

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LUIZ HENRIQUE ANTUNES

**CORROSÃO EM PISTÕES AUTOMOTIVOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS
ELETROQUÍMICAS EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO COM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

LUIZ HENRIQUE ANTUNES

**CORROSÃO EM PISTÕES AUTOMOTIVOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS
ELETROQUÍMICAS EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO COM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES**

**Corrosion on automotive pistons by electrochemical techniques in sodium
chlorides solution with different concentrations**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Wagner da Silveira.

FRANCISCO BELTRÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento do trabalho, mesmo para fins comerciais, sem a possibilidade de alterá-lo, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

LUIZ HENRIQUE ANTUNES

**CORROSÃO EM PISTÕES AUTOMOTIVOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS
ELETROQUÍMICAS EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO COM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 10 de dezembro de 2021

Orientador Prof. Dr. Wagner da Silveira
(Doutorado)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^ª. Dr^ª. Thalita Grando Rauen
(Doutorado)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^ª. Dr^ª. Tania Maria Cassol
(Doutorado)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

FRANCISCO BELTRÃO

2021

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre me proporcionaram confiança e total apoio nas situações mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, pela essência da vida e por ter me proporcionado paciência e sabedoria durante a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, Luiz Carlos Antunes e Fátima Aparecida Teixeira Antunes, a minha irmã Letícia de Fátima Antunes Braga e ao meu cunhado Diego Braga, pela confiança e pelo apoio fornecido.

A minha noiva, Jaqueline Angela Firmino, por todo seu amor, compreensão, pela confiança e paciência em ouvir minhas diversas reclamações.

Ao Prof. Dr. Wagner da Silveira pela amizade, paciência e total apoio durante a elaboração deste trabalho.

Às professoras Dra. Tania Maria Cassol e Dra. Thalita Grando Rauen pelas dicas enriquecedoras para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao Instituto Senai de Botucatu – SP, em especial ao coordenador das atividades técnicas, Sr. Marcos Antônio Escareli e ao orientador de práticas profissionais Sr. Nelson Paes Junior, pela ajuda fornecida no corte das peças.

Ao instituto de química da UNESP de Araraquara – SP, pela realização das análises de corrosão. Em especial ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti e ao Me. Raone Cardoso De Carvalho Silva, pela prestatividade e total apoio durante a realização dos ensaios.

Agradeço a central de análises químicas instrumentais – CAQI da USP campus São Carlos e ao Sr. André Luiz Tognon pela execução das análises de composição química por meio da técnica de fluorescência de raios X – FRX.

A todos os docentes da UTFPR - Francisco Beltrão que contribuíram com o enriquecimento de minha formação.

Aos meus amigos de faculdade pela amizade e pelos bons momentos vividos durante a jornada acadêmica.

“O impossível não é um fato, é apenas uma
opinião.”
(Mário Sergio Cortella)

RESUMO

As ligas de alumínio têm sido amplamente utilizadas na fabricação de peças automotivas, em virtude de sua resistência, baixa densidade e em decorrência da formulação de diversos tipos de ligas. O objetivo desta pesquisa foi identificar a capacidade de resistência à corrosão de um pistão de automóvel feito com uma liga de alumínio quando submetido a ensaio de polarização cíclica com diferentes concentrações de uma solução de NaCl. Neste trabalho, foi realizada a identificação das fases existentes na superfície do material através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva EDXS e a caracterização microestrutural, por meio das imagens obtidas pelo método de microscopia óptica MO e microscopia eletrônica de varredura MEV. Na análise de MO com magnificação de 500X, foi observada a presença de 4 regiões distintas na superfície, em virtude da diferente coloração. Posteriormente, foi efetuada a imagem da superfície com MEV para a identificação da composição química destas fases com EDXS. As medidas foram feitas em triplicata e através da sua composição química foram constatadas as fases com base nos dados aproximados da técnica com a literatura. Logo, os dados obtidos nas regiões 1, 2, 3 e 4 se aproximaram das fases Al- α , β de sílico, Al_9FeNi , π - $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe}$ respectivamente. Durante as medidas eletroquímicas, os resultados mostraram que, para as soluções mais concentradas de cloreto ($0,6$ e $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaCl), houve uma maior tendência a corrosão em potencial de circuito aberto. Em virtude desta agressividade, foi realizado o ensaio de PCA em uma solução mais branda de ($\text{NaCl } 0,001 \text{ molL}^{-1} + 0,1 \text{ molL}^{-1}$ de Na_2SO_4). A solução de sulfato foi adicionada para evitar os efeitos de queda ôhmica, onde foi proporcionado melhores resultados, sendo empregada na técnica de polarização cíclica. Apesar da resistência na técnica de PCA, o material se mostrou frágil nos ensaios de polarização devido a formação de pites, além do efeito de histerese positiva observado durante as trajetórias das curvas de polarização. Na análise de composição química por fluorescência de raios-X, foram identificadas a presença dos seguintes elementos: Al, Si, Mg, Cu, Fe, P Ni, que estão associados a formulação do material, onde suas composições devem ser rigorosamente controladas para evitar a formação de pilhas de corrosão.

Palavras-chave: caracterização; PCA; polarização; histerese.

ABSTRACT

Aluminum alloys have been widely used in the manufacture of automotive parts, due to their strength, low density and due to the formulation of different types of alloys. The objective of this research was to identify the corrosion resistance capacity of an automobile piston made with an aluminum alloy when subjected to cyclic polarization test with different concentrations of a NaCl solution. In this work, the identification of the existing phases on the surface of the material was carried out through the EDXS energy dispersive spectroscopy technique and the microstructural characterization, through the images obtained by the MO optical microscopy and SEM scanning electron microscopy methods. In the OM analysis with 500X magnification, the presence of 4 distinct regions on the surface was observed, due to the different coloration. Subsequently, the surface was imaged with SEM to identify the chemical composition of these phases with EDXS. The measurements were made in triplicate and through its chemical composition the phases were verified based on the approximate data of the technique with the literature. Therefore, the data obtained in regions 1, 2, 3 and 4 approximated the phases Al- α , β of silica, Al₉FeNi, π -Al₈Si₆Mg₃Fe respectively. During the electrochemical measurements, the results showed that, for the most concentrated solutions of chloride (0.6 and 0.1 molL⁻¹ of NaCl), there was a greater tendency to corrosion in open circuit potential. Due to this aggressiveness, the PCA test was carried out in a milder solution of (NaCl 0.001 molL⁻¹ + 0.1 molL⁻¹ of Na₂SO₄). The sulfate solution was added to avoid the ohmic drop effects, which provided better results, being used in the cyclic polarization technique. Despite the resistance in the PCA technique, the material proved to be fragile in polarization tests due to pitting, in addition to the positive hysteresis effect observed during the trajectories of the polarization curves. In the chemical composition analysis by X-ray fluorescence, the presence of the following elements was identified: Al, Si, Mg, Cu, Fe, P Ni, which are associated with the material formulation, where their compositions must be strictly controlled to avoid the formation of corrosion piles.

Keywords: description; PCA; polarization; hysteresis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado da produção de alumínio	19
Figura 2 - Representação de uma célula aplicada no processo de eletrólise	21
Figura 3 - Alumínio e suas combinações	22
Figura 4 - Classificação das ligas fundidas	25
Figura 5 - Esquema de uma célula eletroquímica	26
Figura 6 - Esquema de uma pilha galvânica	28
Figura 7 - Corrosão galvânica em materiais acoplados	28
Figura 8 - Dupla camada elétrica formada a partir da imersão de metais em solução	30
Figura 9 - Valores de potencial padrão	31
Figura 10 - Gasolina automotiva	35
Figura 11 - Ataque promovido pelo H ₂ S a liga metálica de Fe	38
Figura 12 - Cavidades formadas no material devido ao surgimento de pites	39
Figura 13 - Corrosão por pite no alumínio	40
Figura 14 - Regiões de aplicação da sobretensão anódica e catódica	44
Figura 15 - Sistema de funcionamento da célula	45
Figura 16 - Exemplo de uma curva polarização cíclica	46
Figura 17 - Histerese positiva	47
Figura 18 - Histerese negativa	48
Figura 19 - Amostra adquirida do pistão	50
Figura 20 - Divisão dos discos	51
Figura 21 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios	52
Figura 22 - Amostras após o polimento pelo método 1 (a) alumina e 2 (b) sílica	55
Figura 23 - Imagens geradas pela MO com magnificação de 200x sendo a imagem (a) método 1 e a imagem (b) método 2	57
Figura 24 - Imagens da superfície pela técnica de MEV - imagem (a) e por MO- imagem (b)	57
Figura 25 - Potencial de circuito aberto E _{ocp} obtido em diferentes concentrações de cloreto	60
Figura 26 - Imagem da superfície do material após 18 h de E _{ocp} para as soluções 0,6 molL ⁻¹ (a) e 0,1 mol L ⁻¹ (b) de NaCl	61
Figura 27 - Ensaios em E _{ocp} por 18h em solução de (Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ + NaCl 0,001 molL ⁻¹)	61
Figura 28 - Imagens da superfície metálica após 18 h de E _{ocp} para solução (0,001 molL ⁻¹ NaCl + 0,1 molL ⁻¹ Na ₂ SO ₄)	62
Figura 29 - Curva de polarização cíclica	63
Figura 30 - Imagem gerada por MO da amostra após CPC em 0,1 molL ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + 0,001 molL ⁻¹ NaCl, em (a) alguns mV antes de se iniciar a corrosão por pites, em (b) logo ao se iniciar a corrosão por pites e em (c) após formação e estabilização da corrosão por pites	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração de enxofre e octanagem na gasolina	35
Tabela 2 - Composição química da amostra pela técnica de FRX.....	54
Tabela 3 - Dados dos elementos de liga em %massa/massa pela técnica de EDXS	58
Tabela 4 - Dados obtidos das curvas de polarização cíclica.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPC	Curva de polarização cíclica
DDP	Diferença de Potencial
EAC	Etanol Anidro Combustível
Ecorr	Potencial de Corrosão
EHC	Etanol Hidratado Combustível
MolL ⁻¹	Molaridade
PCA	Potencial de Circuito Aberto

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
CO ₂	Dióxido de Carbono
H ₂ S	Ácido Sulfídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
Br ⁻	Brometo
Cl ⁻	Cloreto
F ⁻	Fluoreto
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Al(OH) ₃	Hidróxido de alumínio
Mg	Magnésio
O ₂	Oxigênio
S	Enxofre
Si	Silício
SO ₄ ⁻²	Sulfato
V	Volume
P	Pressão
Ti	Titânio
ZnSO ₄	Sulfato de zinco
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	PROBLEMA	16
3	OBJETIVOS	17
3.1	Objetivo geral	17
3.2	Objetivos específicos	17
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
4.1	Alumínio e suas ligas	18
4.1.1	Produção do alumínio.....	18
4.1.2	Classificação das ligas de alumínio e processamento	22
4.2	Corrosão	25
4.2.1	Corrosão eletroquímica / galvânica	25
4.2.2	Potencial padrão.....	29
4.2.3	Equação de Nernst.....	32
4.3	Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis	34
4.3.1	Gasolina automotiva	34
4.3.2	Etanol combustível	35
4.4	Corrosão química	37
4.5	Corrosão eletrolítica	38
4.6	Corrosão por pites	38
4.7	Polarização cíclica	42
5	MATERIAIS E MÉTODOS	49
5.1	Composição química	49
5.1.1	FRX	49
5.1.2	Microscopia óptica (MO).....	49
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDXS)	50
5.2	Preparação das amostras	50
5.3	Ensaio eletroquímico	52
5.3.1	Potencial de circuito aberto	53
5.3.2	Polarização cíclica	53
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1	Análise química por FRX	54
6.2	Polimento e caracterização química MEV/EDXS	55

6.3	Técnicas eletroquímicas	59
6.3.1	Dados de potencial de circuito aberto	59
6.3.2	Curvas de polarização cíclica	62
7	CONCLUSÃO	67
8	PERSPECTIVAS FUTURAS	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Estudos revelam que as indústrias automotivas têm utilizado o alumínio e suas ligas com maior frequência na fabricação de veículos. Este efeito é decorrente das boas propriedades mecânicas apresentadas pelo material, o qual é considerado um bom condutor de energia térmica e resistente à corrosão. Além de suas excelentes características, sua baixa densidade contribui potencialmente para a economia de combustível comparado a outros metais como ferro e aço (RODRIGUES, 2012).

Apesar disso, sua combinação com outros elementos químicos têm resultado em uma infinidade de ligas. Fato que tem contribuído para a melhoria das propriedades do material e, por consequência, este efeito tem reduzido a sua resistência à corrosão em relação ao alumínio puro, devido aos diferentes potenciais de corrosão (SCARABOTTO, 2018).

Todo metal possui um determinado potencial eletroquímico, onde os mais nobres (elevados) são menos propensos aos mecanismos de corrosão, enquanto os potenciais menos nobres (menores) estão sujeitos à ação deste evento. Durante o incremento de elementos de ligas no processo de fundição, é necessário promover o controle da composição química, pois seu efeito está atrelado à formação de fases intermetálicas que possuem potenciais mais elevados em relação ao alumínio. Isso possibilita que o mesmo seja atacado, gerando sérios danos ao metal devido às reações corrosivas (QUARTIERMEISTER, 2017).

Logo, este efeito aumenta a taxa de corrosão, que é considerada um fenômeno natural gerado através da deterioração dos materiais devido à diferença de potencial entre os eletrodos. Através da ação destes mecanismos, vários gastos financeiros têm ocorrido com frequência no Brasil e no mundo, o que acaba promovendo enormes prejuízos (GENTIL, 2012). Estima-se que as perdas econômicas, associadas a este tipo de evento, possam atingir cerca de 5% das receitas de nações industrializadas, devido aos gastos gerados com manutenções e reparos dos materiais (CALLISTER; WILLIAN, 2021).

Existem diversos tipos de corrosão associadas às peças automotivas, sendo que uma delas é a corrosão metálica. Sua ação ocorre devido à presença de agentes oxidantes, tais como: Cl^- , SO_4^{2-} e H_2O , que são responsáveis pela desestabilização do material. Estas substâncias são encontradas em combustíveis e

podem potencializar a ação de mecanismos de corrosão devido a alteração do pH (AMBROZIN *et al.*, 2009).

Já a corrosão eletroquímica pode ser caracterizada como um processo espontâneo, o qual ocorre através de um simples contato entre o metal e a solução eletrolítica, onde torna-se um meio ativo para o surgimento das reações químicas geradas pela corrosão. Esses tipos de reações podem ser classificadas como: anódicas (oxidação) e reações catódicas (redução), sendo que elas promovem a deterioração do material (MERÇON; GUIMARÃES; MAINIER, 2004).

Outro tipo de corrosão comum em componentes automotivos é a corrosão galvânica, que é semelhante ao mecanismo eletroquímico. Suas reações são decorrentes do contato de metais com soluções eletrolíticas ou mediante ao acoplamento de materiais. As ações deste mecanismo eletroquímico têm gerado grandes transtornos, devido ao agravamento das estruturas dos materiais causados pelas reações catódicas e anódicas (GENTIL, 2012).

Por outro lado, existem outros compostos que acarretam danos às ligas de alumínio em regiões localizadas, como é o caso da corrosão por pites, devido à formação de pequenos buracos na superfície metálica. Seu início é resultante do contato entre o material e soluções que apresentam cloreto em sua estrutura, sendo que a alta difusividade deste composto promove a ruptura das películas protetoras e gera a dissolução do Al (KANG, 2019).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é realizar o estudo da corrosão no pistão de um motor, o qual é predominantemente feito de uma liga de alumínio, por meio de técnicas eletroquímicas em meio de cloreto de sódio. A finalidade é analisar os parâmetros de corrosão envolvidos na técnica de polarização cíclica, tais como: potencial de pites, densidade de corrente e potencial de corrosão. Em seguida promover um estudo sobre a composição química do material.

2 PROBLEMA

O alumínio é um dos metais mais consumidos no planeta devido às suas características físico-químicas. Considerado um material leve, reciclável e versátil, possui uma infinidade de combinações com diversos elementos químicos, para a obtenção de novos materiais conhecidos como 'ligas de Al' (SILVA, 2018).

A adição de elementos de liga tem aumentado o processo de fabricação de peças automotivas, devido a modificação das propriedades mecânicas do material. Isso ocorre, pois alguns compostos promovem elevados índices de fluidez, facilitando o preenchimento dos moldes (OLIVEIRA; ROCHA, 2014).

Além das propriedades mecânicas, sua resistência à corrosão decorre do processo de passivação, gerado, naturalmente, pelo material através do contato com soluções oxidantes, onde é formada uma fina película de óxido de alumínio. Apesar de resistente à corrosão, o Al e suas ligas estão sujeitos aos ataques eletroquímicos causados pela ação de agentes oxidantes, responsáveis pelo surgimento da corrosão localizada. Este tipo de corrosão está associado à formação de pites em pequenas regiões da superfície do material (SCARABOTTO, 2018).

Uma das principais causas destes mecanismos de corrosão em peças de motores está associada à utilização de combustíveis. Os compostos como o etanol e gasolina possuem contaminantes que potencializam seu aspecto oxidante. Isto ocorre devido às impurezas encontradas no etanol como, por exemplo, água, íons SO_4^{2-} , acetato e Cl^- , que são prejudiciais aos componentes automotivos (COSTA, 2017). Em contrapartida, o caráter corrosivo da gasolina está atribuído aos compostos de S e água presentes em seu meio.

Outra substância que contribui para o deterioramento das peças são os aditivos oxigenados tais como: álcoois alifáticos e ésteres, que podem promover a formação de ácidos, levando a oxidação de hidrocarbonetos (SANTANA, 2015; SENA, 2019). Também, elevadas temperaturas podem contribuir para a formação da corrosão química, pois gases e vapores produzidos na câmara de combustão estão em contato com os materiais, podendo gerar a ação deste mecanismo químico de corrosão (SANTANA, 2015).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Identificar a capacidade de resistência a corrosão de um pistão de automóvel feito a partir de uma liga de alumínio, quando submetido aos ensaios de polarização cíclica com diferentes concentrações de cloreto de sódio.

3.2 Objetivos específicos

- Realização dos ensaios de polarização cíclica para a identificação do potencial em que ocorre a formação de pite;
- Avaliar o comportamento do material em meio a solução de cloreto de sódio através da técnica de potencial em circuito aberto;
- Promover uma tentativa de caracterização das fases existentes na superfície metálica através das técnicas de MO e MEV e EDXS, correlacionando os dados de composição química com a literatura.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Alumínio e suas ligas

4.1.1 Produção do alumínio

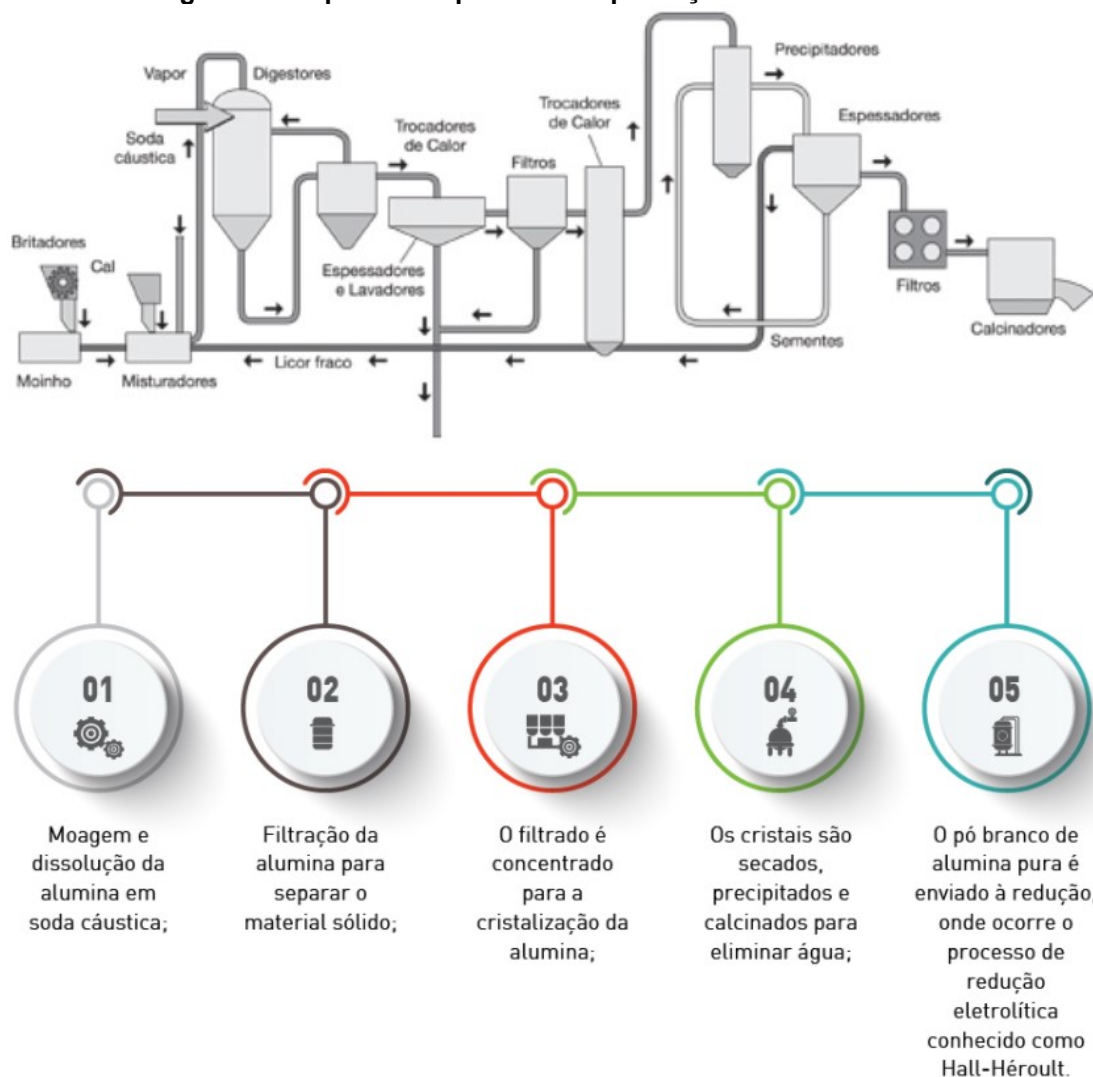
O Al é um metal branco brilhante que apresenta baixa densidade, boa ductilidade e elevada maleabilidade. É encontrado na natureza através da combinação com rochas, como por exemplo: feldspatos, micas e minerais como a bauxita. Apesar de constituir cerca de 1% da massa da Terra, é considerado o primeiro metal e o terceiro elemento químico em maior abundância do planeta (GENOVESE; QUEIRÓS; GENOVESE, 2020).

Sua produção é baseada nos processos químicos aplicados ao minério de bauxita, no qual é extraída a alumina. Por outro lado, há a necessidade de purificação do composto, que ocorre pelo processo Bayer. Nesta etapa são envolvidos uma série de estágios como: digestão, clarificação, lavagem, precipitação e calcinação. Após o tratamento, o óxido de alumínio é solubilizado e enviado ao processo eletrolítico. Esta técnica visa fornecer condições favoráveis à redução do alumínio, devido ao uso de células Hall-Héroult (PERATELLO, 2018).

Além disso, alguns aspectos operacionais são considerados de extrema importância para sua produtividade, como por exemplo, a escolha do eletrólito que é responsável pela condutividade de cargas elétricas e solubilização da alumina. Outra questão está associada ao controle de sua concentração dentro da célula, pois o excesso de Al_2O_3 pode provocar a formação de cascas ou lama que impossibilita a passagem de cargas elétricas (MARINHO, 2019).

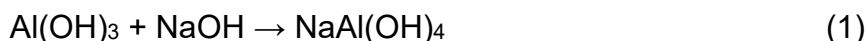
A Figura 1 mostra um esquema simplificado da produção de Al.

Figura 1 - Esquema simplificado da produção de alumínio



Fonte: ABAL (2019)

De acordo com a Figura 1, o minério é destinado, inicialmente, ao processo de moagem, com a finalidade de reduzir o tamanho dos grãos e aumentar sua superfície de contato. Este estágio facilita o ataque da solução de hidróxido de sódio, a qual é responsável pela solubilização da alumina tri-hidratada contida na etapa de digestão, onde é formada uma pasta. Entretanto, a adição de cal promove o controle de resíduos de fosfatos contidos no licor que gera estabilidade a solução de aluminato de sódio, conforme a reação demonstrada na Equação 1 (FROTA, 2012).



Após o processo de digestão, o aluminato de sódio, contendo alta quantidade de impurezas, é destinado ao processo de clarificação, que é composto por 3 etapas: decantação, lavagem e filtração, sendo responsáveis pela remoção de compostos indesejáveis. Já no espessador, é realizada a decantação para a remoção de contaminações, onde o fluido sobrenadante é retirado e bombeado para sua filtragem. A lama resultante da decantação é destinada aos lavadores para a recuperação do resíduo do aluminato e NaOH (FROTA, 2012).

Ao ser filtrado, o fluido denominado licor rico é resfriado em trocadores de calor para a elevação do grau de saturação de alumina. Em seguida, é conduzido ao processo de precipitação. Logo nesta etapa, são acrescentadas grandes quantidades de Al(OH)_3 , que promovem a formação de partículas aglomeradas, classificadas como maiores e finas. Depois de formados, os aglomerados grandes são designados a lavagem para a remoção da alcalinidade, onde é gerado o hidrato de alumínio, conforme a reação representada na Equação 2. Enquanto isso, os menores são realocados ao processo de reciclagem no qual são reaproveitados (SANTOS, 2019).



Posteriormente a lavagem, são encaminhados a etapa final de calcinação, onde são empregadas altas temperaturas acima de 960°C para a retirada da umidade presente nos hidratos. Mediante a este aquecimento, ocorre a formação de alumina e água conforme mostra a reação química representada pela Equação 3 (SANTOS, 2019).

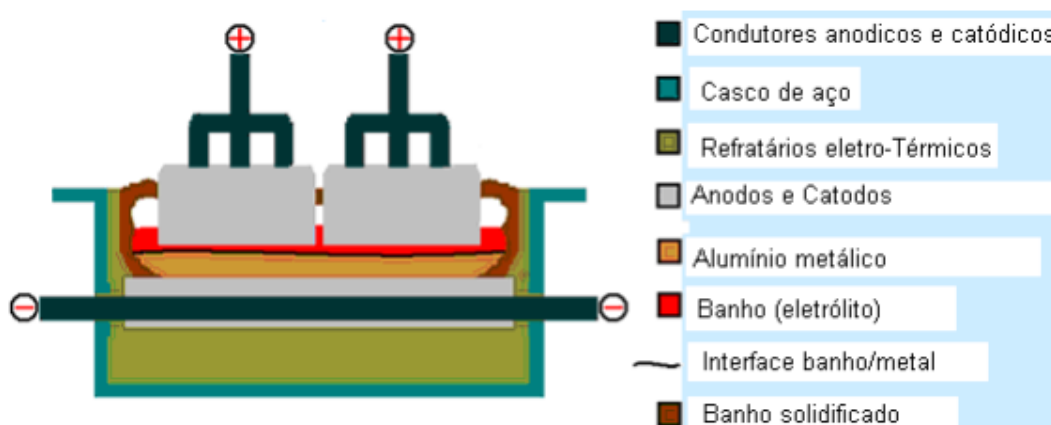


Uma técnica aliada ao processo Bayer para a produção do Al a partir da alumina, foi descoberta pelo americano Charles Martin Hall e o francês Paul Héroult. O método considerado economicamente viável consiste em promover a redução do alumínio, através das reações geradas pelo deslocamento de cargas elétricas. Este

processo é realizado por meio da dissolução da alumina, que é alimentada na célula em contato com o eletrólito (SCHNEIDER, 2012).

A Figura 2 mostra um esquema representativo de uma célula eletrolítica empregada na produção de Al.

Figura 2 - Representação de uma célula aplicada no processo de eletrólise



Fonte: Schneider (2012)

Durante a passagem de corrente, o ânodo constituído de carbono é carregado positivamente, enquanto o terminal catódico é saturado de cargas negativas. O fluxo de corrente entre os terminais que atravessam a solução eletrolítica promovem a dissolução da alumina na forma de íons $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$, que são atraídos pelas cargas opostas localizadas na área catódica, conforme mostra a reação química representada na Equação 4 (MARINHO, 2019).

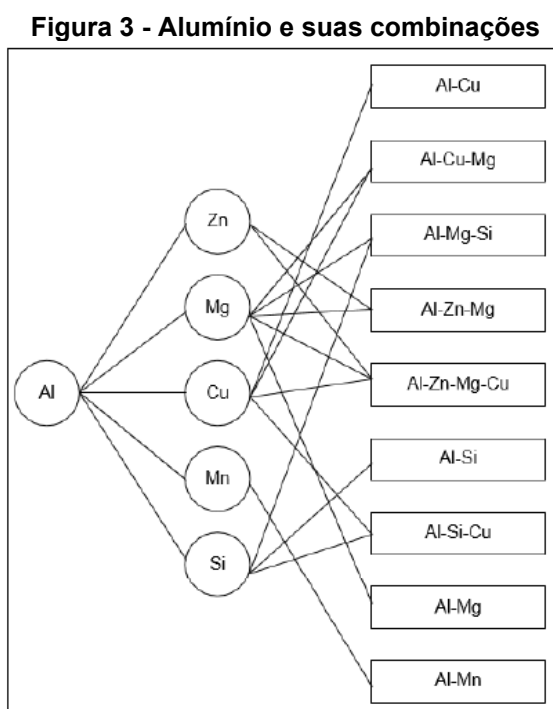


Ao ser atraído, o Al é reduzido a um composto metálico na forma de líquido e se deposita ao fundo da cuba eletrolítica. Posteriormente, é retirado e enviado para a obtenção de novos materiais. Além disso, o terminal anódico, que é rico em cargas positivas, favorece a reação entre os ânions $\text{O}_{3^{-2}(\text{aq})}$ dissociados da alumina e o carbono contido no ânodo, onde é gerado gás carbônico, conforme demonstrado na Equação 4 (MARINHO, 2019).

4.1.2 Classificação das ligas de alumínio e processamento

Diversos setores industriais da engenharia, em especial as indústrias automotivas, têm adotado o uso do alumínio e suas ligas nos processos de fabricação, devido a excelente propriedade mecânica do material. Tal efeito está associado à busca por uma melhoria contínua da liga, através da adição de elementos como: Cu, Si, Mn, Mg, Fe, Ni ao alumínio (RODRIGUES, 2012).

Além disso, estima-se que o alumínio possa ser combinado com mais de 100 elementos, onde são formados diversos tipos de ligas, atrelados ao acréscimo de compostos químicos, conforme mostra a Figura 3 (SILVA, 2018).



Fonte: Silva (2018)

Apesar da alta capacidade de combinação devido à adição de elementos de liga, pode ocorrer sérios problemas ao material se a composição química não for relativamente controlada, gerando alterações na resistência à corrosão. Logo, esta variação é decorrente da formação de compostos intermetálicos que possuem potencial distinto da matriz de alumínio, onde este efeito promove o surgimento de mecanismo de corrosão localizada, devido à formação de micropilhas (REIS; MARTINS; COSTA, 2017).

Outro aspecto está associado à modificação das propriedades mecânicas do material, cujo efeito é decorrente das características particulares de cada elemento químico, que promove grandes influências na obtenção do produto final através do processo de fundição. Se sabe que a adição desses elementos de liga pode promover a modificação das propriedades mecânicas do material e essas modificações são decorrentes de cada composição dos elementos químicos, as quais são adicionadas ao produto final, que é feito através do processo de fundição. Além disso, é indispensável conhecer as vantagens e desvantagens de cada elemento químico em relação a sua fluidez, resistência à corrosão, usinabilidade, entre outros (SCARABOTTO, 2018).

Abaixo estão listados os elementos de liga mais utilizados em combinação com o alumínio e suas descrições em relação às propriedades individuais.

Silício: Dentre os elementos mais utilizados, vale destacar o uso do silício, que é responsável em garantir a elevada fluidez do alumínio em estado líquido. Além disso, promove resistência a trincas e diminui indícios de porosidade das peças. Apesar de resistente à corrosão, sua adição em excesso pode dificultar o processo de usinagem da liga devido a alta dureza (GREGOLIN, 2019).

Cobre: O cobre, por exemplo, possui boas propriedades, onde seu acréscimo acarreta o aumento da resistência mecânica. Por ser um metal maleável, auxilia no processo de usinagem e possibilita uma menor contração quando fundido. Entretanto, elevadas quantidades podem causar redução da fluidez da liga e, conseqüentemente, diminuir a resistência à corrosão, tornando a liga mais frágil (GREGOLIN, 2019).

Magnésio: O magnésio possibilita maior capacidade de soldagem da liga nos moldes e aumenta a resistência mecânica do material, além de proteger contra os ataques causados por agentes de corrosão (SCARABOTTO, 2018).

Ferro: O ferro é constituído de um material na forma de impureza, onde seu teor mássico deve ser devidamente analisado. Entretanto, estima-se que quantidades acima de 1,5% podem contribuir para o surgimento de fases metálicas do tipo AlFeSi, as quais prejudicam as características mecânicas da liga. Apesar destes aspectos, pequenas quantidades podem gerar menor capacidade de soldagem do molde ao ser fundido (GREGOLIN, 2019).

Níquel: Devido a sua alta resistência, compostos de níquel são incorporados aos materiais que estão expostos a elevadas temperaturas, como no caso de

pistões automotivos. Esses componentes estão em contato com a região de queima da mistura ar-combustível, onde é necessário o aumento de sua resistência em virtude da alta liberação de energia térmica. Outra propriedade desempenhada pelo Ni está ligada à estabilidade dimensional, a qual é responsável pelo alívio de tensões sobre o material em razão de sua redistribuição (GREGOLIN, 2019).

As misturas entre Al e seus elementos de liga são realizadas por um processo antigo, porém eficaz na obtenção desses tipos de materiais. O método de fundição é frequentemente utilizado pelas indústrias automotivas devido à facilidade de fabricação, que é realizado a partir do aquecimento até sua fusão seguido de seu resfriamento nos moldes (GROOVER, 2014).

Durante a operação, são empregadas elevadas temperaturas acima de 950°C, a fim de garantir que o material tenha sido fundido. Além do mais, o estado líquido adquirido facilita o escoamento do material nos moldes possibilitando seu preenchimento (GROOVER, 2014).

Os moldes possuem cavidades e geometrias definidas de acordo com o modelo da peça, onde podem ser abertos ou fechados. Esses sistemas possuem geometria elevada devido à contração dos materiais durante o processo de solidificação, sendo necessário conhecer as propriedades físicas dos metais (PERATELLO, 2018).

Após seu preenchimento, a temperatura da fôrma diminui gradativamente em virtude da solidificação do material, nesta etapa são geradas diversas mudanças nas propriedades físicas e mecânicas. Logo, as ligas fundidas são classificadas por código em virtude do elemento de liga predominante, conforme mostra a Figura 4 (JUNIOR, 2020).

Figura 4 - Classificação das ligas fundidas

Ligas Fundidas	
(AA) Séries da Liga	Elemento (s) de liga Majoritário (s)
1XX.X	Al comercialmente puro (≥ 99% de Al)
2XX.X	Cu
3XX.X	Si + Cu e/ou Mg
4XX.X	Si
5XX.X	Mg
6XX.X	Série não utilizada
7XX.X	Zn
8XX.X	Sn
9XX.X	Outros elementos

Fonte: Adaptado de Júnior (2020)

4.2 Corrosão

A corrosão é um fenômeno natural que ocorre, com frequência, em diversos materiais, onde sua presença é detectada através do agravamento das propriedades metálicas em decorrência de seu deterioramento. Além disso, os efeitos danosos aos metais são causados pela ação de mecanismos químicos ou eletroquímicos, a qual é responsável pelo surgimento das reações corrosivas (DANTAS *et al.*, 2021).

Os eventos gerados pela corrosão são conhecidos de acordo com seu aspecto e formato (GENTIL, 2012). Contudo, neste trabalho serão abordados apenas alguns deles, como também serão discutidas de forma simples algumas questões sobre o potencial padrão e equação de Nernst, as quais estão, diretamente, atreladas às reações de corrosão.

4.2.1 Corrosão eletroquímica / galvânica

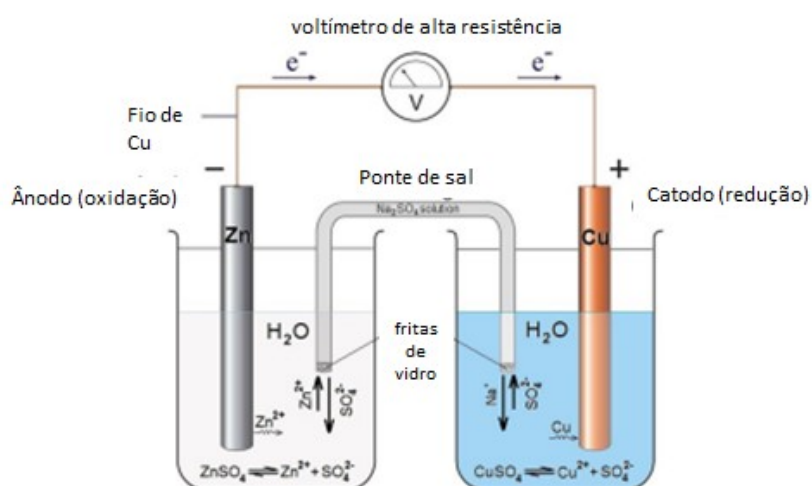
A corrosão eletroquímica é um fenômeno frequente na natureza, devido ao contato dos materiais com soluções iônicas, popularmente conhecidas como

eletrólitos. Essas soluções apresentam grandes quantidades de íons que facilitam as reações de corrosão (FINAMORE, 2016).

As principais características deste mecanismo de corrosão estão associadas à presença de soluções aquosas. Essas soluções possibilitam a formação das células eletroquímicas ou galvânicas, onde são conhecidas como pilhas de corrosão ou pilhas de Daniell (VIDAL, 2020).

Uma célula eletroquímica é um tipo de dispositivo que viabiliza o surgimento das reações redox, através do fluxo de elétrons que atravessa o circuito. Ela é composta por dois tipos de eletrodos que estão em contato com soluções eletrolíticas (iônicas) e são unidos por um fio metálico conectado a um voltímetro, que auxilia na medida da ddp, conforme a Figura 5 (ATIKINS *et al.*, 2018).

Figura 5 - Esquema de uma célula eletroquímica



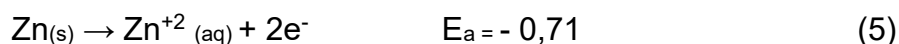
Fonte: Adaptado de Inzelt (2014)

O fio metálico, além de estabelecer a conexão entre os eletrodos, é responsável pela transferência de elétrons do metal mais ativo eletricamente para o menos ativo, gerando a oxidação e redução dos metais. Durante o deslocamento de elétrons entre os corpos metálicos, as reações químicas ocorrem de forma espontânea, sem a atuação de fontes externas, como por exemplo, correntes de fuga, mecanismo característico de pilhas eletroquímicas e galvânicas (ATIKINS *et al.*, 2018).

Além disso, tal interação química está associada ao potencial padrão existente em cada eletrodo, onde ocorre uma ddp entre ambos, a partir do circuito

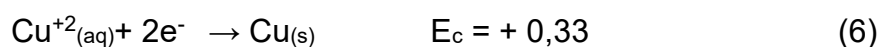
elétrico da célula, promovendo a corrosão. Neste tipo de mecanismo, a oxidação é promovida no ânodo e a redução ocorre no cátodo (SOARES *et al.*, 2019).

De acordo com a Figura 5, para reações de oxirredução, cada átomo de Zn libera cerca de $2e^-$, conforme a reação representada pela Equação 5.



A partir da reação acima, os elétrons contidos no ânodo (eletrodo de Zn) passam pelo circuito elétrico e entram no eletrodo catódico. Ao ceder elétrons aos íons $\text{Cu}^{+2}_{(aq)}$, o eletrodo anódico é dissolvido e assume uma nova configuração. Neste processo eletroquímico, o átomo de $\text{Zn}_{(s)}$ metálico transforma-se em $\text{Zn}^{+2}_{(aq)}$ em formato aquoso (diluído). Em contrapartida, os íons $\text{Cu}^{+2}_{(aq)}$ contidos na solução do compartimento catódico são reduzidos pelas cargas negativas e se aglomeram ao redor do eletrodo catódico, conforme a Figura 5.

A Equação 6 mostra o processo de redução dos íons $\text{Cu}^{+2}_{(aq)}$.



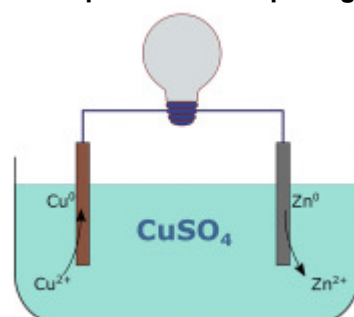
Já na Equação 6, cada átomo de Cu recebe $2e^-$ do compartimento anódico para sua redução. Por outro lado, há um potencial envolvido em cada reação, logo, para a oxidação do $\text{Zn}_{(s)}$, são necessários $-0,71\text{V}$, enquanto para a redução dos íons cobre são estimados $+0,33\text{V}$. Os valores obtidos por meio da tabela de potencial mostram que o átomo de Zn está sujeito ao processo de oxidação devido ao menor potencial eletroquímico (ATIKINS *et al.*, 2018).

A corrosão galvânica é gerada a partir de metais dissimilares que estão em contato elétrico e imersos em um mesmo eletrólito, gerando uma ddp entre os corpos metálicos, causando a corrosão. Este tipo de mecanismo ocorre quando os metais são unidos ou conectados, gerando deslocamentos de cargas elétricas, que causam a oxidação e redução dos metais com potenciais menor e maior, respectivamente (VIVEIROS, 2020).

Além disso, este tipo de corrosão é similar à corrosão eletroquímica, devido às reações espontâneas geradas na pilha. Entretanto, as exceções que diferem a célula galvânica da eletroquímica, estão associadas ao único eletrolítico contido no

simples compartimento onde são acoplados os metais, conforme ilustrado na Figura 6 (VIVEIROS, 2020).

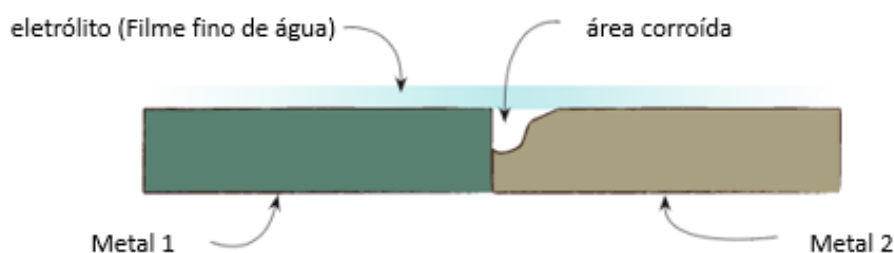
Figura 6 - Esquema de uma pilha galvânica



Fonte: Lacina *et al.* (2018)

Na maioria dos casos, esta forma de corrosão é atribuída como corrosão bimetalica, devido a junção de metais em contato com eletrólitos, onde são formadas pilhas galvânicas que favorecem o mecanismo de corrosão. Na região próxima do acoplamento, a corrosão se manifesta de forma localizada, causando enormes perfurações no metal 2 que atua como ânodo, conforme mostra a Figura 7 (GENTIL, 2012), onde pode ser visto o ataque da corrosão galvânica em materiais acoplados.

Figura 7 - Corrosão galvânica em materiais acoplados



Fonte: Adaptado de Li (2009)

Em alguns casos, materiais como o alumínio e suas ligas soldadas estão suscetíveis a este tipo de corrosão devido à ddp causada em regiões fundidas do material. Tal efeito está associado à elevada temperatura de soldagem e da composição química da liga, o que pode acarretar a formação de pilhas galvânicas, que contribui para a oxidação e redução dos metais (MATTOS, 2018).

Por outro lado, as reações corrosivas no Al provocam a formação de uma fina camada de Al_2O_3 na superfície do metal, conhecida como passivação. Essas películas protegem, parcialmente, o alumínio dos ataques da corrosão galvânica e

eletroquímica. Entretanto, existem outros tipos de metais que são adicionados ao Al que apresentam menores tendências a serem oxidados, como é o caso de Cu e Fe. Esses elementos contribuem para a formação de precipitados intermetálicos, que são considerados altamente catódicos e promovem a formação de pilhas galvânicas, contribuindo para que o alumínio seja atacado preferencialmente (QUARTIERMEISTER, 2017).

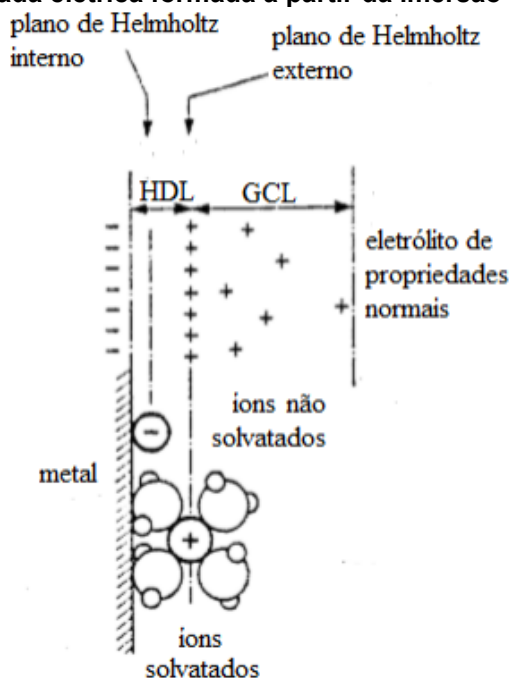
Além dos compostos químicos adicionados, outro aspecto que intensifica as reações de corrosão é o aumento da concentração do eletrólito. Este efeito promove uma maior quantidade de íons dissociados em solução, facilitando a condutividade elétrica. Algumas soluções iônicas são consideradas excelentes condutoras de cargas elétricas, como por exemplo, soluções ácidas, básicas e a água do mar, devido à presença de sais (VIVEIROS, 2020).

4.2.2 Potencial padrão

Um parâmetro responsável pela medida da capacidade dos metais em atrair ou ceder elétrons é o potencial padrão. Esta grandeza química, também denominada como potencial padrão de eletrodo, possui uma grande importância para os estudos eletroquímicos, pois atribui o comportamento das espécies metálicas em solução (ATIKINS *et al.*, 2018).

Na eletroquímica, diversas reações entre metais associadas ao E° são geradas devido aos eletrodos, proporcionando a liberação de íons de forma imediata, quando imersos em soluções aquosas. Este procedimento promove a dissolução dos íons na forma de cátions e a permanência de cargas negativas no metal. Logo, o acúmulo de elétrons favorece seu carregamento e cria um campo elétrico, que permite a formação de uma dupla camada de cargas elétricas na interface metal-solução, conforme a Figura 8 (WOLYNEC, 2003).

Figura 8 - Dupla camada elétrica formada a partir da imersão de metais em solução



Fonte: Moreira (2019)

Na Figura 8 são apresentados dois planos de Helmholtz, onde são denominados como Q e P. Neste contexto, o *plano p* está associado ao excesso de íons metálicos, enquanto o *plano Q* é atribuído às cargas ligeiramente solvatadas e não solvatadas. Apesar de sua dissolução em meio aquoso, outros fatores, como por exemplo, o grau de agitação e o pH, podem impactar diretamente na difusão destes íons e na geração das camadas elétricas (WOLYNEC, 2003; GENTIL, 2012).

Durante os movimentos das cargas, ocorre uma ddp entre os metais e esta variação é obtida por meio de valores tabelados, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 - Valores de potencial padrão

Potenciais-padrão de redução (25 °C, 100 kPa, concentração dos íons: 1 mol/L)			
Semirreação de redução			Potencial de redução E° (V)
Li ⁺ (aq)	+ 1 e ⁻ →	Li ⁰ (s)	-3,05
Mg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	Mg ⁰ (s)	-2,36
Al ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻ →	Al ⁰ (s)	-1,66
Zn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	Zn ⁰ (s)	-0,76
Fe ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	Fe ⁰ (s)	-0,44
Cd ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	Cd ⁰ (s)	-0,40
Ni ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	Ni ⁰ (s)	-0,23
Sn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	Sn ⁰ (s)	-0,14
Pb ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	Pb ⁰ (s)	-0,13
2 H ⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	H ₂ (g)	0,00 (por definição)
Cu ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻ →	Cu ⁰ (s)	+0,34
I ₂ (s)	+ 2 e ⁻ →	2 I ⁻ (aq)	+0,54
Fe ³⁺ (aq)	+ 1 e ⁻ →	Fe ²⁺ (aq)	+0,77
Ag ⁺ (aq)	+ 1 e ⁻ →	Ag ⁰ (s)	+0,80
Br ₂ (ℓ)	+ 2 e ⁻ →	2 Br ⁻ (aq)	+1,09
Cl ₂ (g)	+ 2 e ⁻ →	2 Cl ⁻ (aq)	+1,36
Au ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻ →	Au ⁰ (s)	+1,40
F ₂ (g)	+ 2 e ⁻ →	2 F ⁻ (aq)	+2,87

Fonte: Novais e Antunes (2016)

Na Figura 9, os valores obtidos de potencial padrão foram baseados no eletrodo de hidrogênio, pois a utilização de detectores de potenciais em pilhas eletroquímicas como voltímetro, por exemplo, detecta apenas a variação do potencial entre os eletrodos atribuído como E°_{cel} (ATIKINS *et al.*, 2018).

A importância do eletrodo de hidrogênio está associada a padronização dos potenciais eletroquímicos, conforme os valores localizados na Tabela 9, onde estes potenciais obtidos na concentração de 1 mol L^{-1} e na pressão de 1 bar podem ser utilizados como base para a atenuação de mecanismos de corrosão (ATIKINS *et al.*, 2018).

Por outro lado, ainda na Figura 9, são descritos o comportamento de cada espécie química, ou seja, quanto mais positivo for o potencial, menor será sua capacidade de corrosão. Porém, com o aumento dos valores negativos, os metais estão mais suscetíveis ao desenvolvimento da corrosão, devido ao caráter redutor (WACHTER, 2015).

A ddp medida pelo dispositivo acoplado a célula é atribuída como potencial padrão da célula (E_{cel}°), cujo valor pode ser obtido a partir da diferença entre os

potenciais padrões individuais dos eletrodos anódicos e catódicos, conforme representado na Equação 7 (KOTZ *et al.*, 2016).

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{c}} - E_{\text{a}} \quad (7)$$

Em que:

E_{cel}° : Potencial padrão da célula

E_{a} : Potencial padrão no eletrodo anódico

E_{c} : Potencial padrão no eletrodo catódico

Esta equação permite que, a partir das condições padronizadas, seja encontrado o valor de potencial padrão da célula, resultante da transferência de cargas entre as áreas anódicas e catódicas. Em contrapartida, para condições reais, devem ser atribuídas considerações termodinâmicas associadas à energia de Gibbs, como é o caso da equação de Nernst (KOTZ *et al.*, 2016).

4.2.3 Equação de Nernst

Em um mundo real, as células eletroquímicas dificilmente operam nas condições padrão a 25°C e a concentração de 1 molL⁻¹, conforme as reações da Figura 9. Isso significa que uma célula produzida nas condições ideais pode sofrer mudanças em virtude da variação da temperatura e concentração. A alteração destas variáveis afeta a ddp gerada pelas reações redox, o que implica na determinação de seu potencial (KOTZ *et al.*, 2016).

Apesar destes aspectos ocorridos em condições reais, alguns parâmetros termodinâmicos podem ser utilizados para a determinação do potencial de uma célula em uma dada temperatura, através da relação com a energia de Gibbs. Isto ocorre devido ao trabalho gerado pelos elétrons durante seu deslocamento entre os eletrodos. A movimentação destas cargas produz um trabalho de não expansão, pois não há qualquer tipo de variação no volume do sistema, logo, a ddp produzida na célula é relacionada com a energia de Gibbs, conforme representado na Equação 8. (WACHTER, 2015; ATIKINS *et al.*, 2018).

$$\Delta G = -nFE^{\circ} \quad (8)$$

Em que:

ΔG : Variação da energia de Gibbs

n : É o número de elétrons envolvidos

F : Constante de Faraday

E° : Potencial padrão da célula

Através desta equação, é possível determinar a espontaneidade de uma reação eletroquímica, logo para valores de:

$E^\circ < 0 \rightarrow \Delta G > 0$, a reação é não espontânea

$E^\circ > 0 \rightarrow \Delta G < 0$, a reação é espontânea

O potencial de uma célula é dependente da concentração e da temperatura, isto pode ser observado na equação de Gibbs de reação, conforme representa a Equação 9:

$$\Delta G_r = -\Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (9)$$

Na Equação 9 de Gibbs, ocorre uma relação entre as concentrações das espécies químicas envolvidas no meio reacional, logo, a variação deste parâmetro com a temperatura promove efeitos no potencial da célula (ATIKINS *et al.*, 2018).

Pela definição da energia de Gibbs demonstrada na Equação 8, temos na equação 10:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (10)$$

Em seguida, ao efetuar a divisão total da equação por $-nF$ será obtida a equação de Nernst, conforme demonstrado na Equação 11.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (11)$$

Em que:

E = Potencial observado;

E° = Potencial padrão;

R = Constante dos gases

T = Temperatura em Kelvin

n = Número de elétrons envolvidos

F = Constante de Faraday

$Q = E$ a relação entre: $a_{\text{oxd}} / a_{\text{red}}$

a (reduzido) = Atividade do estado reduzido da espécie

a (oxidado) = Atividade do estado oxidado da espécie

4.3 Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis

Uma preocupação das indústrias automobilísticas está associada à corrosão metálica devido ao uso de combustíveis. Estas substâncias contêm algumas impurezas que podem causar efeitos nocivos aos componentes automotivos, decorrente do contato com gasolina e etanol (AMBROZIN *et al.*, 2009).

4.3.1 Gasolina automotiva

A gasolina é uma mistura complexa de diversos hidrocarbonetos com aspecto variável, devido ao refinamento e a característica do petróleo. Sua estrutura química é composta entre 4 e 12 átomos de carbono, sendo obtida como um subproduto do processo de craqueamento do petróleo (SANTOS, 2018).

A gasolina comum possui maior consumo no Brasil e, atualmente, são adicionados pelas distribuidoras cerca de 27% de etanol anidro na gasolina comum e 25% na gasolina premium (PETROBRAS, 2020). Apesar do percentual de etanol adicionado, a gasolina possui outros aspectos que contribuem para sua diferenciação, como por exemplo, sua coloração.

Tal variação de tonalidade ocorre através da adição de corantes, onde seu aspecto pode variar de incolor a amarelo. Já a gasolina aditivada possui uma tonalidade distinta em relação às demais, devido ao tom esverdeado (SENA, 2019).

A Figura 10 mostra o aspecto da gasolina com a adição de corantes.

Figura 10 - Gasolina automotiva

Fonte: Petrobras (2020)

No Brasil, as gasolinas comercializadas são classificadas como tipo A e tipo C. A gasolina do tipo A é considerada um combustível puro por ser isenta de etanol e aditivos, entretanto ainda não é comercializada em postos de combustíveis (SENA, 2019). Já a gasolina do tipo C possui 3 tipos, sendo: comum; aditivada; e de alta octanagem (SENA, 2019). Devido ao seu processamento, a gasolina possui uma pequena quantidade de enxofre, que é considerado um composto altamente reativo, pois o seu percentual associado a outros compostos presentes podem contribuir para o surgimento da corrosão metálica (WACHTER, 2015).

A Tabela 1 mostra as concentrações existentes de enxofre e a octanagem da gasolina.

Gasolina	Concentração de S (ppm)	Octanagem
Podium	30	91
Premium	50	87
Comum	50	87

Fonte: Petrobras (2020)

4.3.2 Etanol combustível

O etanol é considerado um biocombustível limpo, sendo produzido a partir do processamento da cana-de-açúcar, milho e beterraba (MANOCHIO, 2014). No Brasil, sua produção é proveniente da cana-de-açúcar em virtude da alta produtividade, menor tempo de fermentação e elevada eficiência no processo de produção (LIMA, 2019).

A aceitação do etanol como combustível está associada aos incentivos governamentais realizados durante a crise do petróleo, sendo criado, em 1975, o programa Pró-Álcool. Sua criação impulsionou a produção e comercialização do etanol, que o tornou um combustível competitivo frente à gasolina (JOPPERT, 2019).

O uso do etanol apresenta algumas vantagens em relação a outros tipos de combustíveis, onde sua queima produz menores quantidades de gases tóxicos. Outras aplicabilidades do biocombustível estão associadas à mistura com a gasolina e diesel ou, ainda, podendo ser comercializado sem colocar aditivos (SILVA, 2017).

A especificação do etanol é realizada sob a forma de etanol anidro combustível (EAC) e etanol hidratado combustível (EHC), sendo ambos obtidos do processo de destilação (MANOCHIO, 2014). O EAC é considerado um biocombustível de alta pureza, cujo teor máximo é de 99,6 °GL, sendo incorporado a gasolina pura para a formulação da gasolina C. Já o EHC possui uma pureza menor, atingindo um teor máximo de 96 °GL de etanol presente, ao qual é destinada a comercialização em postos de combustíveis (ABDALA, 2017).

Por outro lado, o etanol possui alguns aspectos que requerem certos cuidados devido ao baixo índice de lubricidade, o que pode influenciar na durabilidade das peças do motor. Além disso, outra razão que caracteriza o etanol como uma substância com elevado potencial corrosivo é o alto teor de acidez presente (COSTA *et al.*, 2019). Apesar do índice de acidez, outras causas contribuem para o surgimento da corrosão metálica, tais como: O₂ dissolvido, presença de íons Cl⁻, SO₄⁻² e íons metálicos (SOUZA, 2018). O elevado teor de O₂ dissolvido pode ser correspondente a 34,0% em massa (MACHADO, 2017).

A presença de íons sulfato é decorrente do processo de fermentação alcoólica, método aplicado pelas usinas para a produção de etanol. Durante o processo, é adicionado H₂SO₄ para promover o ajuste do pH e cessar a formação de microorganismos desfavoráveis. Sendo que tal adição contribui para a formação de impurezas que podem levar a oxidação de componentes metálicos (SOUZA, 2018).

4.4 Corrosão química

A corrosão química é um tipo de mecanismo atribuído como corrosão seca devido a ausência de líquidos. Esta forma de corrosão ocorre mediante o contato de materiais metálicos com gases, vapores ou soluções básicas e ácidas, onde são geradas reações químicas causando a formação de produtos de corrosão na superfície metálica (COSTA, 2019). Devido a não existência de eletrólitos, a corrosão química não promove a transferência de elétrons durante suas reações. Logo, este tipo de mecanismo se diferencia de outras formas de corrosão, como a galvânica, eletroquímica, entre outras (SANTOS, 2019).

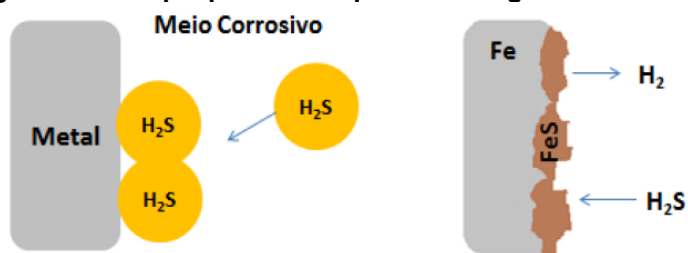
Outro aspecto favorável são as altas temperaturas, tal condição facilita o ataque dos agentes químicos aos materiais devido ao alto valor de energia, pois em baixas temperaturas não há energia suficiente para que ocorram interações entre o metal e o meio corrosivo. Em alguns casos, equipamentos industriais como caldeiras e fornos estão suscetíveis a este tipo de corrosão, provocando prejuízos aos setores industriais (ALMEIDA, 2017).

Um exemplo típico desta forma de corrosão é quando uma liga de Zn está em contato com uma solução de H_2SO_4 , onde é produzida uma reação química através do ataque promovido pelo ácido ao metal, formando os produtos de corrosão, conforme representa a reação na Equação 12 (MERÇON; GUIMARÃES; MAINIER, 2004).



Há outros tipos de materiais que também estão expostos à esta ação química, como é o caso do ferro em contato com gás sulfídrico. Na ausência de umidade, o agente corrosivo H_2S ataca o metal Fe, que é adsorvido na superfície formando o produto de corrosão FeS, conforme a Figura 11 (ALMEIDA, 2017).

Figura 11 - Ataque promovido pelo H_2S a liga metálica de Fe



Fonte: Almeida (2017)

4.5 Corrosão eletrolítica

A corrosão eletrolítica está associada a uma técnica físico-química conhecida como eletrólise, a qual é um processo não espontâneo que ocorre mediante à aplicação de corrente elétrica (GENTIL, 2012). A eletrólise é um procedimento de grande importância para as indústrias devido a sua aplicabilidade. Esta técnica é empregada no refino de metais, como o alumínio, e na fabricação de produtos químicos, como o Cl (KOTZ *et al.*, 2016).

Em corrosões do tipo eletroquímica e galvânica, as reações anódicas e catódicas são provocadas por intermédio da diferença de potencial entre os metais, produzindo energia elétrica devido às interações químicas (KOTZ *et al.*, 2016). Já na corrosão eletrolítica, estas reações surgem pela ação de um meio externo e são promovidas através de baterias ou falhas em sistemas elétricos causados por fios desprotegidos, os quais geram as reações de oxirredução e causam a deterioração dos metais (MACIEL, 2019).

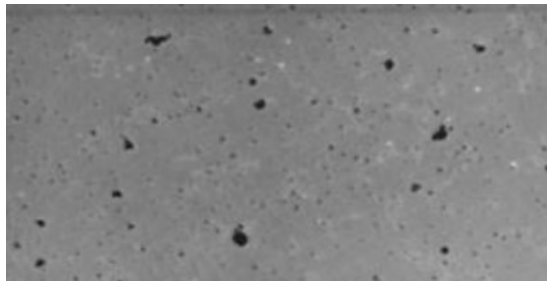
4.6 Corrosão por pites

Outra forma de corrosão que ocorre com frequência nas ligas de alumínio, é a corrosão por pites ou também denominada como corrosão localizada. Sua característica está associada à formação de pequenos pontos na superfície metálica, classificados como buracos ou pequenas cavidades, que surgem de forma localizada (QUARTIERMEISTER, 2017).

Além disso, os pites são definidos como a formação de pequenos buracos contidos na superfície do material, devido a ação dos agentes de corrosão. Logo,

esses compostos penetram na camada de óxido e o contato com a matriz de alumínio favorece a formação de pequenos furos no metal, conforme mostra a Figura 12 (KANG, 2019).

Figura 12 - Cavidades formadas no material devido ao surgimento de pites



Fonte: Adaptado de Silva (2017)

Neste tipo de corrosão, o ataque é realizado em pequenas regiões da superfície do metal, enquanto outras partes permanecem ilesas. Na maioria das vezes, este mecanismo corrosivo ocorre com maior facilidade em metais passivos, processo atribuído a formação de uma pequena camada protetora na superfície metálica (KANG, 2019).

Apesar de inúmeras pesquisas e trabalhos realizados sobre este assunto, pouco se conhece sobre os seus mecanismos eletroquímicos devido às limitações práticas destes modelos teóricos. Atualmente, algumas condições desta forma de corrosão foram identificadas, como por exemplo: o início, a propagação e sua desaceleração (VARGEL, 2004).

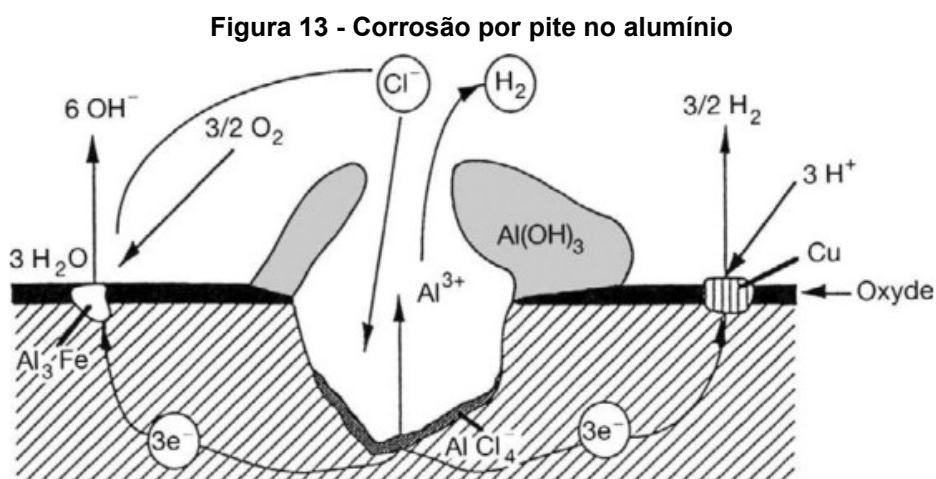
A respeito dos pites, estes são buracos formados a partir da quebra da camada protetora do alumínio através do contato com agentes oxidantes, tais como: Cl^- , F^- , I^- e Br^- , que são responsáveis pela ruptura do Al_2O_3 . O íon Cl^- é considerado um dos grandes responsáveis pelo surgimento deste mecanismo, devido a capacidade de promover a formação de substâncias ácidas ou soluções que apresentem elevada solubilidade de cátions (KANG, 2019).

Outro aspecto que contribui para a perda da passividade do Al está associado ao tamanho das estruturas químicas. Estima-se que os grãos de Al_2O_3 possam medir cerca de 8,95 nm, enquanto os diâmetros dos íons Cl^- e da molécula de água são 0,36 nm e 0,31 nm respectivamente. Tal propriedade facilita a difusão dos íons Cl^- e da molécula H_2O nas regiões em que há imperfeições da camada protetora, promovendo a formação de áreas anódicas (KANG, 2019).

Durante a formação das áreas anódicas ativas, pequenas regiões da superfície metálica são expostas ao intenso ataque da corrosão localizada por meio do contato com compostos oxidativos. Essas áreas são consideradas heterogêneas devido a grande quantidade de compostos presentes, tais como: impurezas precipitadas e intermetálicos (QUARTIERMEISTER, 2017).

A combinação do Al com outros compostos pode reduzir a sua resistência à corrosão, pois a ddp promove um grande efeito no processo de degradação do material. Metais mais nobres são atribuídos como catódicos, pois provocam a dissolução do Al, enquanto compostos intermetálicos menos nobres que o Al estão sujeitos a dissolução, pois atuam como ânodos (QUARTIERMEISTER, 2017).

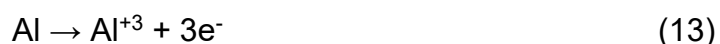
A profundidade das cavidades vai depender de vários aspectos associados ao material, ao meio em que está inserido e as condições de aplicação. Logo, este tipo de degradação é naturalmente observada devido à formação de uma camada branca e gelatinosa de $\text{Al}(\text{OH})_3$, que é responsável pela cobertura dos pites formados (QUARTIERMEISTER, 2017). A Figura 13 demonstra o mecanismo de corrosão por pite no alumínio.



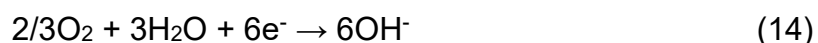
Fonte: Vargel (2004)

De acordo com a Figura 13, a forma de propagação deste mecanismo de corrosão ocorre por meio de uma série de reações eletroquímicas, resultantes da interação entre o metal e o meio eletrolítico. Através destas interações, alguns produtos de corrosão são formados, como é o caso das pústulas brancas com característica gelatinosa, também conhecida como gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fixadas na superfície metálica (VARGEL, 2004).

Quando o Al está sujeito ao processo de oxidação por ser o metal menos nobre, áreas anódicas são surgidas promovendo sua dissolução na forma aquosa $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$. A ação dos agentes oxidantes promove o aumento das cavidades ou buracos formados pela corrosão por pites, gerando a redução de O_2 nas áreas catódicas, conforme a reação da Equação 14 (VARGEL, 2004). A reação na área anódica é representada na Equação 13.



Em contrapartida, nas áreas catódicas ocorre a redução do oxigênio, por meio da reação representada na Equação 14.



Também é possível ocorrer a redução de íons H^+ , conforme representa a Equação 15.

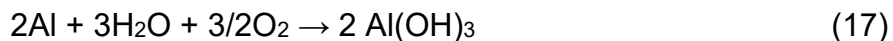


Essas reações de oxirredução ocorrem em regiões distintas durante a propagação do pite, devido a baixa concentração de íons, como O_2 nas partes internas da cavidade. Em virtude deste aspecto, as reações catódicas são geradas na superfície metálica, conforme as reações nas Equações 14 e 15. Em contrapartida, no ânodo ocorre a dissolução do Al, onde é promovida a difusão dos íons Cl^- formando o complexo AlCl_4^- , conforme a reação representada pela Equação 16.



Durante o processo de hidrólise promovido pela migração dos íons cloretos, ocorre a redução do $\text{pH} < 3$ no interior da cavidade, seguido de sua autopropagação. Com o aumento do pite, os íons Al dissolvidos são atraídos pelo excesso de cargas OH^- promovida pela reação catódica. A alta concentração de OH^- , especialmente nas laterais, leva a formação de um pH alcalino (VARGEL, 2004).

A combinação entre os íons Al^{+3} e OH^- , promovem o surgimento do precipitado $\text{Al}(\text{OH})_3$, conforme representado pela Equação 17.



Após a obtenção das moléculas do precipitado no meio reacional devido a redução dos íons H^+ , são produzidas microbolhas que impulsionam o $\text{Al}(\text{OH})_3$ até a superfície da cavidade, formando pústulas brancas (VARGEL, 2004).

4.7 Polarização cíclica

As técnicas de polarização cíclica são muito utilizadas em estudos eletroquímicos devido a fácil interpretação de seus resultados. O método é decorrente de uma aplicação de potencial nas regiões anódicas e catódicas, tomando como base o potencial de corrosão ou também conhecido como potencial de equilíbrio, o E_{corr} .

O equilíbrio ocorre através das ausências das reações de oxirredução, que são provocadas pela dissolução dos eletrodos anódicos na forma de íons pela oxidação. Por outro lado, as cargas dissociadas em solução ao redor das áreas catódicas são reduzidas devido ao maior potencial, onde se adsorve na superfície do eletrodo. Logo, este meio reacional entre ambas as áreas causa uma ddp, a qual é medida em estado estacionário pela equação de Nernst, conforme representa a Equação 18 (WOLYNEC, 2003).

$$E = E^\circ + RT \ln Q \quad (18)$$

Em que:

E = Potencial observado;

E° = Potencial padrão;

R = Constante dos gases

T = Temperatura em Kelvin

n = Número de elétrons envolvidos

F = Constante de Faraday

Q = É a relação entre: $a_{\text{oxd}} / a_{\text{red}}$

a (reduzido) = Atividade do estado reduzido da espécie

a (oxidado) = Atividade do estado oxidado da espécie

Entretanto, se houver alguma alteração do E_e , indica que o sistema sofreu algum tipo de perturbação obtendo um novo potencial E' . Logo, este comportamento é resultante do efeito da polarização, onde são geradas variações de tensão em função da corrente aplicada no eletrodo. Além disso, a extensão dessas variações são denominadas como sobretensão ou sobrepotencial, a qual pode ser calculada pela diferença entre potenciais, conforme representado pela Equação 19 (SILVA, 2017).

$$\eta = E' - E_e \quad (19)$$

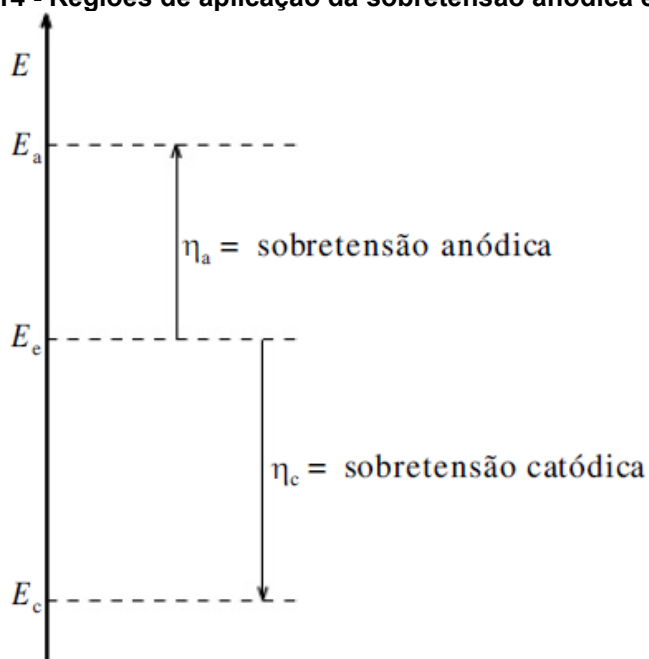
Em que:

η → sobrepotencial aplicado

E' → Potencial aplicado

E_e → Potencial de equilíbrio

A partir da Equação 19, são obtidos o sobrepotencial, onde os valores de η positivos indicam que sistema foi polarizado anodicamente e os negativos mostram que a sobretensão ocorreu nas áreas catódicas. Logo, este comportamento nas regiões é definido como η_a e η_c , indicando um sobrepotencial anódico e catódico, respectivamente, conforme mostra a Figura 14 (WOLYNEC, 2003).

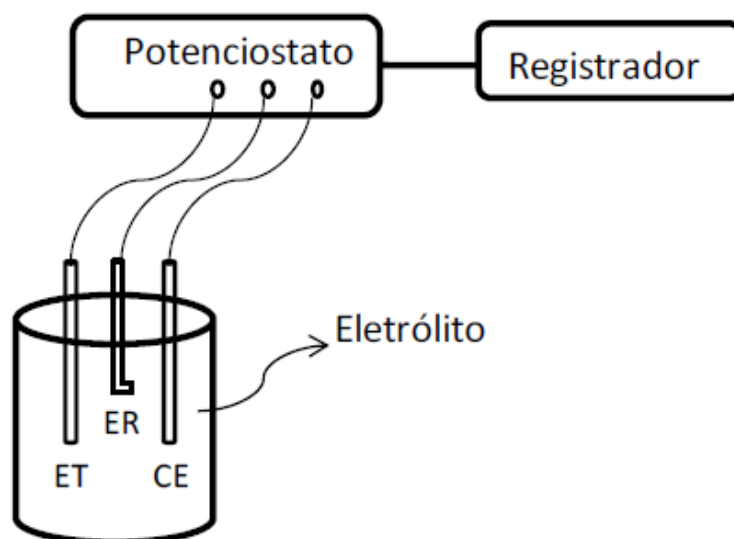
Figura 14 - Regiões de aplicação da sobretensão anódica e catódica

Fonte: Wolyneec (2003)

Entretanto, para a aplicação do método, é necessária a realização da montagem de uma célula interligada ao equipamento conhecido como potenciostato, que é responsável pelos registros de corrente em função da variação do potencial. Nesta etapa, são realizadas varreduras nas áreas anódicas e catódicas, a uma velocidade aproximada de 1 mVs^{-1} entre o potencial inicial e o final (SILVA, 2017).

Para o experimento, a célula deve ser estruturada de forma que ocorra a passagem de corrente e seu registro deve ser associado a um eletrodo de referência. Logo, são empregados 3 tipos de eletrodos denominados como: ET- eletrodo de trabalho; ER – eletrodo de referência; e CT – contra eletrodo, conforme ilustra a Figura 15 (ALCANTÁRA, 2013).

Figura 15 - Sistema de funcionamento da célula

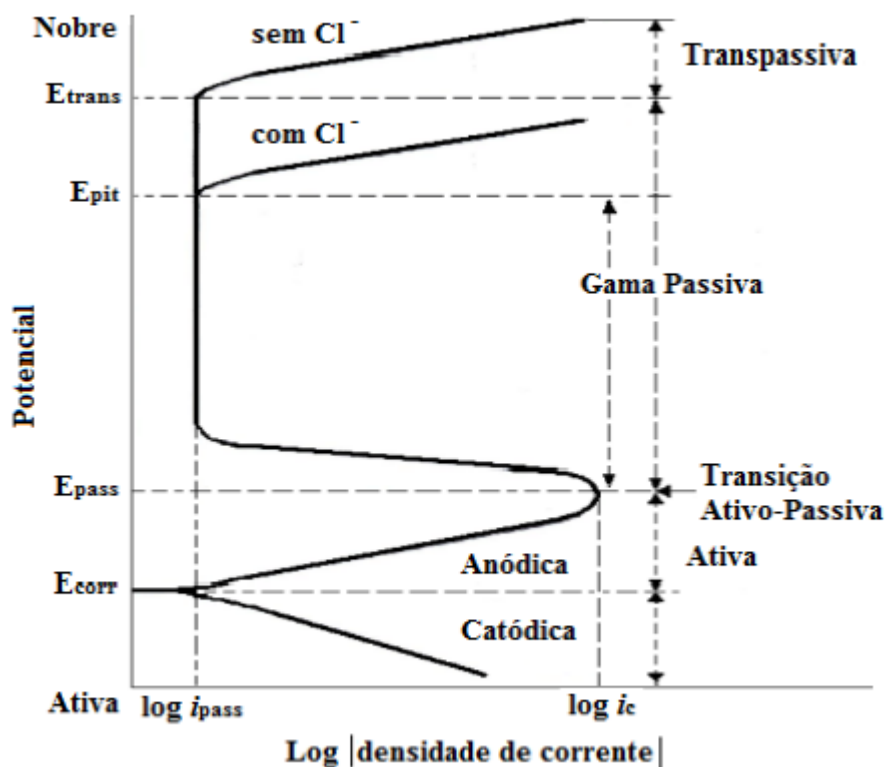


Fonte: Alcântara (2013)

Na operação da célula, as transferências de corrente são efetuadas entre os eletrodos ET e CE, tomando como referência o eletrodo padrão ou ER. Este sistema acarreta dois efeitos distintos ao eletrodo de trabalho, ou seja, quando a polarização ocorre em áreas anódicas, o eletrodo é atribuído como ânodo, sendo exposto ao mecanismo de oxidação. Já nas regiões catódicas, o mesmo torna-se mais negativo onde os elétrons se alojam na superfície, podendo ocasionar eletrodeposição (ALCANTÂRA, 2013).

A partir dos dados registrados pelo computador, o software promove a formação da curva de polarização cíclica, conforme a Figura 16. Ainda nesta figura, são ilustradas as regiões em que ocorrem os parâmetros da curva em relação ao comportamento do material, os quais serão posteriormente discutidos neste trabalho.

Figura 16 - Exemplo de uma curva polarização cíclica



Fonte: Silva (2017)

De acordo com a Figura 16, são geradas várias informações para as análises de polarização, as quais podem ser destacadas como: E_{pit} , E_{pass} , E_{corr} , I_{corr} e etc. Essas variáveis são de fundamental importância, pois descrevem o comportamento de um determinado material exposto a um tipo de eletrólito (SILVA, 2017).

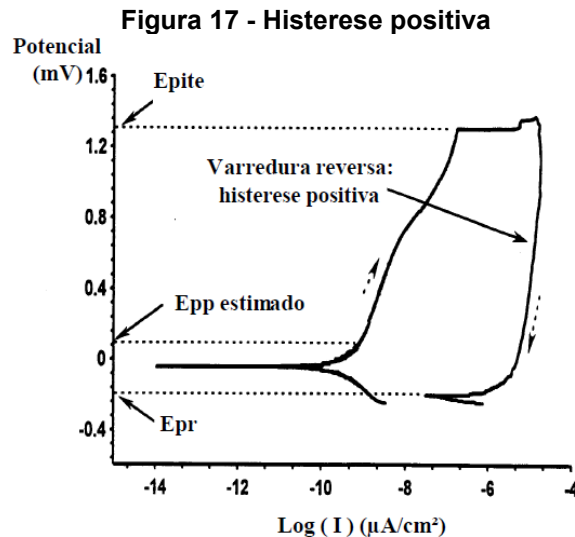
Os parâmetros obtidos são classificados de acordo com os itens abaixo:

- Potencial de pite E_{pit} : É gerado mediante a quebra do filme passivo em determinadas regiões devido a sua fragilidade. Além disso, é a região em que há formação dos pites (ARAÚJO, 1999).
- Potencial de passivação E_{pass} : Ocorre de forma natural ou quando o material está exposto aos meios oxidantes como: O_2 , águas salinas, SO_4^{2-} , Cl^- e etc (GENTIL, 2012).
- Potencial de corrosão E_{corr} : É classificado como um potencial de equilíbrio, ou seja, o mesmo está interposto entre as reações anódicas e catódicas (ROCHA FILHO, 2015).

- i_{corr} : Atribuído como densidade de corrente ou densidade de corrente de corrosão, é uma medida que envolve uma relação direta com o potencial de corrosão, onde é capaz de interpretar a cinética de corrosão do material (LIMA, 2020).

Outra questão de grande importância nas curvas de polarização, são as histereses, que são responsáveis pelos aspectos adquiridos, a curva, durante o ensaio. Entretanto, de acordo com a característica da curva, as histereses são definidas em dois tipos: positiva ou negativa (KRAVETZ, 2018).

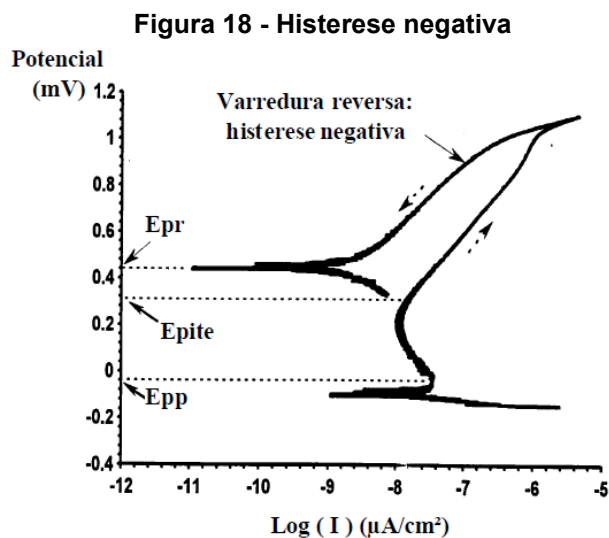
Por outro lado, o comportamento de ambas está atrelado às trajetórias, no sentido direto anódico e no sentido reverso catódico, atribuído durante as varreduras nas regiões. Logo, devido a este efeito, as curvas não se sobrepõem por causa da perturbação no sistema, onde ocorre variações nas densidades de corrente no sentido direto e reverso. Além disso, o distúrbio promovido acarreta muitas mudanças na superfície metálica, o que pode indicar perda da passividade ou formação de uma nova camada protetora (KRAVETZ, 2018). Nas Figuras 17 e 18 são mostradas as características geradas de acordo com o tipo de histerese presente na curva.



Fonte: Araújo (1999)

Na Figura 17, durante a trajetória da histerese positiva, é possível notar que a densidade da corrente aumenta no sentido reverso, indicando que o material está

sujeito ao ataque da corrosão generalizada, devido ao deterioramento da superfície metálica (SAKAI, 2014).



Fonte: Araújo (1999)

A Figura 18 mostra um exemplo típico de uma histerese negativa, onde, neste tipo de mecanismo, são empregadas menores densidades de corrente na direção reversa, indicando que o metal está sujeito a repassivação (SAKAI, 2014).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Composição química

Os ensaios de composição das amostras foram determinados pelos métodos de FRX, MEV e EDXS. As técnicas consistem em promover a detecção dos elementos químicos mediante à incidência de raios-X sobre a superfície metálica.

A análise de ED-FRX, foi efetuada no CAQI do instituto de Química da Universidade de São Paulo, campus São Carlos.

Os ensaios de corrosão e a visualização da superfície do material através das técnicas de MO, MEV, bem como a caracterização da composição química das regiões pelo método de EDXS, foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

5.1.1 FRX

A técnica de FRX é baseada na absorção de raios-X pelos átomos constituintes do material. Durante a realização da análise, foi utilizado um equipamento da marca PANanalytical modelo MiniPal-4, com tubos de raios-X com ânodo de ródio.

Na análise, o software utilizado contém a ferramenta Omnian, que possibilita ao equipamento detectar todos os elementos químicos da tabela periódica com número atômico maior que o sódio (Na), determinando os resultados na concentração de porcentagem de massa/massa (%m/m).

Para a leitura, a amostra foi preparada em formato de moeda, com diâmetro e espessura máxima de 2,5 cm e 2,0 mm, respectivamente. Em seguida, o corpo de prova foi submetido ao procedimento sem nenhum tipo de preparação.

5.1.2 Microscopia óptica (MO)

Na análise de MO, foi utilizado um microscópio da marca KOZO modelo DCMC310, com magnificação de até 200x e 500x, para a visualização da microestrutura da superfície metálica. Para os ensaios eletroquímicos, foram

utilizadas magnificação de 100x, 200x e 500x, para observar o comportamento da corrosão.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDXS)

As superfícies das amostras foram analisadas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDXS).

A composição química elementar das diferentes regiões foi estimada por EDXS, utilizando Thermo Scientific NO-RAN System 7 EDXS acoplado ao 72 microscópio JEOL-7500F, operando em 10 keV de aceleração de elétrons, com aquisição dos espectros de EDXS.

A análise semiquantitativa dos elementos (Al, Si, Fe, Mg e Ni) foi realizada utilizando padrão interno da base de dados do software, com integração dos picos e fazendo a média de, pelo menos, 3 medidas em cada fase. Entretanto, outros elementos não foram detectados, isso ocorreu porque não tinham concentração relevante nas fases identificadas.

5.2 Preparação das amostras

Inicialmente para o experimento de corrosão, foram adquiridas 3 amostras de pistões em uma retífica de motores, conforme a Figura 19.

Figura 19 - Amostra adquirida do pistão



Fonte: Autoria própria (2021)

Durante a retirada das amostragens, os corpos metálicos foram enviados à Escola Senai Luiz Massa, onde foi realizado o desbaste por meio da adição de fluido refrigerante, para evitar o aquecimento durante a usinagem. O corte foi efetuado em torno com bedame, onde foram retirados 3 discos com espessura de, aproximadamente, 3 mm e diâmetro de 8 cm. Em seguida, foi utilizada serra fita para o corte dos discos ao meio, na forma de semicírculos, totalizando 6 amostras iguais, conforme a Figura 20.

Figura 20 - Divisão dos discos



Fonte: Autoria própria (2021)

A preparação das amostras, para todas as análises de superfície e ensaios eletroquímicos, foi realizada com lixas d'água abrasivas do tipo SiC com granulometria de 600 a 4000 mesh. Posteriormente, foram aplicados diferentes métodos de polimento final, a fim verificar qual apresentava o melhor resultado para os ensaios eletroquímicos:

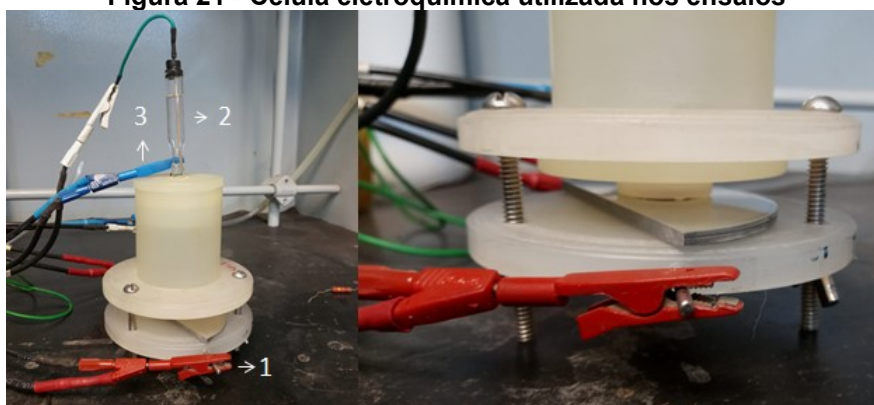
- Método 1 :Suspensão de alumina 1 μm e 0,3 μm .
- Método 2 :Suspensão de alumina 1 μm seguida de sílica 1 μm .

Após o polimento, foi feita, para ambos os métodos, a limpeza em isopropanol com ultrassom por 5 min. Em seguida, as amostras foram secas em ar quente e utilizadas nos diferentes tipos de análise.

5.3 Ensaio eletroquímicos

Durante a realização das técnicas eletroquímicas, os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente de 25 °C. Para as medidas, foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de polipropileno composta por três eletrodos: 1 → eletrodo de trabalho (ET) com 1 cm² de área exposta ao eletrólito; 2 → Ag|AgCl|KCl 3 mol L⁻¹ (0,220 V/SHE a 25 °C) como eletrodo de referência (RE); 3 → uma rede de platina como contra eletrodo (CE), conforme mostra a Figura 21.

Figura 21 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios



Fonte: Autoria própria (2021)

Na aplicação das técnicas eletroquímicas, foram preparadas soluções aquosas com água deionizada, NaCl (Sigma-Aldrich) e Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich). As concentrações de NaCl 0,001, 0,1 e 0,6 mol L⁻¹ foram escolhidas com o intuito de analisar o comportamento eletroquímico da superfície metálica. Na solução contendo 0,001 mol L⁻¹ de NaCl foi adicionado 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, a fim de manter a força iônica da solução e não ter problemas com a queda ôhmica. Sendo que essas levariam as respostas eletroquímicas a serem influenciadas pela resistência da solução (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

Para todas as medidas eletroquímicas, foi empregado um potenciostato/galvanostato, mod. 273 A ou 283 da EG&G PARC, acoplado a um analisador de resposta em frequência, mod. 1025 da EG&G PARC e um microcomputador IBM equipado com o programa M 398 da EG&G PARC ou um sistema da GAMRY Ref. 600.

5.3.1 Potencial de circuito aberto

Para a análise do PCA, foram empregadas todas as soluções ($0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl, $0,1 \text{ molL}^{-1}$ NaCl; e $0,001 \text{ molL}^{-1}$ NaCl + $0,1 \text{ molL}^{-1}$ Na₂SO₄), onde foi estudado primeiramente em potencial de circuito aberto (E_{OCP}) por 18h. Esses testes foram feitos para identificar em qual das soluções a amostra não apresentava, espontaneamente, corrosão localizada, pois, caso isto ocorresse, os outros ensaios, que serão posteriormente descritos, não teriam significado.

5.3.2 Polarização cíclica

Antes da obtenção das Curvas de Polarização Cíclica (CPC), os eletrodos de trabalho foram, inicialmente, mantidos em imersão por 18h. Dessa forma, manteve-se a reprodutibilidade do método e a condição de superfície. A CPC foi feita a 1 mV s^{-1} na direção anódica de $-50 \text{ mV vs } E_{\text{OCP}}$, até o aumento abrupto da densidade de corrente, onde foi feita a inversão do sentido da varredura de potencial até o segundo potencial de corrosão E_{corr} ser alcançado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise química por FRX

De acordo com a Tabela 2, na análise de FRX foram detectados os seguintes elementos de liga em composição mássica: Al, Si, P, Fe, Ni, Mg e Cu, seguido da presença de óxidos.

Tabela 2 - Composição química da amostra pela técnica de FRX

Elementos	% m/m	Óxidos	%m/m
Al	73,522	Al ₂ O ₃	78,641
Si	22,119	SiO ₂	18,841
Cu	1,595	MgO	0,854
Ni	1,138	CuO	0,668
Mg	0,765	NiO	0,488
Fe	0,633	Fe ₂ O ₃	0,317
P	0,228	P ₂ O ₅	0,191

Fonte: Autoria Própria (2021)

Observando a Tabela 2, é possível notar que o composto predominante é o alumínio, seguido de pequenas frações mássicas dos elementos de liga.

Nos resultados obtidos, foi identificada uma pequena fração de fósforo na liga, o que, segundo a literatura, é tido como uma impureza, pois sua presença promove a modificação da microestrutura do material e possibilita o aumento da ductilidade (FURLAN, 2008).

Já o ferro é classificado, também, como elemento de impureza e seu teor deve ser controlado para reduzir o efeito de fases intermetálicas. Uma das causas decorrentes deste controle está atribuída a sua classificação na tabela de potencial padrão, pois seu valor é mais nobre (elevado) que o alumínio, o que pode acarretar na formação de pilhas de corrosão no material (ATIKINS *et al.*, 2018; GREGOLIN, 2019).

Por outro lado, a presença de cobre e níquel possibilita uma maior capacidade de resistência mecânica e alívio de tensões ao metal (GREGOLIN, 2019). Assim como o ferro, o níquel e cobre possuem potenciais de +0,25V e +0,34V, logo, esses elementos são fortemente catódicos e podem contribuir para o surgimento de corrosão no material dependendo de sua composição (KOTZ *et al.*, 2016; GREGOLIN, 2019).

A presença de silício facilita a fluidez da liga e proporciona uma maior resistência mecânica e corrosão do material (OLIVEIRA; ROCHA, 2014). Ainda segundo a literatura, este elemento de liga é considerado altamente catódico, pois sua presença pode deslocar o potencial de corrosão para valores mais nobres devido ao efeito anticorrosivo (PONTES, 2017).

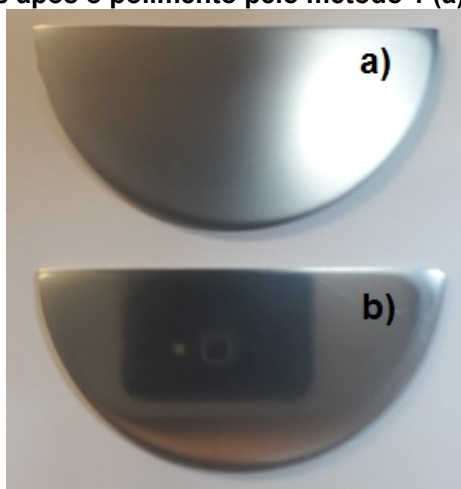
Além disso, a presença de magnésio no material, de acordo com literatura, proporciona um aumento da resistência mecânica devido a formação de precipitados associada à sua alta solubilidade (PONTES, 2017).

Já os óxidos contidos no material estão atribuídos às temperaturas elevadas na câmara de combustão, os quais causam reações de oxidação quando expostos a agentes classificados como: H_2O , S^{-2} , SO_2 e halogênios (GENTIL, 2012).

6.2 Polimento e caracterização química MEV/EDXS

Para à aplicação dos métodos eletroquímicos, foi efetuado o polimento das amostras utilizando duas técnicas. Na Figura 22(b), é possível visualizar um aspecto mais espelhado para o método 2, indicando, inicialmente, que este método apresenta melhores resultados. Porém, quando comparado com a Figura 22(a), que apresenta ambos os polimentos observados no microscópio óptico (MO), vê-se que para o método 1, há um aspecto mais fosco observado a olho nu, que é referente aos danos causados na superfície pelo polimento com alumina, se assemelhando a micropontos.

Figura 22 - Amostras após o polimento pelo método 1 (a) alumina e 2 (b) sílica



Fonte: Autoria própria (2021)

Enquanto para o método 2 (Figura 22 (b)), os danos na superfície causados não são totalmente eliminados, porém drasticamente reduzidos, gerando o aspecto mais espelhado. No entanto, também são verificados danos mais profundos na superfície da amostra como riscos e cavidades (maiores).

Isto indica que o método 2 (b) é inadequado para o processo de preparo da superfície, principalmente para estudos eletroquímicos de corrosão por pites, que é particularmente perigoso e recorrente para ligas de alumínio.

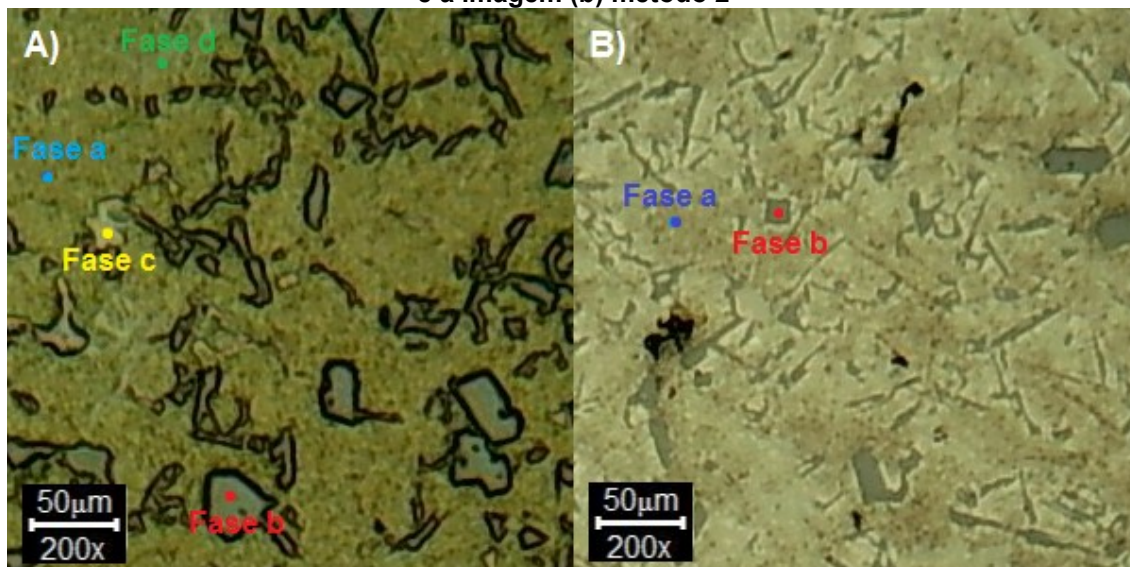
Tais diferenças entre os métodos são causadas por alguns fatores que promovem efeitos adversos em relação ao uso de uma determinada substância, como é o caso da sílica. Sua utilização apresenta algumas vantagens iniciais devido a menor capacidade de risco e por ser amplamente utilizada em polimentos (GUIMARÃES, 2016).

Entretanto, existem algumas desvantagens em relação a sua aplicação devido à formação de uma película sobre a superfície do material. Além disso, a sílica pode trazer sérios problemas, sendo necessária a remoção de forma imediata, pois a demora pode acarretar em sua cristalização, formando aglutinados decorrente de sua desidratação, onde serão formadas partículas superiores acima das suspensas, as quais causam riscos profundos (GUIMARÃES, 2016).

Por outro lado, a alumina possui propriedades excelentes, conforme mostra a Figura 23(a). Logo, o melhor resultado é decorrente dos polimentos grosseiros de $1\mu\text{m}$ e refinado $0,3\mu\text{m}$, que acabam mantendo as partículas em suspensão regulando a concentração do agente, o que resulta em um melhor acabamento (UFSC, 2021). Além disso, o composto não promove a formação de aglutinados devido a sua dissolução.

Nesse ponto, também é importante destacar que, apesar de não terem sido aplicados métodos de revelação metalográfica, é possível verificar a presença nítida de 4 fases, com diferentes tonalidades (indicadas na Figura 23(a) como fases: a, b, c e d).

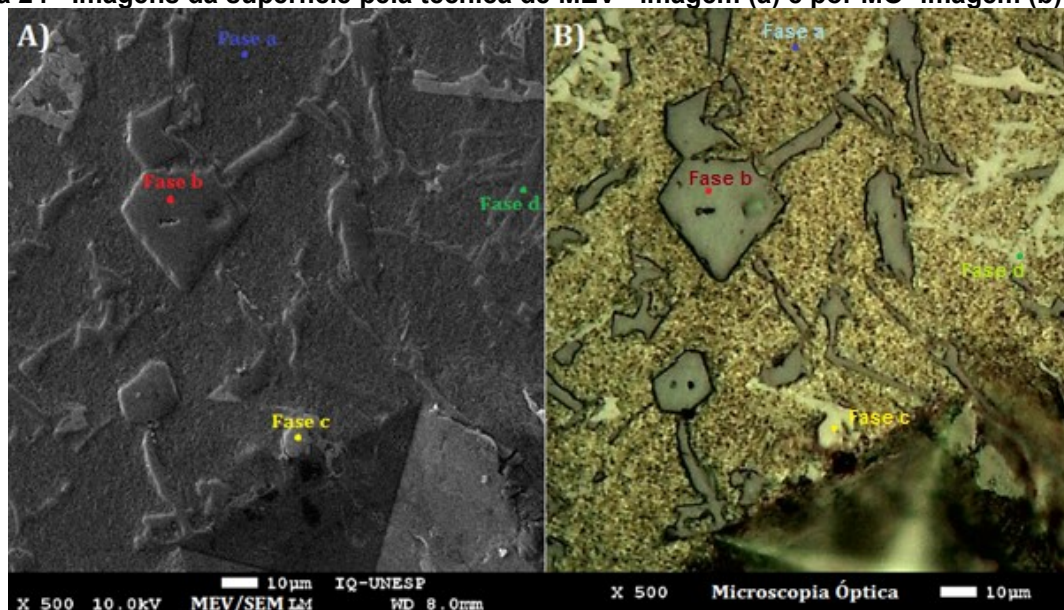
Figura 23 - Imagens geradas pela MO com magnificação de 200x sendo a imagem (a) método 1 e a imagem (b) método 2



Fonte: Autoria própria (2021)

Para melhor entendimento das fases vistas a partir da microscopia óptica, foram feitas imagens de MEV da superfície juntamente com EDXS. O preparo dos corpos metálicos para essas análises foi de acordo com o método 1. Entretanto, para a identificação precisa das regiões, foram feitas marcações com microidentador. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 24 e na Tabela 3 a seguir.

Figura 24 - Imagens da superfície pela técnica de MEV - imagem (a) e por MO- imagem (b)



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 3 - Dados dos elementos de liga em %massa/massa pela técnica de EDXS

Elementos de liga (% m/m)	Al	Si	Fe	Ni	Mg
Fase a	98,1±0,2 (98,2±0,2)*	1,9±0,2 (1,8±0,2)*	----	----	----
Fase b	3,0±0,4 (3,1±0,4)*	97,0±0,4 (96,9±0,4)*	----	----	----
Fase c	64±3 (79±2)*	1,9±0,5 (2,2±0,6)*	8,8±0,5 (5,2±0,4)*	25±3 (14±2)*	----
Fase d	44±2 (48±2)*	25,1±0,5 (25,9±0,6)*	10,7±0,8 (5,6±0,4)*	4±1 (2±0,6)*	15,8±0,7 (18,9±0,9)*

*entre parênteses percentual atômico.

Fonte: Autoria própria (2021)

As fases apresentam variação considerável entre si, esse comportamento está atrelado ao processo de aquecimento prolongado experimentado pelas amostras quando em uso. Esta desordem é provocada por mecanismos de difusão que são responsáveis pelo transporte de material em função do movimento atômico (CALLISTER; WILLIAN, 2021).

Além disso, as características microestruturais são responsáveis pela ação do mecanismo de difusão atômica em razão dos espaços vazios. Estes espaços, com a elevação da temperatura, tornam-se caminhos preferenciais para a difusão devido a menor barreira energética encontrada pelos elementos de liga (FERNANDES, 2019). Logo, estas condições favorecem a migração dos átomos em diversas regiões, onde este tipo de mecanismo é encontrado em estruturas do tipo cúbica de face centrada (CFC) que, apesar de serem compactas, possuem espaços que facilitam o deslocamento dos compostos químicos (FERNANDES, 2019).

Ao analisarmos a Figura 24(a), é observada uma fase mais escura caracterizada como fase 'a'. Esta região, de acordo com os dados da literatura, é atribuída como fase Al- α , pois é a primeira a se formar no processo de solidificação das ligas de Al-Si-Mg, além da alta quantidade de alumínio presente (GUTERRES, 2017).

Já na fase 'b', de acordo com os dados obtidos, há uma maior concentração de silício, logo esta região é denominada como fase β de silício. A formação destes cristais com teores elevados, os quais estão localizados ao redor da (fase Al- α),

pode ocorrer devido à elevação da temperatura. Por esta razão, ocorre a modificação da estrutura das fases eutéticas de Al-Si, resultando em novos formatos em virtude da aglomeração das partículas atômicas de Si, conforme visto na imagem (a) e (b) da Figura 24 (SEGUNDO; VERAN; BATISTA, 2015).

Em contrapartida, no local demarcado como fase 'c', é possível observar uma tonalidade mais clara, devido à presença de níquel. A partir da análise realizada, foram encontrados alguns elementos químicos em maiores proporções, tais como, AL, Ni e Fe, seguido de um pequeno vestígio de Si. Ao ser comparada com as imagens obtidas da literatura, seu formato se assemelha a fase intermetálica do tipo Al_9FeNi (MWEMA *et al.*, 2019).

Na região 4, a partir dos resultados encontrados através da técnica EDXS, foram identificados alguns elementos de liga como: alumínio, silício, magnésio, ferro e um pequeno percentual de níquel. Logo, de acordo com as pesquisas realizadas, esta fase é o tipo $\pi-Al_8Si_6Mg_3Fe$. Ela é formada a partir de elementos de impureza contidos nas diversas partes do material, tendo um aspecto de escrita chinesa, e se combinam com as fases de Si e Al para a formação de compostos intermetálicos, conforme a fase 'd' (LI *et al.*, 2015).

Logo, os compostos intermetálicos podem possuir morfologia desfavorável às características da liga, onde sua estrutura pode causar danos às propriedades mecânicas do material. Por esta razão, os efeitos negativos estão associados à composição química e, conseqüentemente, ao teor de Fe empregado na liga, que é responsável em adquirir o formato e tamanho das fases (GUTERRES, 2017).

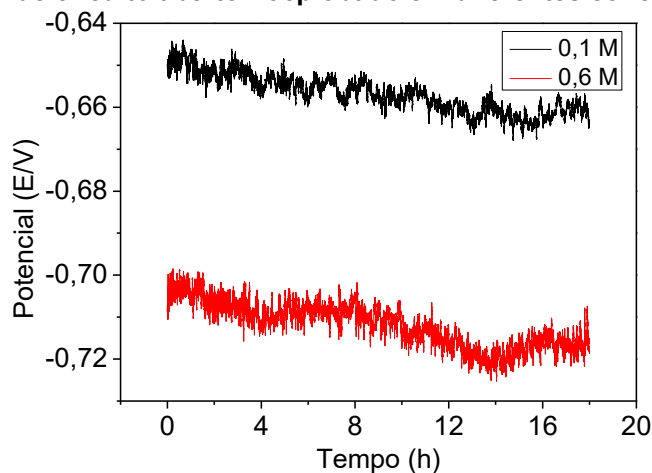
6.3 Técnicas eletroquímicas

6.3.1 Dados de potencial de circuito aberto

Inicialmente, foram feitos ensaios de E_{OCP} das diferentes soluções com tempo de imersão de 18h. Os resultados apresentados na Figura 25 estão associados às soluções $0,6 \text{ molL}^{-1}$ e $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaCl. Além disso, ao ser analisada a Figura 25, é possível observar que ambas as curvas, para as concentrações distintas de cloreto, se estabilizaram após as 18h. Logo, este efeito é decorrente da formação da camada protetora na superfície do material, onde

favorece o comportamento constante para ambas as curvas. A ação da película óxido de alumínio promove uma estabilidade ao potencial, atenuando a difusão dos íons cloreto (ANDRÉ, 2018).

Figura 25 - Potencial de circuito aberto Eocp obtido em diferentes concentrações de cloreto



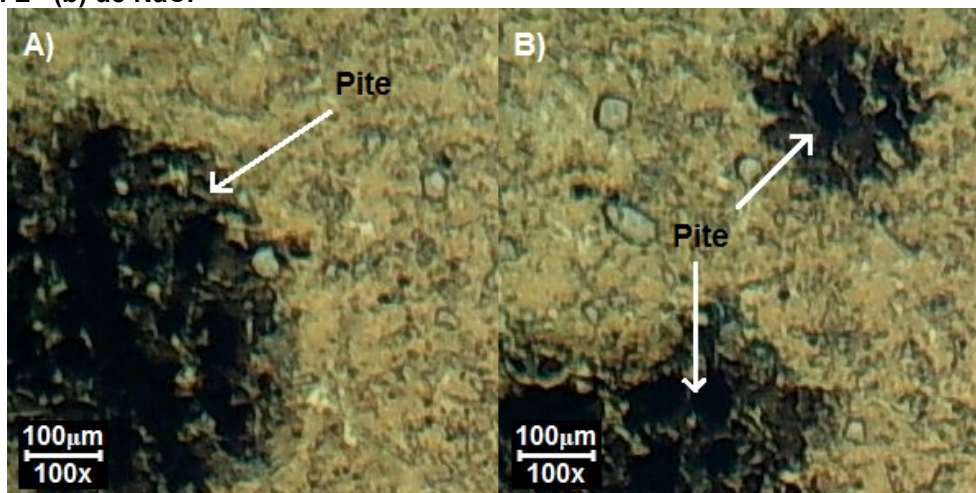
Fonte: Autoria própria (2021)

Por outro lado, o material em solução mais concentrada de cloreto $0,6 \text{ molL}^{-1}$ apresenta um potencial menos nobre quando comparado ao $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Este dado é resultante da dissolução do filme passivo da liga, o qual indica que o mesmo está mais vulnerável aos ataques de corrosão por pites promovidos pela alta concentração de cloreto (SOLTIS, 2015; ANDRÉ, 2018)

A presença da formação dos pites foi verificada pela MO em ambas as concentrações, conforme a Figura 26. Além disso, outro fator importante a ser observado na Figura 25, está associado à pequena variação do potencial no decorrer do tempo de imersão. Logo, para $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaCl varia de -644 mV , para -667 mV e para $0,6 \text{ molL}^{-1}$ de NaCl varia entre -699 mV até -725 mV , mesmo com a formação de pites, indicando que o pite estava, provavelmente, crescendo desde o início do ensaio (SOLTIS, 2015).

Na Figura 26, foi verificado pela MO a formação de pites em ambas as concentrações de cloreto após o tempo de 18h. Este aspecto é gerado pelo ataque dos íons Cl^- a liga, indicando que o material não apresenta resistência à corrosão de forma significativa nos meios estudados, pois, mesmo sem a aplicação de potencial, foi notado o fenômeno de corrosão por pites.

Figura 26 - Imagem da superfície do material após 18 h de E_{OCP} para as soluções $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (a) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b) de NaCl

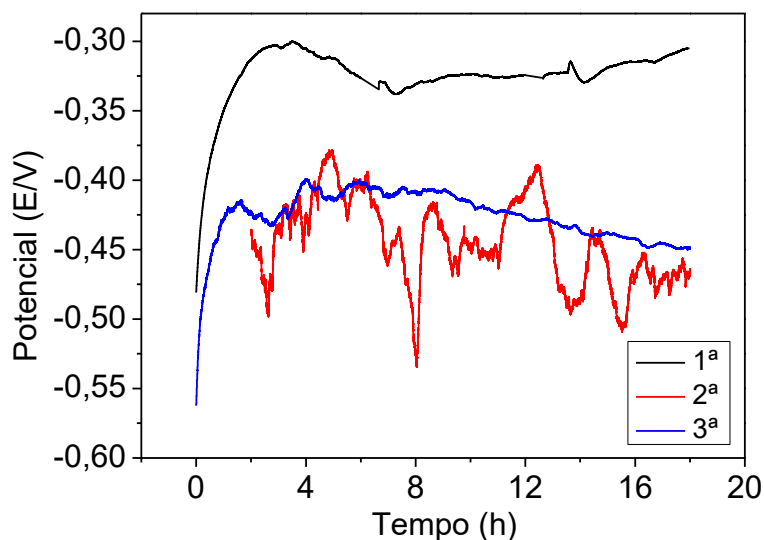


Fonte: Autoria própria (2021)

Este resultado mostra, que para tais soluções, seria desnecessário fazer qualquer outro experimento, já que em temperatura ambiente e sem aplicação de potencial, o pite já se estabiliza e cresce.

Para E_{OCP} feito em solução $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 , foram obtidos resultados distintos, como mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Ensaio em E_{OCP} por 18h em solução de (Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl $0,001 \text{ mol L}^{-1}$)



Fonte: Autoria própria (2021)

Ao analisar os dados da Figura 27, é possível perceber que nos primeiros minutos de imersão ocorre um aumento do potencial de circuito aberto, ou seja, o potencial inferior é deslocado ao potencial mais nobre. Sendo que este efeito é

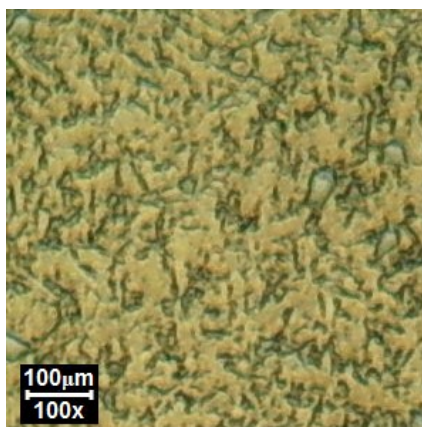
decorrente da diminuição da atividade superficial do material em relação às características anticorrosivas neste meio eletrolítico. Além disso, o comportamento é gerado, principalmente, pela baixa concentração de cloreto, onde a adição da solução de sulfato não potencializa o ataque ao material por ser menos corrosivo que os íons cloreto (JUNIOR *et al.*, 2018).

Outro aspecto que contribui para a solução de sulfato ser menos agressiva está associado à sua capacidade de adsorção na superfície do material, o que contribui para a atenuação das reações de corrosão (REIS; MARTINS; COSTA, 2017).

Logo, o potencial obtido foi em média -406 ± 67 mV, uma variação de 200 mV em relação aos resultados observados para as soluções mais agressivas. Conforme citado anteriormente, este comportamento está atrelado à baixa concentração de cloreto, o que, segundo a literatura, promove a formação de camada protetora na superfície do metal, gerando um aumento do potencial de corrosão (REIS; MARTINS; COSTA, 2017).

Ao verificar a superfície após 18 h de imersão em solução $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$, não foi observado indício de corrosão localizada, como pode ser visto na Figura 28.

Figura 28 - Imagens da superfície metálica após 18 h de E_{ocp} para solução ($0,001 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl} + 0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$)



Fonte: Autoria própria (2021)

6.3.2 Curvas de polarização cíclica

Foram obtidas as curvas de polarização cíclica nas concentrações de NaCl $0,001 \text{ molL}^{-1} + 0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e os resultados seguem na Figura 29 e na Tabela

4. Ao analisar a Figura 29, é observado a presença de 3 regiões principais, a de Tafel de onde foram extraídos os valores de E_{corr} e i_{corr} , a região passiva onde as propriedades do material são modificadas devido a formação de película que cresce ou se modifica melhorando a suas propriedades em relação a corrosão. Na região acima da passivação ocorre a formação dos pites devido ao rompimento da película protetora, onde é gerado o E_{pit} . Ao atingir o potencial, o filme torna-se instável e causa a dissolução do material, promovendo a propagação dos pites (KANG, 2019). Este mecanismo é detectado em potenciais próximos a 500 mV na Figura 29.

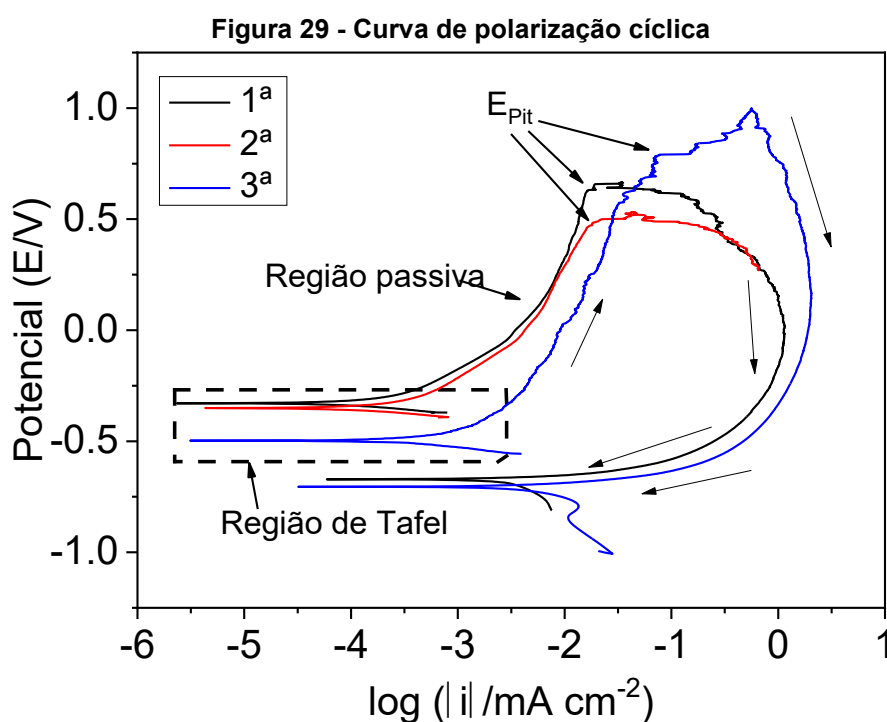


Tabela 4 - Dados obtidos das curvas de polarização cíclica

Amostras	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{pass} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{pit} (mV)
1 ^a	73	46	-330	0,082	5,430	631
2 ^a	58	41	-351	0,086	6,243	502
3 ^a	102	59	-498	0,335	12,477	573
Média	78±16	48±7	-393±70	0,2±0,1	8±3	569±44

Fonte: Autoria própria (2021)

Ao analisar o potencial de corrosão E_{corr} em média, na Tabela 4, é possível notar que se encontra próximo do valor obtido em potencial de circuito aberto, o que indica boa concordância entre as técnicas. Além disso, fica evidente a trajetória da curva devido à histerese positiva, onde foi identificado o processo de corrosão

localizada sendo constatado a presença de pites através das imagens de MO, conforme mostra a Figura 30.

As análises foram divididas em 3 processos de formação de pites, onde foi possível caracterizar o início e a propagação, através das interrupções em potenciais distintos da CPC seguidas das imagens de MO.

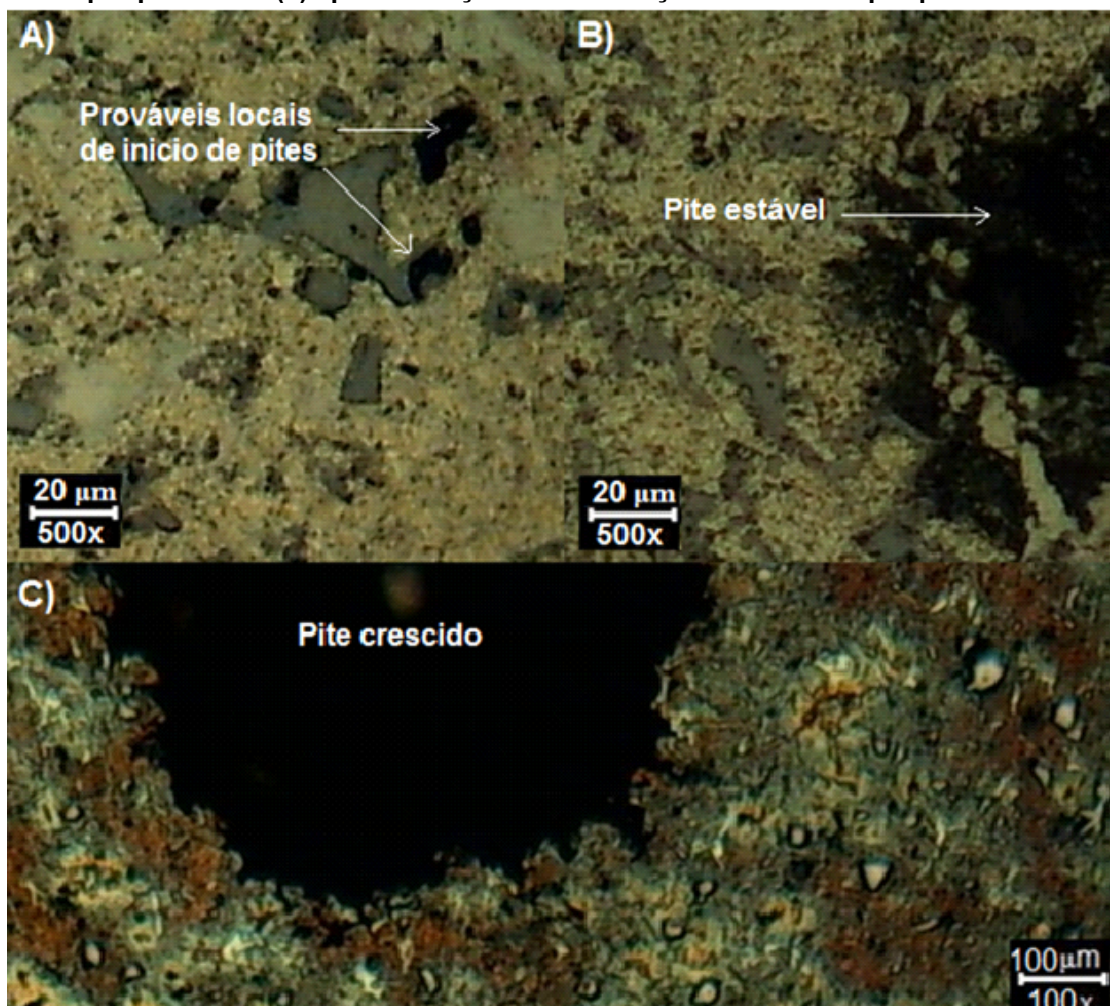
Na Figura 30(a), foi feita a interrupção um pouco antes do início do processo de corrosão por pites se iniciar em 500 mV. Foi confirmado que o processo não havia começado devido à ausência de histerese positiva, porém é visível que os poros na superfície já tinham se formado, indicando a proximidade com o início da corrosão localizada.

Além disso, na Figura 30(b), o experimento foi pausado assim que se iniciou o aumento abrupto da densidade de corrente, sendo detectado o início da corrosão por pites. Nesse ponto, não ficou claro em qual região preferencial se iniciava os pites, sendo essa formação distribuída por toda a superfície sem critério aparente.

Já na Figura 30(c), o experimento foi feito até atingir o segundo potencial de corrosão (na inversão agora no sentido catódico). Neste processo, se verifica duas coisas, na Figura 29 não se tem um potencial de repassivação caracterizado pelo cruzamento na varredura inversa da CPC e o crescimento de pites grandes, na Figura 30(c), está associado a não repassivação, pois as cavidades tendem a crescer devido a propagação e ao pH em seu interior.

Ainda segundo a literatura, quando o potencial de repassivação de pite é menor que o E_{corr} , o que é caracterizado na Figura 29, é gerada a destruição da camada passiva em virtude de o metal estar mais sujeito às reações de corrosão. Além disso, este comportamento indica que a corrosão localizada atua de forma progressiva, onde os pites formados continuaram a se expandir sem interrupções (ARAÚJO, 1999).

Figura 30 - Imagem gerada por MO da amostra após CPC em $0,1 \text{ molL}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,001 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$, em (a) alguns mV antes de se iniciar a corrosão por pites, em (b) logo ao se iniciar a corrosão por pites e em (c) após formação e estabilização da corrosão por pites



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 4, são notadas algumas oscilações do E_{corr} , conforme os resultados das 3 amostras. Logo, é possível observar que ocorre uma diminuição dos valores durante as medidas eletroquímicas, o que indica que o material está mais vulnerável à corrosão localizada.

Este efeito pode ser detectado no potencial de corrosão de -498 mV na 3ª amostra, pois a mesma está mais frágil devido ao menor valor do potencial em comparação com as amostras 1 e 2. Este aspecto possibilita o ataque da corrosão em relação à diminuição da camada do filme passivo, o que facilita a difusão dos íons cloreto. Além disso, os valores obtidos de potencial de corrosão em média, na solução de $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, se aproximam dos dados da literatura, onde o valor encontrado foi próximo de -400 mV (REIS; MARTINS; COSTA, 2017).

Já na densidade da corrente, a qual é o parâmetro responsável pela cinética das reações de corrosão, foi observado que houve um aumento significativo nos valores de i_{corr} na Tabela 4. Logo, de acordo com a pesquisa realizada, este tipo de comportamento está atrelado à dissolução de uma pequena camada do filme passivo, devido ao aumento da densidade da corrente, o que torna o material menos resistente às reações de corrosão (ANDRÉ, 2018).

Por outro lado, tanto o E_{corr} quanto o i_{corr} são afetados diretamente em virtude do tempo de envelhecimento do material, devido aos processos térmicos. As altas temperaturas facilitam a formação de fases intermetálicas, onde são geradas células galvânicas que possibilitam o surgimento de corrosão (PEREZ, 2004).

Ao analisar a corrente de passivação i_{pass} , foi verificado uma elevação gradativa nas amostras durante os ensaios de polarização cíclica. Para os corpos metálicos 1 e 2, foram obtidos, respectivamente, $5,430 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $6,430 \mu\text{Acm}^{-2}$, enquanto a terceira amostra apresentou um valor superior de $12,477 \mu\text{Acm}^{-2}$, o que indica uma possível elevação na ação da corrosão.

O efeito da corrosão pode ser visto na Figura 30, onde todos os corpos de provas são atacados pelo surgimento de pites. Contudo, é possível verificar que a imagem c da terceira amostra, na Figura 30, possui uma maior cavidade, o que indica uma menor proteção do filme devido ao aumento da densidade de corrente de passivação.

Também fica evidente que, apesar da corrosão ocorrer nos corpos de prova 1 e 2, a densidade de corrente é menor, conforme os valores obtidos e, além disso, os pites são pequenos devido a baixa condutividade de corrente.

Em relação ao potencial de pite E_{pit} , os valores obtidos na região anódica, conforme citado anteriormente, se iniciam em potenciais anteriores a 500mV, pois as curvas apresentam comportamento instável devido ao surgimento de pites, conforme a Figura 30. Além disso, os dados de E_{pite} não são considerados, necessariamente, o potencial de sua iniciação, mas sim o potencial em que as cavidades estáveis começam a se propagar (SOLTIS, 2015).

Outro aspecto observado na Tabela 4 está associado às constantes de tafel anódicas (β_a) e catódicas (β_c), onde ocorre um aumento destes valores, de acordo com os dados obtidos. Segundo a literatura, estes valores podem estar atrelados a velocidade de reação e sua variação pode indicar que as reações ocorram em diversas etapas (DOMINGUES, 2010).

7 CONCLUSÃO

Este trabalho realizou um estudo da capacidade de resistência do alumínio e suas ligas em meio a solução de cloreto em diferentes concentrações e com bases nos resultados obtidos pode-se concluir que:

Nas análises químicas obtidas, os dados mostram a presença de diversas fases na superfície metálica, devido à difusão atômica entre os elementos de ligas atribuída a alta dissipação de energia térmica durante a queima da mistura ar-combustível.

A concentração dos íons cloreto em solução possui um impacto elevado em relação ao comportamento do material, pois o aumento de sua concentração indica que a liga não é resistente à corrosão devido a facilidade da dissolução da camada passiva atrelada a alta difusividade deste íon.

Em baixas concentrações, a liga apresentou melhores propriedades anticorrosivas, em especial nas análises de potencial em circuito aberto, devido ao ligeiro aumento do potencial. No entanto, em ensaios de polarização cíclica foi verificada a presença de pites, sendo constatada a elevação da i_{corr} e i_{pass} , devido a menor resistência à corrosão, o que indica que a liga não é resistente a corrosão em solução contendo cloreto.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para pesquisas futuras, deve ser realizado um estudo comparativo entre um pistão novo e outro exposto ao envelhecimento devido às ações térmicas na câmara de combustão.

Também é possível realizar o estudo do comportamento da liga em diferentes meios, como por exemplo, sulfato e H_2O , substâncias que são normalmente encontradas em combustíveis.

REFERÊNCIAS

- ABAL (Associação Brasileira do alumínio). **Alumínio**. 2019. Disponível em: <http://abal.org.br/aluminio/cadeia-primaria/>. Acesso em: 23 out. 2021.
- ABDALA, T. O. **Análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H. O. eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 813-817, jun. 2004.
- ALCÂNTARA, L. P. **Análise do comportamento anódico de filmes finos de óxido de zinco dopados com alumínio (ZnO/ZnMgO/ZnO)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
- ALMEIDA, M. A. **Investigação da resistência à corrosão do aço AISI 1020 em meio ácido na presença de tiossemicarbazonas, extratos vegetais e suas formulações**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017.
- AMBROZIN, A R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, p. 1910-1916, ago. 2009.
- ANDRÉ, P. **Avaliação da resistência à corrosão em função da microestrutura bruta de fusão de liga diluída de alumínio-nióbo**. 2018. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.
- ARAÚJO, C. R. **Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3,5 % e FeCl₃.6H₂O 6%p/v**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- CALLISTER, J.; WILLIAN, D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.
- COSTA E. R.; CAMELO, M. C. S.; SANTOS, A. F. M. S.; ROSAL, A. G. C. Modelagem e simulação do processo de fermentação alcoólica da indústria sucroalcooleira. **Revista Geama**, Recife, v. 5, n. 3, p. 29-39, dez. 2019.
- COSTA, R. S. **Desenvolvimento de sensor eletroquímico a base de grafite poliuretana modificado com zeólita Ag-A para análise de Cl⁻ em etanol**

combustível. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, 2017.

COSTA, V. A. F. **Avaliação do nonilfenol etoxilado 9,5 como inibidor de corrosão do aço SAE 1020 em meio salino através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2019.

DANTAS, V. F.; ROLIM, D. M. O.; SILVA, G. P.; SILVA, I. C. G.; SILVA FILHO, L. F. Análises comparativas de algumas propriedades de revestimentos de cromo duro obtidos de eletrólitos contendo acetato em relação ao cromo duro convencional. *In: IV CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anais [...]*, 2021.

DOMINGUES, H. C. N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica do ruído eletroquímico**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

FERNANDES, P. M. **Efeito do teor de zircônio e da deformação a frio no envelhecimento de ligas de Al-Zr**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

FINAMORE, D. J. **Avaliação da corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso areado utilizando a técnica de cupons de perda de massa**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goitacazes, 2016.

FROTA, L. E. M. **Avaliação do uso de diferentes fontes de bauxita no processo de produção de óxido de alumínio**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

FURLAN, T. S. **Influência do teor de estrôncio na modificação da liga A356**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GENOVESE, L. G. R.; QUEIRÓS, W. P.; GENOVESE, C. L. C. R. O ensino dos processos e usos do alumínio na perspectiva da pedagogia histórico-crítica. **Educación química**, Ciudad de México, v. 31, n. 1, p. 62-83, mar. 2020.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GREGOLIN, A. **Uso do ECAP na fabricação de liga A355 para Tixoconformação**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

GROOVER, M. P. **Intrdução aos processos de fabricação**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

GUIMARÃES, P. E. M. **Otimização do processo de preparação metalográfica da liga de alumínio AA7075 para análise por difração de elétrons retroespalhados (EBSD)**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

GUTERRES, A. M. **Correlação entre composição química, porosidade, tratamentos térmicos e propriedades mecânicas em ligas de Al-Si-Mg fundidas**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

INZELT, G. Crossing the bridge between thermodynamics and electrochemistry. From the potential of the cell reaction to the electrode potential. **Springer International Publishing**, p. 1-11, nov. 2014.

JOPPERT, C. L. **Análise da substituição energética de bagaço de cana-de-açúcar por biogás produzido a partir de resíduos de usinas de açúcar e álcool para produção de etanol 2G**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

JUNIOR, M. E. S. **Fabricação das ligas de alumínio AA3003 e AA3303 a partir dos pós elementares de alumínio e de manganês através de técnicas de metalurgia do pó**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

JUNIOR, W. C.; FERRARI, J. V.; MARTINS, C. R.; MELO, H. G. Caracterização microestrutural e eletroquímica da liga de alumínio AA2050 em meios de cloreto e sulfato. *In: Intercorr*, 2018, São Paulo. **Anais [...]** São Paulo: USP, 2018. p. 067.

KANG, H. S. **Estudo da influência do teor de íons sulfato na corrosão do alumínio em meios de cloreto**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia metalúrgica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. R.; TREICHEL, D. A. **Química geral e reações químicas**. 9. ed. v.2. São Paulo: Cengage Learning, 2016.

KRAVETZ, A. S. **Estudo da curva de polarização cíclica da liga de níquel Inconel 625 em solução de NaCl**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

LACINA, K.; SOPOUŠEK, J.; SKLÁDAL, P.; VANÝSEKCD, P. Boosting of the output voltage of a galvanic cell. **Electrochimica Acta**, v. 282, p. 331-335, ago. 2018.

LI, Y.; JIAN, C.; BOYUAN, B.; TAOTAO, Z.; SONGYUAN, D. Effect of cooling rate on boron removal and solidification behavior of Al-Si alloy. **High Temperature Materials and Processes**, v. 34, n. 1, p. 43-49, 2015.

LI, Z. Galvanic corrosion. **BUILD**, p. 49-50 ago. 2009. Disponível em: <https://studylib.net/doc/18335661/galvaniccorrosion>. Acesso em: 09 set. 2021.

LIMA, M. J. A. **Estratégias em fluxo para a determinação de acidez, sulfato e cloreto em etanol hidratado combustível**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

LIMA, R. N. **Efeito da largura de pulso de corrente na oxidação por plasma eletrolítico em alumínio comercial puro**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2020

MACHADO, R. B. G. **Análise de emissões de poluentes em motores de combustão interna usando diferentes misturas entre etanol e gasolina**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia, 2017.

MACIEL, J. R. F. **Influência da água no processo de corrosão em tubulações de ETAs e redes de distribuição**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

MERÇON, F; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 19, mai. 2004.

MANOCHIO, C. **Produção de bioetanol de cana de açúcar, milho e beterraba: uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

MARINHO, D. C. **Estudo da dissolução da alumina no banho eletrolítico na produção de alumínio primário em cubas de tecnologia VSS Soderberg**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

MATTOS, W. S. **Análise de corrosão e comportamento mecânico de ligas de alumínio aeronáutico 7075-T6 após tratamento térmico usando a técnica uphill**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

MOREIRA, F. L. **Utilização do níquel de um efluente industrial na obtenção de revestimentos anticorrosivos de Zn-Ni**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

MWEMA, F. M.; MBUYA, T. O.; AKINLABI, E. T.; REED, P. A. S.; OBIKO, J. O. Data on the effect of high-pressure torsion processing on secondary cast Al-10%Si- Cu piston alloy: Methods, microstructure and mechanical characterizations. **Data in Brief**, v. 25, 104160, 2019.

NOVAIS V. L. D.; ANTUNES, M. T. **Viva: química**. 1. ed. v.2. Curitiba: Positivo, 2016.

OLIVEIRA, R. O. M; ROCHA, O. F. L. Tratamento térmico de precipitação – T6 aplicado em roda de liga leve de motocicleta. **Revista Holos**, Natal, v. 5, p. 372-382, nov. 2014.

PERATELLO, R. **Construção de um forno do tipo cadinho para a fusão de ligas de alumínio**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston Kluwer Academic Publishers, 2004. Disponível em: <https://seniorchemist.com/books/314-electrochemistry-and-corrosion-science>. Acesso em: 27 out. 2021.

PETROBRÁS. **Gasolina automotiva**. 2020. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/gasolina/>. Acesso em: 23 nov. 2021.

PONTES, A. M. P. **Análise da resistência à corrosão da liga de alumínio AA7075-T6 após conformação por laminação a frio**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Mecânica) - Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

QUARTIERMEISTER, M. V. **Estudo da resistência à corrosão de ligas de alumínio com grãos ultrafinos obtidos por deformação plástica severa através do processo ECAP**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

REIS, L. F.; MARTINS, C. R.; COSTA, I. Avaliação da resistência à corrosão localizada da liga de alumínio AA7050 - T851 em diferentes meios. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 1, 2017, São Paulo. **Anais [...]** São Paulo: Blucher, 2017. p. 2843-2848.

ROCHA FILHO, F. A. M. **Estudo comparativo de resistência à corrosão entre ligas metálicas ferrosas e não ferrosas**. 2015. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

RODRIGUES, E. A. **Corrosão e propriedades mecânicas de tração e fadiga da liga de alumínio 7050- T73651 em etanol combustível**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SAKAI, R. T. **Estudo de corrosão de filme a base de hidroxiapatita produzidos por HVOF em solução de Hanks**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014.

SANTANA, J. J. **Desenvolvimento de metodologia para determinação simultânea de ânions e cátions em gasolina por cromatografia iônica**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SANTOS, D. H. **Influência da sílica e temperatura nas propriedades físicas dos agregados sintéticos produzidos com resíduo do processo bayer**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

SANTOS, J. E. T. **Proteção contra corrosão de metais empregados em tanques de armazenamento de combustíveis**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2019.

SANTOS, R. M. **Efeito da contaminação do óleo lubrificante por combustíveis na lubrificação para motores-flex**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

SCARABOTTO, M. **Estudo da corrosão nas ligas de alumínio 3105 e 5052**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SCHNEIDER, G. L. **Desenvolvimento de uma metodologia numérica para estimativa de espessura de ledge na produção do alumínio primário**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

SEGUNDO, E. H.; VERAN, G. O.; BATISTA, G. M. Análise dos efeitos dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento artificial sobre a microestrutura da liga de alumínio A 356. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, p. 936-945, out. 2015.

SENA, S. R. C. **Avaliação de ésteres etílicos como aditivo à gasolina**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SILVA, K. F. **Análise da influência do processo de pintura na dureza e resistência mecânica da liga de alumínio A356**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

SILVA, R. C. C. **Avaliação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis 316L e duplex em solução aquosa ácida com diferentes concentrações de cloreto a altas temperaturas**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Tecnológica) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2017.

SILVA, T. T. L. **Manufatura e caracterização de ligas de alumínio-cobre (duralumínio) fabricadas via técnicas de metalurgia do pó**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

SOARES, R. M. S.; FORTES, M. Z.; SILVA, A. L. O.; SOUZA, M. C. M. F. Análise da qualidade de energia como ferramenta na manutenção de retificadores para

proteção catódica-estudo de caso. **Multiverso: Revista Eletrônica do Campus Juiz de Fora-IF Sudeste MG**, Juiz de Fora, v. 4, p. e 309, 2019.

SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review. **Corrosion Science**, Wellington, v. 90, p. 5-22, jan. 2015.

SOUZA, R. L. F. **Uma pesquisa exploratória sobre: Quando em conformidade com a norma ANP 19/2015, o etanol combustível brasileiro é corrosivo?** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Produção Sucroalcooleira) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina). **Preparação de amostras para análise microestrutural**. Departamento de Engenharia Mecânica, 2021. Disponível em: <http://pavanati.com.br/doc/Apostila%20Ana%20Maliska%20-%20Preparacao%20Microestrutural.pdf>. Acesso em: 05 nov. 2021.

VARGEL, C. **Corrosion of aluminium**. 1. ed. Elsevier: E-book, 2004. E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044495-6.X5000-9>. Acesso em: 22 set. 2021.

VIDAL, D. D. **Corrosão eletroquímica no tanque de armazenamento atmosférico de gasolina g-03 numa refinaria de petróleo situada na região norte do Brasil**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Manaus, 2020.

VIVIEIROS, B. V. G. **Resistência a corrosão das ligas de alumínio AA 2050-T84 e AA7050-T7451 soldadas por fricção e mistura**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

WACHTER, H. F. **Avaliação da corrosividade de misturas de gasolina e álcool combustível** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. v. 49. São Paulo: Edusp, 2003.