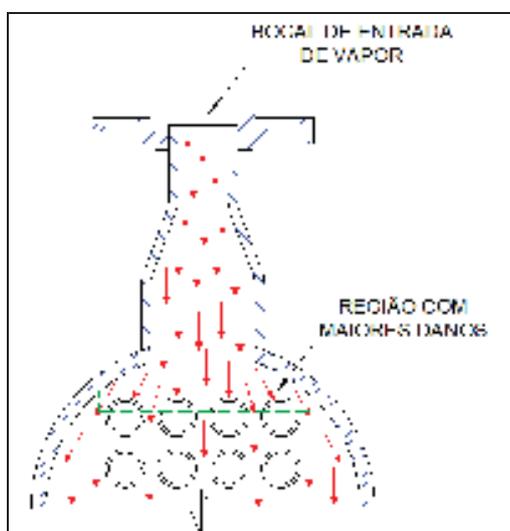
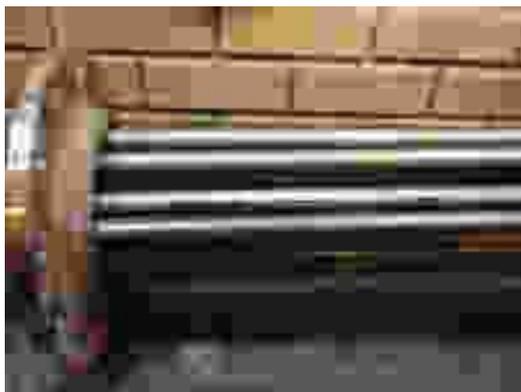


Figura 88 - Tubos com avarias prolongadas.



- Comentários sobre a inspeção visual da superfície externa dos tubos

Com base na avaliação visual, ficou constatado que todos os tubos que apresentaram danos eram do mesmo material: aço AISI 304. As maiores avarias ocorreram na região de saída do glicerol, ou seja, no final do segundo passe, na posição de entrada de vapor conforme mostrado na Figura 88 e Figura 87.

Os danos verificados se estendem praticamente ao longo de todo o comprimento dos tubos e ocorreram por perda (redução) de espessura das paredes dos tubos. Na Figura 88 é possível visualizar parte do feixe tubular com as falhas descritas.

### 6.5.2 Inspeção interna dos tubos

As imagens ampliadas, obtidas das superfícies internas dos tubos retirados do trocador de calor protótipo, são mostradas nas Figuras 89, 90, 91 e 92. São apresentadas duas imagens para cada material, onde a imagem “A” corresponde ao tubo na condição de novo e a imagem “B” corresponde a condição após a retirada do protótipo.

Figura 89 - Imagem macroscópica das paredes internas dos tubos AISI 316L.

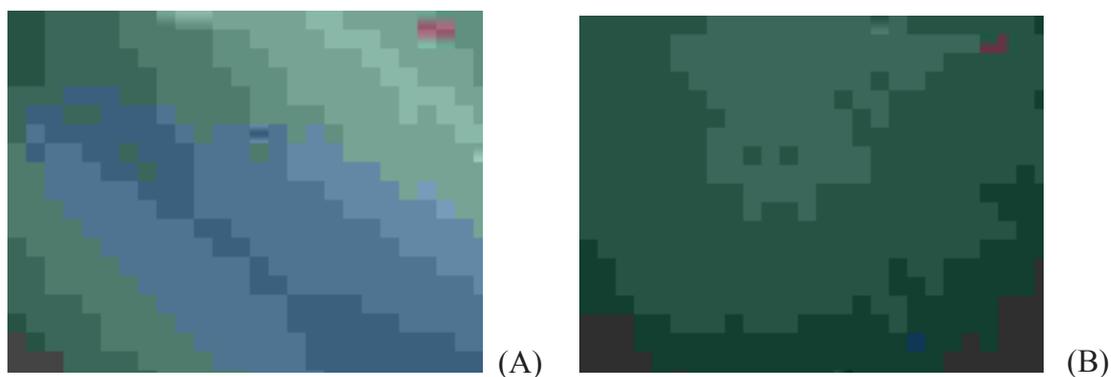


Figura 90 - Imagem macroscópica das paredes internas dos tubos SAF 2205.

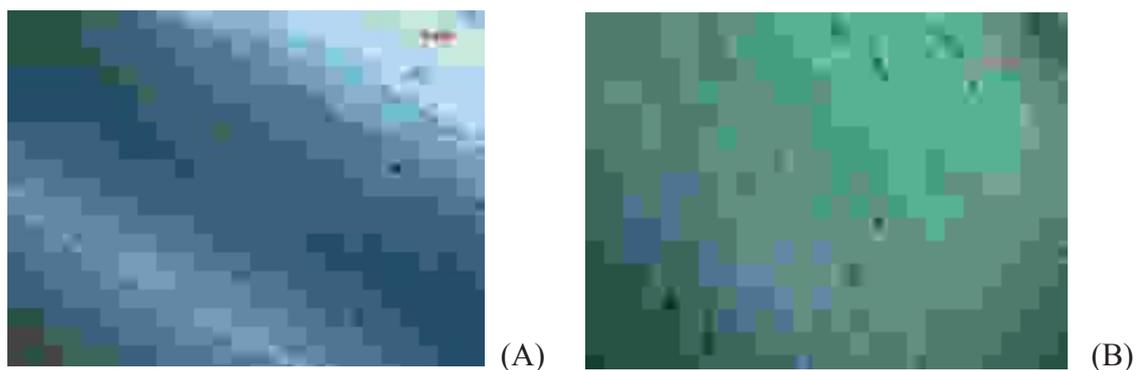


Figura 91 - Imagem macroscópica das paredes internas dos tubos AISI 304.

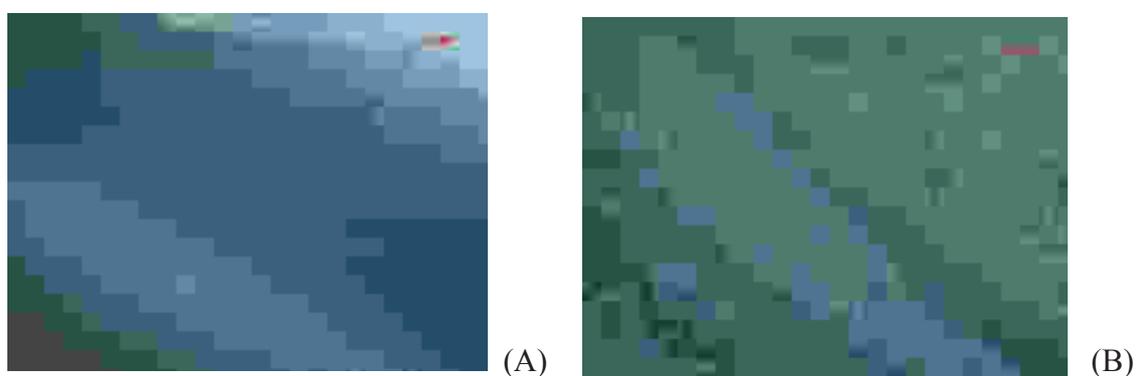
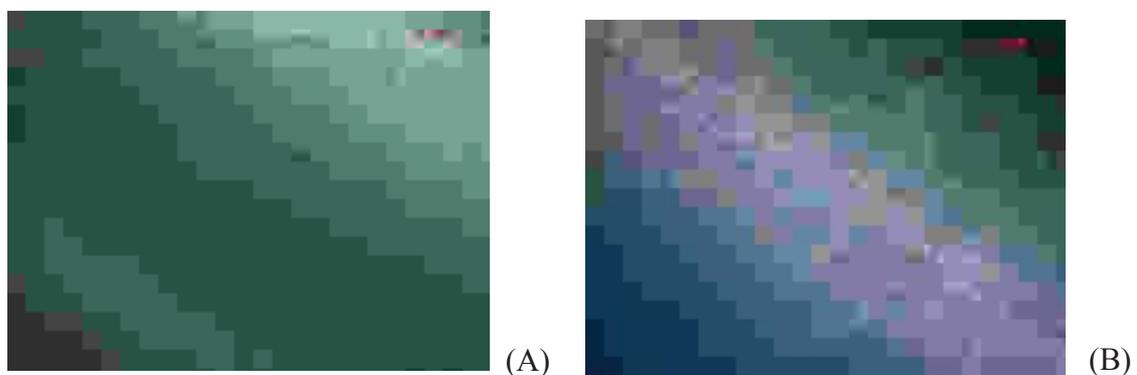


Figura 92- Imagem macroscópica das paredes internas dos tubos Zr 702.



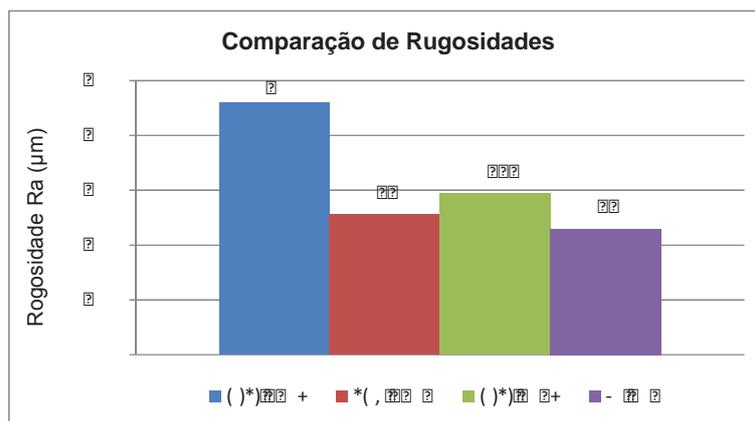
- Comentários sobre a inspeção visual da superfície interna dos tubos

A análise das imagens apresentadas permite concluir que visualmente os tubos dos materiais SAF 2205 e Zr 702 apresentaram os melhores acabamentos após a retirada do trocador de calor protótipo. Em contrapartida os tubos dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316L apresentaram visualmente o acabamento superficial interno de menor qualidade.

## 6.6 Verificação de rugosidades

Na sequência, a Figura 93 mostra os valores médios obtidos nas medidas de rugosidade das paredes internas nos tubos novos. É possível também comparar os valores entre os diferentes tipos.

Figura 93 - Comparação das rugosidades médias dos tubos novos.



A partir dos valores apresentados na Figura 93, verifica-se que os tubos Zr 702 e SAF 2205 apresentam os menores valores de rugosidade, ou seja, possuem melhor acabamento superficial interno. Já o tubo AISI 316L tem o maior valor de rugosidade medido. De qualquer forma, todos os tubos apresentam rugosidades relativamente baixas, pois nenhuma das medidas é maior que 0,500 µm.

O conjunto de valores medidos nos tubos retirados do equipamento protótipo são apresentados na Tabela 45, sendo que estes correspondem a média das três verificações feitas em cada ponto.

Tabela 45 - Rugosidades médias verificadas em cada ponto.

Tubo	Material	Medidas de Rugosidade Ra ( $\mu\text{m}$ )						
		Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
1 A	AISI 316L	2,383	5,992	7,168	6,116	5,906	6,132	2,341
1 B		0,981	7,570	7,034	7,687	7,463	6,929	9,054
1 C		3,790	8,326	9,090	7,992	6,512	15,848	3,790
1 D		5,970	9,177	11,096	7,722	6,709	10,285	5,970
2 A	SAF 2205	0,939	0,599	0,447	0,270	0,320	0,525	0,539
2 B		0,416	0,436	0,702	0,459	0,345	0,324	0,458
2 C		0,516	0,320	0,334	0,335	0,305	0,248	0,516
2 D		0,481	0,289	0,299	0,307	0,390	0,475	0,481
3 A	AISI 304	2,634	7,137	9,533	8,178	9,555	8,144	2,621
3 B		1,519	9,034	8,227	8,294	9,521	9,420	3,438
3 C		2,047	11,269	13,920	9,388	13,032	12,664	2,047
3 D		3,034	11,550	13,599	10,606	11,453	11,673	3,034
4 A	Zr 702	2,251	3,008	3,673	3,175	2,788	3,072	2,166
4 B		1,679	2,819	3,060	2,986	4,175	2,754	2,160
4 C		2,387	3,427	5,455	3,434	3,537	4,337	2,387
4 D		1,759	2,743	4,796	6,033	4,303	4,098	1,759

A partir dos dados da Tabela 45, foram gerados gráficos para a melhor compreensão dos resultados. Os gráficos das figuras seguintes apresentam estes dados onde é possível verificar o perfil de desgaste ao longo do tubo e comparar com o valor de rugosidade medido quando o tubo estava na condição de novo.

Os valores mostrados nos gráficos das Figuras 94, 95, 96 e 97 correspondem aos máximos e mínimos medidos.

Figura 94 - Rugosidade medidas nos tubos AISI 316L.

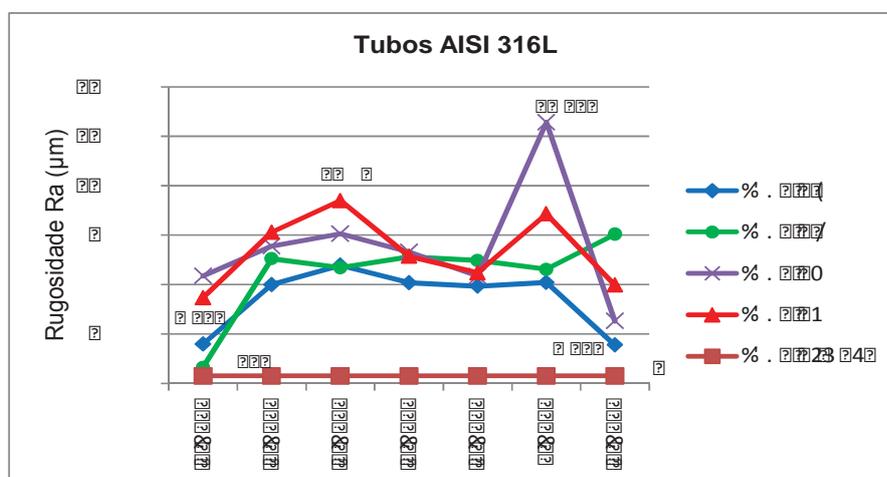


Figura 95 - Rugosidade medidas nos tubos SAF 2205.

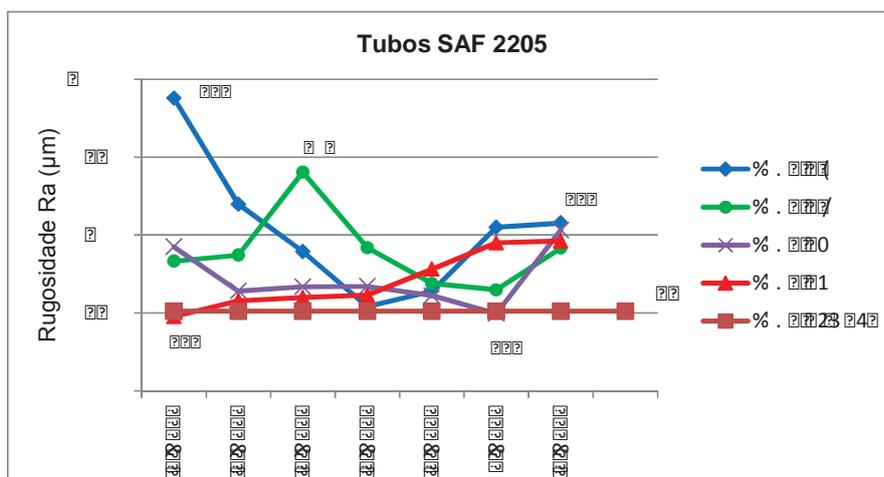


Figura 96 - Rugosidade medidas nos tubos AISI 304.

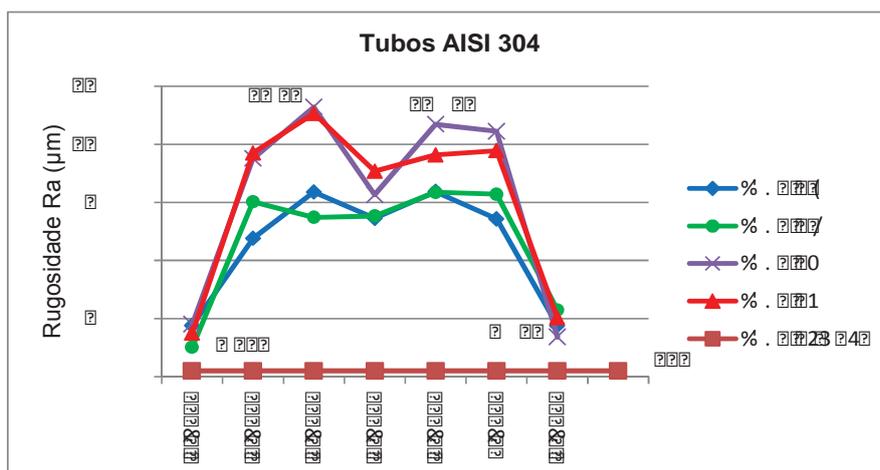
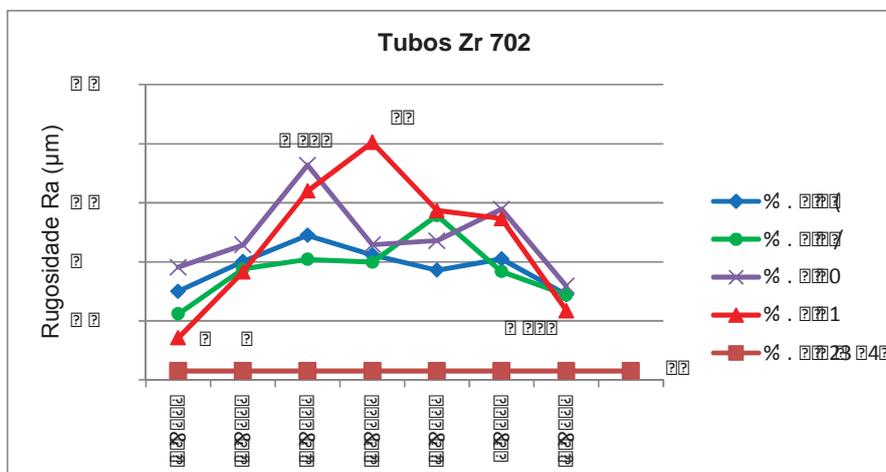
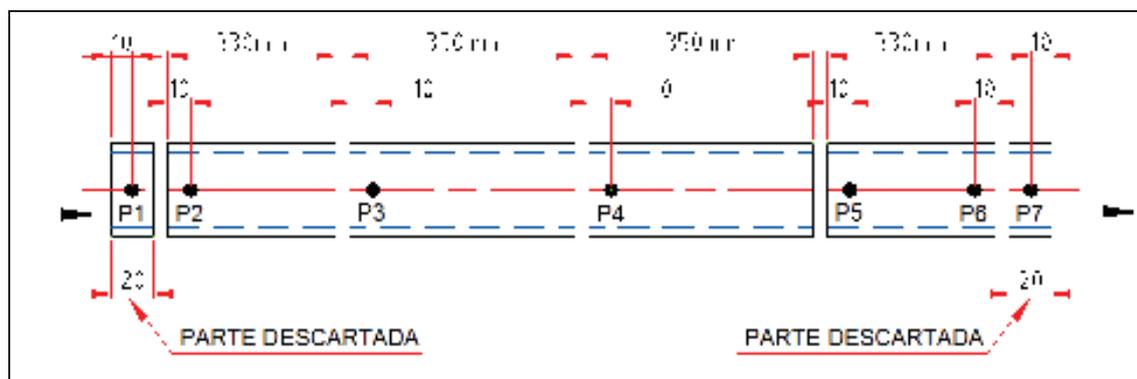


Figura 97 - Rugosidade medidas nos tubos Zr 702.



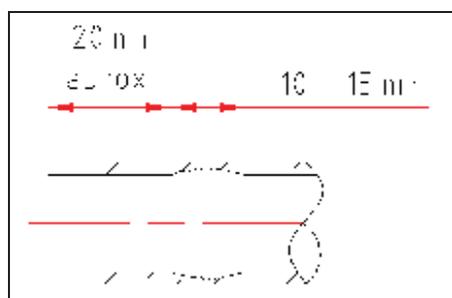
A avaliação dos gráficos permitiu observar que os pontos 1 e 7 comumente apresentam valores significativamente diferentes dos demais. Estes se justificam pelo fato de que as pontas dos tubos apresentaram visualmente menor desgaste do que o restante dos tubos. Além disso, existiam marcas do processo de fabricação do protótipo, pois corresponde a área onde houve o processo de expansão por deformação plástica. Desta forma optou-se por descartar estes dois pontos de verificação, conforme mostrado na Figura 98.

Figura 98 – Partes dos tubos descartadas da avaliação de rugosidade.



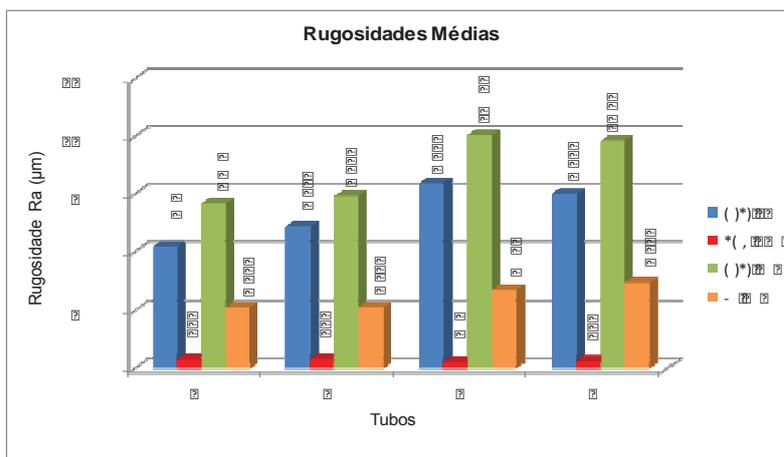
Após o último corte feito nos tubos, verificou-se que todos apresentavam um desgaste maior imediatamente após a região cortada, ou seja, depois dos 20,00 mm a partir da ponta. Esta região fica situada no local após a espessura do espelho e o desgaste é apresentado de maneira esquemática na Figura 99.

Figura 99 - Desenho esquemático dos desgastes verificados.



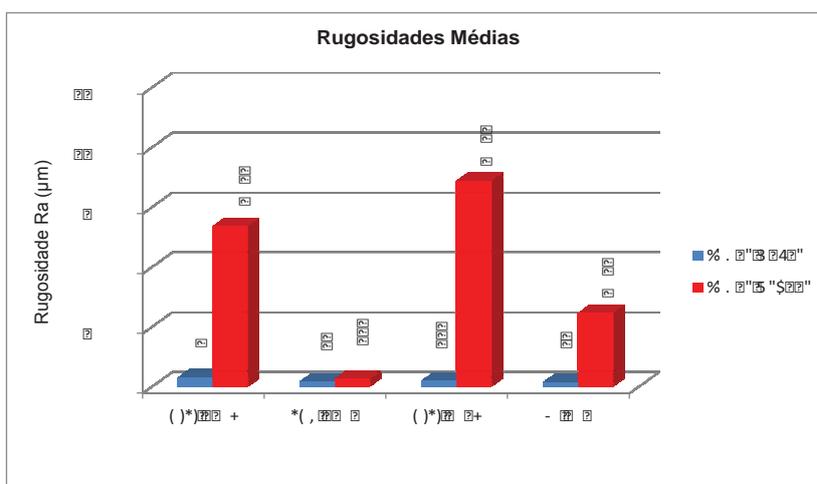
A partir dos valores medidos somente entre os pontos 2 a 6, foi possível gerar as médias gerais de rugosidade por tipo de material e também de tubo. Estes valores são mostrados no gráfico da Figura 100.

Figura 100 - Rugosidades médias verificadas entre os pontos 2 a 6.



Na Figura 101 é possível comparar os resultados das rugosidades médias medidas, e a rugosidade dos tubos quando novos.

Figura 101 - Rugosidades médias gerais x rugosidade dos tubos novos.



### 6.6.1 Comentários sobre as rugosidades

A interpretação dos gráficos das Figuras 103 e 104 permite verificar que:

- Os tubos do aço AISI 304 e AISI316 são os que apresentam maior rugosidade após na condição inicial dentre os materiais testados;
- Os tubos do aço AISI 304 são os que apresentam maior rugosidade após o uso dentre os materiais testados;

- Os tubos de SAF 2205 são os que apresentaram as menores rugosidades após o uso dentre os materiais testados, além disso, somente este material manteve os valores de rugosidade semelhantes entre o primeiro e o segundo passe no trocador de calor;
- Os tubos de AISI 304, AISI 316L e Zr 702 apresentaram maior rugosidade nos tubos do segundo passe do protótipo, o que leva a concluir que o fator temperatura atua diretamente nas condições de resistência destes materiais;

## 6.7 Resultados das espessuras medidas

Os resultados obtidos a partir das medias feitas nos tubos na condição de novos são apresentados na Tabela 46, onde verifica-se que os tubos AISI 316L são o que tem maior espessura e os tubos AISI 304 são os de menor espessura.

Tabela 46 - Espessuras medidas nos tubos novos.

Espessura dos Tubos Novos		
Tubo	Medidas (mm)	Média (mm)
AISI 316L	1,987	2,028
	2,011	
	2,036	
	2,078	
	1,612	
SAF 2205	1,588	1,618
	1,635	
	1,636	
	1,165	
AISI 304L	1,206	1,175
	1,188	
	1,139	
	1,589	
Zr 702	1,598	1,597
	1,606	
	1,594	

Os resultados das verificações dimensionais de espessura dos tubos retirados do equipamento protótipo são apresentados na Tabela 47.

Tabela 47 - Espessuras médias obtidas nos tubos retirados do protótipo.

Tubo	Material	Medidas de Espessura (mm)						
		Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
1A	AISI 316L	1,964	1,756	1,863	1,834	1,872	1,975	2,012
1B		1,887	1,771	1,841	1,827	1,949	1,839	1,998
1C		1,830	1,763	1,668	1,682	1,615	1,619	1,838
1D		1,810	1,766	1,612	1,604	1,661	1,799	1,874
2A	SAF 2205	1,588	1,576	1,557	1,571	1,566	1,552	1,585
2B		1,563	1,604	1,615	1,612	1,600	1,611	1,609
2C		1,552	1,584	1,570	1,550	1,588	1,596	1,598
2D		1,576	1,597	1,604	1,602	1,608	1,576	1,601
3A	AISI 304L	1,123	0,751	0,678	0,542	0,605	0,825	1,020
3B		0,955	0,769	0,947	0,842	0,908	0,927	1,048
3C		1,035	0,570	0,487	0,489	0,440	0,686	0,975
3D		1,016	0,508	0,461	0,307	0,303	0,263	0,888
4A	Zr 702	1,524	1,077	1,222	1,139	1,153	1,209	1,465
4B		1,487	1,026	1,116	1,168	1,124	1,211	1,454
4C		1,498	0,997	0,974	0,983	0,969	0,901	1,279
4D		1,583	1,016	1,157	1,088	0,978	0,931	1,345

Os dados apresentados na Tabela 47 foram transformados em gráficos para facilitar a compreensão do comportamento dos tubos em relação a variação de espessura após o uso. Os gráficos das Figuras 102, 103, 104 e 105 apresentam a variação de espessura para cada material testado e pode-se ainda proceder uma comparação quando o material estava na condição de novo.

Figura 102 - Espessuras verificadas nos tubos AISI 316L.

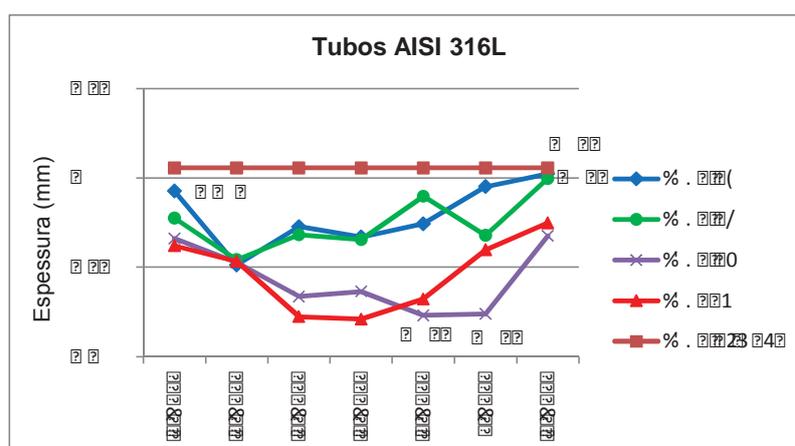


Figura 103 - Espessuras verificadas nos tubos SAF 2205.

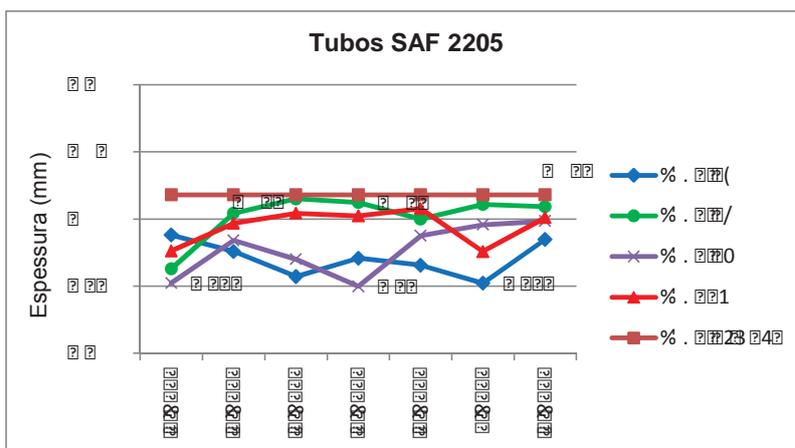


Figura 104 - Espessuras verificadas nos tubos AISI 304.

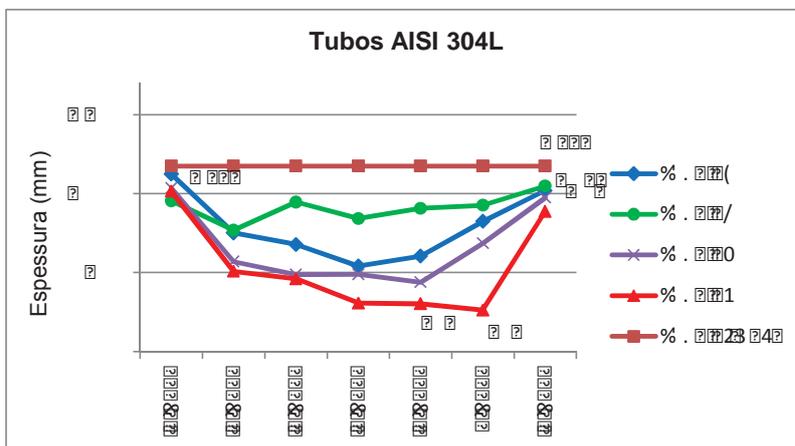
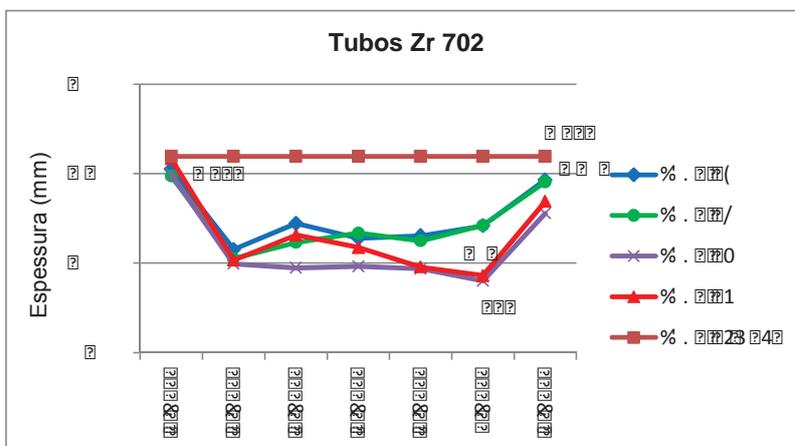
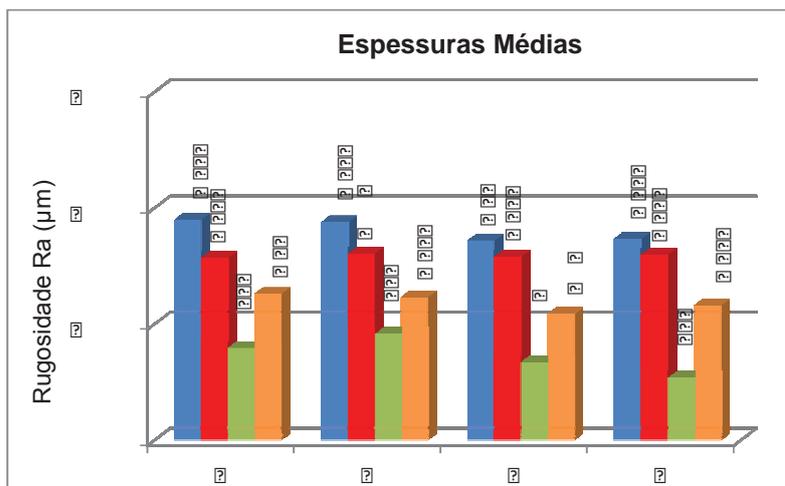


Figura 105 - Espessuras verificadas nos tubos de liga de zircônio.



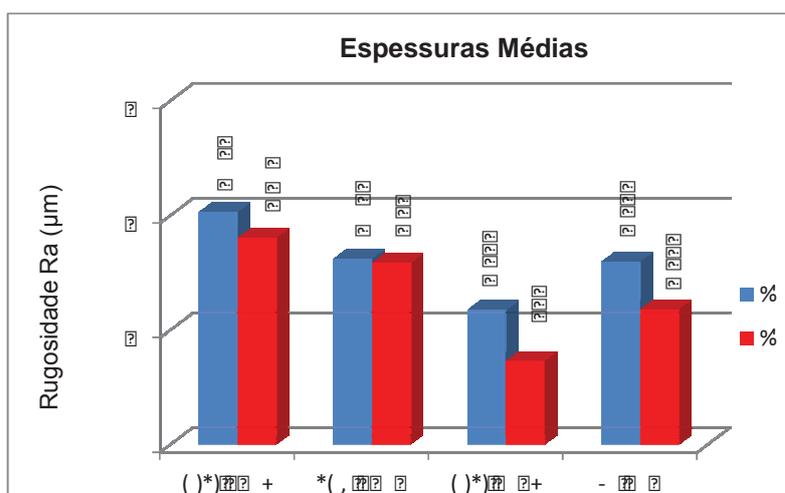
Na sequência, a Figura 106 apresenta as espessuras médias para cada material testado. A referida média foi obtida a partir dos valores da Tabela 1, e o número no eixo das abscissas indica qual é o tubo, ou seja, aqueles indicados pelos números 1 e 2 correspondem aos tubos do primeiro passe e aqueles de numeração 3 e 4 são os tubos do segundo passe.

Figura 106 - Espessuras médias verificadas em cada tubo testado.



Já a Figura 107 permite comparar as espessuras dos tubos na condição de novos com as médias gerais de espessuras dos tubos retirados do trocador de calor protótipo.

Figura 107 - Comparação entre as espessuras dos tubos novos tubos retirados do protótipo.



### 6.7.1 Comentários sobre as espessuras

A análise do conjunto de dados obtidos permitiu observar que:

- Os tubos de material AISI 304 e SAF 2205 foram os que sofreram maior redução de espessura na aplicação, já os tubos do aço inoxidável duplex SAF 2205 apresentaram a menor perda de espessura dentre os materiais testados;
- O material AISI 304 mostrou significativa redução de espessura no segundo passe, conforme pode ser visto na Figura 106, o que indica que o fator temperatura influencia consideravelmente na resistência deste. Isto se justifica também, pois foram exatamente os tubos deste material que apresentaram danos que impediram o equipamento de continuar operando;
- O material SAF 2205 apresentou a melhor estabilidade no que diz respeito a perda de espessura, pois não houve variação significativa entre o primeiro e o segundo passe.

### 6.8 Avaliação de perda de massa dos metais

O procedimento de avaliação de perda de massa resultou em um conjunto de valores que são apresentados na sequência.

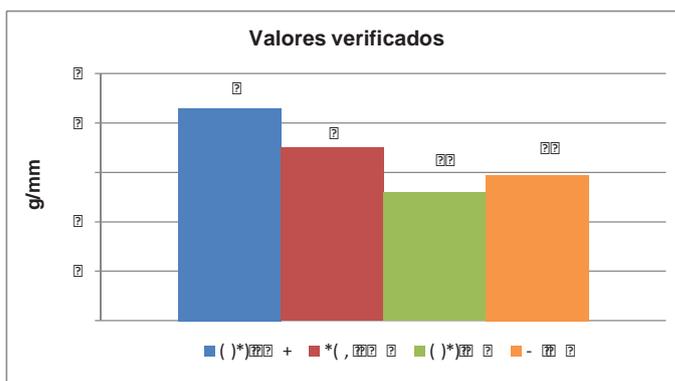
A Tabela 48 apresenta os valores obtidos na avaliação das amostras dos tubos na condição de novos, sendo a coluna da direita a média dos valores medidos.

Tabela 48 - Verificação da massa dos tubos novos.

Tubo	Material	Amostra N°	Comprimento (mm)	Massa (g)	Massa/unidade de comprimento (g/mm)	Valor médio (g/mm)
1	AISI 316L	1	94,95	81,896	0,86	0,86
		2	95,73	82,463	0,86	
		3	94,90	81,820	0,86	
		4	96,42	83,330	0,86	
2	SAF 2205	1	100,51	70,225	0,70	0,70
		2	100,12	70,037	0,70	
		3	99,85	69,764	0,70	
		4	100,52	70,215	0,70	
3	AISI 304L	1	99,41	52,687	0,53	0,52
		2	95,97	50,169	0,52	
		3	97,18	50,453	0,52	
		4	94,67	49,131	0,52	
4	Zr 702	1	100,58	59,741	0,59	0,59
		2	100,19	59,514	0,59	
		3	99,43	59,068	0,59	
		4	100,04	59,431	0,59	

O gráfico da Figura 108 faz uma comparação dos valores obtidos para cada material avaliado quanto a relação entre massa por unidade de comprimento. Pode-se verificar que os tubos AISI 316L possuem a maior relação citada enquanto os tubos AISI 304 apresentaram o menor valor.

Figura 108 - Comparação entre os valores de massa por unidade de comprimento.



A Tabela 49 traz os valores verificados nos tubos retirados do trocador de calor protótipo. Os tubos estão identificados quanto ao material e também pelo passe no trocador de calor.

Tabela 49 - Resultados dos tubos retirados do equipamento protótipo.

Tubo	Material	Passe do fluido nos tubos	Comprimento (mm)	Massa (g)	Relação massa/unidade de comprimento (g/mm)
1A	AISI 316L	1°	1.401	1.091,32	0,78
1B		1°	1.401	1.095,26	0,78
1C		2°	1.400	1.050,30	0,75
1D		2°	1.400	1.057,24	0,76
2A	SAF 2205	1°	1.403	834,53	0,59
2B		1°	1.402	835,53	0,60
2C		2°	1.402	832,58	0,59
2D		2°	1.404	833,60	0,59
3A	AISI 304	1°	1.400	368,86	0,26
3B		1°	1.400	363,95	0,26
3C		2°	1.400	325,09	0,23
3D		2°	1.401	328,43	0,23
4A	Zr 702	1°	1.400	710,04	0,51
4B		1°	1.401	679,79	0,49
4C		2°	1.400	609,36	0,44
4D		2°	1.401	633,28	0,45

As Figuras 109,110, 111 e 112 apresentam os valores da Tabela 49 e compara com o tubo na condição de novo. Os tubos denominados 1 e 2 são aqueles que estavam no primeiro passe e os tubos 3 e 4 são os que estavam no segundo passe.

Figura 109 - Comparação entre os tubos AISI 316L novos e depois de retirados do protótipo.

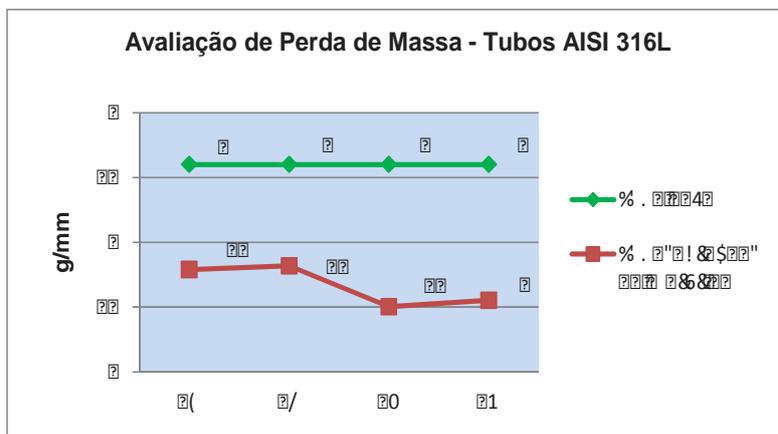


Figura 110 - Comparação entre os tubos SAF 2205 novos e depois de retirados do protótipo.

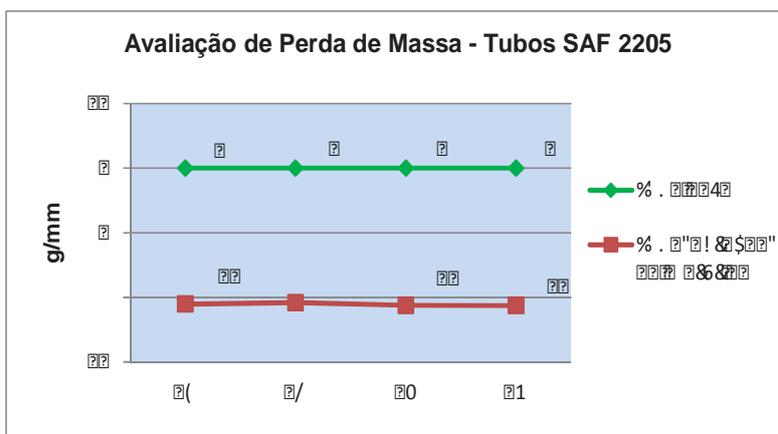


Figura 111 - Comparação entre os tubos AISI 304 novos e depois de retirados do protótipo.

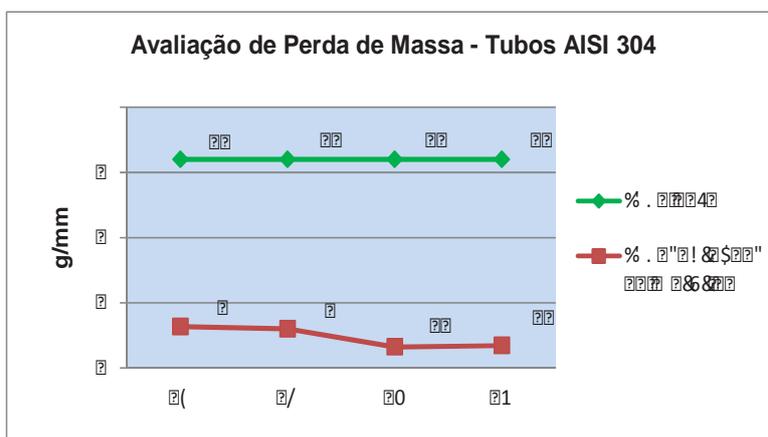
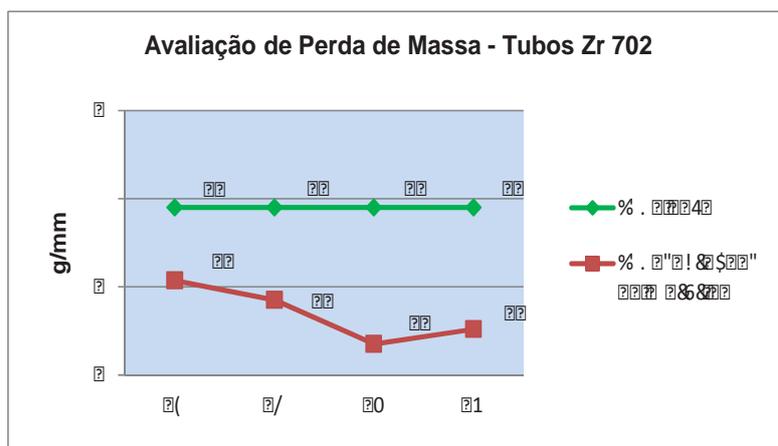


Figura 112 - Comparação entre os tubos Zr 702 novos e depois de retirados do protótipo.



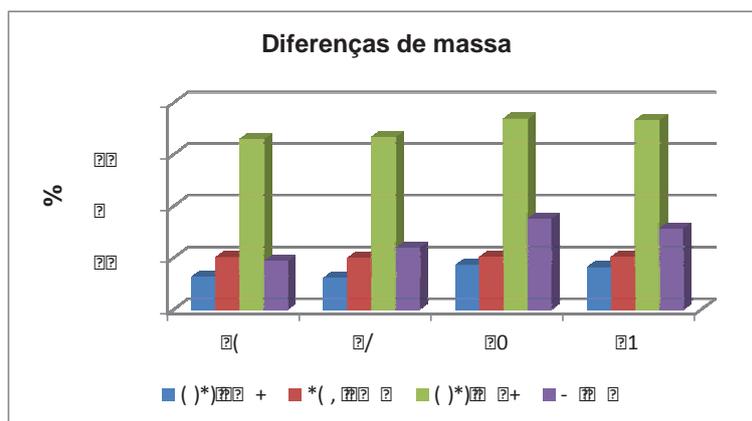
Em seguida, a Tabela 50 demonstra os valores calculados para avaliar a perda de massa dos tubos retirados do protótipo, quando comparados com os tubos novos. A coluna da direita traz os valores em porcentagem para facilitar o entendimento.

Tabela 50 – Valores calculados da diferença entre tubos novos e retirados do protótipo.

Tubo	Material	Passe do fluido nos tubos	Massa/idade de comprimento (g/mm)		Diferença (g/mm)	Diferença (%)
			Tubos novos	Tubos retirados do protótipo		
1A	AISI 316L	1°	0,86	0,78	0,08	9,42
1B		1°		0,78	0,08	9,10
1C		2°		0,75	0,11	12,77
1D		2°		0,76	0,10	12,19
2A	SAF 2205	1°	0,70	0,59	0,11	15,03
2B		1°		0,60	0,10	14,86
2C		2°		0,59	0,11	15,16
2D		2°		0,59	0,11	15,18
3A	AISI 304L	1°	0,52	0,26	0,26	49,33
3B		1°		0,26	0,26	50,01
3C		2°		0,23	0,29	55,34
3D		2°		0,23	0,29	54,92
4A	Zr 702	1°	0,59	0,51	0,08	14,04
4B		1°		0,49	0,10	17,76
4C		2°		0,44	0,15	26,23
4D		2°		0,45	0,14	23,39

Para uma facilitar a interpretação dos resultados calculados apresenta-se em forma de gráfico as porcentagens calculadas de diferença de massa. Ver Figura 113.

Figura 113 - Valores calculados de diferença de massa dos tubos.



### 6.8.1 Comentários sobre a perda de massa

A avaliação dos valores apresentados nas tabelas e gráficos de perda de massa permitiu identificar que:

- O tubo AISI 316L possui a maior relação de massa por unidade de comprimento, na condição de novo, dentre os materiais testados. Isto se justifica pelo fato destes tubos terem a maior espessura conforme já apresentado anteriormente;
- Somente o material SAF 2205 manteve uma perda de massa uniforme quando comparados os tubos do primeiro passe com os do segundo. Os demais materiais apresentaram uma perda de massa significativa no segundo passe, o que leva a concluir que a temperatura tem forte influência sobre este parâmetro;
- O material AISI 304 apresentou a maior perda de massa dentre os materiais testados, chegando a valores maiores que 50%.

## 7 Conclusões

Durante o desenvolvimento do presente trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

- O procedimento experimental adotado mostrou ser adequado para verificar o comportamento dos materiais em relação ao contato com o glicerol nas condições estudadas, ou seja, a utilização de equipamento em escala reduzida instalado em processo de produção constitui uma ótima opção experimental;
- As falhas que resultaram em uma condição imprópria para utilização do trocador de calor protótipo foram decorrentes da perda de espessura dos tubos de material AISI 304. Assim, os tubos de aço inoxidável AISI 304 não são recomendados para a aplicação de troca térmica em aquecedores de glicerol, em função de ter sido verificado uma baixa resistência ao desgaste erosivo-corrosivo quando em operação, o que acarretou a retirada do equipamento de operação em um período de tempo relativamente curto;
- Dentre os materiais testados, o aço inoxidável duplex SAF 2205 apresentou os melhores resultados. Isto, pois, após ter sido retirado do protótipo foram os tubos constituídos desse material os que mantiveram as suas características (espessura, massa e rugosidade) mais próximas da condição inicial;
- Em função de ter apresentados os melhores resultados, o aço inoxidável duplex SAF 2250 se mostrou um material promissor para a aplicação no aquecimento de glicerol nas condições definidas neste trabalho. Estes resultados relacionam-se com a sua elevada resistência ao desgaste erosivo-corrosivo associada à ótima resistência à corrosão;
- A liga de zircônio apresentou resultados aquém da expectativa inicial mostrando-se não ser a melhor opção de aplicação nas condições testadas neste trabalho;
- O monitoramento das condições de processo, através de instrumentos digitais, permitiu uma avaliação precisa do comportamento do glicerol nas condições testadas. Em função disto, foi possível verificar que a temperatura e a pressão mantiveram boa estabilidade, já o pH sofreu grandes variações o que certamente influenciou na redução da vida útil do feixe tubular;

- O pH deve ser monitorado de maneira constante e eficaz durante o processo de produção e destilação do glicerol, além disto a planta deve estar preparada para corrigir o pH a medida que os valores medidos são obtidos. Recomenda-se um sistema de monitoramento e controle com equipamentos redundantes a fim de evitar grandes oscilações;
- O equipamento projetado e testado necessita sofrer uma adequação de projeto, pois, na posição de entrada de vapor os tubos de troca térmica apresentaram danos localizados significativamente maiores do que no restante, conforme mostrado na Figura 86. Assim, sugere-se a instalação de um anteparo para absorver o impacto do fluxo de vapor e distribuir o mesmo no equipamento.

## 8 Recomendações para trabalhos futuros

- Investigar o efeito da composição química do glicerol e sua interação com os aços inoxidáveis e liga de zircônio utilizados;
- Realizar o procedimento experimental descrito no texto desta dissertação, porém, mantendo o pH estável e próximo da condição neutro ( $\text{pH} = 7,0$ ) a fim de verificar se os desgastes erosivos-corrosivos permitiriam maior vida útil dos tubos;
- Realizar o procedimento experimental descrito no texto desta dissertação, utilizando outros tipos de trocadores de calor para avaliar o comportamento dos materiais quando o glicerol é submetido ao aquecimento, mas em condições diferentes de velocidade, turbulência, etc.;
- Repetir o procedimento experimental deste trabalho, porém, com trocadores de um único passe, instalados em série para um aumento da temperatura em duas etapas. Assim, poderia ser avaliado a viabilidade de utilizar materiais diferentes nos trocadores, como por exemplo AISI 316L no primeiro trocador e SAF 2205 no segundo. Desta forma, o custo poderia ser reduzido mas garantindo a mesma condição de aquecimento final;
- Elaborar um modelo computacional utilizando um trocador de calor casco-tubos simulando os parâmetros verificados neste trabalho e comparar com os resultados experimentais;
- Aplicar uma metodologia de seleção de materiais para verificar quais outros materiais poderiam ser testados na função de tubos de troca térmica para aquecimento de glicerol;
- Analisar a influência da estrutura de carbonetos do aço SAF 2205 sobre a resistência ao desgaste erosivo-corrosivo e resistência à corrosão em contato com o glicerol;
- Estudar os motivos que levaram ao desgaste da liga de zircônio Zr 702 nas condições estudadas neste trabalho.

## 9 Referências Bibliográficas

ABNT. **NBR 5601:2011** – Aços inoxidáveis – Classificação por composição química. Rio de Janeiro. 2011. 7p.

ABNT. **NBR 11696:1991** – Trocadores de Calor – Classificação. Rio de Janeiro. 1991. 13p.

ABNT. **NBR 1255:1991** – Trocadores de Calor – Terminologia. Rio de Janeiro. 1991. 14p.

ABNT. **NBR 13284:1995** – Preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica – Procedimento. Rio de Janeiro. 1995. 3p.

ABNT. **NBR NM 133:1997**: Aços inoxidáveis - Classificação, designação e composição química. Rio de Janeiro. 2000. 8p

ABNT. **NBR NM 6507-1:2008**: Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers - Parte 1: Método de ensaio. Rio de Janeiro. 2008. 22p

ABREU, Y. V. de; OLIVEIRA, M. A. G. de; GUERRA, S. M. **Energia, Sociedade e Meio Ambiente**. Brasil, 2010. Disponível em: <<http://www.eumed.net/cursecon/libreria/index.htm>>. Acesso em 17 de fev de 2011.

ALBRIGHT, Ed. By Lyle F.. **Albright's Chemical Engineering Handbook**. New York: Crc Press / Taylor & Franci, 2009. 1912 p.

ANP. **Legislação – Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 18 de out de 2012.

ANP. **I Seminário ANP para produtores de Biodiesel – Outubro de 2009**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 20 de out 2012.

ANP. **Biocombustíveis – Agosto de 2010**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 19 de fev. 2011.

APERAM (Ed.). **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. Disponível em: <[www.aperam.com](http://www.aperam.com)>. Acesso em: 16 out. 2012.

ARRUDA, P. V. de; RODRIGUES, R. de C. L. B.; FELIPE, M. das G. de A. **Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica**. Analytica, São Paulo, n. , p.56-62, 01 dez. 2006.

ASTM A249/A249M-10a. Standard Specification for Seamless and Welded Austenitic Steel Boiler, Superheater, Heat Exchanger and Condenser Tubes.

ASTM A789/A789M-13ae1. Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic/Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service.

ASTM B523/B523M-12a. Standard Specification for Seamless and Welded Zirconium and Zirconium Alloy Tubes.

ASTM G76-07. Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets.

ASTM G119-09. Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion

BARROSO, W. M. - **Formulação de Padrão Específico de Segurança Operacional para as Plantas Industriais Produtoras de Biodiesel**. Rio de Janeiro. 2009.

LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G.. **Les Aciers Inoxydables**. Les Éditions de Physique. EDP Sciences, 1993.

BASCO®/WHITLOCK®. **Installation & Maintenance Guide**: Installation And Operational Procedures For Basco/Whitlock Heat Exchangers. Disponível em: <<http://apiheattransfer.com>>. Acesso em: 21 jan. 2013.

BREMHORTS, K.; FLINT, P. J.. **The effect of flow patterns on the erosion-corrosion of shell and tube heat exchangers**. St. Lucia, n. 145, p.123-135, 1991. University of Queensland – Australia.

BREMHORTS, K.; LAI, J. C. S.. **The role of flow characteristics in corrosion-erosion of tube inlets in the inlet channel of shell and tube heat exchangers**. St. Lucia, n. 55, p.87-100, 1978. University of Queensland – Australia.

BIODIESELBR.COM. **Tudo Sobre Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>>. Acesso em 22 de out de 2012.

BONNARDEAUX, J. **Glicerín Overview**. Department of Agriculture and Food. Government of Western Australia, 2006.

BRIEU, T. P. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel: Um Balanço da Primeira Fase Até 2008**. 2009. Dissertação (Mestrado) - USP, São Paulo, 2009.

CALLISTER Junior, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. Uma introdução. 7 .ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARDOSO, R. P. **Materiais de Engenharia: Aços Inoxidáveis**. Universidade Federal do Paraná. 2012

COELHO, W. R. **Análise do Fenômeno de cavitação em bomba centrífuga**. 2006. 234 f. Dissertação (Mestrado) - Unesp, Ilha Solteira, 2006.

COSTENARO, H. S. **Hidrólise Ácida e Retirada de Sais da Glicerina Bruta Proveniente da Produção de Biodiesel**. 2009. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

DALL'AGNOL, A. **Domínio da Soja**. Disponível em: <<http://cienciahoje.uol.com.br>>. Acesso em: 23 jun. 2011.

DAVIS, J. R. **Stainless Steel – ASM Specialty Handbook**. (2° ed.) ASM International. EUA. p. iii, 1996.

DAVIES, R. D. **Effects of Vanadium on Polarization of 18% Cr Ferritic Stainless Steel**. Corrosion. Julho, 1993, Vol. 49, No. 7, pp. 544-549.

DIAS, F. M. S.; CÂNDIDO, L. C. **Efeito da Acidez na Estabilidade da Camada Passiva de Aços Inoxidáveis em Soluções Contendo Íons Cloretos**. Revista Tecnologia em Metalurgia e

Materiais, São Paulo, v.4, n.4, p. 43-46, abr.-jun. 2008. Disponível em: <[www.http://tecnologiamm.com.br/](http://tecnologiamm.com.br/)>. Acesso em: 13 abr. 2013.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **A Comprehensive Analysis of Biodiesel - Impacts on Exhaust Emissions**, 2002.

FAIRBANKS, M. **Glicerina: Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado de glicerina, incentivando a descobrir novas aplicações**. Revista Química e Derivados, p. 487, 2009.

FALCÃO, C. **Projeto Mecânico - Vasos de Pressão e Trocadores de Calor Casco e Tubos**. 2008.

FONTANA, M. G. **Materials Science and Engineering: Corrosion Engineering**. 3. ed. Mcgraw-hill, 1986.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6° Rio de Janeiro: Ltc, 2011.

GOLOVIN, V. A.; KUBLITSKII, K. V. **Materials science and corrosion protection: corrosion damage to heat-exchanger pipes and anticorrosion repair methods**. Chemical And Petroleum Engineering, St. Petersburg, v. 39, n. , p.7-8, 2003.

GONÇALVES, E. S. **Projeto de catalisadores para reações com gás de síntese**. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001.

HABIB, M. A.; BEM-MANSOUR, R; BADR, H. M.; SAID, S. A. M.; AL-ANIZI, S.S. **Erosion in the tube entrance region of a shell and tube heat exchanger**. International Journal Of Numerical Methods For Heat & Fluid Flow, Saudi Arabia, p. 143-160. 15 jan. 2005.

HOLMAN, J. P. **Transferência de calor**. São Paulo. McGraw-Hill do Brasil, 1983.

CHARLES, J. **Composition and Properties of Duplex Satinless Steel**. Welding in the world. v 36, p. 43 – 54, 1995.

Kakaç, S; Liu, H. **Heat Exchangers: Selection, Rating and Thermal Design**. CRC Presso, 2002, 2° edição.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo. Edgard Blucher Ltda, 2006, 1ª edição.

LACOMBE, P.; BAROUX, B; BERANGER, G. **Stainless Steel**. Les Editions de Physique Les Ulis. 1993

LAI, J. C. S.; BREMHORTS, K. **Control of corrosion-erosion of the tube inlets of shell and tube heat exchangers**. St. Lucia, n. 145, p.101-112, 1979. University of Queensland – Australia.

LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Disponível em <<http://www.planalto.gov.br>>. Acesso em 28 de out de 2012.

LULA, R. A. **Stainless Steels**, American Society for Metals. 1986.

MANTEL, M. J. **SEMINÁRIO INOX 2000**. Roças Novas, MG. Anais. Timóteo: Acesita, p. inicial e p. final, 2000

MATTEI, L. F. **Programa nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): trajetória, situação atual e desafios**. 2008. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/9/79.pdf>>. Acesso em 12 out. 2012

MESQUITA, E. L. A.; RUGANI, L. L. **Estampagem dos aços inoxidáveis**. DEZEMBRO - 1997. Disponível em: <[www.acesita.com.br](http://www.acesita.com.br)>. Acesso em: 15 out. 2012.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO – SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA. **Biodiesel**. Série Cartilhas Técnicas, 2006.

MITCHELL, B. S. **An introduction to Materials Engineering and Science: for chemical and materials engineers**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.

MITTELBAH, M.; TRITTHART, P. **J. AM. Oil Chemical Soc.** 1998, 42 – 431.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C., **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**, Química Nova, vol. 32(3), p. 639-648, 2009.

OCHOA, D. M. L. **Estudo do desgaste erosivo-corosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento**. 2007. 176 f. Tese (Doutorado) - Poli USP, São Paulo, 2007.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**. Editora Hemus, 2004.

PARENTE, E. J.de S. et al. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68p.

PAGLIARO, M.; Rossi, M. **The Future of Glycerol - New Usages for a Versatile Raw Material**, RSC Publishing: Cambridge, 2008.

PELLICIONE, A. da S. et al. **Análise de Falhas em Equipamentos de Processo: Mecanismos de Danos e Casos Práticos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012

PIMENTA, G.; PÉPE, N. **Corrosão induzida por microorganismos em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304/316 aplicados em sistemas de distribuição de água**. 2003.

PLÁ, J. A. **Perspectivas do biodiesel no Brasil. Indicadores Econômicos FEE**. Porto Alegre, v.30, n.2, p.179-190, set. 2002.

PONTE, M. J. **Formas de corrosão**. Disponível em: <<ftp:demec.ufpr.br/disciplinas/FTM192/CAPITULO25203.ppt>>. Acesso em: 16 abr. 2013.

RAMOS, S. **Start Up e Operação de Planta de Produção de Biodiesel**. Erechim-RS. 2010. Treinamento operacional equipe empresa Olfar S/A.

RAMOS, L. P. **Glicerina - Sub-Produto do Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/bolha-glicerina-24-06-07.htm>>. Acesso em: 22 fev. 2011.

REVIE, R. W. (Ed.). **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3° ed. New Jersey. John Willey & Sons Inc. 2011.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York, McGraw-Hill, 2000.

SANTOS, M. A. dos. **Inserção do Biodiesel na matriz energética brasileira: aspectos técnicos e ambientais relacionados ao seu uso em motores de combustão**. 2007. Dissertação (Mestrado) – USP – SP. 2007.

SAUNDERS, E. A. D. **Heat exchangers: Selection, Design and Construction**. New York, NY: Longman Scientific & Technical, 1988.

SCHWEITZER, P. A. P. E. **Fundamentals Of Metallic Corrosion**. Atmospheric and Media Corrosion of Metals. Second Edition - 2006, Taylor & Francis Group, LLC

SCHWEITZER, P. A. P. E. **Metallic Materials**. Physical, Mechanical, and Corrosion Properties. 2003, Marcel Dekker, Inc.

SCHWEITZER, P. A. P. E. **Encyclopedia of Corrosion Technology**. 2004, Marcel Dekker, Inc.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Biodiesel**. Cartilha Técnica. 2007.

SEDRICKS, A. J., **Corrosion of Stainless Steels**. 2ª ed. A Wiley- Interscience Publications, New York, 1996.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**. Ouro Preto, 2007.

SHACKELFORD J. F. **Ciências dos Materiais**. 6º Ed., 2008, Pearson – SP

SHUAIB, A. N. **Setting initial clearance limits for sound roller expanded tube-sheet joints in shell and tube heat exchanger maintenance**. Journal Of Quality In Maintenance Engineering, Dhahran, v. 12, n. 1, p.89-99, 2006.

SIDERAÇÃO (Ed.). **Aços Inoxidáveis: Equivalência de Normas**. Disponível em: <<http://www.sideracofitas.com.br>>. Acesso em: 05 nov. 2012.

SILVA, N. de L. da. **Produção de Biodiesel: Processo e Caracterizações**. 2010. 192 f. Tese (Doutorado) - Unicamp, Campinas - SP, 2010.

SILVA, A. **Aços de Alta Liga**. Instituto Técnico Superior. Disponível em: <[www.dem.ist.utl.pt](http://www.dem.ist.utl.pt)>. Acesso em: 08 nov. 2012.

SHEIR, L. L.; JARMAN R. A.; BURSTEIN, G. T. (Ed.). **Corrosion: Metal Environment Reactions**. 3º Ed. 2000.

SOLOMON, H. D.; NICHOLLS, J. M., **Duplex Sainless Steels – A tale of two phases**. ASM Materials Park, OH, EUA, 1984.

TELLES, P. C. S. **Tubulações Industriais – Materiais, Projeto, Montagem**. 10<sup>a</sup>. Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2001.

TEMA - Tubular Exchanger Manufacturers Association. **Standards of The Tubular Exchanger Manufacturers Association**. 8th. ed. New York: TEMA, 1999.

VALLIYAPPAN, T. **Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes**. Universidade de Saskatchewan, Canadá, 2004.