

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NA AVALIAÇÃO DE  
INIBIDORES DE CORROSÃO: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO  
FERRO EM ETANOL COMBUSTÍVEL

Júpiter Palagi de Souza

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE  
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO  
DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS (D. Sc.).

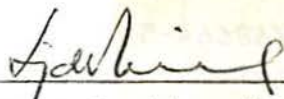
Aprovado por:



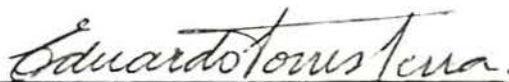
Lúcio Sathler (Orientador - Presidente).



Oscar Rosa Mattos (Orientador).



Luiz Roberto Martins de Miranda.



Eduardo Torres Serra.



Eduardo Homem de Siqueira Cavalcanti.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 1987.

SOUZA, JÚPITER PALAGI DE

Aplicação de Técnicas Eletroquímicas na  
Avaliação de Inibidores de Corrosão: Estu-  
do do Comportamento do Ferro em Etanol  
Combustível. [Rio de Janeiro] 1983.

XXVII, 99p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc. ,  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 1987)

Tese - Universidade Federal do Rio de  
Janeiro - Faculdade de Engenharia.

1. Técnicas Eletroquímicas 2. Inibidores  
de Corrosão 3. Comportamento do Ferro  
4. Etanol Combustível I. COPPE/UFRJ  
II. Título (série).

À minha mulher

Lídia Maria

Ao meu filho

Igor

e

Aos meus pais

Lindolpho e Luiza

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lúcio Sathler, agradeço profundamente pela sua amizade, compreensão, dedicação, apoio e orientação segura, que sempre estiveram presentes e que tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Dr. Oscar Rosa Mattos, agradeço pelo seu apoio, dedicação e valiosa orientação, sem a qual seria muito difícil a realização deste trabalho.

Ao Dr. H. Takenouti, agradeço pelas sugestões e discussões, que foram de grande valia para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Michel Keddam, agradeço pelas sugestões e discussões que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Fausto Aita Gai, agradeço pela inestimável amizade e apoio, que sempre estiveram presentes e sem os quais teria sido muito difícil percorrermos este caminho.

Ao Dr. Nehemias Rubim, agradeço pela dedicação e apoio, que estiveram presentes ao longo deste caminho.

Ao Dr. Ricardo Bicca de Alencastro, agradeço pela colaboração prestada ao presente trabalho.

Aos colegas do Departamento de Tecnologia Química do Instituto de Tecnologia e ao Programa Institucional de Capacitação Docente da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, agradeço pelo incentivo e colaboração recebidos durante o período de

realização do Doutorado.

Ao corpo técnico e administrativo do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial aos técnicos Benigno da Cruz Bianchini e Elias Xavier Pereira pela colaboração recebida durante a fase experimental deste trabalho.

Aos colegas do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial aqueles da área de Corrosão pelo incentivo e colaboração recebidos.

Resumo da Tese Apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NA AVALIAÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO FERRO EM ETANOL COMBUSTÍVEL.

Júpiter Palagi de Souza

Outubro de 1987

Orientadores: Lúcio Sathler e  
Oscar Rosa Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica

No presente trabalho utilizou-se como materiais metálicos um aço do tipo AISI 1005 e um ferro puro de origem Johnson Matthey que foram submetidos a ensaios de perda de massa, polarização e impedância eletroquímica.

Nos testes iniciais de polarização estudou-se o efeito das principais impurezas normalmente encontradas no etanol combustível utilizado nos veículos automotores, permitindo assim estabelecer uma solução sintética deste combustível (ETC). Esta solução serviu de base para o estudo dos inibidores. A utilização inicial do perclorato de sódio como eletrólito suporte foi abandonada por verificar-se que esta substância participa dos processos de eletrodo. Uma célula especial a três eletrodos, na qual a distância eletrodo-capilar de Luggin era controlada e a

constante de célula conhecida foi então utilizada nas medidas eletroquímicas.

Ensaio de perda de massa realizados em ETC e nesta solução contendo diferentes inibidores permitiu selecionar aquelas substâncias que se mostraram mais eficientes na proteção contra a corrosão. Em seguida foram realizados ensaios de polarização com estas substâncias onde a monoetanolamina, dietanolamina, nitrito de sódio e di-n-butilamina foram os inibidores mais eficientes.

Posteriormente medidas de impedância eletroquímica em etanol combustível e nesta solução contendo monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina foram difíceis de serem realizados, particularmente em célula a três eletrodos. O uso de uma célula com dois eletrodos idênticos, tendo grande área superficial, resolveu esta dificuldade, entretanto as medidas foram limitadas ao potencial de corrosão. Os resultados dos ensaios de impedância mostraram que somente a monoetanolamina e a dietanolamina agiram como inibidores eficientes no sistema estudado.

Finalmente medidas de absorvância do etanol combustível contendo dietanolamina na presença de ferro em pó indicaram que este inibidor atua por um processo de adsorção.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.).

CORROSION INHIBITION AVALIATION BY ELECTROCHEMICAL TECHNICALS - STUDY OF THE IRON BEHAVIOR IN AUTOMOTIVE FUEL ETHANOL.

Júpiter Palagi de Souza

October, 1987

Chairmen: Lúcio Sathler and  
Oscar Rosa Mattos

Department: Metallurgical Engineering

In the present work, the electrochemical behavior of AISI 1005 mild-steel and pure Johnson Matthey iron was investigated by weight-loss, polarisation curve, and electrochemical impedance.

The effect of the principal impurities normally present in the automotive fuel ethanol was initially studied by polarisation tests. The results of these tests permitted the establishment of a syntetic fuel. Unfortunately, it was found that the addition of perchlorate considerably modifies the electrochemical behavior of iron or mild-steel in the ethanol medium. Thus a special three electrode cell was utilized in the electrochemical measurements. The distance between electrode and Luggin capillary-tip was controlled in this cell and the cell constant was determined and from then on used in electrochemical measurements.



Weight-loss measurements in the syntetic automotive fuel, with and without inhibitor, permitted the selection of the most efficient inhibitors. Posteriorly, anodic polarisation curves informed that monoethanolamine, diethanolamine, sodium nitrite and di-n-butylamine were the most effective inhibitor for this system.

Electrochemical impedance measurements in highly resistive automotive fuel ethanol and in this solution with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine was difficult particularly in three electrode cell. The use of two identical electrode cell having a large surface area may overcome this difficulty, but measurements have to be limited at the corrosion potential. From these results it was concluded that monoethanolamine and diethanolamine were the most effective inhibitors.

Finally adsorption measurements in syntetic automotive fuel ethanol with diethanolamine in the presence of power iron indicated that this inhibitor acts by the adsorption mechanism.

## ÍNDICE GERAL

	Páginas
FICHA CATALOGRÁFICA.....	I
DEDICATÓRIA.....	II
AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VII
ÍNDICE GERAL.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XXII
SIMBOLOGIA.....	XXV
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
II.1 Introdução.....	3
II.2 Influência de Impurezas Contidas em Meios Orgânicos sobre a Corrosão dos Metais....	3
II.2.1 Influência da água.....	3
II.2.2 Influência de Íons Cloreto.....	6
II.2.3 Influência de Ácidos Orgânicos....	7
II.3 Influência do Eletrólito Suporte.....	10
II.4 Tentativas de Controle da Corrosão Via Adição de Inibidores.....	12
II.5 Resumo.....	20
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
III.1 Introdução.....	22

	Páginas
III.2 Identificação dos Materiais Estudados..	22
III.2.1 Materiais Metálicos.....	22
III.2.2 Preparo dos Corpos de Prova....	22
III.2.3 Soluções.....	23
III.3 Métodos.....	26
III.3.1 Ensaios de Perda de Massa.....	26
III.3.2 Ensaios de Polarização.....	26
III.3.3 Ensaios de Impedância.....	27
III.3.3.a Ensaios de Impedância em Célula a Três Eletrodos.....	29
III.3.3.b Ensaios de Impedância em Célula a Dois Eletrodos.....	32
CAPÍTULO IV - RESULTADOS.....	33
IV.1 Introdução.....	33
IV.2 Perda de Massa.....	33
IV.3 Curvas de Polarização.....	41
IV.3.1 Efeito de Impurezas Contidas no Etanol Combustível sobre a Cor- rosão do Aço.....	41
IV.3.2 Influência do Eletrólito Supor- te sobre as Medidas Eletroquí- micas.....	41
IV.3.3 Efeito de Diferentes Inibidores sobre o Comportamento Anódico do Aço AISI 1005 em Etanol Com- bustível.....	45

	Páginas
IV.3.4 Efeito da concentração de cloreto sobre o Comportamento do ferro em Etanol Combustível Contendo Dietanolamina.....	47
IV.4 Ensaaios de Impedância.....	49
IV.4.1 Soluções Etanólicas. (Célula a três eletrodos).....	49
IV.4.2 Soluções Aquosas. (Célula a três eletrodos).....	63
IV.4.3 Soluções Etanólicas (Célula a dois eletrodos).....	65
IV.5 Ensaaios de Adsorção de Dietanolamina sobre Ferro em pó.....	71
CAPÍTULO V DISCUSSÃO.....	72
V.1 Introdução.....	72
V.2 Perda de Massa.....	72
V.3 Polarização.....	74
V.4 Ensaaios de Impedância.....	76
V.5 Considerações Gerais.....	78
V.6 Possibilidade Alternativa de Prever-se a Eficiência de Inibidores Para Meios de Alta Resistividade Através de Ensaaios de Curta Duração.....	81
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....	84
ANEXO A - DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DA DIETANOLAMINA POR ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ADSORÇÃO....	86
A.1- Introdução.....	86

	Páginas
A.2 Procedimento Experimental.....	87
A.3 Resultados.....	87
A.4 Conclusões.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas	
Fig. 1	Taxa de corrosão para 15 dias de ensaios (1-3) e potencial final de corrosão (1' - 3') em relação ao conteúdo de água no etanol; (1;1') Liga de alumínio D-16; (2;2') Aço; (3;3') Cobre. [Segundo PERTSIANTSEVA et alii. (35)].....	4
Fig. 2	Influência da concentração de água sobre as curvas de polarização anódica do aço AISI 1010 em soluções de etanol + $10^{-2}$ M $\text{NaClO}_4$ . [Segundo OLIVEIRA (32)].....	5
Fig. 3	Efeito da concentração de íon cloreto com relação a taxa de corrosão da liga de alumínio D-16 em solução de etanol contendo 50% de água (curva 1). Concentração de m-nitrobenzoato de hexametilenoimina necessária para dar proteção a esta liga nesta mesma solução em função da concentração de íon cloreto (curva 2). [Segundo PERTSIANTSEVA et alii (34)]....	7
Fig. 4	Curvas de polarização anódica do aço-carbono AISI 1010 em solução de etanol + $10^{-2}$ M $\text{NaClO}_4$ + 6% $\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CH}_3\text{COOH}$ : (▲)	

- 0 mg de  $\text{CH}_3\text{COOH}/100$  ml; ( ■ ) 3 mg de  $\text{CH}_3\text{COOH}/100$  ml; ( O ) 300 mg de  $\text{CH}_3\text{COOH}/100$  ml. [Segundo OLIVEIRA (32)]..... 8
- Fig. 5 Efeito das adições de ácido acético sobre a perda de espessura do aço-carbono em etanol combustível em função do tempo [Segundo TANAKA et alii (47)]..... 9
- Fig. 6 Curvas de polarização obtidas para o sistema ferro + etanol + X%  $\text{H}_2\text{O}$  +  $10^{-2}\text{M}$  de  $\text{NaClO}_4$ . [Segundo ATHAYDE et alii (2)].... 10
- Fig. 7 Curvas de polarização obtidas para o sistema ferro + etanol + X%  $\text{H}_2\text{O}$ . [Segundo ATHAYDE et alii (2)]..... 11
- Fig. 8 Efeito inibidor de diferentes concentrações de m-nitrobenzoato de hexametilenoimina, sobre a taxa de corrosão da liga de alumínio D-16, em função da concentração de água em etanol: 1) 0,005 mol/l; 2) 0,01 mol/l; 3) 0,03 mol/l. [Segundo PERTSIANTSEVA et alii (34)]..... 13
- Fig. 9 Sobreposição de curvas de polarização do aço AISI 1010 em solução de  $10^{-2}\text{M}$  de acetato de sódio,  $10^{-2}\text{M}$  de acetato de sódio + 0,25% de "Proal",  $10^{-2}\text{M}$  de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina,  $10^{-2}\text{M}$  de perclorato de sódio em etanol a 95,6% em meio deaerado e sem agitação. [Segun-

	Páginas
	do ENGLERT et alii (9)]..... 15
Fig. 10	Concentração protetora de cromato de potássio em função da concentração de íons agressivos (t= 100 dias; T = 25°C). [Segundo ROZENFELD (40)]..... 16
Fig. 11	Diagramas de impedância para a dissolução do ferro em 1M de NaClO <sub>4</sub> . (A) 1M NaClO <sub>4</sub> + 10 mM de N,N-di-(fosfonometil) metilamina; (B) 1M de NaClO <sub>4</sub> + 10 mM de nitrito de sódio; (C) 1 M NaClO <sub>4</sub> + 1 mM de NaNO <sub>2</sub> + 9 mM de N,N-di-(fosfonometil) metilamina; (D) 1M de NaClO <sub>4</sub> + 5 mM NaNO <sub>2</sub> + 5 mM de N,N-di-(fosfonometil) metilamina. [Segundo MARSHALL (28)]..... 17
Fig. 12	Efeito da composição dos inibidores sobre a resistência de transferência de carga do ferro em NaClO <sub>4</sub> 1 M. [Segundo MARSHALL (28)]. 18
Fig. 13	Dispositivos utilizados nos ensaios de impedância..... 28
Fig. 14	Célula a três eletrodos..... 30
Fig. 15	Célula a dois eletrodos..... 32
Fig. 16	Aspecto da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1005 ensaiados nas soluções de ETC contendo 0,1 g/l de inibidor, na presença (a) e na ausência de luz (b)..... 34



Fig. 17	Aspecto da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1005 ensaiados nas soluções de ETC contendo 0,1 g/l de inibidor, na ausência de luz.....	36
Fig. 18	Aspecto da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1005 ensaiados nas soluções de etanol combustível + 0,1 g/l de inibidor, na presença de luz.....	38
Fig. 19	Aspecto da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1005 imersos na mistura aquosa e nesta solução contendo 0,1 g/l de inibidor.	40
Fig. 20	Curvas de polarização potencioestática do aço AISI 1005 em soluções isentas de oxigênio: (1) Etanol pró-análise + $10^{-2}$ M $\text{NaClO}_4$ ; (2) Etanol pró-análise + 6 vol. % $\text{H}_2\text{O}$ + $10^{-2}$ M $\text{NaClO}_4$ e nesta solução (2) acrescida de: (3) 3 mg/l de cloreto; (4) 50 mg/l de ácido acético; (5) 5 mg/l de ácido sulfúrico; (6) 5 mg/l de sulfato de sódio; (7) 2,5 mg/l de ácido sulfúrico + 2,5 mg/l de sulfato de sódio; (10) 3 mg/l de cloreto + 50 mg/l de ácido acético + 2,5 mg/l de ácido sulfúrico + 2,5 mg/l de sulfato de sódio.....	42
Fig. 21	Curvas de polarização potencioestática do aço AISI 1005 em soluções isentas de oxigênio: (8) Etanol combustível; (12) Eta-	

- nol combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 0,1 g/l de dietanolamina; (13) Etanol combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 1 g/l de dietanolamina; (14) Etanol combustível +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$  + 10 g/l de dietanolamina; (26) Etanol combustível + 0,1 g/l de dietanolamina..... 44
- Fig. 22 Curvas de polarização potencioestáticas do aço AISI 1005 em soluções isentas de oxigênio: (8) Etanol combustível; (9) Etanol combustível sem a presença de cloreto; (10) Etanol combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$ ..... 45
- Fig. 23 Curvas de polarização potencioestáticas do aço AISI 1005 em soluções de etanol combustível isentas de oxigênio (curva 8) e nesta solução contendo 0,1 g/l dos seguintes inibidores: (18) benzotriazol; (9) nitrito de sódio; (21) dimetilamina; (22) hidróxido de sódio; (23) n-butilamina; (24) di-n-butilamina; (25) mono-etanolamina; (26) dietanolamina; (27) trietanolamina; (28) cromato de potássio..... 46
- Fig. 24 Curvas de polarização potencioestáticas anódicas do ferro de origem Johnson Matthey em solução isenta de oxigênio: (26) ETC + 0,1 g/l de DEA; (36) ETC +

- + 0,1 g/l de DEA + 0,03 g/l de NaCl e  
 (37) ETC + 0,1 g/l de DEA + 0,3 g/l de  
 NaCl..... 48
- Fig. 25 Diagramas de impedância obtidos com  
 ferro de origem Johnson Matthey no po-  
 tencial de corrosão de - 720 mV. A  
 distância entre a superfície do eletro-  
 do e o capilar de Luggin é de 1,0 mm  
 nos diagramas (A), (C), (E) e (G) e 2,5  
 mm nos diagramas (B), (D), (F) e (H).  
 Os diagramas (A) e (B) foram traçados  
 em ETC, (C) e (D) em ETC + 0,1 g/l de  
 MEA, (E) e (F) em ETC + 0,1 g/l de DEA  
 e (G) e (H) em ETC + 0,1 g/l de TEA.... 50
- Fig. 26 Diagramas de impedância obtidos com  
 ferro de origem Johnson Matthey no po-  
 tencial anódico de - 500 mV. A distân-  
 cia entre a superfície do eletrodo de  
 trabalho e o capilar de Luggin é de 1,0  
 mm nos diagramas (A) e (C) e 2,5 mm em  
 (B) e (D). Os diagramas (A) e (B) foram  
 traçados em ETC + 0,1 g/l de MEA e (C)  
 e (D) em ETC + 0,1 g/l de DEA..... 52
- Fig.27 Diagramas de impedância obtidos com  
 ferro de origem Johnson Matthey no po-  
 tencial de corrosão de - 720 mV. A dis-  
 tância entre o eletrodo e o capilar de  
 Luggin é de 1,0 mm. Os diagramas foram

realizados em soluções de ETC contendo:  
 0,00 g/l de DEA (A); 0,010 g/l de DEA  
 (B); 0,025 g/l de DEA (C); 0,050 g/l de  
 DEA (D); 0,075 g/l de DEA (E); 0,100  
 g/l de DEA (F) e 0,200 g/l de DEA (G)..

55

Fig. 28 Diagramas de impedância obtidos com ferro de origem Johnson Matthey no potencial anódico de - 500 mV. A distância entre a superfície de eletrodo e o capilar de Luggin é 1,0 mm. Os diagramas foram realizados em soluções de ETC contendo: 0,025 g/l de DEA (A); 0,050 g/l de DEA (B); 0,075 g/l de DEA (C); 0,100 g/l de DEA (D) e 0,200 g/l de DEA (E).....

56

Fig. 29 Diagramas de impedância para o ferro de origem Johnson Matthey em solução de: ETC + 0,03 g/l NaCl (A); ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,1 g/l DEA (B); ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,025 g/l DEA (C) e ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,1 g/l DEA (D). O potencial de corrosão em (A) e (B) foi de - 680 mV; - 710 mV em (C); e - 740 mV em (D). Em ambos os casos, a distância entre o capilar de Luggin e a superfície de eletrodo foi de 1,0 mm.....

59

Fig. 30 Diagramas de impedância para o ferro de

- origem Johnson Matthey em solução de ETC + + 0,1 g/l DEA, obtidos ao: potencial de corrosão de - 680 mV (A); potencial anódico de - 500 mV (B) e potencial anódico de - 300 mV (C)..... 60
- Fig. 31 Diagramas de impedância obtidos em: mistura aquosa (A) e (B), ambos no  $E_{\text{corr.}} = -640$  mV e na mistura aquosa + 0,1 g/l DEA (C) e (D), ambos no  $E_{\text{corr.}} = -710$  mV..... 64
- Fig. 32 Diagramas de impedância obtidos na célula a dois eletrodos com aço AISI 1005 em solução de ETC no potencial de corrosão. A área superficial de cada eletrodo foi de  $53,2 \text{ cm}^2$ . A distância entre os dois eletrodos foi mantida em: 1 mm (A); 2 mm (B); 3 mm (C) e 4 mm (D)..... 66
- Fig. 33 Diagramas de impedância obtidos em célula a dois eletrodos para o aço AISI 1005 em soluções de: etanol pró-análise,  $d=1 \text{ mm}$ (A); ETC + 0,1 g/l MEA,  $d=1 \text{ mm}$  (B); ETC + 0,1 g/l DEA,  $d=0,5 \text{ mm}$  (C); ETC + 0,1 g/l DEA,  $d=1 \text{ mm}$  (D); ETC + 0,1 g/l DEA,  $d=2 \text{ mm}$  (E); ETC + 0,1 g/l TEA,  $d=2 \text{ mm}$  (G)..... 68
- Fig. 34 Comparação entre os valores de resistência das soluções determinados de forma teórica e aqueles medidos nos diagramas de impedância, para o aço AISI 1005 na célula

	de dois eletrodos. Os números representa- dos na figura correspondem a distância entre as duas placas e são expressos em mm.....	69
Fig. 35	Representação esquemática do efeito da interação entre os campos induzidos pelas correntes geradas nas células locais, causada pela aproximação entre as placas.	80
Fig. 36	Comprimento de onda de maior absorbância.	88
Fig. 37	Porcentagem de absorbância de complexos de dietanolamina em função da concentra- ção.....	90

## INDICE DE TABELAS

		Páginas
Tab. 1	Teores de água, cloreto e ácido acético presentes no etanol.....	23
Tab. 2	Perda de massa do aço AISI 1005 em soluções de etanol combustível contendo 0,1 g/l de inibidor, na presença e na ausência de luz ( duração dos ensaios: 200 dias).....	35
Tab. 3	Perda de massa do aço AISI 1005 em mistura aquosa e nesta solução contendo 0,1 g/l de inibidor em presença de luz (Duração dos ensaios: 200 dias).....	39
Tab. 4	Valores de resistividade e de resistência das soluções. A distância entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin foi mantida em 1,0 mm. Constante de célula $K=0,35 \text{ cm}^{-1}$ .....	53
Tab. 5	Valores de capacitância obtidos a partir dos arcos a baixa frequência representados na figura 25 (a distância entre o capilar de Luggin e a superfície de eletrodo é igual a 1 mm).....	54

Tab. 6	Valores de capacitância obtidos a partir dos arcos a baixa frequência em soluções contendo diferentes concentrações de DEA. Distância entre o eletrodo e o capilar de Luggin é igual a 1,0 mm.....	57
Tab. 7	Valores de resistividade e de resistência das soluções. Distância entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin é igual a 1,0 mm.....	58
Tab. 8	Valores de resistividade e de resistência das soluções de ETC + 0,03 g/l de NaCl contendo diferentes concentrações de dietanolamina. Distância entre o eletrodo e o capilar de Luggin é igual a 1,0 mm.....	62
Tab. 9	Valores de capacitância dos arcos a baixa frequência representados na figura 29.....	62
Tab. 10	Valores de resistividade e de resistência da mistura aquosa e nesta solução contendo 0,1 g/l de inibidor. Distância entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin é igual a 1,0 mm.....	63
Tab. 11	Valores de resistividade e de resistência eletrolítica em etanol pró-análise, ETC e nesta última solução contendo inibidor na concentração de 0,1 g/l de so-	



		Páginas
	lução. Valores obtidos utilizando-se uma célula a dois eletrodos.....	70
Tab. 12	Medidas de Absorbância nas alíquotas	89
Tab. 13	Valores de absorbância da solução mantida em contato com o pó de ferro	89

## SIMBOLOGIA

a	- raio do eletrodo de trabalho.
$A_1$	- ganho de corrente.
$A_2$	- ganho de potencial.
A.F.T.	- analisador de função de transferência.
arc.tan.	- arco tangente.
C.E.	- contra eletrodo.
cos.	- coseno.
DEA	- dietanolamina.
$E_{\text{corr.}}$	- potencial de corrosão.
$E_q$	- potencial de carga zero.
ECS	- eletrodo de calomelano saturado.
E	- potencial aplicado pelo potenciostato.
$\Delta E$	- sinal senoidal de baixa amplitude superposto ao potencial E.
f	- frequência.
$\phi$	- diferença de fase.
$\phi_1$	- defasagem em relação ao sinal de saída de potencial do gerador do A.F.T..
$\phi_2$	- defasagem em relação ao sinal de saída de corrente do gerador do A.F.T..
Hz	- unidade de frequência (Hertz).
i	- densidade de corrente.
$\Delta I$	- resposta de corrente ao sinal senoidal $\Delta E$ aplicado.

$(I_o, E_o)$	- ponto de polarização estacionário da curva de polarização.
$j$	- unidade imaginária ( $\sqrt{-1}$ ).
$j.G$	- parte imaginária da impedância.
$K = L/A$	- constante de célula para uma célula simples a dois eletrodos.
MEA	- monoetanolamina
PVC	- polivinilcloro.
PTFE	- politetrafluoretileno.
$\pi$	- 3,141593.....
$R$	- parte real da impedância.
$R_1$	- resistência referente ao primeiro arco encontrado no diagrama de impedância.
$R_2$	- resistência referente ao segundo arco encontrado no diagrama de impedância.
REF	- eletrodo de referência.
$\rho$	- resistividade ( $\Omega.cm$ ).
sen	- seno.
$t$	- tempo.
tan	- tangente.
$T$	- temperatura.
TEA	- trietanolamina.
$\theta$	- diferença entre o potencial do metal carregado superficialmente e o potencial de carga zero ( $E_q$ ).
$w$	- $2\pi Rf$ .
$Z$	- impedância.
$ Z $	- módulo de impedância.

- Zw - impedância do sistema a uma dada frequência.
- z - representa a distância entre a ponta do capilar de Luggin e a superfície do eletrodo, medida na direção do eixo da célula.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Devido a criação do Plano Nacional do Álcool (Proálcool) objetivando o aumento da produção de etanol principalmente para a utilização como combustível nos veículos automotores, passou-se a dar maior atenção a esta substância, particularmente no que se refere ao comportamento dos materiais com os quais entra em contato direto.

Para melhor compreender o comportamento dos materiais que entram em contato com soluções de etanol e apresentar alternativas ao problema, alguns trabalhos foram realizados recentemente. Assim sendo em alguns casos a solução recomendada foi o revestimento e em outros a substituição por material mais resistente. Alguns aspectos, entretanto, não estão totalmente resolvidos necessitando maiores estudos não só no que se refere à influência das impurezas presentes no etanol combustível (ETC), mas também quanto a utilização de inibidores de corrosão, cujos trabalhos são praticamente inexistentes até o momento e que do ponto de vista econômico é de importância fundamental.

No capítulo II será feita inicialmente, uma revisão bibliográfica onde serão mostrados estudos sobre a influência de impurezas normalmente presentes em ETC, além do eletrólito suporte usado com a finalidade de diminuir a resistividade do meio.

O capítulo III mostrará a descrição dos materiais e técnicas experimentais utilizadas. Os resultados mostrados no capítulo IV são referentes aos ensaios de imersão, polarização, im-

pedância e de adsorção.

Finalmente o capítulo V consiste na discussão dos resultados apresentados neste trabalho e no capítulo VI apresentam-se as conclusões.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### II.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será examinada, primeiramente, a influência das principais impurezas usualmente presentes no etanol combustível sobre a corrosão dos metais. O efeito do eletrólito suporte adicionado ao meio para aumentar a sua condutividade será também considerado. Em seguida será apresentada uma revisão sobre os inibidores de corrosão em meio aquoso e em meio etanólico. Finalmente será apresentada uma conclusão dos assuntos tratados neste capítulo.

#### II.2 INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS CONTIDAS EM MEIOS ORGÂNICOS SOBRE A CORROSÃO DOS METAIS.

##### II.2.1 INFLUÊNCIA DA ÁGUA

A água desempenha importância fundamental no comportamento dos diferentes metais em meios orgânicos. A constatação deste fenômeno foi evidenciada por CONSTANTINESCU et alii (6) para o ferro em soluções de ácidos monocarboxílicos, isentas de oxigênio. Estes autores observaram que a taxa de corrosão do metal aumenta com a concentração de água em meio acético, propiônico e butírico, porém diminui em ácido fórmico.

A adição de água à solução de etanol contendo 10 ppm de cloreto foi estudada por WIGGLE et alii (55) para o aço SAE 1010, Zamak-5, aço estanhado e aço revestido com liga de Pb-Sn.

Os resultados mostraram um aumento na taxa de corrosão do Zamak e do aço e um decréscimo no potencial de corrosão destes materiais com o aumento da concentração de água. Nos demais materiais, pouco efeito foi verificado com relação a estas grandezas medidas.

Com relação ao cobre e ao aço carbono, PERTSIANTSEVA et alii (35) encontraram um máximo na taxa de corrosão destes metais em solução de etanol contendo 50% de água. Neste mesmo meio, os autores verificaram que a taxa de corrosão do alumínio apresenta um valor mínimo entre 30 e 50% de água (figura 1).

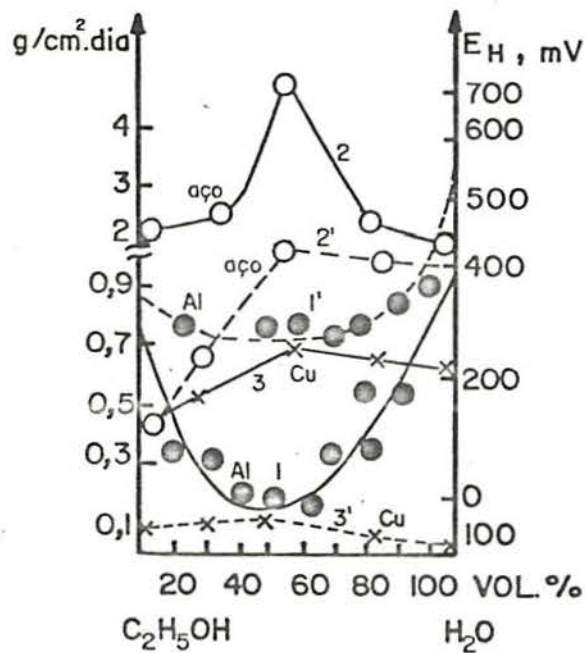


Figura 1 - Taxa de corrosão para 15 dias de ensaios (1-3) e potencial final de corrosão (1' - 3') em relação ao conteúdo de água no etanol; (1;1') Liga de alumínio D-16; (2;2') Aço; (3;3') Cobre [Segundo PERTSIANTSEVA et alii (35)].

Observações de OLIVEIRA (32) para o aço AISI 1010 em solução de etanol anidro contendo 2,3 mg de cloreto/100 ml de solução mostraram ausência de corrosão após 12 dias de ensaios. En-



tretanto, a adição de 6% de água na solução provocou intensa corrosão localizada no aço. A autora observou também um comportamento do tipo ativo-passivo para soluções contendo 2 a 6% de água (figura 2), bem como a perda de passivação para concentrações superiores a 8% de água.

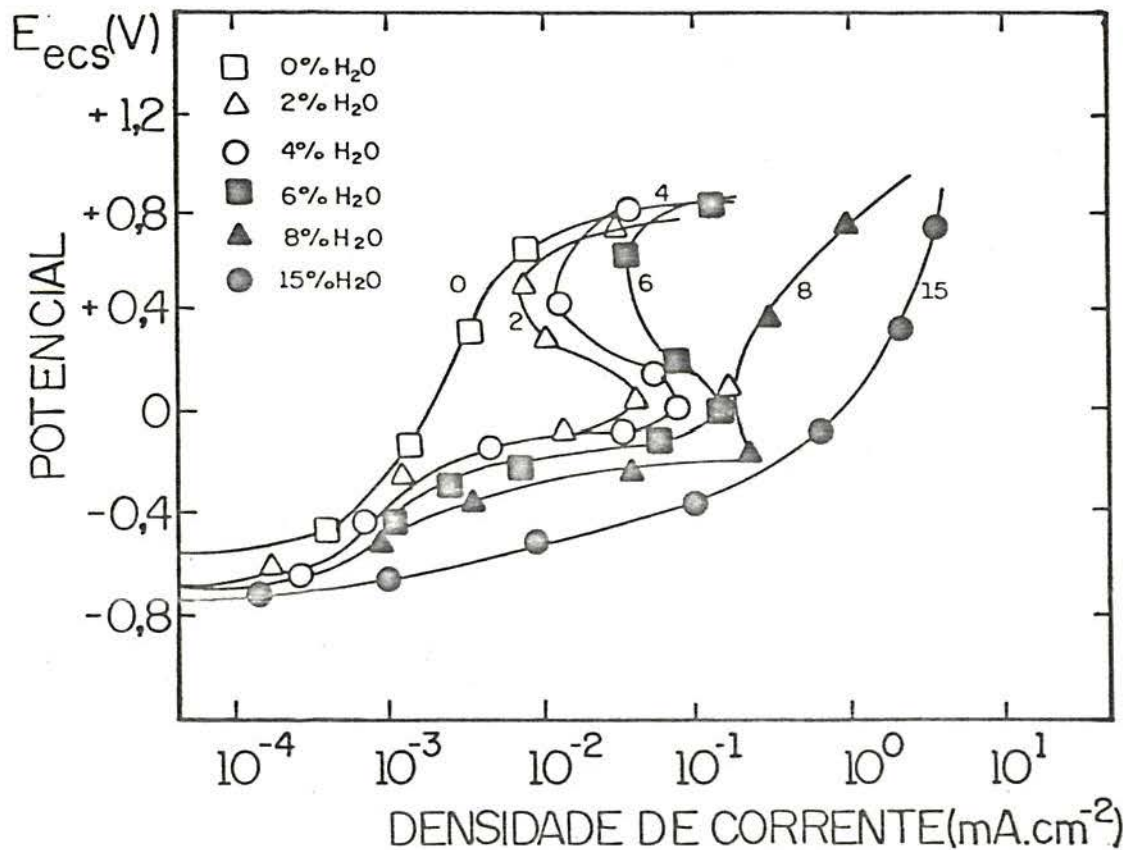


Figura 2 - Influência da concentração de água sobre as curvas de polarização anódica do aço AISI 1010 em soluções de etanol +  $10^{-2}M$   $NaClO_4$ . [Segundo OLIVEIRA (32)].

A influência desta impureza em relação ao comportamento do aço AISI 1005 em etanol contendo cloreto ou ácido acético foi estudada por ROCHA (39) através de ensaios de perda de massa e de medidas de potencial de eletrodo. No meio contendo 0,3 mg de

cloreto/100 ml de solução, a autora observou que o potencial de eletrodo do aço tem tendência a diminuir com o aumento da concentração de água, enquanto que no meio contendo 5 mg de ácido acético/100 ml de solução o potencial permanece praticamente constante até 6% de água, diminuindo a partir desta concentração. As medidas de perda de massa mostraram que em etanol anidro, mesmo na presença de cloreto ou ácido acético, o ferro não apresenta corrosão após ensaios de 180 dias. Ao contrário, na presença destas impurezas a corrosão manifesta-se para pequenas quantidades de água adicionada.

#### II.2.2 INFLUÊNCIA DE ÍONS CLORETO

PERTSIANTSEVA et alii (34) estudaram o comportamento da liga de alumínio D-16 em solução de etanol contendo 50% de água e diferentes concentrações de cloreto. Os resultados mostraram que a taxa de corrosão da liga aumenta linearmente com a concentração deste íon (figura 3).

O comportamento à corrosão do aço SAE 1010, zamak-5, aço revestido com liga Pb-Sn foi estudado por WIGGLE et alii (55) em misturas de etanol combustível de composição 90% de etanol; 10% de água; 10 ppm de cloreto de sódio e 100 ppm de ácido acético. Estes autores examinaram a influência de quantidades superiores de cloreto sobre os valores de perda de massa e potencial de eletrodo destes materiais, tendo observado que a taxa de corrosão aumenta com a concentração de cloreto, enquanto que o potencial de corrosão a circuito aberto diminui.

A influência de adições de cloreto ao etanol sobre a corrosão do aço AISI 1005 foi também estudado por TANAKA et alii (47). Estes autores observaram que adições de cloreto provocaram perdas de espessura no material, em função do tempo de

exposição, superiores às observadas somente em etanol. Este efeito foi tanto mais acentuado quanto maior o teor de cloreto presente.

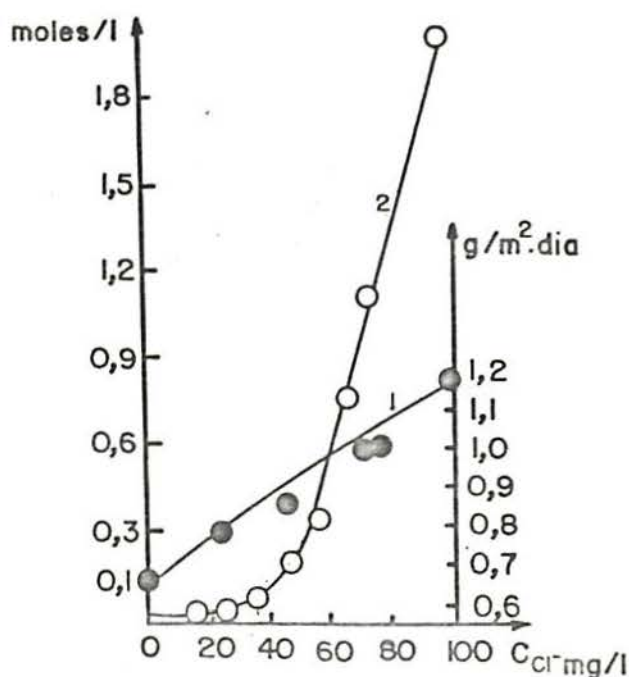


Figura 3 - Efeito da concentração de íon cloreto com relação à taxa de corrosão da liga de alumínio D-16 em solução de etanol contendo 50% de água (curva 1). Concentração de m-nitrobenzoato de hexametilenoimina necessária para dar proteção a esta liga nesta mesma solução em função da concentração de íon cloreto (curva 2). [Segundo PERTSIANTESEVA et alii (34)].

### II.2.3 INFLUÊNCIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

GUILLEMIN (18), estudando a corrosão de diferentes materiais em metanol anidro contendo 1% de ácido fórmico, observou que a presença de luz, particularmente a solar e ultravioleta, acelera a corrosão do ferro com formação de dimetoxiformiato de ferro, além de oxidar o metanol a ácido fórmico.

Ensaio de polarização anódica do aço AISI 1010 realizados por OLIVEIRA (32) em solução de etanol contendo 6% de água mostraram que adições de 3 mg de ácido acético/100 ml de solução é suficiente para aumentar a corrosão a baixos potenciais. Por outro lado, na presença de 300 mg de ácido acético/100 ml de solução a corrosão torna-se mais intensa, deixando de ocorrer o fenômeno do tipo ativo-passivo, conforme mostra os resultados da figura 4.

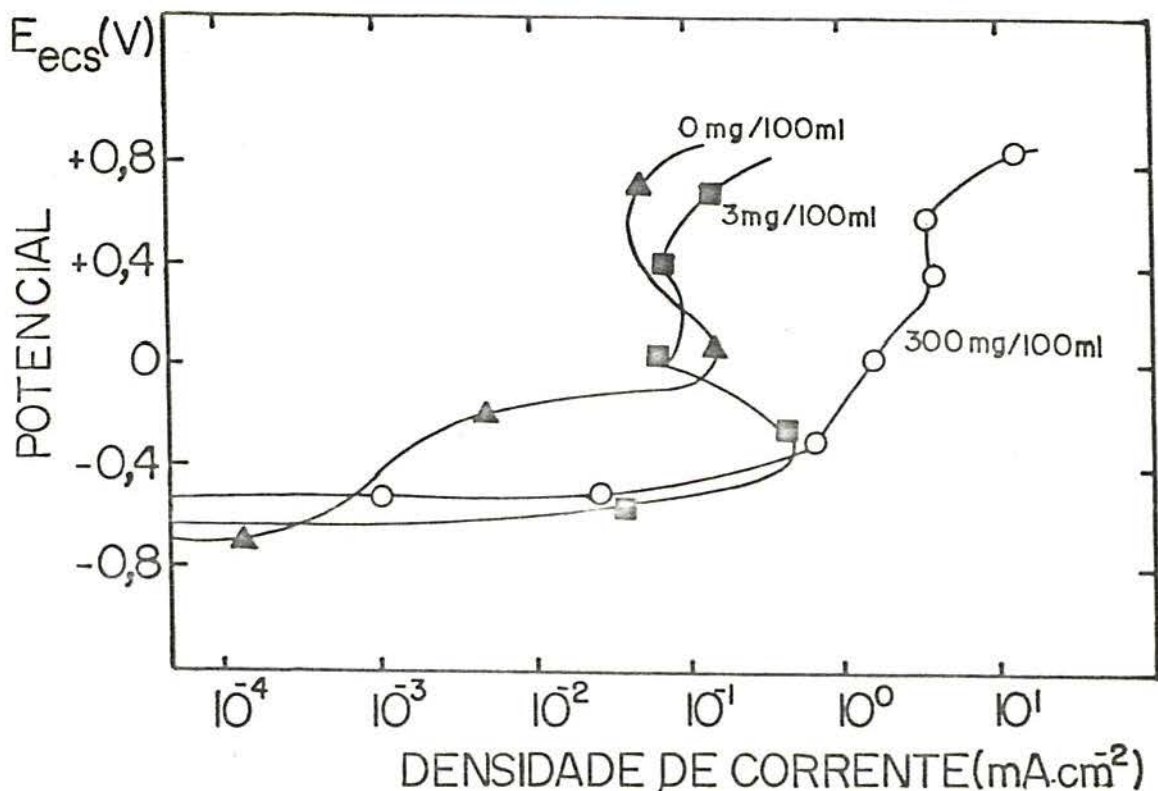


Figura 4 - Curvas de polarização anódica do aço-carbono AISI 1010 em solução de etanol +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$  + 6%  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : (  $\blacktriangle$  ) 0 mg de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /100 ml; (  $\blacksquare$  ) 3 mg de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /100 ml; (  $\circ$  ) 300 mg de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /100 ml .  
[Segundo OLIVEIRA (32)].

WIGGLE et alii (55) estudaram o comportamento de diferentes materiais em solução de etanol contendo 10% de água,

10 ppm de cloreto e diferentes concentrações de ácido acético. Os resultados caracterizaram uma diminuição do potencial de corrosão com a concentração de ácido, enquanto que a taxa de corrosão não apresentou variações importantes.

O comportamento do aço AISI 1005 em soluções de etanol combustível contendo 10 a 50 mg/l de íon acético foi estudado por TANAKA et alii (47). Os autores verificaram que na concentração de 10 mg/l de íon acético a corrosão é praticamente igual à do etanol isento deste íon durante os primeiros trinta dias de ensaio, apresentando um aumento significativo a partir daí. Na solução contendo 50 mg/l de íon acético, a semelhança de comportamento em relação ao álcool isento deste íon é observada até oitenta dias de ensaio, a partir deste tempo tem-se um aumento brusco na corrosão, que assume valores praticamente iguais àqueles obtidos em etanol contendo 10 mg/l. Estes resultados estão mostrados na figura 5.

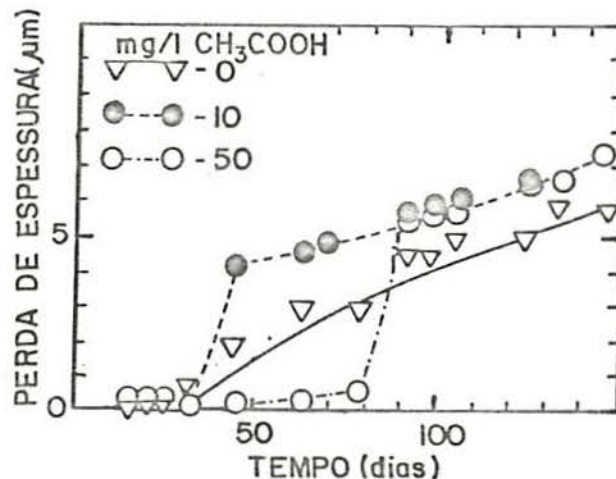


Figura 5 - Efeito das adições de ácido acético sobre a perda de espessura do aço-carbono em etanol combustível em função do tempo. [Segundo TANAKA et alii (47)].

### II.3 INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO SUPORTE

A baixa condutividade normalmente encontrada nos meios orgânicos levaram muitos autores (4,7,12,32,39) a usarem eletrólito suporte em seus estudos de corrosão. É necessário, entretanto estar seguro na escolha do eletrólito suporte a fim de evitar a introdução de ânions no meio que modifiquem o comportamento eletroquímico do metal considerado.

ATHAYDE et alii (2) estudaram a influência de perclorato de sódio sobre o comportamento do ferro em soluções de etanol contendo diferentes concentrações de água (figura 6). As curvas

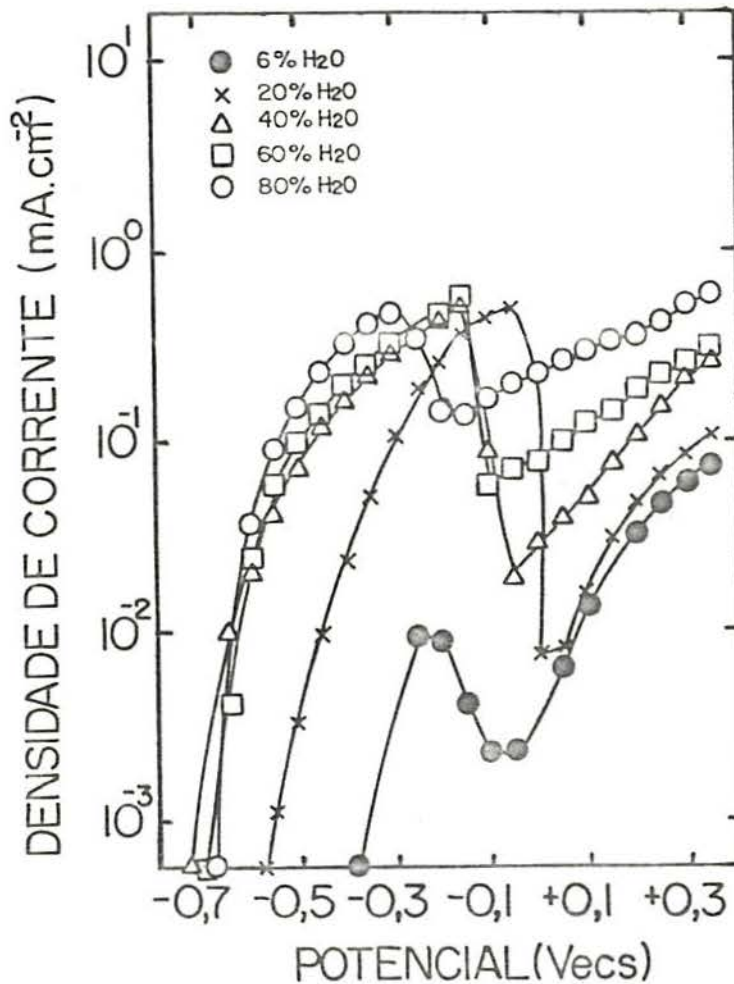


Figura 6 - Curvas de polarização obtidas para o sistema ferro + etanol + X% H<sub>2</sub>O + 10<sup>-2</sup>M NaClO<sub>4</sub>. [Segundo ATHAYDE et alii (2)].

de polarização nesta figura revelaram um comportamento ativo-passivo do material em solução contendo perclorato. Ao contrário, na ausência deste ânion as curvas de polarização do ferro nas soluções contendo as mesmas concentrações de água indicaram um crescimento constante de corrente com o potencial, não mais sendo observada a transição ativo-passiva (figura 7).

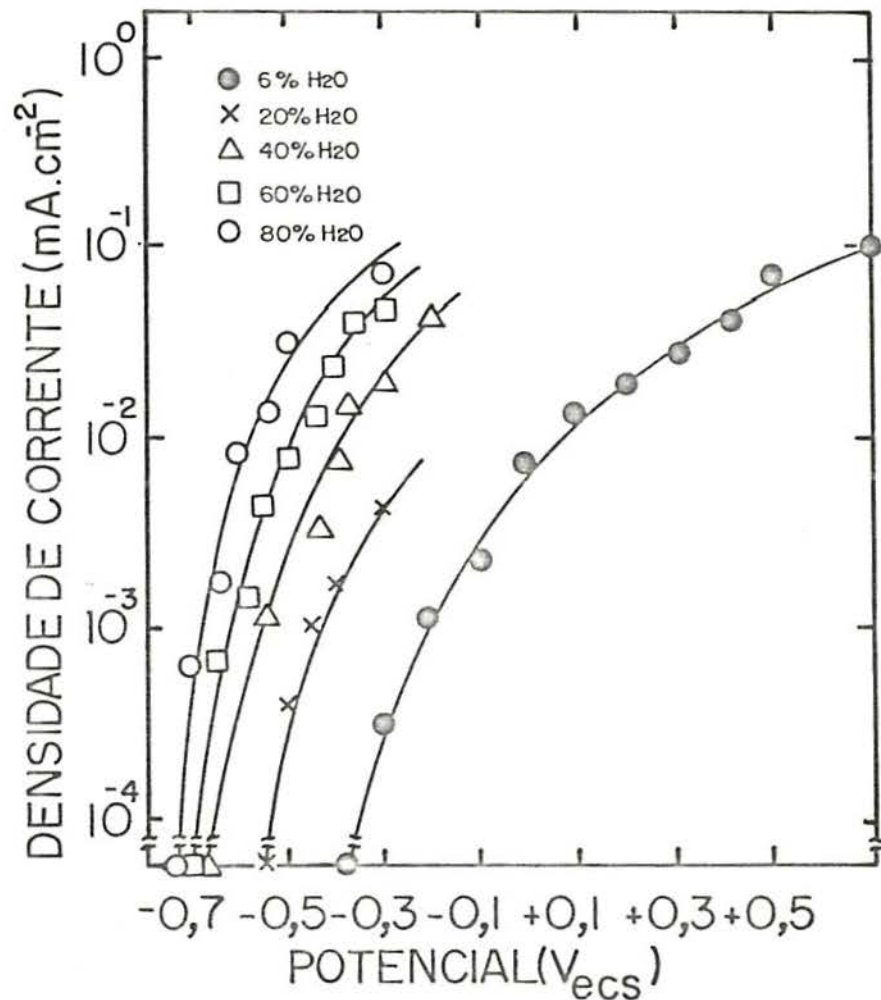


Figura 7 - Curvas de polarização obtidas para o sistema ferro + etanol + X% H<sub>2</sub>O. [Segundo ATHAYDE et alii (2)].

#### II.4 TENTATIVA DE CONTROLE DA CORROSÃO VIA ADIÇÃO DE INIBIDORES.

O termo inibidor ou retardador da corrosão caracteriza a substância que quando adicionada a um meio em pequenas quantidades provoca um decréscimo na taxa de corrosão do metal ou liga.

Atualmente são praticamente inexistentes os trabalhos em que se utiliza inibidores de corrosão em meio etanólico. Assim sendo serão apresentados trabalhos, principalmente, que fazem referência à utilização de inibidores em meio aquoso contendo pelo menos uma das impurezas presentes em etanol combustível. Os trabalhos selecionados a seguir discutem a utilização de inibidores que se caracterizam por apresentarem boa compatibilidade química em solução de etanol.

Os resultados de DESAI et alii (8) para a monoetanolamina, dietanolamina e dimetilamina mostraram um efeito satisfatório destas substâncias como inibidores da corrosão do zinco em solução de ácido clorídrico 0,5 N, mesmo em baixas concentrações, enquanto que concentrações bem maiores de trietanolamina e morfolina são necessárias para obter-se o mesmo efeito inibidor. Ainda para a monoetanolamina e dietanolamina, os autores verificaram que a eficiência inibidora destas substâncias em ácido clorídrico 0,5 N permanece constante com a passagem do tempo, enquanto que em concentração 1N deste ácido esta eficiência diminui.

PERTSIANTSEVA et alii (34) estudaram a taxa de corrosão da liga de alumínio D-16 em solução etanólica contendo diferentes concentrações de água e m-nitrobenzoato de hexametilenoimina como inibidor. Segundo os autores uma concentração de 0,005 mol/litro de m-nitrobenzoato de hexametilenoimina apresenta-se



insuficiente para garantir o efeito inibidor desejado, entretanto para concentrações de 0,01 mol/litro esta eficiência melhora consideravelmente, alcançando completa ação inibidora em concentração de 0,03 mol/litro (figura 8).

Para o ferro, BURNS et alii (3) observaram que a di-n-butilamina na concentração de 0,125N apresenta uma eficiência inibidora de 78,4% em solução de ácido sulfúrico 1N.

A ação inibidora do benzotriazol tem sido evidenciada por diversos pesquisadores (26, 27, 36, 50), que têm mostrado ser esta substância um efetivo inibidor da corrosão do cobre em soluções

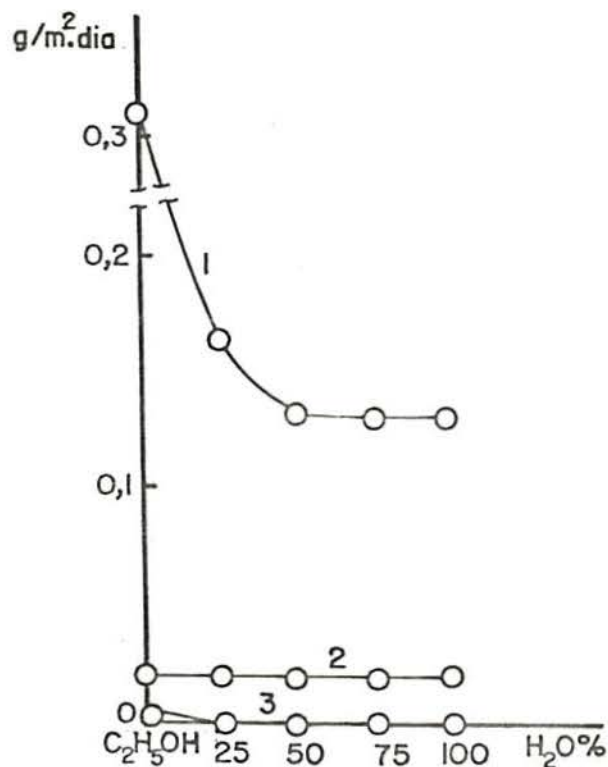


Figura 8 - Efeito inibidor de diferentes concentrações de m-nitrobenzoato de hexametilenoimina, sobre a taxa de corrosão da liga de alumínio D-16, em função da concentração de água em etanol: 1) 0,005 mol/l; 2) 0,01 mol/l; 3) 0,03 mol/l [Segundo PERTSIANTSEVA et alii (34)].

aquosas ácidas e neutras, tanto na presença como na ausência de íons cloreto. Segundo POLING (36) e WALKER (53) a ação inibidores do benzotriazol caracteriza-se pela formação na superfície do cobre de um filme invisível.

ENGLERT (9) estudou o comportamento do aço AISI 1010 em soluções de etanol, isentas de oxigênio, contendo 3,5% de água, com adições de acetato, acetato + trietanolamina, acetato + proal\* e finalmente perclorato de sódio. A observação do comportamento do material estudado mostrou que a trietanolamina e proal são mais eficientes, conforme os resultados da figura 9.

No sentido de avaliar alguns aditivos comerciais utilizados como inibidores do processo de corrosão de alguns metais em etanol combustível, ULLER et alii (52) realizaram ensaios de perda de massa dos materiais selecionados. As observações mostram que o Promax 8027\*, AAM-32/W03\*, Promax Proal\*, Aica\*, Alcolub\* e Tretolite\* apresentaram papel efetivo como inibidores para o aço-carbono 1010. Com relação ao zamak, latão e aço ao chumbo, os inibidores mais eficientes foram o tretolite, Promax Proal e Aica. É importante ressaltar que a composição dos inibidores comerciais estudados não foi revelada.

Cromatos e nitritos são utilizados a um longo tempo como efetivos inibidores da corrosão de materiais ferrosos e não-ferrosos em diferentes sistemas aquosos por um grande número de pesquisadores. Na figura 10 está mostrado o efeito de concentração dos íons agressivos sobre as propriedades protetoras do cromato de potássio para o aço em solução destes íons. Nesta figura verifica-se uma dependência linear entre o logaritmo da concentração do cromato e o logaritmo da concentração dos íons agressivos (40).

\* Nome Comercial de inibidores para veículos movidos a etanol combustível.

Estudos de SRIVASTAVA et alii (46) com relação ao nitrato de sódio mostraram ser esta substância efetiva como inibidor da corrosão do aço ao carbono em solução contendo NaCl. Segundo os autores uma concentração de  $10^{-1}N$  do inibidor é suficiente

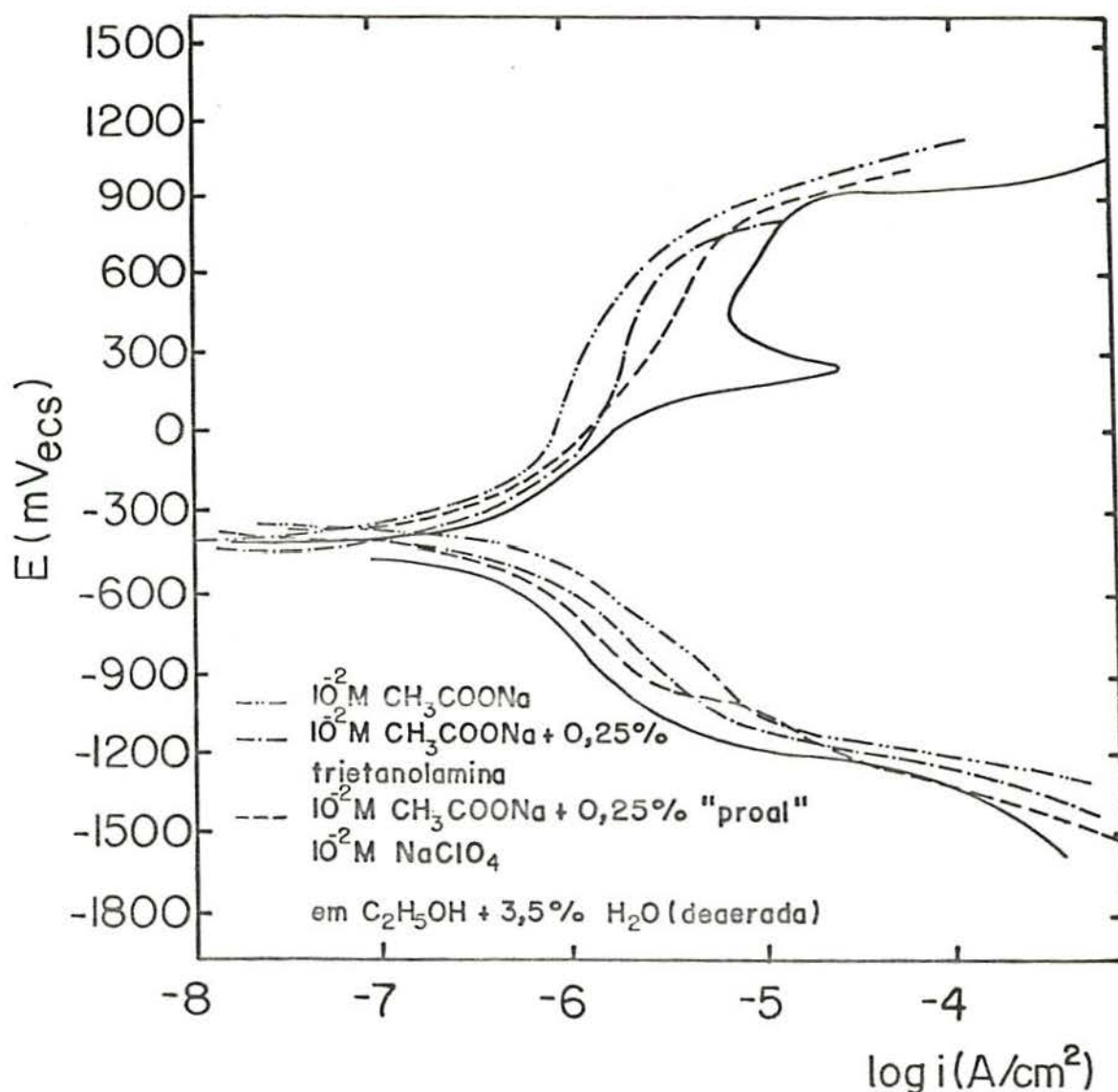


Figura 9 - Sobreposição de curvas de polarização do aço AISI 1010 em solução de  $10^{-2}M$  de acetato de sódio,  $10^{-2}M$  de acetato de sódio + 0,25% de "Proal",  $10^{-2}M$  de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina,  $10^{-2}M$  de perclorato de sódio em etanol a 95,6% em meio deaerado e sem agitação. [Segundo ENGLERT et alii (9)].

no controle da corrosão do aço em solução contendo 5000 ppm deste sal.

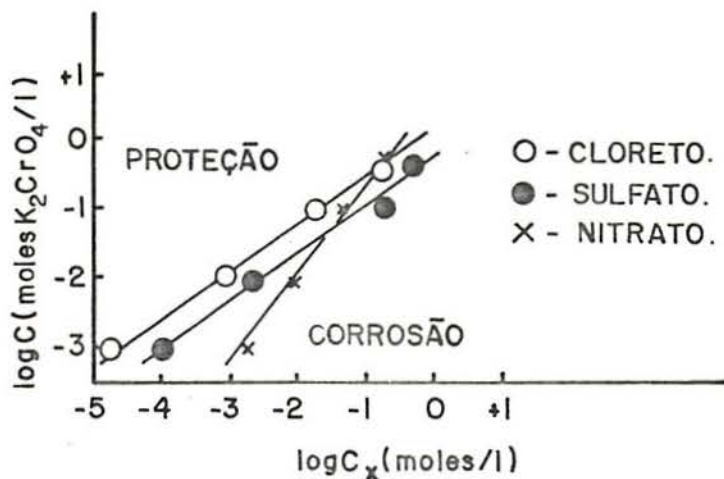


Figura 10 - Concentração protetora de cromato de potássio em função da concentração de íons agressivos ( $t = 100$  dias;  $T = 25^\circ C$ ). [Segundo ROZENFELD (40)].

Estudos de impedância realizados por MARSHALL (28) para o ferro em  $NaClO_4$  1M contendo 10 mM de nitrito de sódio ou N,N-di-(fosfometil) metilamina mostraram a presença de um semicírculo em valores de alta frequência, conforme é visto na figura 11. Para valores baixos de frequências os diagramas de impedância tendem a uma linha de inclinação unitária. O autor obteve também a partir dos diagramas de impedância valores de resistência de transferência de carga, grandeza esta definida inicialmente por EPELBOIN et alii (10), os quais estão representados em função da concentração de nitrito e N, N-di-(fosfometil) metilamina na figura 12. Estes resultados mostram que para concentrações equimoleculares destas substâncias tem-se um máximo efeito retardador das reações anódicas de transferência de carga na superfície do metal, resultando desta forma uma eficiente ação inibidora.

A presença de certas espécies aniônicas em solução tem resultado em complementação na eficiência de um inibidor orgânico, levando com isso a uma maior inibição (1,19,20,25). No

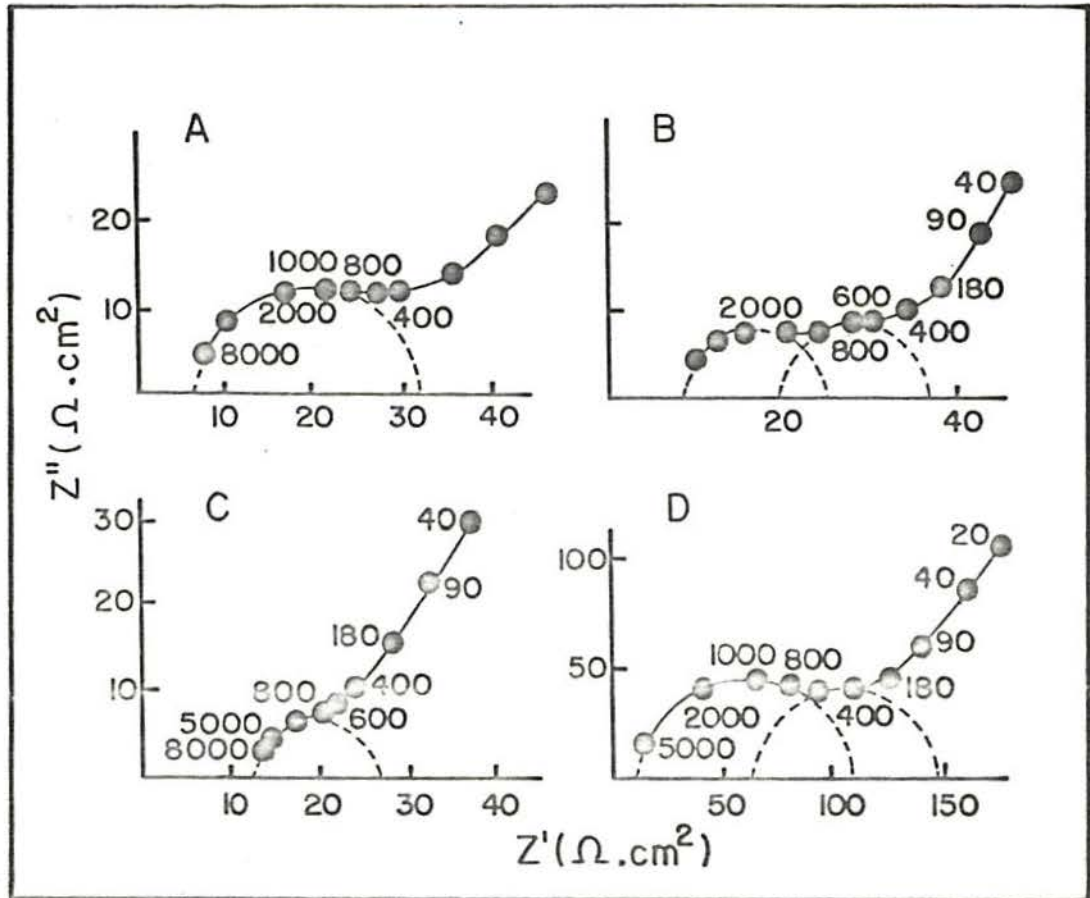


Figura 11 - Diagramas de impedância para a dissolução do ferro em 1M de  $\text{NaClO}_4$ . (A) 1M  $\text{NaClO}_4$  + 10 mM de N,N-di-(fosfonometil) metilamina; (B) 1M de  $\text{NaClO}_4$  + 10 mM de nitrito de sódio; (C) 1M  $\text{NaClO}_4$  + 1 mM de  $\text{NaNO}_2$  + 9 mM de N,N-di-(fosfonometil) metilamina; (D) 1 M de  $\text{NaClO}_4$  + 5 mM  $\text{NaNO}_2$  + 5 mM de N,N-di-(fosfonometil) metilamina. [Segundo MARSHALL (28)].

caso de LOSEV (25), o autor mostrou que os valores de capacitância da dupla camada do ferro em ácido sulfúrico praticamente não mudam na presença de tributílamônio, enquanto que com a adição de íons iodeto à solução com inibidor, os valores de capacitância ficam reduzidos demonstrando um efeito inibidor deste ânion.

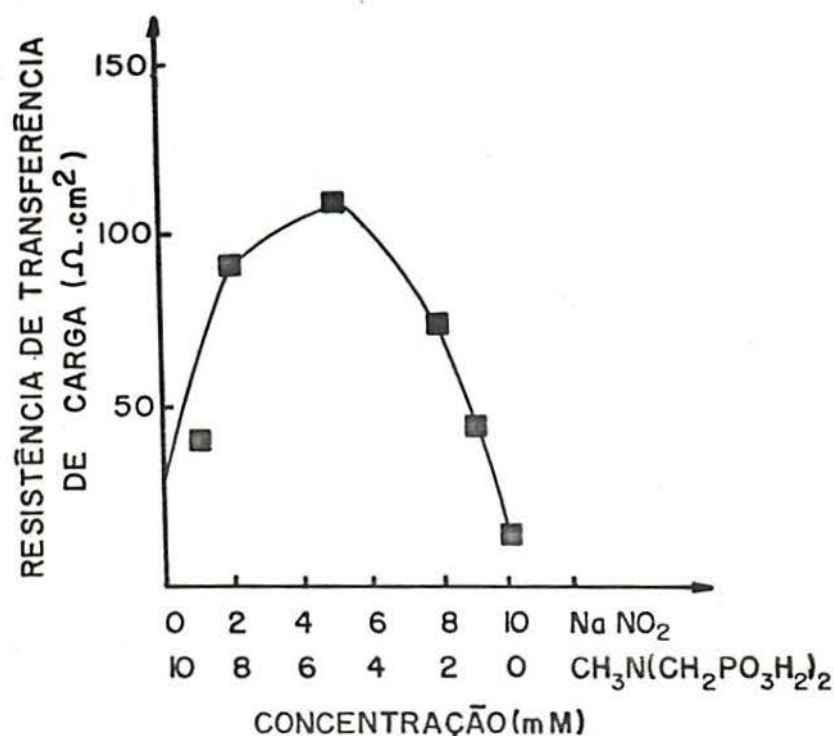


Figura 12 - Efeito da composição dos inibidores sobre a resistência de transferência de carga do ferro em  $\text{NaClO}_4$  1M. [Segundo MARSHALL (28)].

IOFA et alii (22) procurando explicar o mecanismo de atuação de muitos inibidores orgânicos em meio ácido assumem que estas substâncias tornam-se protonadas transformando-se em cátions. A adsorção destes inibidores é facilitada pela presença de íons haleto que formam pontes intermediárias onde os dipolos metal-halogênio em sua parte final negativa ficam orientadas para a solução.

Alguns trabalhos têm sido realizados visando propor mecanismos de atuação de inibidores. Assim sendo, para algumas substâncias orgânicas tais como aminas, xantatos, compostos heterocíclicos, etc., verifica-se que elas apresentam a capacidade de adsorverem-se sobre a superfície do metal interferindo, segundo UHLIG (51), simultaneamente com as reações catódicas e anódicas. Para tanto, torna-se importante conhecer os fatores que influenciam essa adsorção para melhor entendimento no modo de atuação destes inibidores. Segundo THOMAS (49), dois tipos de interação são principalmente importante para esta compreensão. O primeiro é devido às forças eletrostáticas entre cargas iônicas ou dipolos existentes na espécie inibidora e as cargas na superfície do metal, representadas pelo potencial  $\theta$  em relação ao potencial de carga zero. O segundo tipo de ligação entre as espécies inibidoras e a superfície é a transferência de elétrons formando ligações do tipo coordenada, cuja intensidade da ligação depende da molécula. Substâncias com longas cadeias carbônicas adsorvidas na superfície podem aumentar a eficiência da ligação segundo os autores.

TRABANELLI et alii (50) e HACKERMAN et alii (20) propõem que no processo de adsorção química sejam formadas ligações do tipo base-ácido de Lewis, onde o metal normalmente apresenta orbitais vagos capazes de aceitar elétrons de grupos nucleofílicos do inibidor.

No sentido de melhor entender a atuação dos inibidores por adsorção, TEZUKA et alii (48) e FUGII et alii (16) propõem que a água possa adsorver-se na superfície metálica através de doação de prótons e elétrons da mesma forma como as aminas.

Conseqüentemente os inibidores orgânicos de corrosão podem adsorverem-se sobre o metal deslocando as moléculas de água.

Segundo os referidos autores as aminas primárias são adsorvidas sobre a superfície metálica através de ligações que envolvem doação de elétrons e prótons, enquanto que aminas terciárias são adsorvidas somente por doação de elétrons, permanecendo desprotegidos os sítios receptores de prótons na superfície do filme formado, expondo o metal à corrosão localizada.

## II.5 RESUMO

Os trabalhos examinados na literatura referentes à corrosão metálica em meios orgânicos mostraram que as impurezas água, halogenetos e ácidos orgânicos são determinantes no processo de ataque corrosivo.

Poucos são os estudos relativos à corrosão do aço em presença do etanol anidro. Por outro lado a corrosão deste metal aumenta com a quantidade de água presente no meio, tornando-se maior quando o etanol hidratado contém cloreto ou ácido acético.

O efeito do eletrólito suporte sobre o comportamento do ferro em soluções de etanol foi estudado recentemente. Os autores verificaram que esta substância interfere no processo de reação de eletrodo, podendo conduzir a resultados incorretos.

Com relação aos inibidores de corrosão, a literatura apresenta pouca informação sobre o seu uso em meio orgânico, particularmente etanol. O m-nitrobenzoato e a hexametilenoimina à concentrações superiores a 0,01 mol/l apresentaram bom desempenho na proteção do alumínio em soluções de etanol. Por outro lado, os estudos realizados em meios aquosos ácidos mostraram que as aminas, benzotriazol e os nitritos são eficientes inibi-



dores de corrosão.

A partir do que foi levantado na revisão bibliográfica, verificou-se que os estudos utilizando inibidores em etanol combustível são praticamente inexistentes. Neste sentido serão estudadas algumas substâncias orgânicas como inibidores do ferro em solução sintética de ETC.

## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1 INTRODUÇÃO

Na presente seção serão apresentados primeiramente os materiais estudados, o preparo dos corpos de prova e as soluções de trabalho. Em seguida serão descritas as técnicas de ensaio e as células eletrolíticas.

#### III.2 IDENTIFICAÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS

##### III.2.1 MATERIAIS METÁLICOS

Os materiais utilizados nos ensaios de corrosão foram aço ao carbono do tipo AISI 1005, ferro puro de origem Johnson Matthey e ferro puro na granulometria de 200 mesh. O aço foi recebido na forma de chapas de 1,0 mm de espessura cuja análise química revelou a presença de 0,05% C; 0,38% Mn; 0,009%P; 0,032% S e 0,3% de Si. O ferro puro de origem Johnson Matthey foi recebido na forma de barra cilíndrica de 4,0 mm de diâmetro. Estes materiais foram utilizados como recebidos.

##### III.2.2 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

As chapas de aço AISI 1005 destinadas aos ensaios de perda de massa foram cortadas na forma retangular para a obtenção de corpos de prova de aproximadamente 25 x 50 x 1 mm. Os ensaios de polarização com este material foram realizados com amostras na forma de discos montados em um tubo de vidro e fixos com re-

sina polimerizável a frio. A superfície exposta à solução foi de  $0,13 \text{ cm}^2$ .

O ferro puro de origem Johnson Matthey foi utilizado nos ensaios de polarização e de impedância eletroquímica. O material foi embutido em resina polimerizável a frio e a superfície exposta na seção transversal foi de  $0,13 \text{ cm}^2$ .

Os corpos de prova foram polidos em papel abrasivo iniciando na granulação 100 e finalizando na granulação 600. Em seguida foram lavados em água corrente, água destilada, etanol e secados com ar quente.

### III.2.3 SOLUÇÕES

Na preparação das soluções etanólicas foi utilizado etanol pró-análise fornecido pela Merck. As concentrações das impurezas residuais água, cloreto e ácido acético estão indicadas na tabela 1. Os demais reagentes foram também pró-análise, enquanto que a água foi bidestilada e deionizada.

Tabela 1 - Teores de água, cloreto e ácido acético presentes no etanol.

Impurezas	Concentração
Água	0,200 Vol. %
Cloreto	0,00032 g %
Ácido acético	0,001 Vol. %

A seguir são indicadas as soluções usadas neste trabalho:

1. Etanol pró-análise +  $10^{-2} \text{ M NaClO}_4$

2. Etanol pró-análise +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 6 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ .
3. Etanol pró-análise +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 6 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  + 3 mg/l  $\text{NaCl}$
4. Etanol pró-análise +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 6 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  + 50 mg/l de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
5. Etanol pró-análise +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 6 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 mg/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$
6. Etanol pró-análise +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 6 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 mg/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
7. Etanol pró-análise +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 6 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  + 2,5 mg/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2,5 mg/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
8. Etanol pró-análise + 6 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  + 50 mg/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 3 mg/l de  $\text{NaCl}$  + 2,5 mg/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2,5 mg/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
Esta solução de número (8) será denominada a partir de agora de Etanol Combustível ou abreviadamente ETC.
9. Etanol Combustível sem cloreto.
10. Etanol Combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$ .
11. Etanol Combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 0,1 g/l de monoetanolamina (MEA).
12. Etanol Combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 0,1 g/l de dietanolamina (DEA).
13. Etanol Combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 1 g/l de dietanolamina (DEA).
14. Etanol Combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 10 g/l de dietanolamina (DEA).
15. Etanol Combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 0,1 g/l de trietanolamina (TEA).
16. Etanol Combustível +  $10^{-2}$ M  $\text{NaClO}_4$  + 0,1 g/l de hidróxido de sódio.
17. Etanol pró-análise.
18. Etanol Combustível + 0,1 g/l de benzotriazol.
19. Etanol Combustível + 0,1 g/l de morfolina.

20. Etanol combustível + 0,1 g/l de nitrito de sódio
21. Etanol combustível + 0,1 g/l de dimetilamina
22. Etanol combustível + 0,1 g/l de hidróxido de sódio
23. Etanol combustível + 0,1 g/l de n-butilamina
24. Etanol combustível + 0,1 g/l de di-n-butilamina
25. Etanol combustível + 0,1 g/l de MEA
26. Etanol combustível + 0,1 g/l de DEA
27. Etanol combustível + 0,1 g/l de TEA
28. Etanol combustível + 0,1 g/l de cromato de potássio
29. Etanol combustível + 0,010 g/l de DEA
30. Etanol combustível + 0,025 g/l de DEA
31. Etanol combustível + 0,050 g/l de DEA
32. Etanol combustível + 0,075 g/l de DEA
33. Etanol combustível + 0,2 g/l de DEA
34. Etanol combustível + 0,3 g/l NaCl + 0,010 g/l de DEA
35. Etanol combustível + 0,3 g/l NaCl + 0,025 g/l de DEA
36. Etanol combustível + 0,03 g/l NaCl + 0,1 g/l DEA
37. Etanol combustível + 0,3 g/l NaCl + 0,1 g/l de DEA
38. Etanol combustível + 0,03 g/l NaCl
39. Água bidestilada e deionizada + 50 mg/l de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 3 mg/l NaCl + 2,5 mg/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2,5 mg/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
Esta solução de número (39) será denominada a partir de agora de mistura aquosa ou abreviadamente MA.
40. Mistura aquosa + 0,1 g/l benzotriazol
41. Mistura aquosa + 0,1 g/l nitrito de sódio
42. Mistura aquosa + 0,1 g/l dietanolamina
43. Mistura aquosa + 0,1 g/l cromato de potássio

### III.3 MÉTODOS

Na parte experimental do presente trabalho foram realizados ensaios de perda de massa, polarização anódica e medidas de impedância eletroquímica. A seguir são descritos os procedimentos experimentais em cada um dos ensaios.

#### III.3.1 ENSAIOS DE PERDA DE MASSA

Os ensaios de perda de massa foram realizados com amostras do aço AISI 1005 nas dimensões de 50 x 25 x 1 mm. Os corpos de prova foram pesados, amarrados com fio teflon e em seguida mergulhados em número de três em 500 ml de solução colocada em frasco erlenmeyer. Posteriormente o recipiente foi fechado com rolha de borracha revestida com papel alumínio e vedada com parafina. Uma parte dos ensaios foi realizada na ausência total de luz. Ao final do ensaio os corpos de prova foram decapados, pesados e fotografados.

#### III.3.2 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO

Nos ensaios de polarização foram utilizados um Potenciostato/Galvanostato PGO 1/COPPE/UFRJ, um voltímetro Wenking modelo PPt. 75, um programador de tensão Wenking modelo VSG.72 e um registrador X-Y Hewlett Packard modelo 7005B.

A célula de trabalho está representada esquematicamente na figura 14 e descrita em III.3.3.a. Nesta célula foram feitas importantes modificações, a fim de possibilitar não só a reprodutibilidade dos resultados como também eliminar a presença do eletrólito suporte. Nos ensaios de polarização, assim como nos ensaios de impedância, a solução foi mantida isenta de oxigênio, na célula, através de borbulhamento contínuo de nitrogênio puri-

ficado pelo método de GILROY e MAYNE (17). Vale ressaltar que a célula indicada na figura 14 já foi descrita em trabalho recente (44).

### III.3.3 ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA

O conjunto de dispositivos representados esquematicamente na figura 13 foi utilizado nos ensaios de impedância. A técnica consistiu em perturbar um ponto de polarização estacionário ( $I_o, E_o$ ) da curva de polarização através de um sinal senoidal de baixa amplitude  $\Delta E$ , superposto ao potencial  $E$  aplicado por um potenciostato (Potenciostato/Galvanostato PGO 1/COPPE/UFRJ) desenvolvido no laboratório de corrosão. A geração do referido sinal e a análise da resposta são feitas por um Analisador de Função de Transferência (Solartron Schlumberger tipo 1174). Além desses instrumentos foram utilizadas uma interface digital/analgica modelo 1186 igualmente Solartron, um osciloscópio de duplo traço modelo V-223 da Hitachi e um registrador X-Y Hewlett Packard modelo 7005B. Os diagramas foram traçados para um intervalo de frequências que se situou, em geral, entre o limite máximo de 40 kHz e o limite mínimo de 10 e 1 mHz, dependendo do sistema em questão, utilizando-se uma escala logarítmica contendo cinco valores de frequências por década.

Os dois amplificadores diferenciais I (ganho  $A_1$ ) e E (ganho  $A_2$ ) amplificam os sinais alternados, eliminando igualmente os componentes contínuos ( $I_o, E_o$ ) provenientes do sistema de controle estacionário (potenciostato). O sinal alternado em potencial  $A_2[\Delta E \cdot \text{sen}(wt + \phi_1)]$  é introduzido no eixo Y do registrador X-Y; o sinal alternado de corrente  $A_1[\Delta I.R. \text{sen}(wt + \phi_2)]$  entra no eixo X. Para ambos os casos  $\phi$  é a defasagem em relação

ao sinal de saída do analisador de função de transferência.

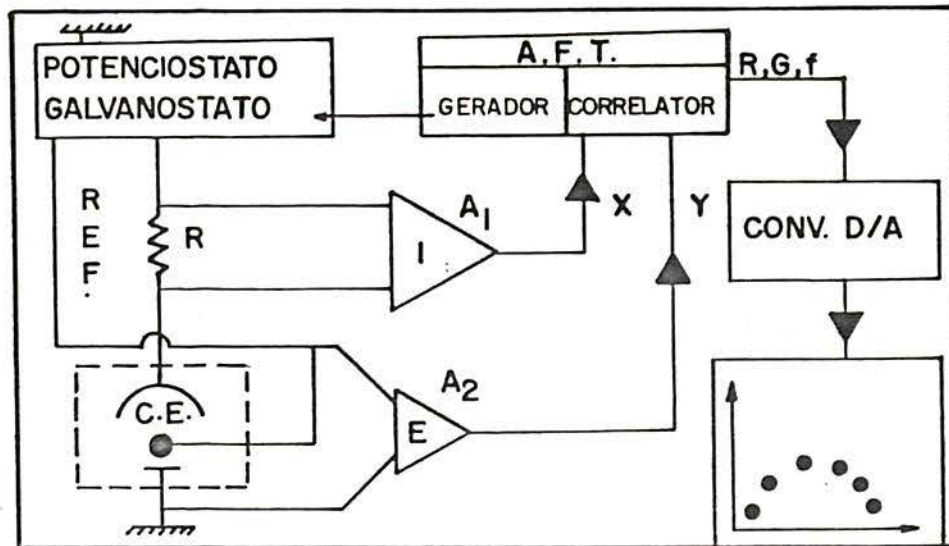


Figura 13 - Dispositivos utilizados nos ensaios de impedância.

Sendo o módulo de impedância definido por  $|Z| = |E|/|I|$ , então  $Z$  pode ser representado dentro de um plano complexo por:

$$Z = |Z| \cdot (\cos \phi - j \cdot \text{sen } \phi) = R - j \cdot G \text{ onde}$$

$$j = \sqrt{-1}$$

Sabendo ainda que  $Z = f(\omega = 2\pi f)$ , onde  $f =$  frequência de medida.

Desta forma a cada valor  $f = \omega/2\pi$  corresponderá um valor  $Z_w = R_w - j \cdot G_w$ , de tal forma que o conjunto das frequências utilizadas irá constituir o diagrama de impedância. Este diagrama pode ser obtido em diferentes pontos da curva de polarização e para uma gama bastante grande de frequências.

As medidas de impedância foram realizadas em duas células cujas características serão apresentadas a seguir.



## III.3.3.a ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA EM CÉLULA A TRÊS ELETRODOS.

Nos ensaios de impedância a três eletrodos foram utilizados corpos de prova de ferro puro de origem Johnson Matthey e aço AISI 1005. A célula continha um capilar de Luggin e um eletrodo auxiliar de platina circundando o corpo de prova, segundo uma geometria perfeitamente simétrica. Este arranjo especial, conforme está mostrado na figura 14, permitiu que se utilizasse a expressão  $R = \rho.K$  para determinar-se experimentalmente a relação entre a resistência eletrolítica da solução e a sua resistividade. É importante ressaltar que a constante K equivale à relação  $L/A$  somente para o caso de uma célula simples de eletrodos paralelos. Uma característica importante desta célula é a possibilidade de controlar-se a distância entre o corpo de prova e a ponta do capilar de Luggin através de um relógio comparador tipo Starret modelo 655-2081J de 0,1 mm de resolução. O eletrodo de trabalho é primeiramente abaixado até tocar a ponta do capilar de Luggin e então afastado até a posição desejada.

Para a presente configuração geométrica, o valor K foi determinado em computador via resolução da equação de Laplace. O valor de K para 1,0 mm de distância entre a ponta do capilar e o eletrodo de trabalho foi de  $0,35 \text{ cm}^{-1}$ .

Nos ensaios de polarização, em soluções isentas de perclorato, a queda ôhmica entre a extremidade do capilar e o eletrodo de trabalho foi determinada e corrigida admitindo a validade de aplicação da lei de ohm no sistema considerado, conforme descrito no trabalho de ATHAYDE et alii (2). No presente trabalho esta correção, para os diferentes pontos da curva de polarização, foi realizada a partir do produto da resistência eletrolítica da solução, calculada no potencial de corrosão e a densidade de corrente.

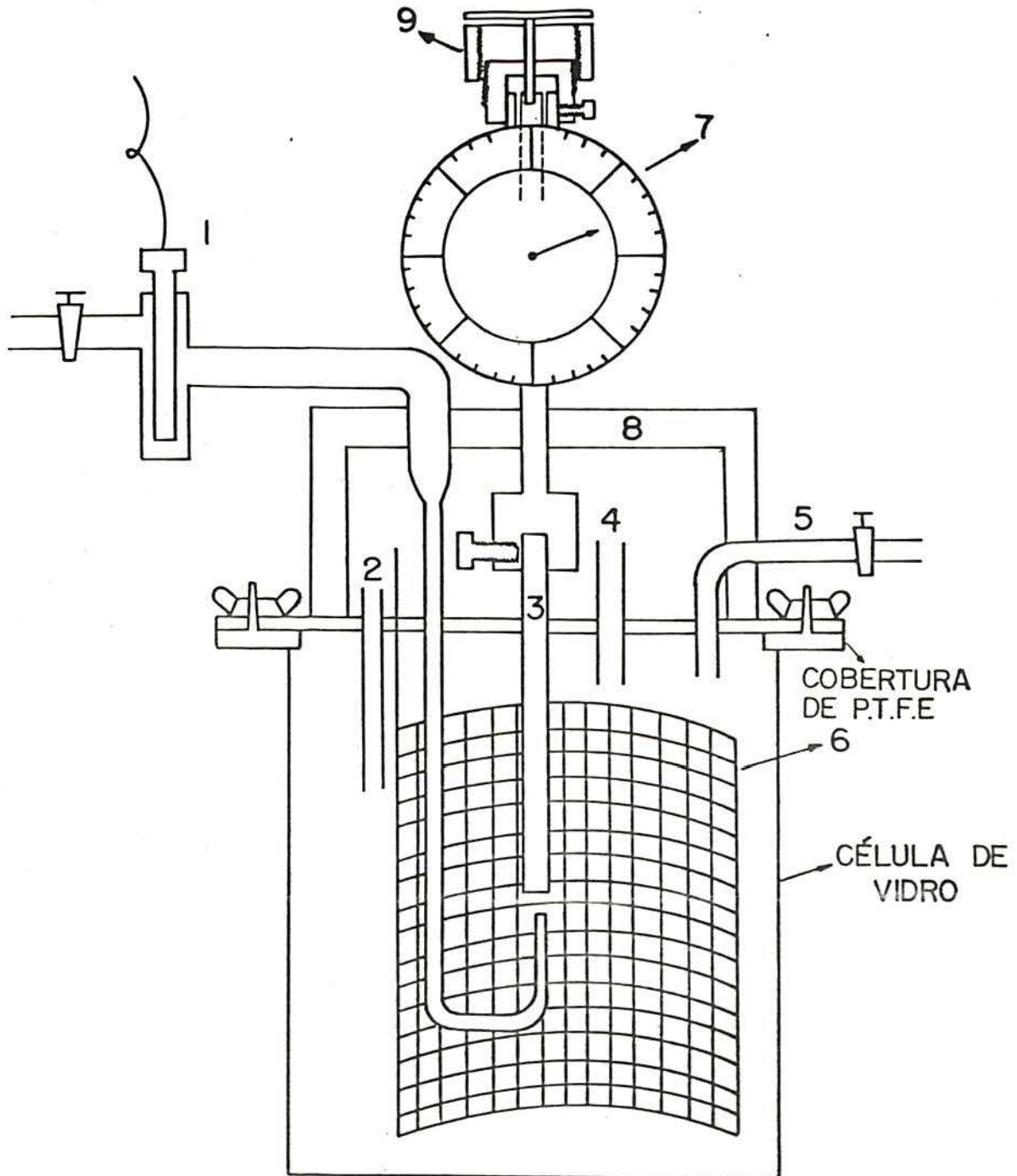


Figura 14 - Célula a três eletrodos: (1)Eletrodo de Referência com capilar de Luggin; (2)Entrada de gás nitrogênio; (3)Eletrodo de trabalho na forma de disco (diâmetro de 4 mm); (4)Saida de gás; (5)Entrada de solução; (6) Contra-eletrodo na forma de uma tela cilíndrica; (7)Relógio Comparador de 50 mm de curso e 0,1 mm de resolução; (8)Suporte; (9)Parafuso para modificar a posição do eletrodo de trabalho.

## III.3.3.b ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA EM CÉLULA A DOIS ELETRODOS.

O uso de célula a dois eletrodos, ao contrário da célula a três eletrodos, limita o ensaio de impedância ao potencial espontâneo de corrosão. Entretanto o uso desta célula produz uma diminuição na constante de célula, pois tendo-se uma área consideravelmente grande diminui-se sensivelmente a relação  $L/A$  aumentando-se a precisão na determinação da resistência da solução. Deve-se ressaltar que este tipo de célula foi desenvolvida especialmente para ser utilizada no presente trabalho, demonstrando ser de grande valia para o estudo em soluções etanólicas. Para a distância de 1 mm entre as placas, o valor da constante de célula foi de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

A célula foi construída em polivinilcloreto (PVC), conforme está representado na figura 15. Os eletrodos em aço AISI 1005 são constituídos de duas placas paralelas medindo  $77,5 \times 68,7$  mm. Um dos eletrodos foi fixado a uma placa móvel de forma a permitir a regulação da distância entre os eletrodos através de um micrômetro. O paralelismo das placas mantido dentro de uma precisão de aproximadamente 0,05 graus, foi verificado através de uma janela de vidro colocada na parte inferior da célula. Em trabalho aceito recentemente para publicação (45), está apresentado um esquema da presente célula.

As bordas dos eletrodos foram isoladas com uma fita de politetrafluoretileno (PTFE) de forma que a superfície exposta de cada eletrodo foi de  $53,2 \text{ cm}^2$ . Uma rolha colocada na tampa da célula permitiu a introdução de solução isenta de oxigênio e a manutenção de uma atmosfera de nitrogênio durante o ensaio.

É importante ressaltar que todas as medidas de potencial foram feitas em relação ao eletrodo de calomelano saturado ECS.

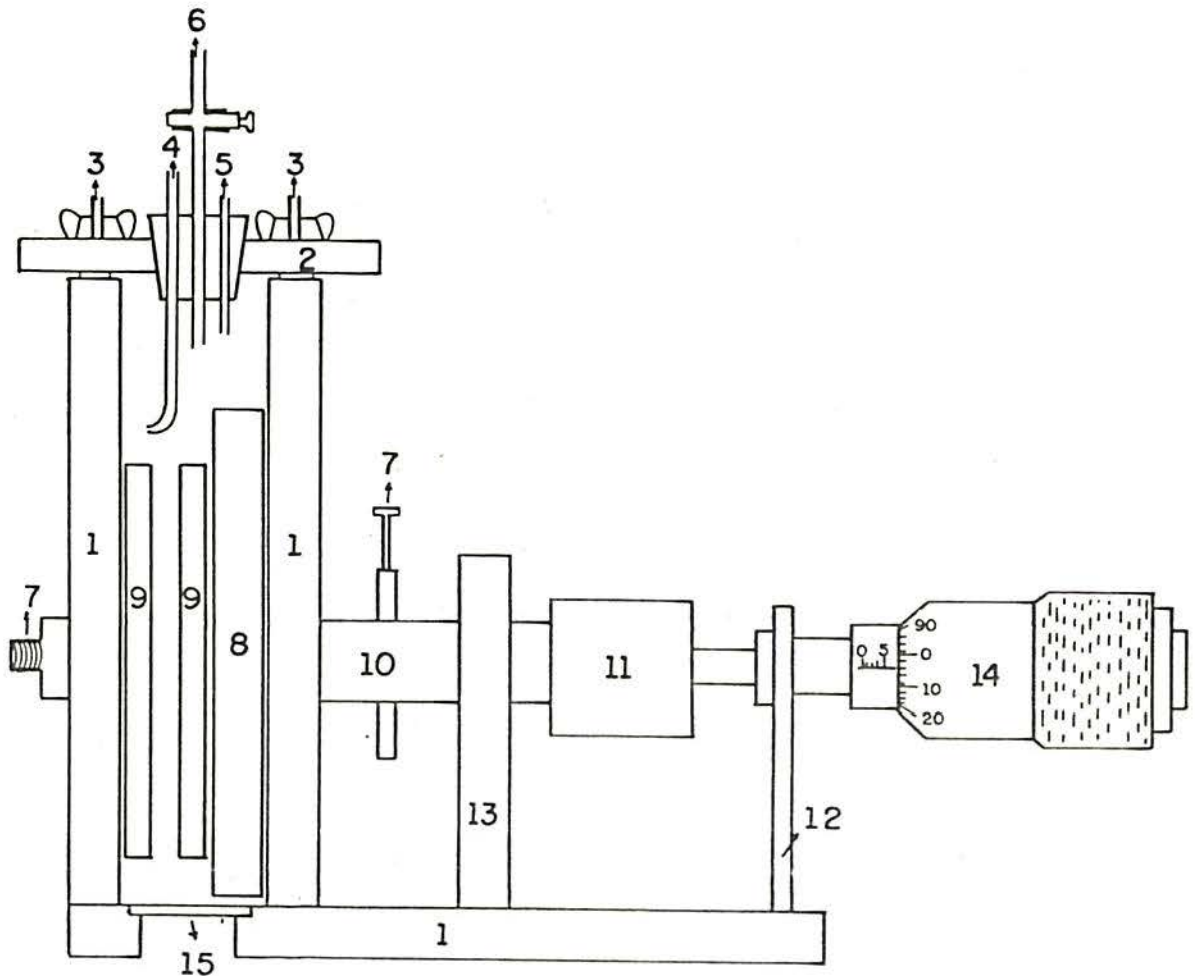


Figura 15 - Célula a dois eletrodos: (1) Corpo da célula em PVC; (2) Cobertura em acrílico; (3) Parafuso; (4) Entrada de gás; (5) Saída de gás; (6) Entrada de Solução; (7) Contatos elétricos; (8) Parede deslizante em PVC; (9) Eletrodo de trabalho; (10) Conexão de tarugo plástico; (11) Caixa para eliminar o movimento rotativo do micrômetro; (12) Suporte do micrômetro; (13) Parede intermediária em PVC, destinada a manter o paralelismo entre as duas placas de aço; (14) Micrômetro; (15) Janela de vidro.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

#### IV.1 INTRODUÇÃO

Nesta seção serão apresentados primeiramente os resultados de perda de massa do aço AISI 1005 em etanol combustível contendo diferentes inibidores. Em seguida serão apresentados os resultados dos ensaios de polarização e de medidas de impedância eletroquímica. Finalmente, serão apresentados os resultados de medidas de adsorção de um inibidor sobre o ferro em pó.

#### IV.2 PERDA DE MASSA

Os ensaios de perda de massa foram realizados na solução número 8 (etanol combustível) nas soluções de número 18 a 28 (etanol combustível + 0,1 g/l de inibidor), na solução número 39 (mistura aquosa) e nas soluções de número 39 a 43 (mistura aquosa + 0,1 g/l de inibidor). Com o objetivo de verificar o efeito da luz natural, alguns ensaios foram conduzidos na ausência total de luminosidade, condição esta existente no interior dos reservatórios de etanol combustível. É oportuno ressaltar que a composição da solução sintética de etanol combustível (solução 8), foi estabelecida após ensaios de polarização para estudo do efeito das impurezas separadamente, apresentado em IV.3.

A perda de massa do aço ao carbono em presença de etanol combustível (solução 8) foi determinada para o período de 30 dias. Os resultados são os seguintes:

Perda de massa na presença de luz:  $46,0 \pm 1,0$  mg

Perda de massa na ausência de luz:  $43,7 \pm 1,5$  mg

O exame da superfície dos corpos de prova após o ensaio revelou a ocorrência de intensa corrosão, como pode ser visto na figura 16.

Na tabela 2 estão representados os valores de perda de massa do aço em soluções de etanol combustível + 0,1 g/l de inibidor (soluções 18 a 28), na ausência e na presença de luz. Os ensaios tiveram a duração de 200 dias.

O aspecto da superfície dos corpos de prova pode ser visto na figura 17, para os ensaios na ausência de luz, e na figura 18, para ensaios na presença de luz.

A exceção dos ensaios nas soluções contendo benzotriazol e trietanolamina, onde se observa corrosão intensa, nas demais soluções o aço não sofreu corrosão.

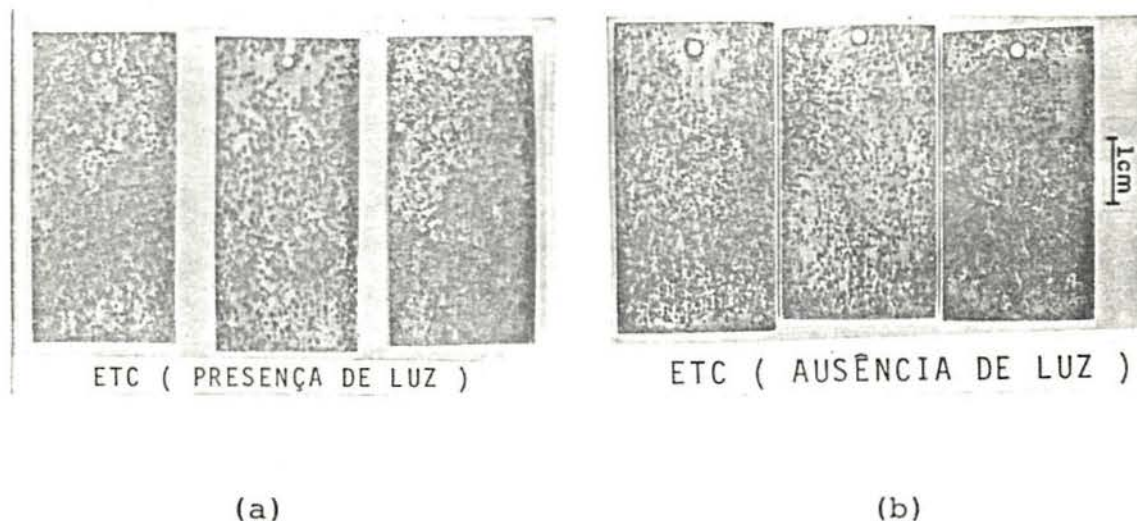


Figura 16 - Aspecto da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1005 ensaiados nas soluções de Etanol combustível na presença (a) e na ausência de luz (b).

Tabela 2 - Perda de massa do aço AISI 1005\* em soluções de etanol combustível contendo 0,1 g/l de inibidor, na presença e na ausência de luz (duração dos ensaios: 200 dias).

Soluções	Inibidor	Perda de massa (mg), na:	
		Presença de luz	Ausência de luz
(18)	Benzotriazol	34,8 ± 14,2	31,4 ± 7,4
(19)	Morfolina	-	0,0
(20)	Nitrito de sódio	0,0	0,0
(21)	Dimetilamina	-	0,0
(22)	Hidróxido de sódio	0,5 ± 0,0	0,0
(23)	N-butilamina	-	0,0
(24)	Di-n-butilamina	0,0	0,0
(25)	Monoetanolamina	-	0,0
(26)	Dietanolamina	0,0	0,0
(27)	Trietanolamina	-	71,7 ± 21,4
(28)	Cromato de potássio	0,0	-

\* Dimensões dos corpos de prova: 50 x 25 x 1 mm.



(a)



(b)



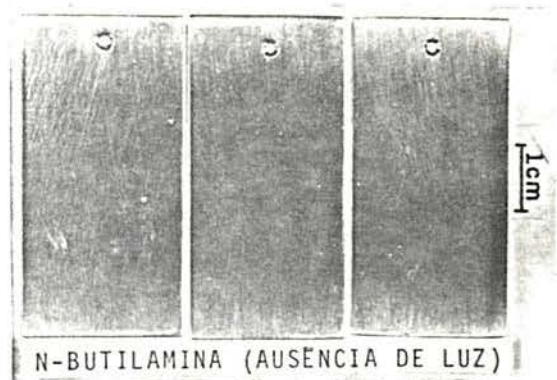
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 17 - Aspecto da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1005 ensaiados nas soluções de ETC contendo 0,1 g/l de inibidor, na ausência de luz.



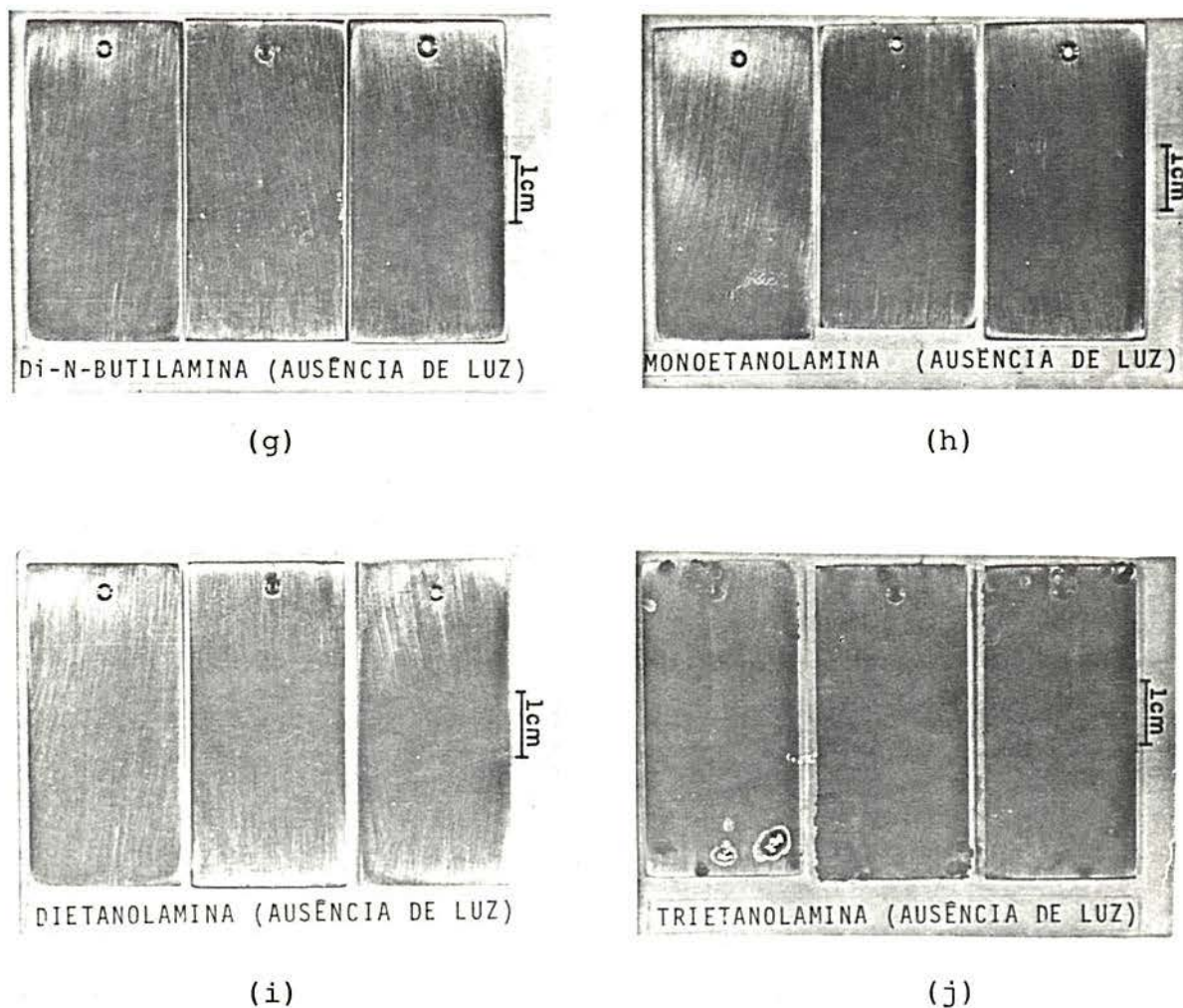
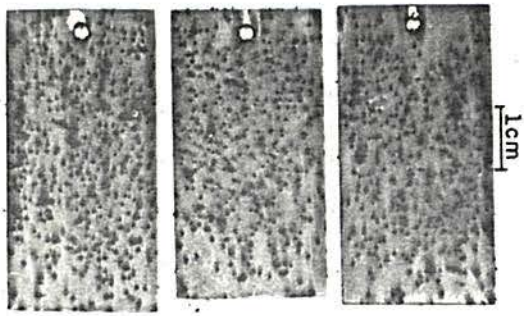


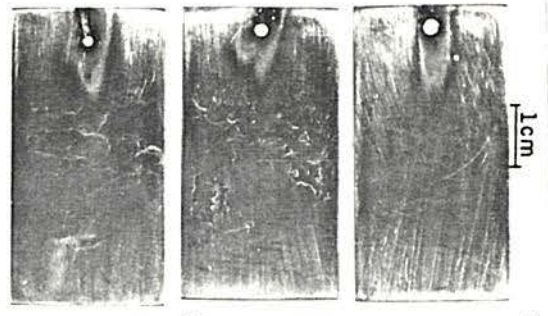
Figura 17 - (Continuação)

Nos ensaios realizados na presença de luz (figura 18), observa-se intensa corrosão localizada na superfície dos corpos de prova imersos em soluções contendo benzotriazol (figura 18a). Em solução contendo nitrito, pequenas manchas de corrosão foram observadas somente nas regiões onde os corpos de prova foram fixados por fio de teflon (figura 18b). Nas demais soluções não se observou corrosão. A comparação destes resultados com aqueles obtidos na ausência de luz mostra que a diferença de perda de massa e aspecto da superfície é pouco significativo para o sistema considerado.



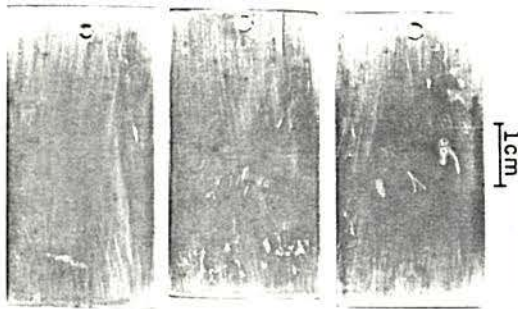
BENZOTRIAZOL ( PRESENÇA DE LUZ )

(a)



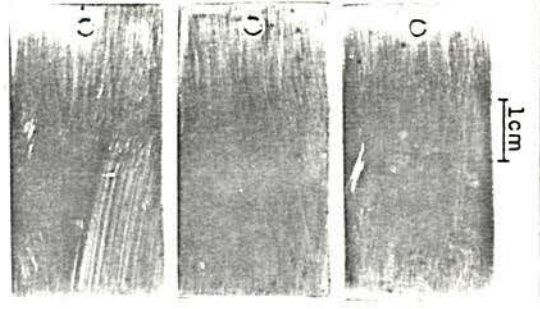
NITRITO DE SÓDIO ( PRESENÇA DE LUZ )

(b)



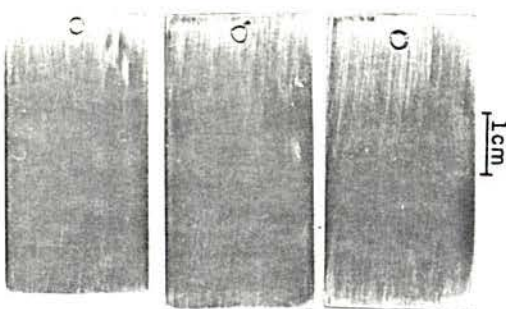
HIDRÓXIDO DE SÓDIO ( PRESENÇA DE LUZ )

(c)



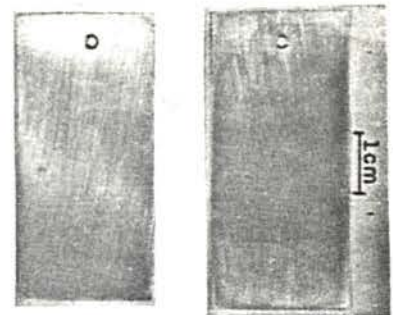
DI-N-BUTILAMINA (PRESENÇA DE LUZ)

(d)



DIETANOLAMINA (PRESENÇA DE LUZ)

(e)



CROMATO DE POTÁSSIO (PRESENÇA DE LUZ)

(f)

Figura 18 - Aspecto da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1005 ensaiados nas soluções de etanol combustível + 0,1 g/l de inibidor, na presença de luz.

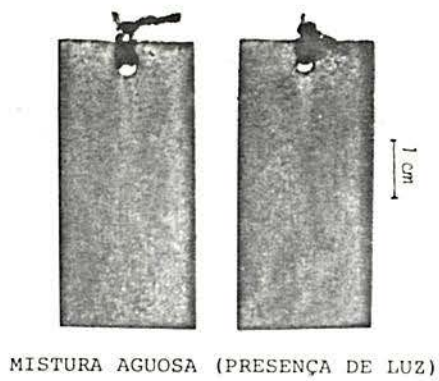
Na tabela 3 estão representados os resultados de perda de massa do aço em mistura aquosa + 0,1 g/l de inibidor, na presença de luz. Alguns destes inibidores apresentaram bom desempenho em etanol combustível.

Tabela 3 - Perda de massa do aço AISI 1005\* em mistura aquosa e nesta solução contendo 0,1 g/l de inibidore em presença de luz (Duração dos ensaios: 200 dias).

Solução	Inibidores	Perda de massa (mg)
(39)	Mistura aquosa	380 ± 60
(40)	Benzotriazol	390 ± 10
(41)	Nitrito de sódio	54 ± 20
(42)	Dietanolamina	290 ± 10
(43)	Cromato de potássio	333 ± 27

\*Dimensões dos corpos de prova: 50 x 25 x 1 mm.

A figura 19 mostra o aspecto da superfície dos corpos de prova após os ensaios de imersão nas soluções de mistura aquosa de números 39 a 43, durante 200 dias. Assim como indicam os resultados da tabela 3 e figura 19, o aço carbono sofre corrosão intensa nestas soluções. Os inibidores que foram eficientes nas soluções etanólicas mostraram-se incapazes de proteger o aço no meio aquoso, na concentração estudada.



MISTURA AGUOSA (PRESENÇA DE LUZ)

(a)



BENZOTRIAZOL (PRESENÇA DE LUZ)

(b)



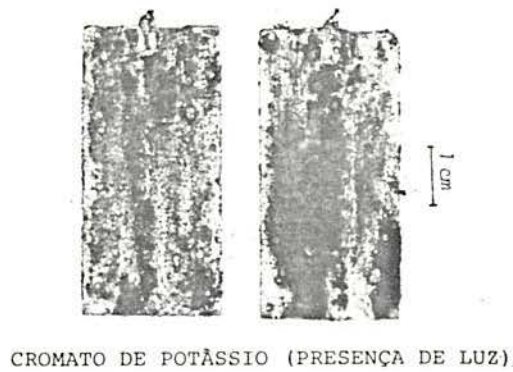
NITRITO DE SÓDIO (PRESENÇA DE LUZ)

(c)



DIETANOLAMINA (PRESENÇA DE LUZ)

(d)



CROMATO DE POTÁSSIO (PRESENÇA DE LUZ)

(e)

Figura 19 - Aspecto da superfície dos corpos de prova de aço AISI 1005 imersos na mistura aquosa e nesta solução contendo 0,1 g/l de inibidor. Ensaios realizados na presença de luz.

### IV.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

#### IV.3.1 EFEITO DE IMPUREZAS CONTIDAS NO ETANOL COMBUSTÍVEL SOBRE A CORROSÃO DO AÇO.

Primeiramente foram realizados ensaios de polarização potencioestáticos com o aço AISI 1005 em soluções de etanol contendo separadamente e em conjunto impurezas tais como água, cloreto, sulfato de sódio, ácido sulfúrico e ácido acético, na presença de perclorato. Os resultados são apresentados na figura 20. Nesta figura verifica-se que o aço em solução de etanol +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$  comporta-se como um material passivo até aproximadamente + 700 mV, enquanto que na solução contendo 6 Vol.% de água este material apresenta uma curva do tipo ativo-passiva. As demais curvas indicam que o material está sujeito a uma forte corrosão quando o etanol hidratado contém impurezas do tipo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{SO}_4^{--}$ . O potencial de corrosão do aço medido em solução contendo 6 Vol.% de água é de - 660 mV, enquanto que na solução isenta de  $\text{H}_2\text{O}$  seu valor é de - 560 mV. Nas demais soluções o potencial é de - 660 mV, exceto para aquela contendo sulfato de sódio, onde o potencial de corrosão foi de - 580 mV.

A observação da superfície dos corpos de prova após os ensaios revelou a presença de pites em todos os casos, com exceção dos ensaios representados pela curva 1.

#### IV.3.2 INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO SUPORTE SOBRE AS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.

A influência do eletrólito suporte sobre as curvas de polarização foi inicialmente examinada através de ensaios de polarização potencioestáticos do aço em ETC contendo dietanolamina como inibi-

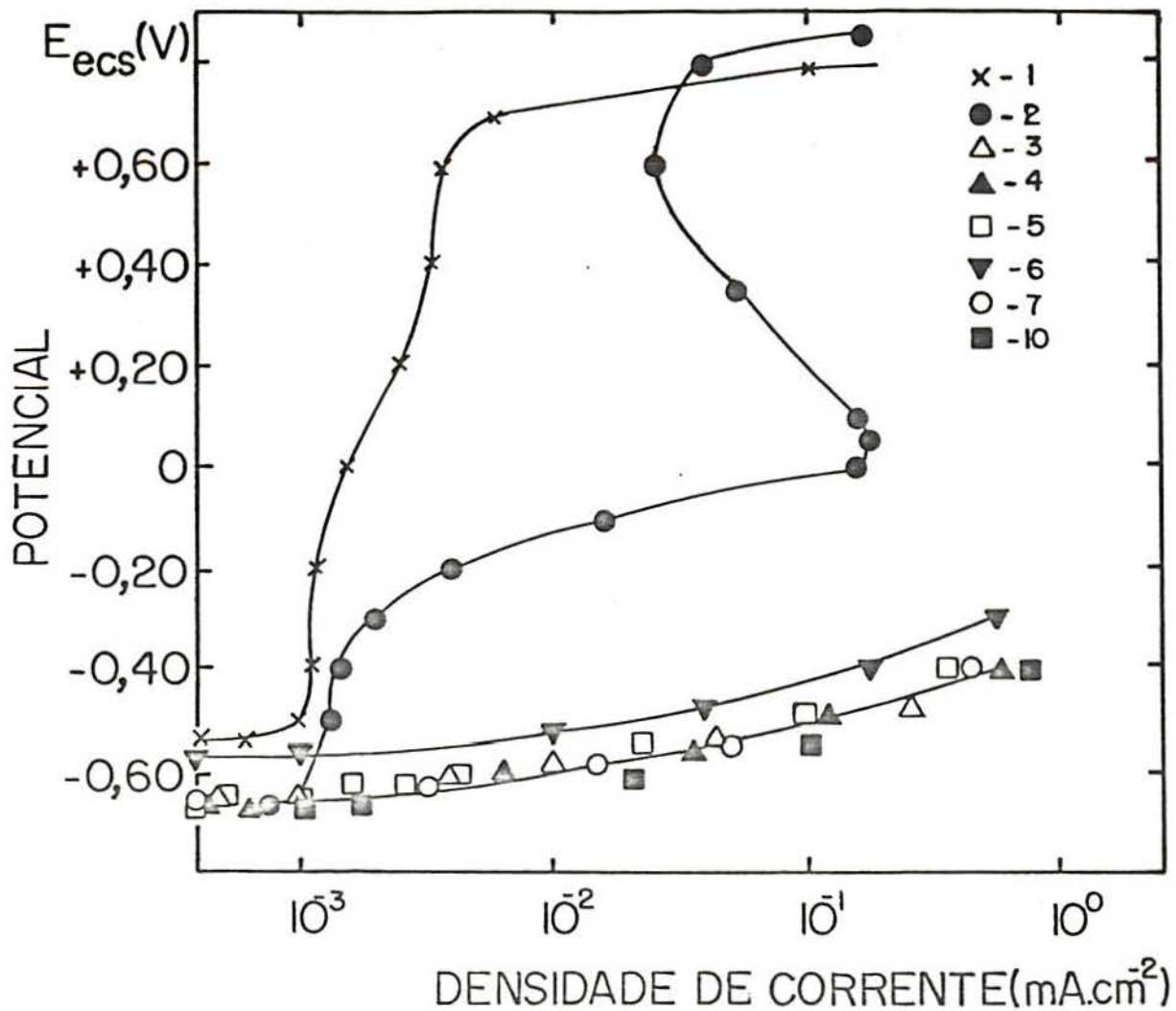


Figura 20 - Curvas de polarização potenciostáticas do aço AISI 1005 em soluções isentas de oxigênio: (1) Etanol pró-análise +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$ ; (2) Etanol pró-análise + 6 Vol.%  $\text{H}_2\text{O}$  +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$  e nesta solução (2) acrescida de: (3) 3 mg/l de cloreto; (4) 50 mg/l de ácido acético; (5) 5 mg/l de ácido sulfúrico; (6) 5 mg/l de sulfato de sódio; (7) 2,5 mg/l de ácido sulfúrico + 2,5 mg/l de sulfato de sódio; (10) 3 mg/l de cloreto + 50 mg/l de ácido acético + 2,5 mg/l de ácido sulfúrico + 2,5 mg/l de sulfato de sódio.

dor. Na figura 21, a curva 8 indica um processo de dissolução ativa do aço em ETC, enquanto que a curva 26 mostra que 0,1 g/l de dietanolamina é suficiente para inibir esse processo. Por outro lado, a adição de  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$  ao ETC contendo 0,1 g/l do inibidor modifica sensivelmente o comportamento eletroquímico do aço (curva 12). O aumento da concentração do inibidor para 1 g/l melhora o efeito de proteção (curva 13), mas uma proteção semelhante àquela obtida na ausência de perclorato só foi possível para 10 g/l de dietanolamina (curva 14), portanto uma concentração 100 vezes maior. Estes ensaios mostram claramente que o perclorato participa do processo de reação do eletrodo. Resta saber se a participação do perclorato acontece por um efeito sinérgico com o inibidor ou se este ânion, na ausência do inibidor, ainda possui efeito na dissolução do metal.

A figura 22 permite comparar a curva de polarização do aço obtida em etanol combustível contendo  $\text{NaClO}_4$  (curva 10), com a curva obtida no mesmo meio porém isento de perclorato (curva 8) e ainda a curva obtida no etanol combustível isento de cloreto e perclorato (curva 9). Nas curvas 8 e 9 foram feitas correções de queda ôhmica, conforme previamente descrito. Observa-se que nas curvas 8 e 10, desde o início de polarização, as densidades de corrente são maiores para a solução contendo perclorato. Vê-se que em acordo com ATHAYDE et alii (2) o perclorato tem um papel importante na cinética de dissolução do aço.

Os resultados apresentados nas figuras 21 e 22 conduziram a três conclusões importantes. A primeira resulta da comparação entre as curvas 8 e 9 e mostra que a presença de cloreto aumenta a corrosão do aço neste meio, tendo portanto este ânion, um papel ativo na dissolução do metal; a segunda é que o per-

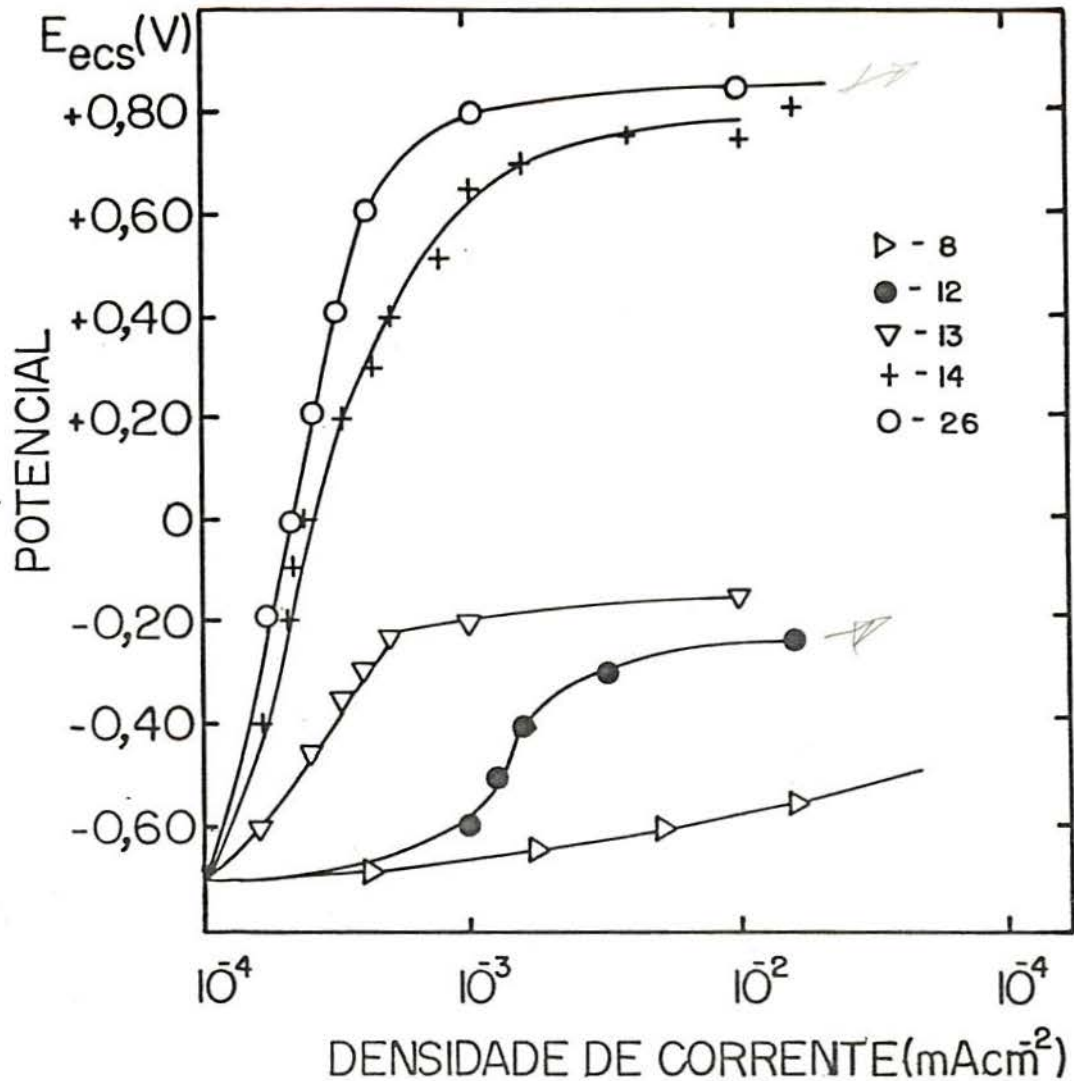


Figura 21 - Curvas de polarização potencioestática do aço AISI 1005 em soluções isentas de oxigênio: (8) Etanol combustível; (12) Etanol combustível +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$  + 0,1 g/l de dietanolamina; (13) Etanol combustível +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$  + 1 g/l de dietanolamina; (14) Etanol combustível +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$  + 10 g/l de dietanolamina; (26) Etanol combustível + 0,1 g/l de dietanolamina.



clorato interfere nas medidas eletroquímicas do aço em soluções de etanol; a terceira é que estas medidas podem ser feitas na ausência de eletrólito suporte, desde que sejam feitas as correções de queda ôhmica correspondentes, conforme concluído por ATHAYDE et alii (2). A partir destes resultados passou-se então a realizar os ensaios eletroquímicos sempre na ausência do eletrólito suporte.

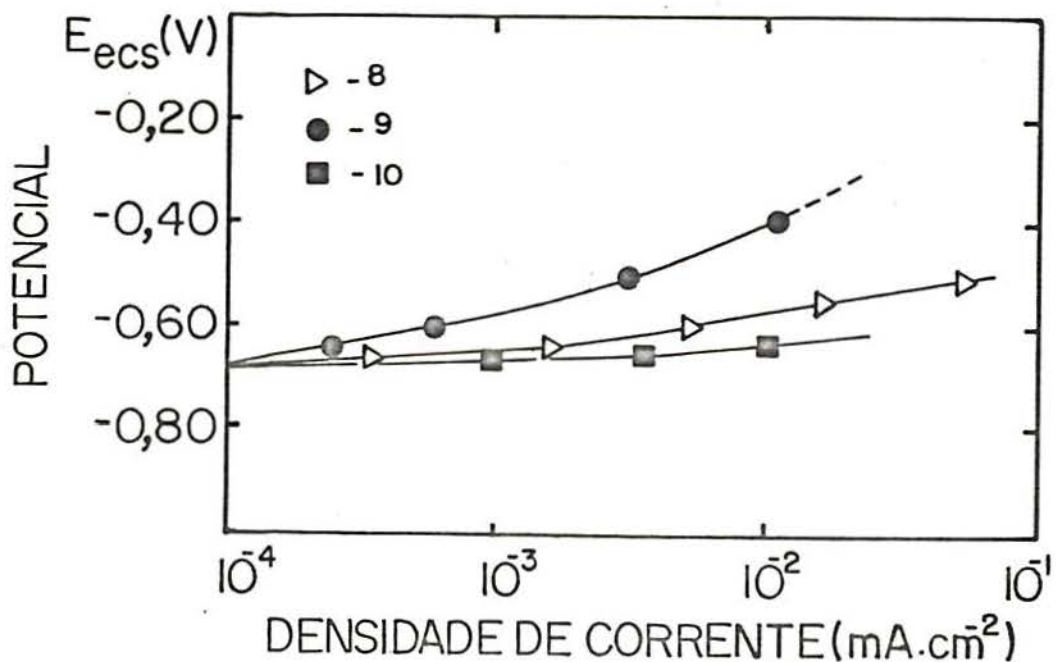


Figura 22 - Curvas de polarização potencioestáticas do aço AISI 1005 em soluções isentas de oxigênio: (8) Etanol combustível; (9) Etanol combustível sem a presença de cloreto; (10) Etanol combustível +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$ .

#### IV.3.3 EFEITO DE DIFERENTES INIBIDORES SOBRE O COMPORTAMENTO ANÓDICO DO AÇO AISI 1005 EM ETANOL COMBUSTÍVEL.

A figura 23 mostra o efeito de diferentes inibidores sobre o comportamento anódico do aço em ETC. Observa-se que a monoetanolamina, dietanolamina, di-n-butilamina e nitrito de sódio apresentaram um comportamento efetivo como inibidores da

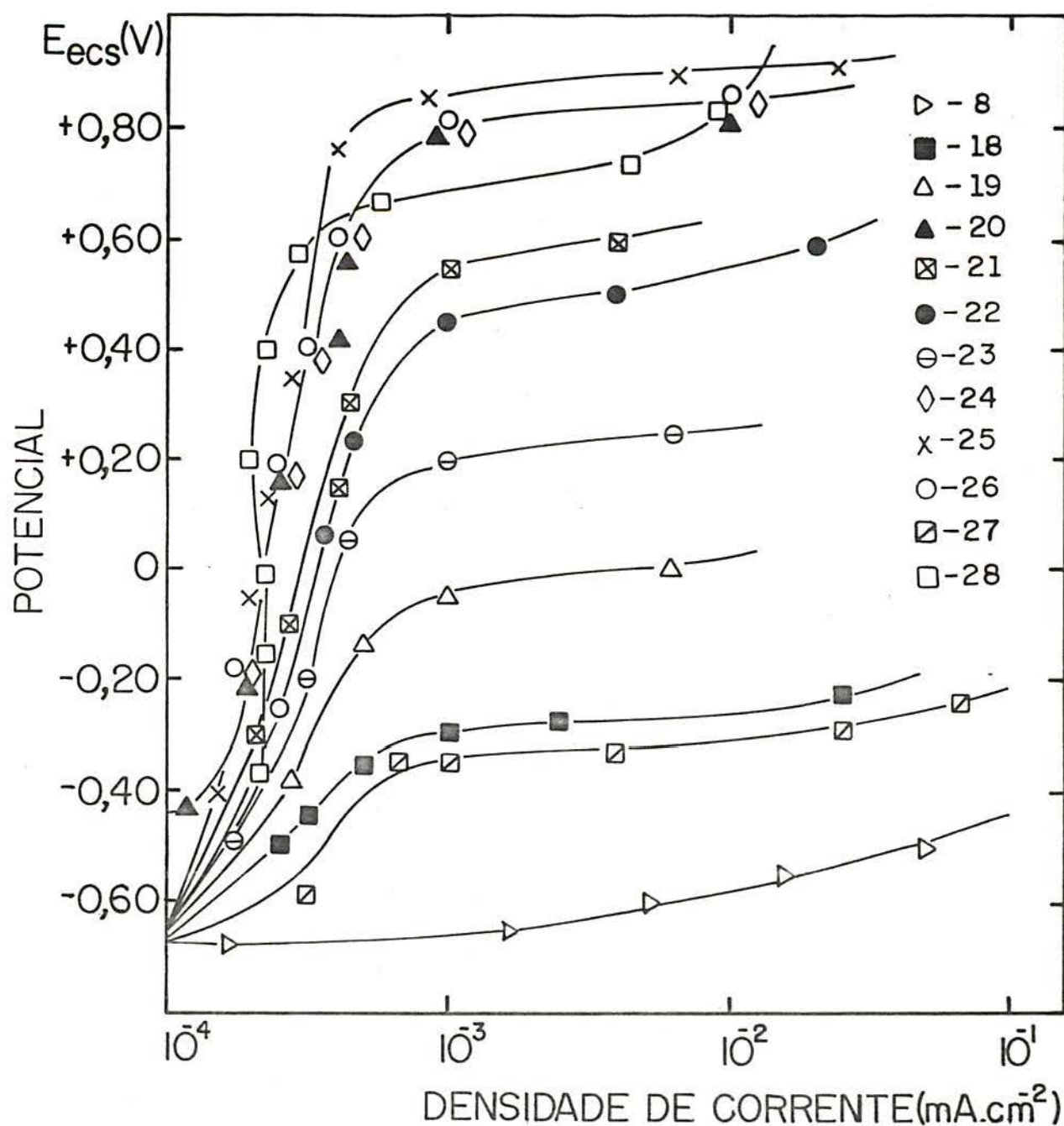


Figura 23 - Curvas de Polarização Potenciostáticas do aço AISI 1005 em soluções de etanol combustível, isentas de oxigênio, (curva 8) e nesta solução contendo 0,1 g/l dos seguintes inibidores: (18) benzotriazol; (19) morfina; (20) nitrito de sódio; (21) dimetilamina; (22) hidróxido de sódio; (23) n-butilamina; (24) di-n-butilamina; (25) monoetanolamina; (26) dietanolamina; (27) trietanolamina; (28) cromato de potássio.

corrosão deste material. A seguir destacam-se o cromato, dimetilamina, hidróxido de sódio, n-butilamina e morfolina na ordem decrescente de eficiência. Menos efetivos como inibidores seguem-se o benzotriazol e a trietanolamina, que não atuaram como inibidores da corrosão do aço neste meio.

#### IV.3.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO SOBRE O COMPORTAMENTO DO FERRO EM ETANOL COMBUSTÍVEL CONTENDO DIETANOLAMINA.

A influência da adição do ânion cloreto em soluções de ETC contendo 0,1 g/l de dietanolamina pode ser observada nas curvas de polarização anódica do ferro de origem Johnson Matthey representadas na figura 24. Os resultados mostram que a adição de cloreto diminui o potencial em que a densidade de corrente começa a aumentar. Assim sendo, este valor é aproximadamente + 700 mV no meio contendo 0,003 g/l de NaCl, - 100 mV no meio contendo 0,03 g/l de NaCl e aproximadamente - 280 mV na presença de 0,3 g/l de NaCl. Por outro lado observa-se um pequeno decréscimo na densidade de corrente na região de passivação. Estes resultados mostram mais uma vez a ação agressiva da impureza cloreto presente no etanol combustível. Se o meio não contém inibidor a taxa de corrosão aumenta como foi verificado na figura 22 entre as curvas 8 e 9. Entretanto, se o meio contém inibidor o efeito deste é menos marcante quando a concentração de cloreto aumenta. Este resultado mostra a importância da relação entre o inibidor e agentes agressivos presentes no etanol. Apresentou-se aqui somente o papel do cloreto, entretanto, cada impureza presente no etanol combustível pode ter um papel importante na dissolução do metal. É mister conhecer cada um desses papéis para estabelecer a concentração mínima de inibidor a ser adotada para cada caso específico.

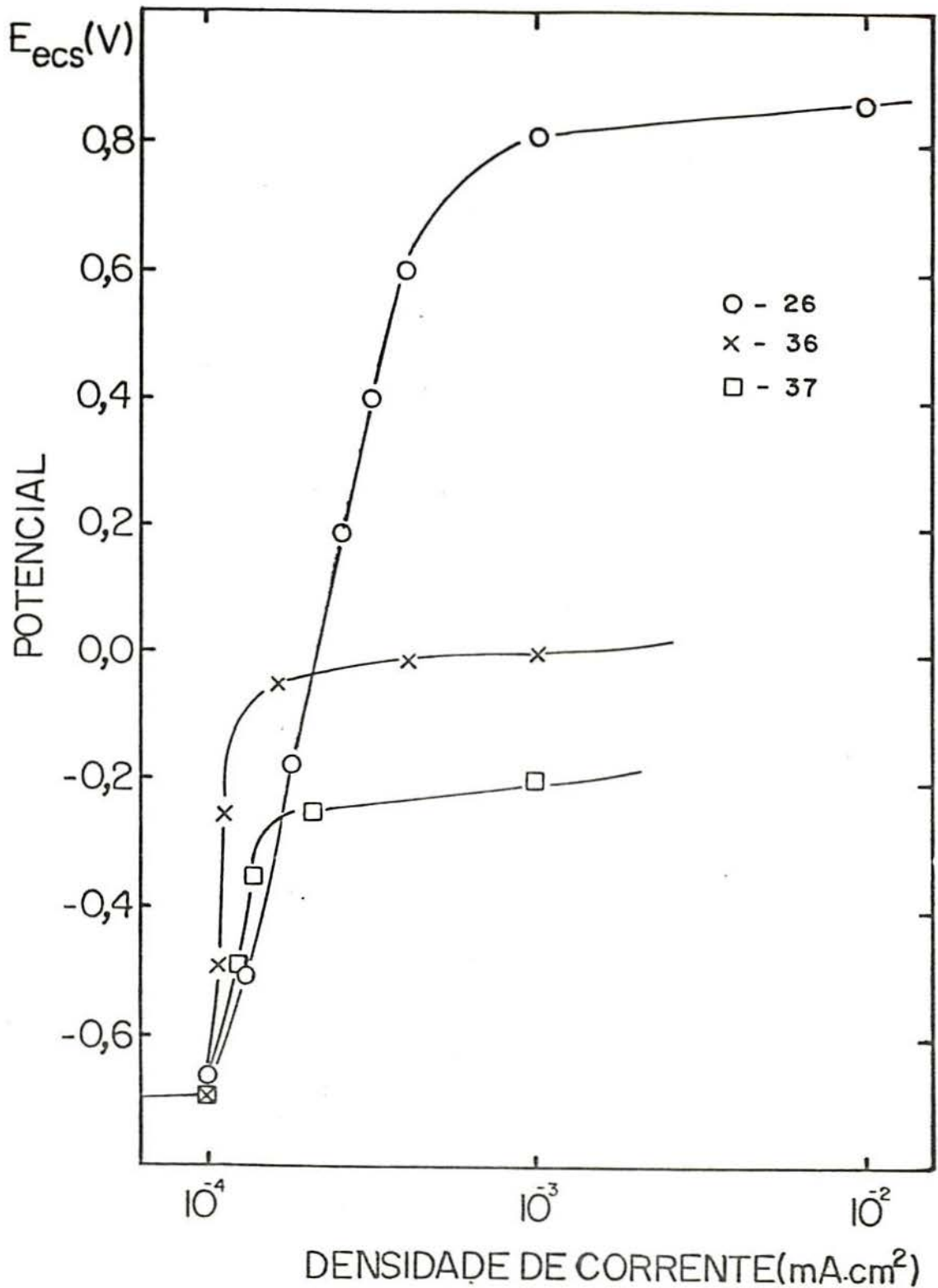


Figura 24 - Curvas de polarização potenciostáticas anódicas do ferro de origem Johnson Matthey em solução isenta de oxigênio: (26) ETC + 0,1 g/l de DEA; (36) ETC + 0,1 g/l de DEA + 0,03 g/l de NaCl e (37) ETC + 0,1 g/l de DEA + 0,3 g/l de NaCl.

#### IV.4 ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA

As medidas de impedância eletroquímica foram feitas nas soluções etanólicas e nas soluções aquosas indicadas em III.2.3. No primeiro caso os ensaios foram realizados na célula a três eletrodos e na célula a dois eletrodos. No segundo caso, usou-se apenas a célula a três eletrodos. A seguir são apresentados os resultados segundo as condições experimentais descritas anteriormente.

##### IV.4.1 SOLUÇÕES ETANÓLICAS. ( Célula a três eletrodos )

Os ensaios de impedância na célula a três eletrodos foram realizados visando estudar de forma mais rápida e eficaz as substâncias inibidoras MEA, DEA e TEA.

A figura 25 representa os diagramas de impedância traçados no potencial de corrosão (-720 mV) do ferro Johnson Matthey em solução de etanol combustível e nesta solução contendo respectivamente 0,1 g/l de MEA, 0,1 g/l de DEA e 0,1 g/l de TEA. Na parte inferior de cada diagrama, esta colocada a parte ampliada do diagrama obtido a alta frequência.

Traçou-se diagramas com as distâncias entre o capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho de 1,0 e 2,5 mm. Em todos os diagramas verifica-se a presença de três constantes de tempo, exceto naqueles representados em C e E. O primeiro arco tem sempre a forma capacitiva e aparece no intervalo a alta frequência ( $f > 100$  Hz). O segundo arco ( $1 < f < 100$  Hz) exhibe características indutivas quando o capilar de Luggin está muito próximo do eletrodo e transforma-se em capacitivo com o aumento da distância entre o capilar e a superfície. Há finalmente um arco capacitivo em baixa frequência ( $f < 1$  Hz). Os arcos em alta e baixa frequên-

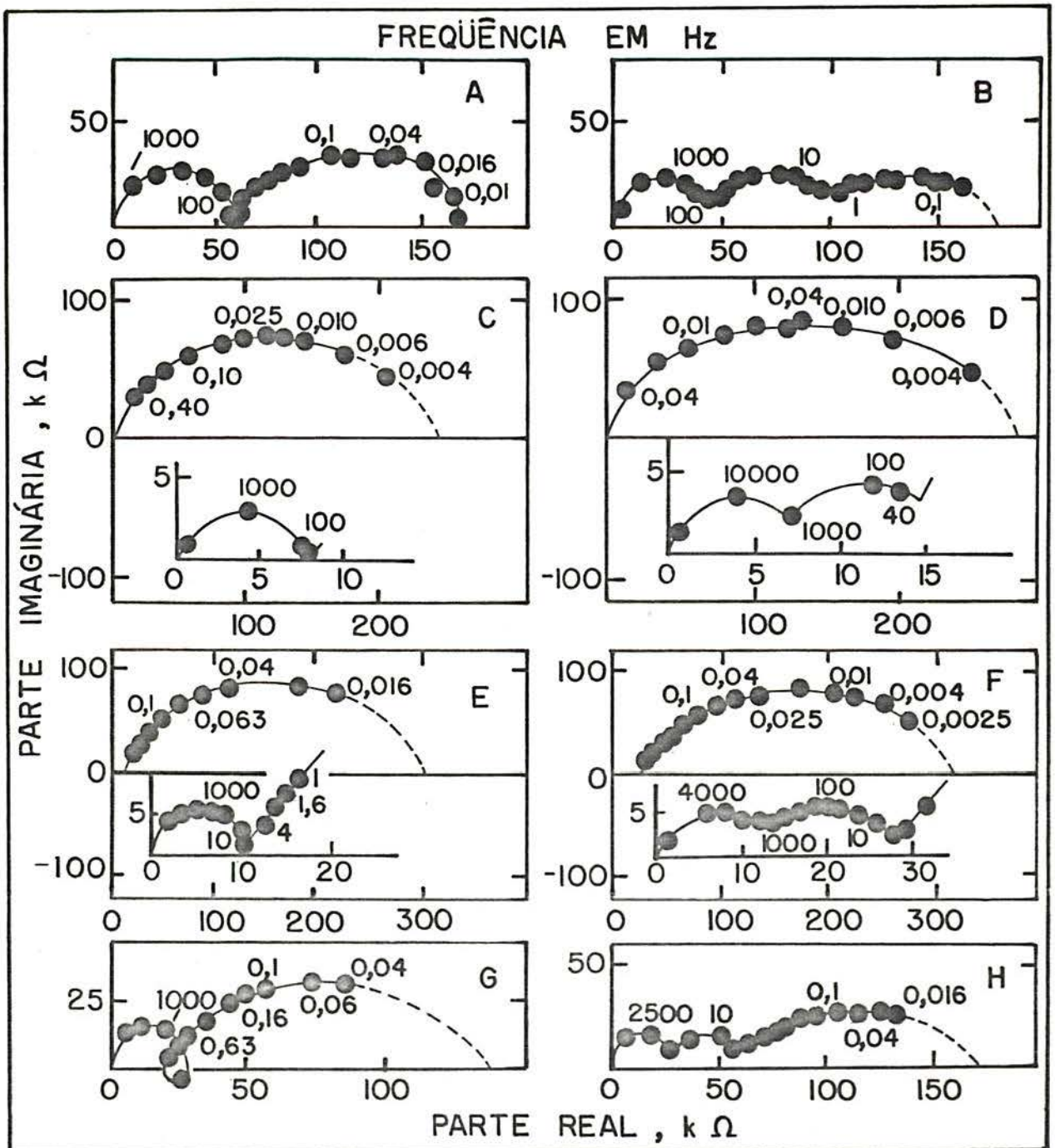


Figura 25 - Diagramas de impedância obtidos com ferro de origem Johnson Matthey no potencial de corrosão de  $-720$  mV. A distância entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin é de  $1,0$  mm nos diagramas (A), (C), (E) e (G) e  $2,5$  mm nos diagramas (B), (D), (F) e (H). Os diagramas (A) e (B) foram traçados em ETC, (C) e (D) em ETC +  $0,1$  g/l de MEA, (E) e (F) em ETC +  $0,1$  g/l de DEA e (G) e (H) em ETC +  $0,1$  g/l de TEA.

cia são ambos dependentes do eletrólito no qual o material está sendo testado, mas para um dado meio seu diâmetro é essencialmente independente da posição entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin.

Com o intuito de verificar o caráter eletroquímico desse fenômeno observado no potencial de corrosão traçou-se diagramas para o potencial de - 500 mV. Estes resultados obtidos para o mesmo material em ETC contendo 0,1 g/l de DEA e MEA, respectivamente, estão mostrados na figura 26. A distância entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin em cada experimento foi de 1,0 e 2,5 mm.

A comparação entre os diagramas de impedância obtidos no potencial de corrosão e aqueles a - 500 mV, figuras 25 e 26, mostra que as partes a alta frequência ( $f > 1\text{Hz}$ ) são idênticas. Isto indicaria que os arcos a alta e média frequência não estão relacionados com o processo de eletrodo. Com o objetivo de unificar este caráter cinético, ou não, dos fenômenos em alta frequência comparou-se a resistência do eletrólito medida via impedância com aquela calculada analiticamente.

Na tabela 4 estão representados os valores de resistividade das soluções estudadas, bem como os valores de resistência calculados através da expressão  $R = \rho \cdot K$ , onde  $K$  é o parâmetro geométrico determinado para a célula de trabalho ( $K = 0,35\text{cm}^{-1}$ ) (2) e  $\rho$  a resistividade da solução. Mostra-se ainda os valores de resistência determinados por extrapolação do terceiro arco capacitivo no seu limite a alta frequência. A concordância observada entre esta extrapolação e o valor calculado analiticamente permite afirmar com segurança que o arco capacitivo presente a mais baixa frequência é o único, entre aqueles observados, que possui um significado cinético. Assim sendo nos

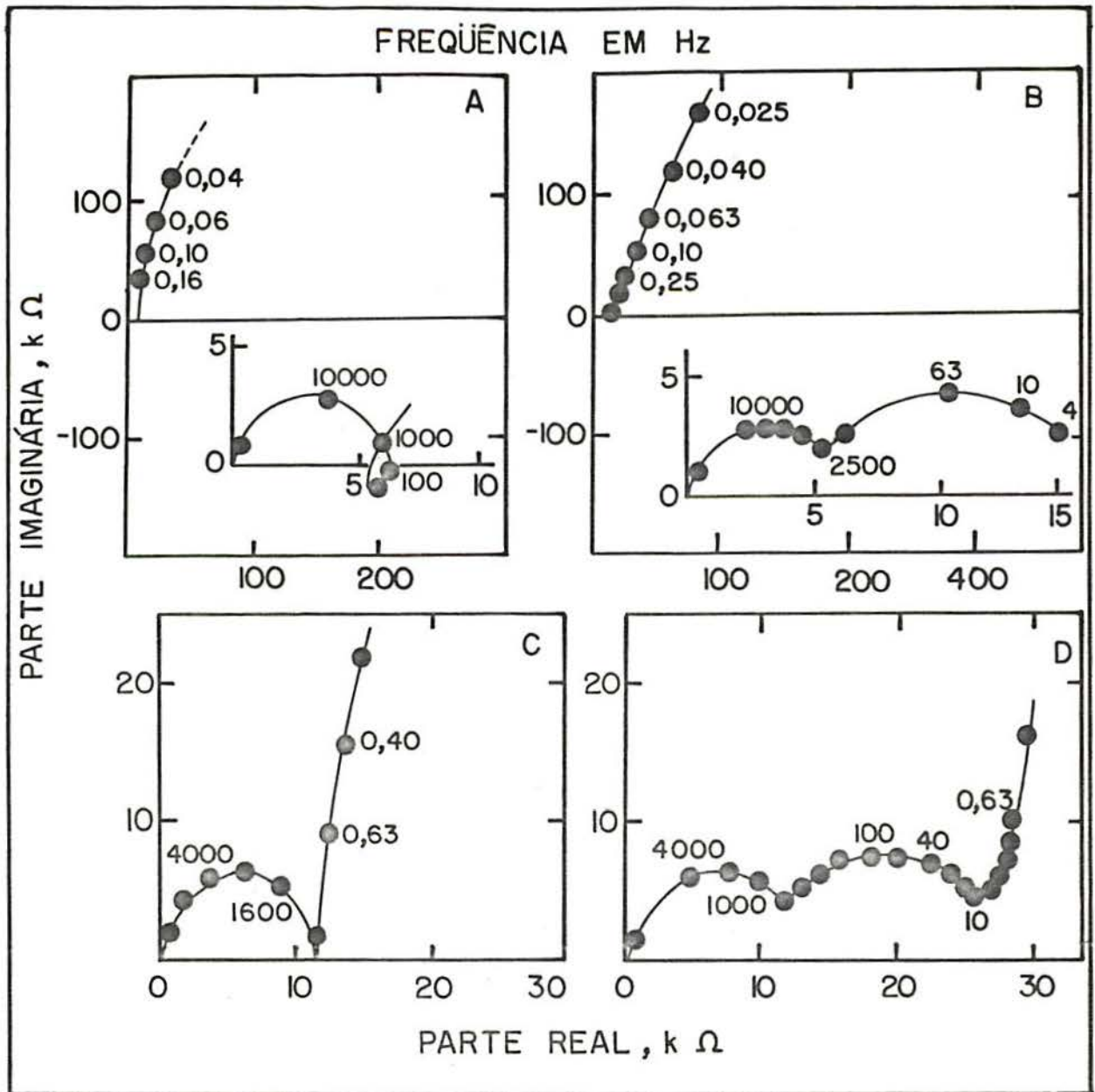


Figura 26 - Diagramas de impedância obtidos com ferro de origem Johnson Matthey no potencial anódico de  $-500$  mV. A distância entre a superfície do eletrodo de trabalho e o capilar de Luggin é de  $1,0$  mm nos diagramas (A) e (C) e  $2,5$  mm em (B) e (D). Os diagramas (A) e (B) foram traçados em ETC +  $0,1$  g/l de MEA e (C) e (D) em ETC +  $0,1$  g/l de DEA.



próximos diagramas serão representados somente os arcos capacitivos a baixa frequência.

Tabela 4 - Valores de resistividade e de resistência das soluções. A distância entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin foi mantida em 1,0 mm. Constante de célula  $K = 0,35 \text{ cm}^{-1}$ .

Soluções	Resistividade ( $k\Omega \cdot \text{cm}$ )	$R_{\text{sol.}}$ calculado ( $k\Omega$ )	$R_{\text{sol.}}$ medido ( $k\Omega$ )
ETC + 0,1 g/l inibidor			
(8) ETC	200	70	65
(25) Monoetanolamina	32	11,5	8
(26) Dietanolamina	43	15	12
(27) Trietanolamina	100	35	32

O valor da capacitância para os arcos obtidos a baixa frequência foram calculados considerando que os mesmos apresentavam-se na forma de um semi-circulo, porém na prática verificou-se que estes arcos possuíam a forma achatada. Apesar desta consideração os resultados de capacitância, assim obtidos, foram utilizados porque permitiram que se estabelecesse uma certa correlação com a ação agressiva do meio.

Os resultados de capacitância do ferro correspondentes aos resultados da figura 25 estão mostrados na tabela 5. Estes valores estão praticamente na mesma ordem de grandeza daqueles encontrados em meio aquoso de composição equivalente e apresen-

tados em IV.4.2 (página 65).

Tabela 5 - Valores de capacitância obtidos a partir dos arcos a baixa frequência representados na figura 25 ( a distância entre o capilar de Luggin e a superfície de eletrodo é igual a 1 mm).

Solução	Capacitância a baixa frequência em $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
(8) ETC	210
(25) ETC + 0,1 g/l de DEA	123
(26) ETC + 0,1 g/l de MEA	132
(27) ETC + 0,1 g/l de TEA	215

O efeito da concentração do inibidor sobre as medidas de impedância foi estudado para o caso da dietanolamina no potencial de corrosão (figura 27), e no potencial anódico de - 500 mV (figura 28). A análise das medidas de diâmetros dos arcos capacitivos obtidos a baixa frequência mostra que para concentrações superiores a 0,025 g/l a dietanolamina apresenta seu efeito inibidor. Entretanto medidas de capacitância, apresentadas na tabela 6, indicam que somente concentrações acima de 0,05 g/l desta substância passam a exercer efeito protetor. Com efeito o valor de capacitância para esta concentração é de  $158 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , que é consideravelmente menor do que às concentrações inferiores a esta, cujos valores estão bastante próximos ao da solução de ETC (solução 8), igual a  $210 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

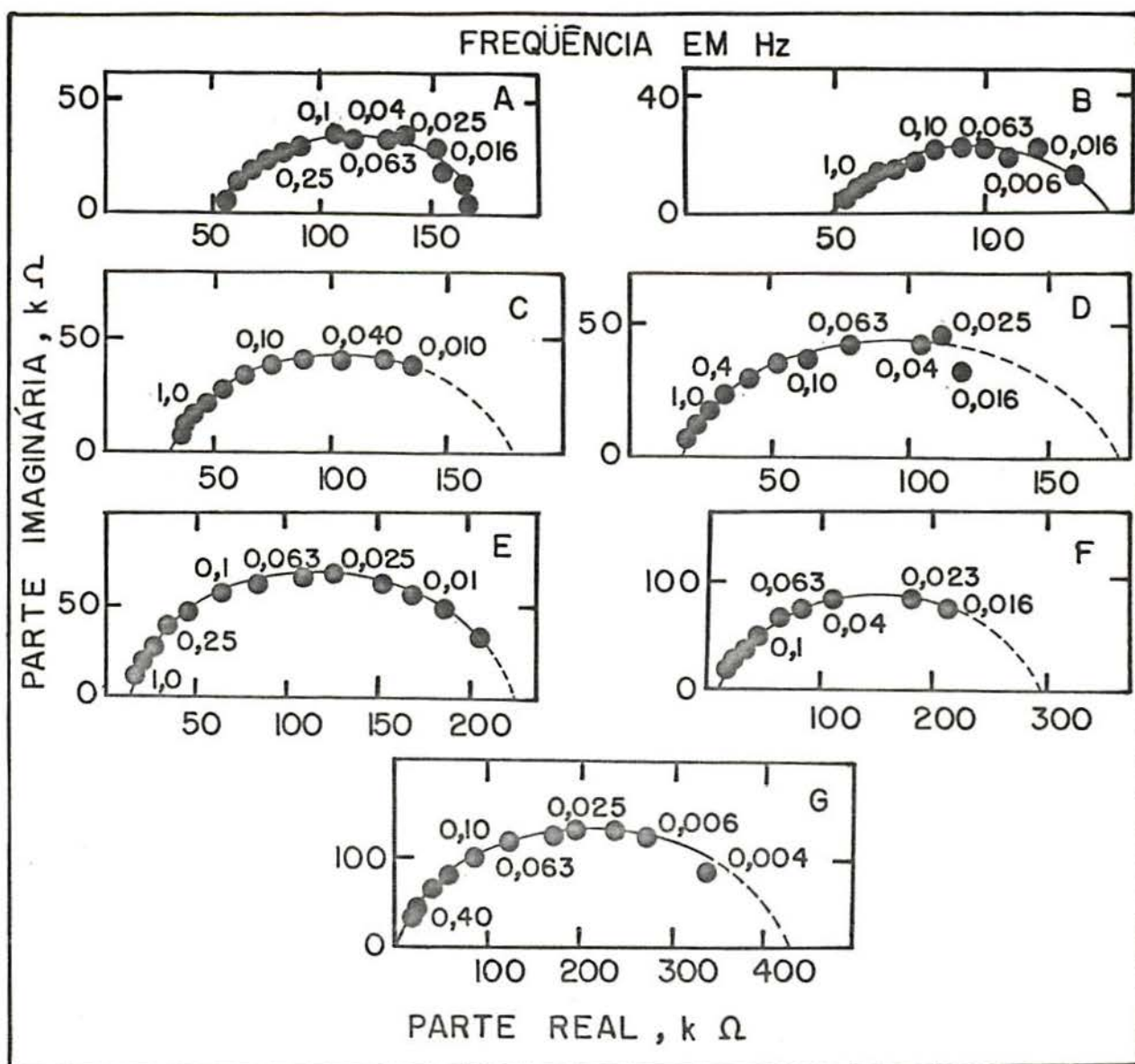


Figura 27 - Diagramas de impedância obtidos com ferro de origem Johnson Matthey no potencial de corrosão de  $-720\text{mV}$ . A distância entre o eletrodo e o capilar de Luggin é de  $1,0\text{ mm}$ . Os diagramas foram realizados em soluções de ETC contendo:  $0,00\text{ g/l}$  de DEA (A);  $0,010\text{ g/l}$  de DEA (B);  $0,025\text{ g/l}$  de DEA (C);  $0,050\text{ g/l}$  de DEA (D);  $0,075\text{ g/l}$  de DEA (E);  $0,100\text{ g/l}$  de DEA (F) e  $0,200\text{ g/l}$  de DEA (G).

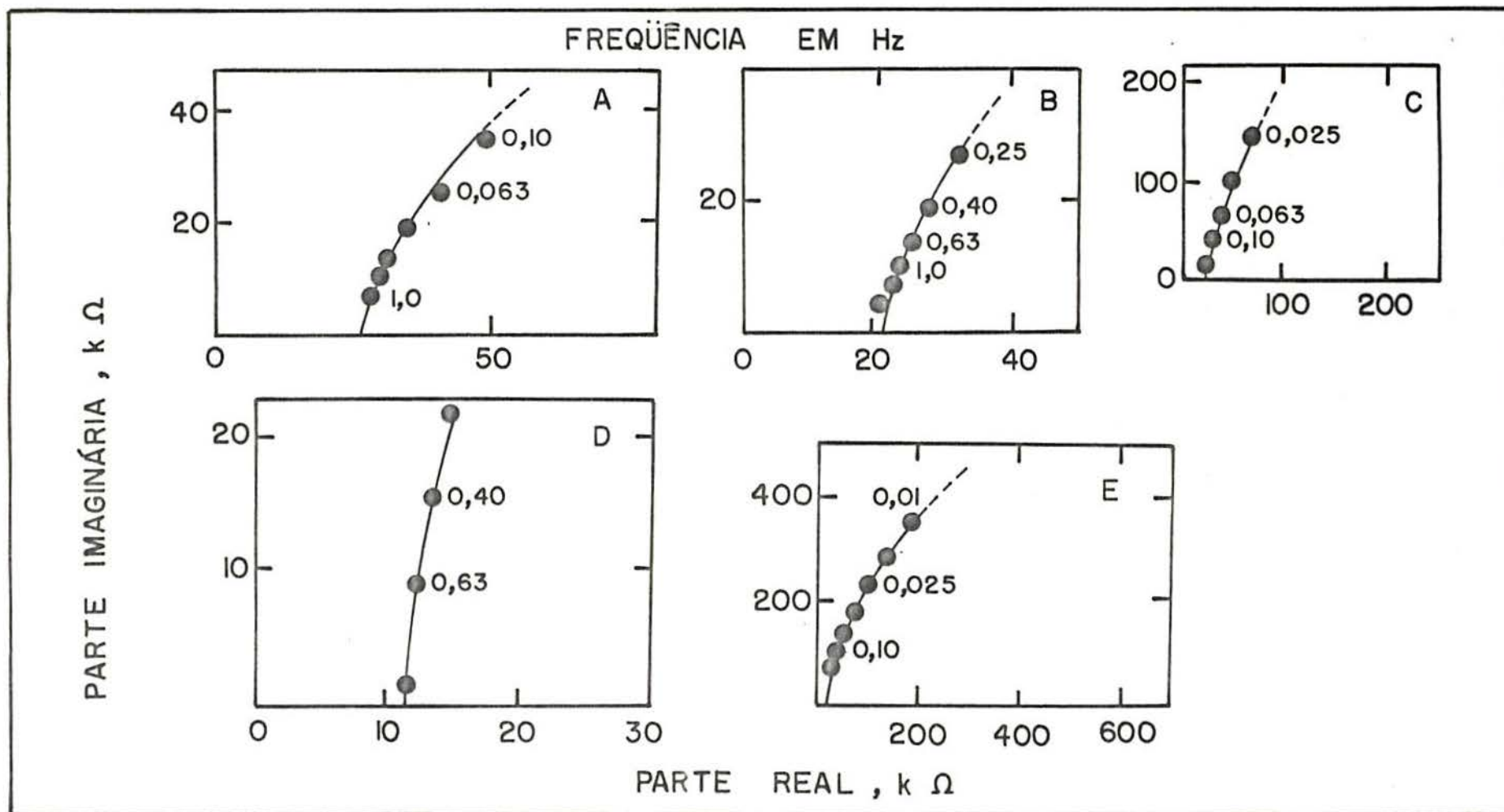


Figura 28 - Diagramas de impedância obtidos com ferro de origem Johnson Matthey no potencial anódico de - 500 mV. A distância entre a superfície de eletrodo e o capilar de Luggin é 1,0 mm. Os diagramas foram realizados em soluções de ETC contendo: 0,025 g/l DEA (A); 0,050 g/l DEA (B); 0,075 g/l DEA (C); 0,100 g/l DEA (D) e 0,200 g/l DEA (E).

Os valores de resistividade junto com os de resistência eletrolítica das soluções contendo diferentes concentrações de dietanolamina estão representados na tabela 7. A comparação entre os dados de resistência eletrolítica calculados e medidos demonstra uma boa concordância entre eles, mostrando uma vez mais a validade do método experimental de impedância, assim como o caráter cinético do fenômeno em baixa frequência, o único aqui representado.

Tabela 6 - Valores de capacitância obtidos a partir dos arcos a baixa frequência em soluções contendo diferentes concentrações de DEA. Distância entre o eletrodo e o capilar de Luggin é igual a 1,0 mm.

Soluções ETC + X g/l de DEA	Capacitância do arco a baixa frequência $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .
(8) 0,000	210
(29) 0,010	204
(30) 0,025	190
(31) 0,050	158
(32) 0,075	148
(26) 0,100	132
(33) 0,200	126

Na figura 29A tem-se o resultado da adição de 0,03 g/l de cloreto de sódio à solução de ETC, que já possui cloreto na

concentração de 0,003 g/l. Este aumento da agressividade do meio não é muito notado no diagrama de impedância, embora possa ser visto uma ligeira diminuição no diâmetro do arco capacitivo obtido a baixa frequência, em relação àquele observado em ETC (figura 27A). As figuras 29B, C e D mostram os resultados da adição de 0,01, 0,025 e 0,100 g/l de dietanolamina a uma solução de ETC + 0,3 g/l de NaCl. Na figura 30 estão representados os diagramas de impedância em solução de ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,1 g/l DEA traçados respectivamente, ao potencial de corrosão de - 680 mV (figura 30A), à - 500 mV (figura 30B) e - 300 mV (figura 30C).

Tabela 7 - Valores de resistividade e de resistência das soluções. Distância entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin é igual a 1,0 mm.

Soluções ETC + X g/l de DEA	Resistividade (k $\Omega$ .cm)	R <sub>sol.</sub> calculado (k $\Omega$ )	R <sub>sol.</sub> medido (k $\Omega$ )
(8) 0,000	200	70	65
(29) 0,010	200	70	63
(30) 0,025	100	35	34
(31) 0,050	66	23	23
(32) 0,075	46	16,5	16
(26) 0,100	43	15	12
(33) 0,200	37	12	12

Comparando-se os arcos obtidos nos diagramas das figuras 29C e D com aqueles das figuras 27C e F, em ETC contendo 0,025 g/l

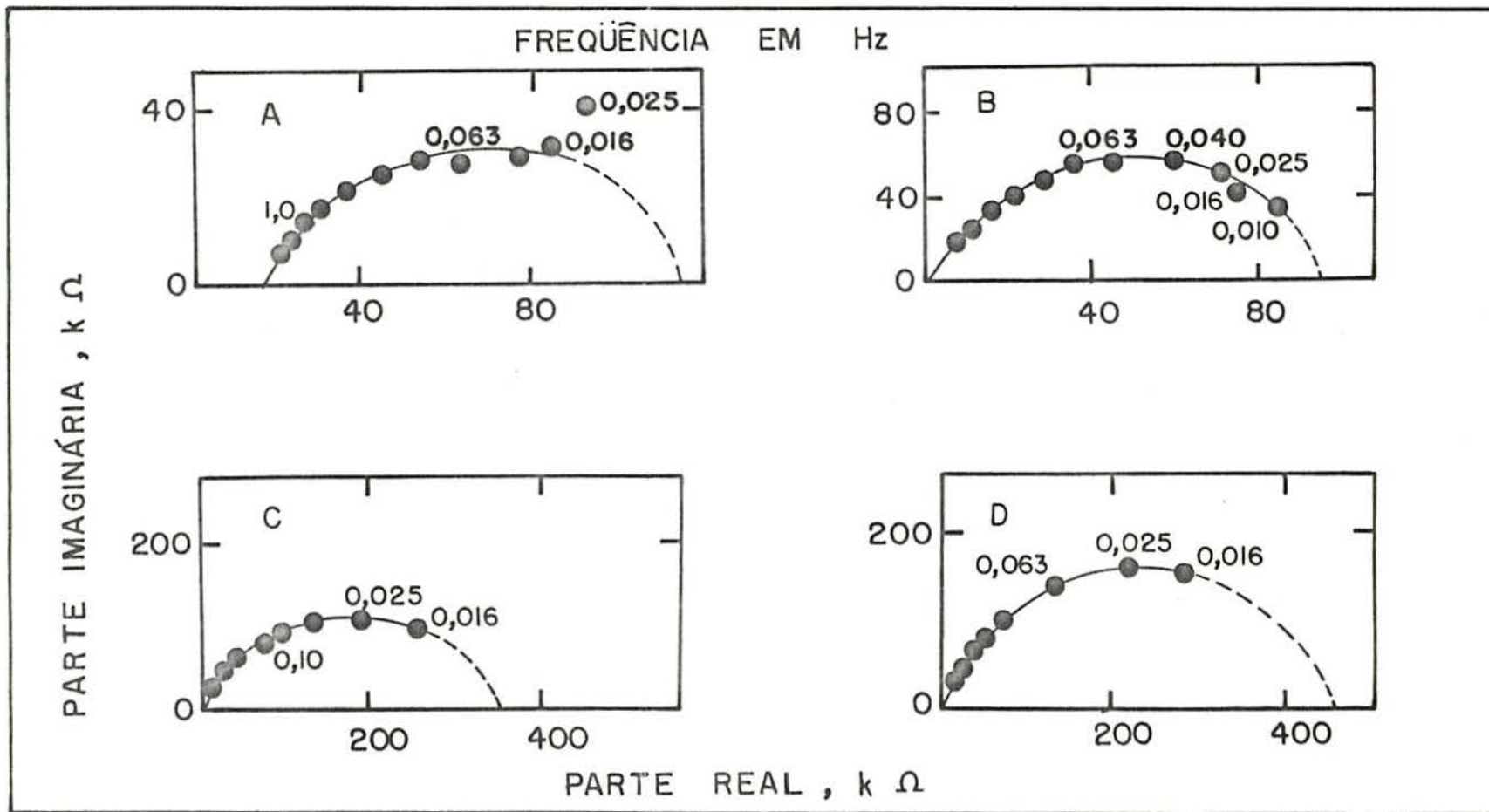


Figura 29 - Diagramas de impedância para o ferro de origem Johnson Matthey em solução de: ETC + 0,03 g/l NaCl (A); ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,01 g/l DEA (B); ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,025 g/l DEA (C) e ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,1 g/l DEA (D). O potencial de corrosão em (A) e (B) foi de -680 mV; -710 mV em (C); e -740 mV em (D). Em ambos os casos, a distância entre o capilar de Luggin e a superfície de eletrodo foi 1,0 mm.

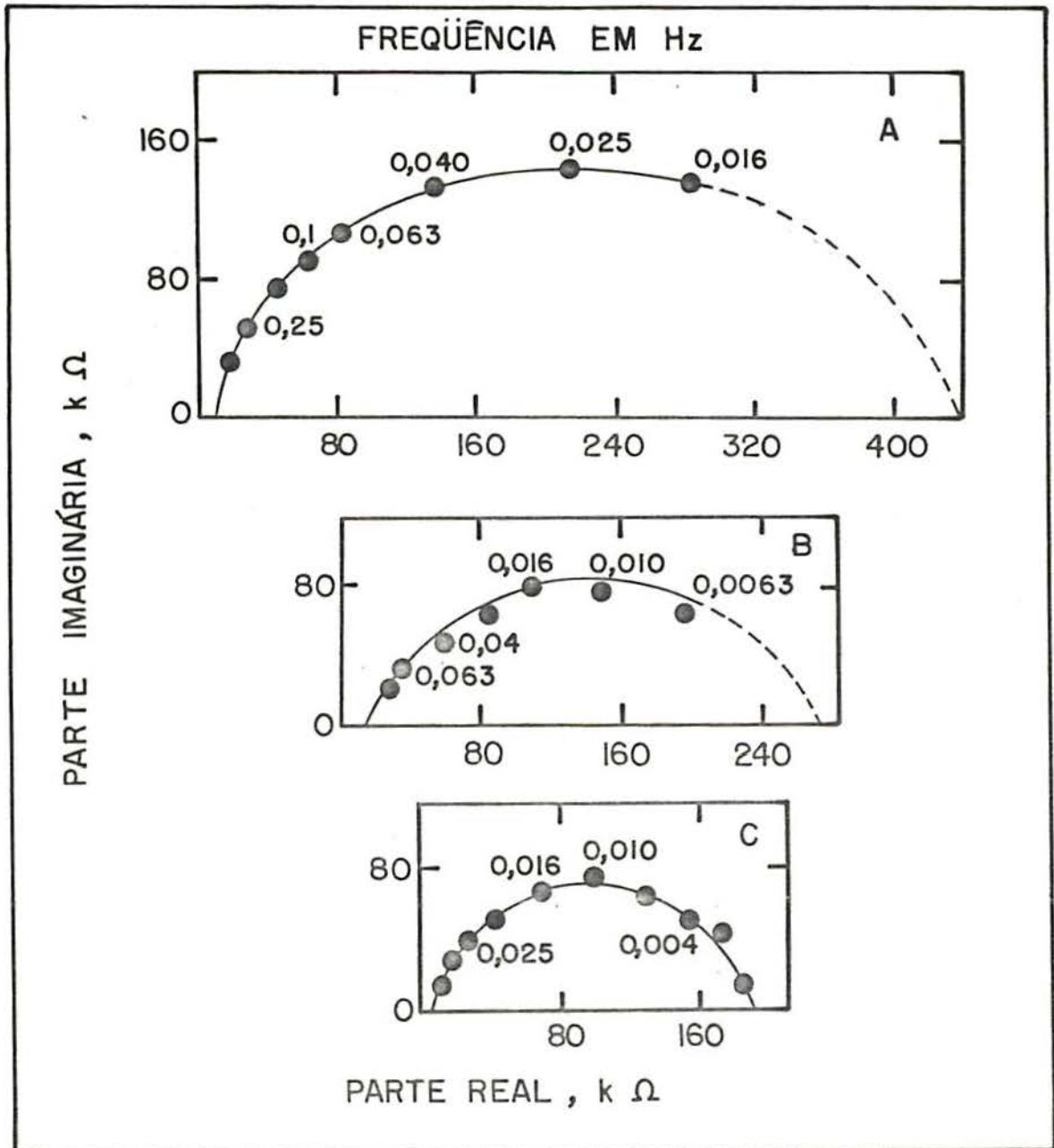


Figura 30 - Diagramas de impedância para o ferro de origem Johnson Matthey em solução de ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,1 g/l DEA, obtidos ao: potencial de corrosão de - 680 mV (A); potencial anódico de - 500 mV (B) e potencial anódico de - 300 mV (C).



e 0,1 g/l de DEA respectivamente, verifica-se um certo efeito sinérgico do ânion cloreto e do inibidor, caracterizado pelo aumento do arco capacitivo nos diagramas 29C e D. Este efeito resulta, provavelmente, da maior concentração de íon cloreto em solução, que leva a uma maior distribuição de cargas negativas na superfície do metal, ao contrário da solução da figura 27F, cuja concentração de cloreto é de 0,003 g/l (solução 8). Isto faz com que os cátions resultantes da protonação da amina (22), no meio, sejam fortemente adsorvidos a superfície metálica.

A princípio estes resultados pareceriam estarem em certa contradição, pois tem-se um diâmetro menor do arco capacitivo obtido a baixa frequência na solução de ETC + 0,1 g/l de DEA em relação aquele em ETC + 0,3 g/l NaCl + 0,1 g/l de DEA, que possui maior concentração de cloreto em relação a anterior. Entretanto a medida que se afasta do potencial de corrosão, polarizando o metal anodicamente, observa-se que o diâmetro do arco capacitivo a baixa frequência obtido na solução contendo maior concentração de cloreto (figura 30), vai diminuindo de A para C, indicando um decréscimo na eficiência inibidora da dietanolamina. Finalmente ao potencial de - 300 mV o diagrama de impedância indica um rompimento do filme inibidor, em acordo com a curva de polarização número 37 da figura 24. Os valores de capacitância referentes as soluções da figura 29, estão representados na tabela 9. Quando comparados aos correspondentes obtidos em solução sem adição de cloreto ao ETC (tabela 6), evidenciam o efeito sinérgico considerado, isto é: os valores de capacitância são menores no meio contendo maior teor de cloreto.

Os resultados referentes à resistividade e resistência eletrolítica das soluções estão representados na tabela 8.

Tabela 8 - Valores de resistividade e de resistência das soluções de ETC + 0,03 g/l de NaCl e ETC + 0,30 g/l de NaCl contendo diferentes concentrações de dietanolina. Distância entre o eletrodo e o capilar de Luggin é igual a 1,0 mm.

Soluções ETC + y g/l NaCl + X g/l DEA	Resistividade (kΩ.cm)	R <sub>sol.</sub> calculado (kΩ)	R <sub>sol.</sub> medido (kΩ)
(38) 0,03 + 0,000	43,5	15,2	15,0
(34) 0,30 + 0,010	5,8	2,0	2,0
(35) 0,30 + 0,025	6,2	2,2	2,0
(37) 0,30 + 0,100	6,2	2,2	2,0

A tabela 9 resume os resultados de capacitância da figura 29.

Tabela 9 - Valores de capacitância dos arcos a baixa frequência representados na figura 29.

Soluções ETC + Y g/l NaCl + X g/l DEA	Capacitância do arco a baixa frequência. (μF/cm <sup>2</sup> )
(38) 0,03 + 0,000	255
(34) 0,30 + 0,010	255
(35) 0,30 + 0,025	142
(37) 0,30 + 0,100	116

## IV.4.2 SOLUÇÕES AQUOSAS. (Célula a três eletrodos)

Ensaio neste meio foram realizados com o objetivo de avaliar a influência do solvente sobre a eficiência das etanolaminas usadas em ETC como substâncias inibidoras da corrosão do ferro Johnson Matthey. Estas substâncias, nas mesmas concentrações presentes em ETC, foram adicionadas a mistura aquosa (solução 39).

As medidas de impedância eletroquímica em soluções aquosas limitam-se à mistura aquosa (solução 39) e nesta solução contendo 0,1 g/l de dietanolamina (solução 42). Os ensaios foram realizados com distâncias entre a superfície e o capilar de 1,0 e 1,5 mm, respectivamente. Os diagramas de impedância traçados no potencial de corrosão, encontram-se representados na figura 31. Como no caso das soluções etanólicas, verifica-se nesta figura o surgimento de um terceiro arco capacitivo quando o afastamento entre o eletrodo e o capilar passa de 1,0 para 1,5 mm. Na tabela 10 estão representados os resultados de resistividade e de resistência das soluções aquosas estudadas. Os resultados demonstram

Tabela 10 - Valores de resistividade e de resistência da mistura aquosa e nesta solução contendo 0,1 g/l de inibidor. Distância entre a superfície do eletrodo e o capilar de Luggin é igual a 1,0 mm.

Soluções	Resistividade (K $\Omega$ .cm)	R <sub>sol.</sub> calculado ( k $\Omega$ )	R <sub>sol.</sub> medido ( k $\Omega$ )
(39) MA	7,0	2,5	2,5
(42) MA + DEA	9,0	3,1	3,0

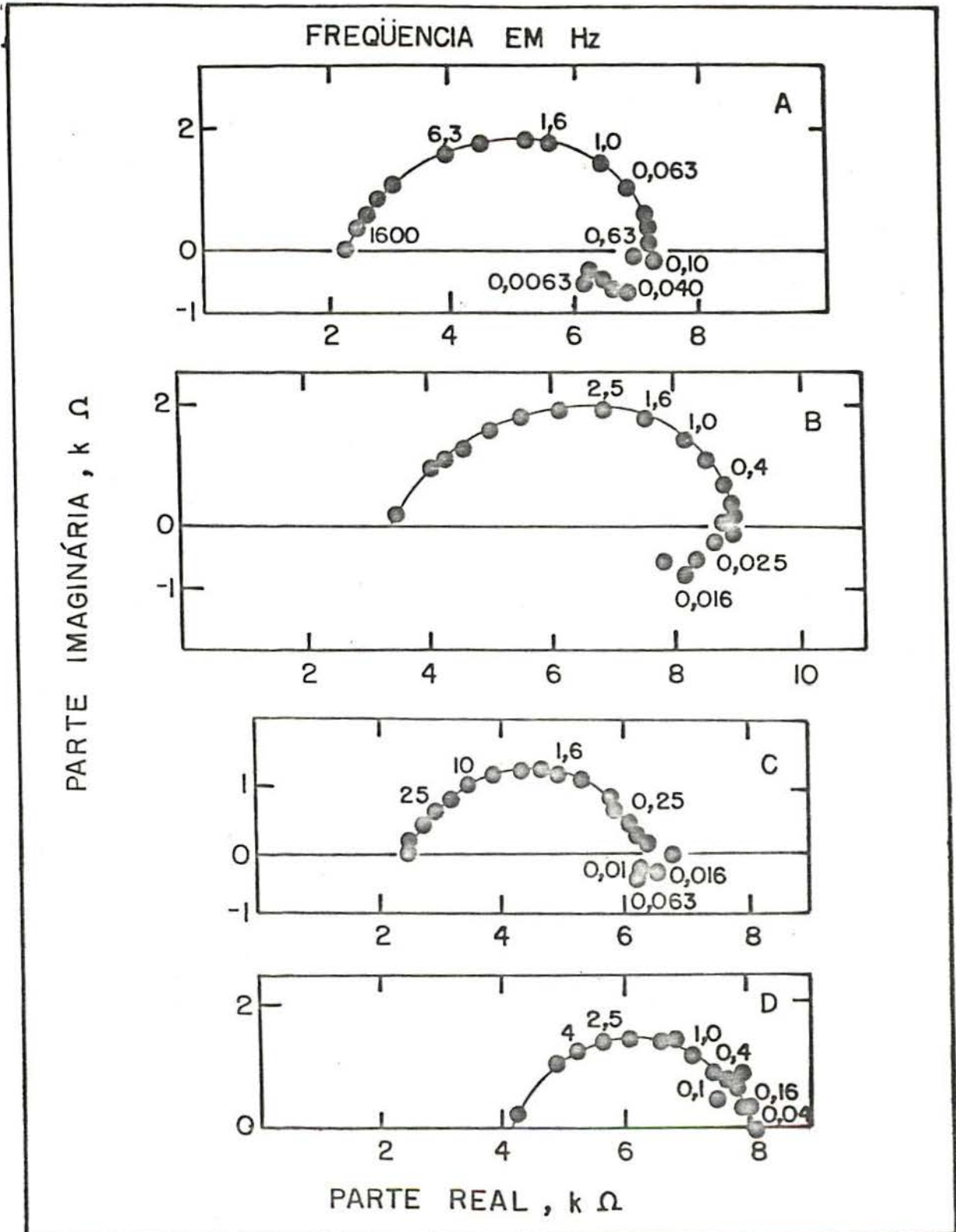


Figura 31 - Diagramas de impedância obtidos em: mistura aquosa (A) e (B), ambos no  $E_{\text{corr.}} = -640$  mV e na mistura aquosa + 0,1 g/l DEA (C) e (D), ambos no  $E_{\text{corr.}} = -710$  mV. Distância capilar de Luggin superfície do eletrodo é igual a 1,0 mm em (A) e (C) e 1,5 mm em (B) e (D).

que os valores de resistividade, e também de resistência, diminuem consideravelmente em relação àqueles encontrados nas soluções etanólicas. As medidas de capacitância do arco a baixa frequência foram  $191 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  em mistura aquosa e  $201 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  em mistura aquosa contendo dietanolamina.

#### IV.4.3 SOLUÇÕES ETANÓLICAS. ( Célula a dois eletrodos )

A realização de ensaios de impedância em soluções etanólicas, utilizando uma célula a dois eletrodos, deveu-se à possibilidade de diminuir a constante de célula, aumentando a precisão na determinação da resistência da solução. Com a eliminação do eletrodo de referência, neste tipo de célula, pretendeu-se realizar os experimentos sem o efeito deste eletrodo, possivelmente responsável pelo aparecimento dos arcos observados à alta frequência, quando da utilização da célula a três eletrodos. Ao contrário, entretanto, os ensaios de impedância, neste caso, ficam limitados ao potencial espontâneo de corrosão.

A figura 32 mostra os diagramas de impedância do aço em ETC obtidos na célula a dois eletrodos, descrita na figura 15. Estes experimentos foram realizados variando-se a distância "L" entre as placas de 1, 2, 3 e 4 mm, respectivamente.

A partir destes diagramas verifica-se que a resistência da solução obtida por extrapolação do arco capacitivo no seu limite a alta frequência varia quase linearmente com a distância "L" (em cm), conforme a expressão a seguir:

$$R_{\text{sol.}} = (3,0 \pm 0,1) \times L \text{ (k}\Omega\text{)}$$

A figura 32 mostra também que o diâmetro, bem como a distribuição de frequência do arco capacitivo, é praticamente independente da distância entre as placas, quando "L" é igual

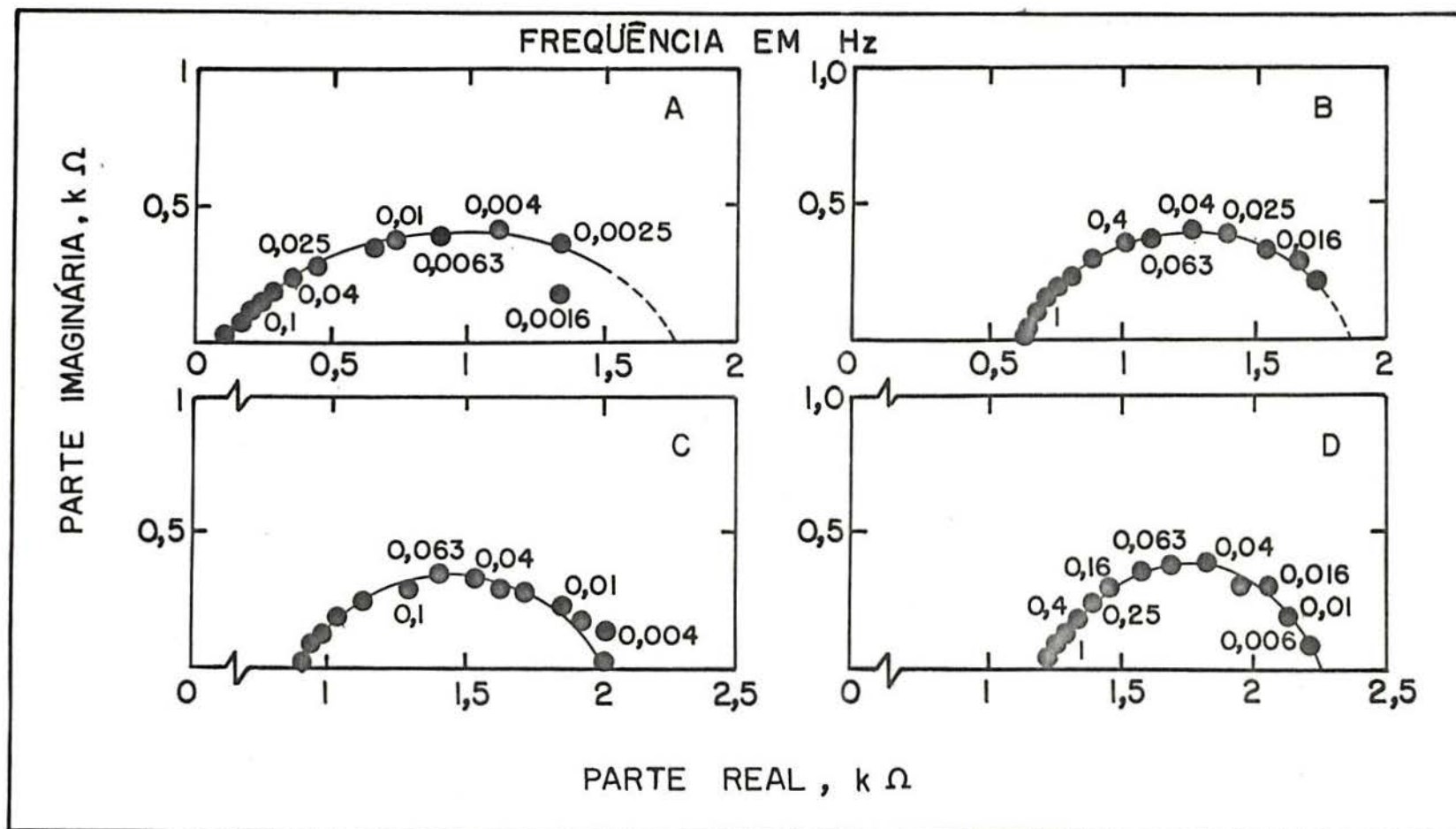


Figura 32 - Diagramas de impedância obtidos na célula a dois eletrodos com aço AISI 1005 em solução de ETC no potencial de corrosão. A área superficial de cada eletrodo foi de  $53,2 \text{ cm}^2$ . A distância entre os dois eletrodos foi mantida em: 1 mm (A); 2 mm (B); 3 mm (C) e 4 mm (D).

ou maior do que 2,0 mm. O valor de capacitância calculado para o arco capacitivo a baixa frequência para  $L > 2,0$  mm é igual a  $48 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . No próximo capítulo estes resultados serão discutidos detalhadamente.

Na figura 33 estão representados os diagramas de impedância para os dois eletrodos de aço imersos em solução de ETC contendo MEA, DEA e TEA e também em etanol pró-análise. O diagrama (A) foi obtido em etanol pró-análise, o diagrama (B) em MEA, os diagramas (C), (D) e (E) em DEA e os diagramas (F) e (G) em TEA. A distância "d" entre os eletrodos foi de 1,0 mm para os diagramas (A), (B), (D) e (F), 2,0 mm em (E) e (G) e 0,5 mm para o diagrama obtido em (C). Na presença de DEA pode-se observar que a distância entre as placas não apresenta nenhum efeito, mesmo quando reduzida a 0,5 mm.

O valor de capacitância do arco capacitivo a baixa frequência obtido em etanol pró-análise foi de  $46 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , que é da mesma ordem de magnitude do valor da capacitância da dupla camada em meio aquoso (em geral entre 20 e  $80 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) (29).

A comparação entre os valores de resistência das soluções determinados de forma teórica e aqueles medidos nos diagramas de impedância, para o aço AISI 1005 na célula a dois eletrodos, esta mostrada na figura 34. Os números representados no gráfico correspondem a distância entre as placas e estão expressos em mm.

A tabela 11 resume os resultados de resistividade e de resistência das soluções estudadas. Nesta tabela pode-se observar que a resistência da solução aumenta proporcionalmente com a distância "L" entre as placas.

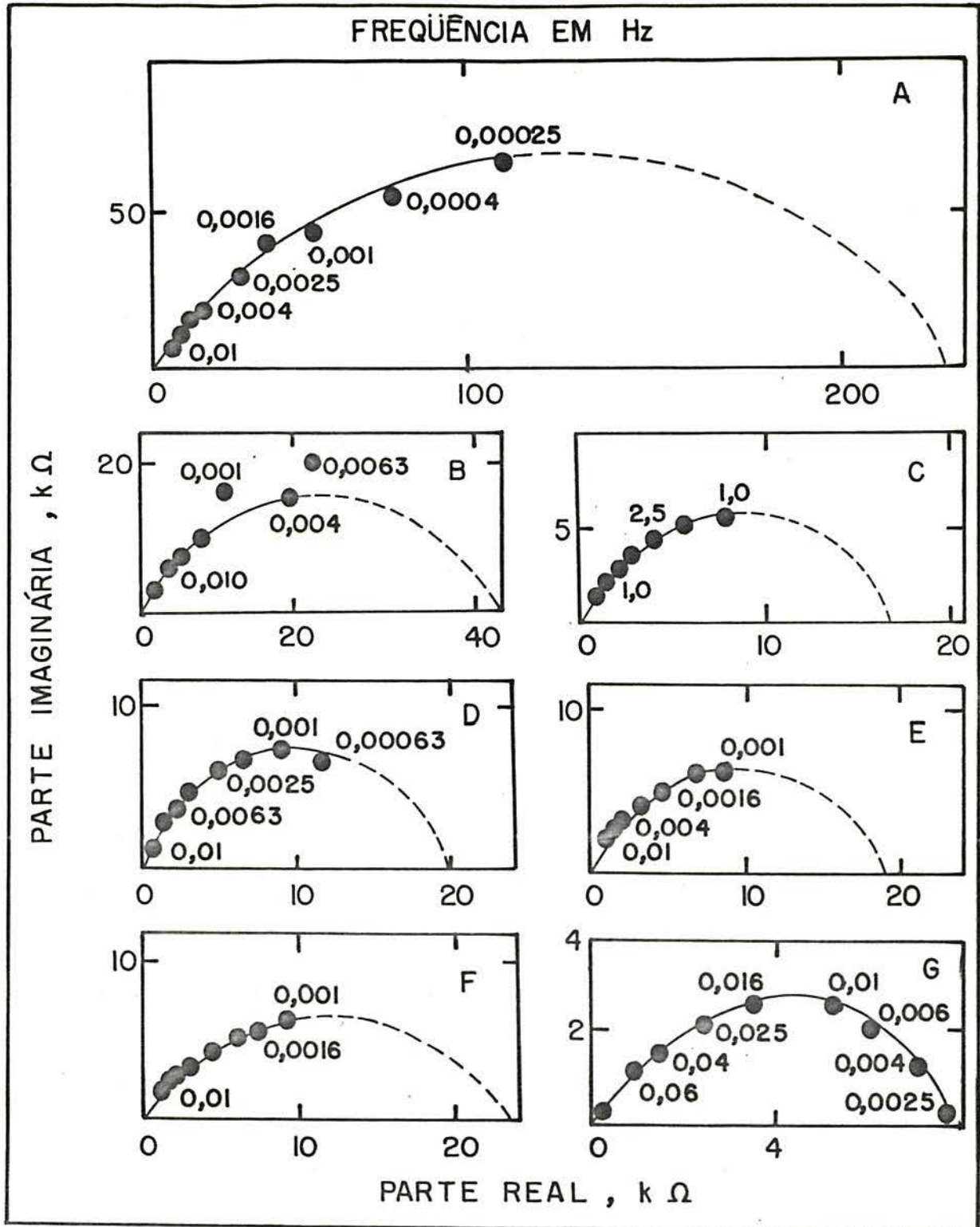


Figura 33 - Diagramas de impedância obtidos em célula a dois eletrodos para o aço AISI 1005 em soluções de: etanol pró-análise,  $d=1$  mm(A); ETC + 0,1 g/l MEA,  $d=1$  mm(B); ETC + 0,1 g/l DEA,  $d=0,5$  mm(C); ETC + 0,1 g/l DEA,  $d=1$  mm(D); ETC + 0,1 g/l DEA,  $d=2$  mm(E); ETC + 0,1 g/l TEA,  $d=1$  mm(F); ETC + 0,1 g/l TEA,  $d=2$  mm(G).



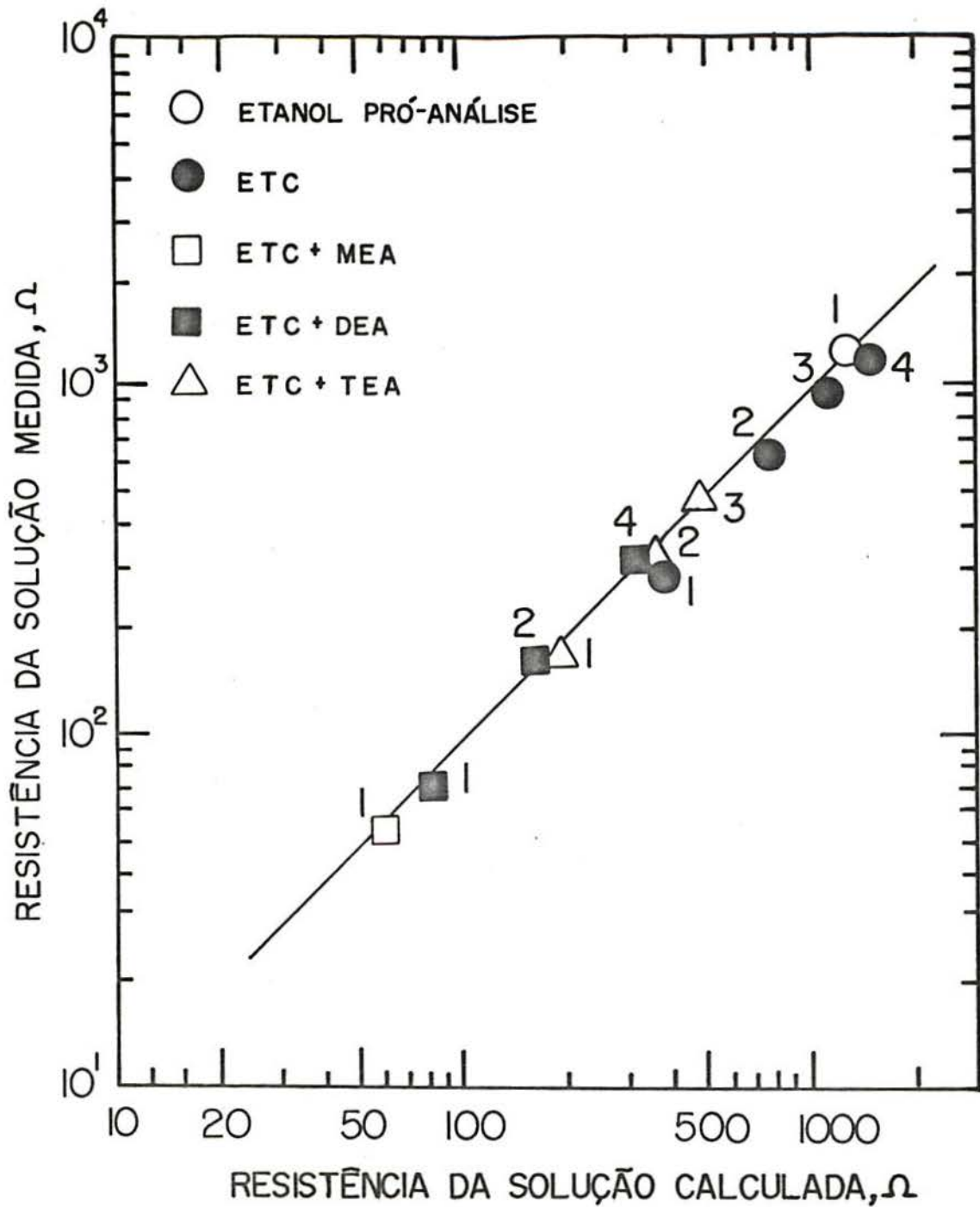


Figura 34 - Comparação entre os valores de resistência das soluções determinados de forma teórica e aqueles medidos nos diagramas de impedância, para o aço AISI 1005 na célula de dois eletrodos. Os números representados na figura correspondem a distância entre as duas placas e são expressos em mm.

Tabela 11 - Valores de resistividade e resistência eletrolítica em etanol pró-análise, ETC e nesta última solução contendo inibidor na concentração de 0,1 g/l de solução. Valores obtidos utilizando-se uma célula a dois eletrodos.

Solução	Resistividade ( $k\Omega \cdot cm$ )	$R_{sol.}$ calculado ( $k\Omega$ ) $L^*=1mm$	Distância $L^*$ em: (mm)	$R_{sol.}$ medido ( $k\Omega$ )
(17) Etanol pró-análise	666	1,270	1,0	1,220
(8) ETC	200	0,381	1,0	0,280
			2,0	0,613
			3,0	0,910
			4,0	1,200
(25) ETC + MEA	32	0,061	1,0	0,054
(26) ETC + DEA	43	0,082	0,5	0,032
			1,0	0,070
			2,0	0,160
			3,0	0,325
(27) ETC + TEA	100	0,190	1,0	0,160
			2,0	0,330
			3,0	0,481

\*Distância entre as placas.

## IV.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE DIETANOLAMINA SOBRE O FERRO EM PÓ.

Com a intenção de tornar mais evidente o mecanismo de inibição da dietanolamina, colocou-se 100 ml de solução de etanol combustível, contendo 0,1 g/l de DEA, em contato direto com 100 gramas de ferro em pó, de alta pureza, em frascos erlenmeyer, que foram fechados com rolha de borracha e vedados com fita teflon. A área superficial do ferro em pó determinada pelo método B-E-T foi de  $2400 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Após certo tempo de exposição o primeiro frasco foi aberto e retirou-se uma alíquota de solução sendo determinada, por análise espectrofotométrica descrita em anexo, a quantidade de dietanolamina. Este procedimento foi realizado com os demais frascos, nos diferentes tempos de exposição, até não mais observar-se variações nas determinações quantitativas do inibidor.

Através da diferença entre a quantidade inicial de dietanolamina e a determinada após o ensaio, verificou-se que a quantidade em gramas de DEA adsorvida por centímetro quadrado de ferro em pó foi de  $3,75 \times 10^{-7}$ .

## CAPÍTULO V

### DISCUSSÃO

#### V.1 INTRODUÇÃO

Nesta parte do presente trabalho serão discutidos os resultados descritos no capítulo anterior. Assim sendo, primeiramente será feito uma retrospectiva dos principais resultados obtidos, com uma breve discussão dos mesmos. Após esta etapa, será feita uma análise conjunta destes resultados. Finalmente será discutida a possibilidade de prever-se a eficiência de inibidores em meios de alta resistividade.

#### V.2 PERDA DE MASSA

Nesta etapa do trabalho foram estudados os inibidores em solução sintética de etanol combustível (ETC) contendo as seguintes impurezas: água, cloreto de sódio, ácido acético, ácido sulfúrico e sulfato de sódio. A concentração dos íons resultantes da dissociação destas substâncias no etanol é aproximadamente a mesma daquela encontrada no etanol utilizado como combustível nos veículos automotores.

O aço ao carbono corroi em presença de etanol combustível. Os ensaios de perda de massa indicaram uma taxa elevada de corrosão, da ordem de 45 mg para amostras de 50 x 25 x 1 mm imersas durante trinta dias na solução. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos apresentados nos últimos anos sobre a corrosão do ferro em soluções de etanol (2, 4, 33, 41, 43). Segundo estes trabalhos, o ferro está sujeito a um processo de dissolução

ativa em soluções de etanol hidratado. A corrosão é maior quando este meio contém os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Alguns inibidores de corrosão foram adicionados ao etanol combustível com o propósito de minimizar a corrosão do aço ao carbono. Os resultados dos ensaios de perda de massa apresentados na tabela 2 indicam as seguintes substâncias como inibidores efetivos: morfolina, nitrito de sódio, dimetilamina, n-butilamina, monoetanolamina, dietanolamina e cromato de potássio. Por outro lado, o benzotriazol e a trietanolamina não agiram como inibidores de corrosão no meio estudado. Alguns dos inibidores testados em ETC foram também ensaiados no meio aquoso contendo as mesmas impurezas adicionadas ao etanol. Os resultados mostraram que, na concentração estudada, nenhuma das substâncias ensaiadas apresentaram ação inibidora no meio aquoso.

Destes inibidores, o nitrito de sódio foi utilizado com sucesso para inibir a corrosão do aço carbono em solução aquosa de cloreto de sódio (46). Para o ferro, a di-n-butilamina mostrou ser um eficiente inibidor em solução de ácido sulfúrico 1N (3). Da mesma forma, a monoetanolamina, a dietanolamina e a dimetilamina apresentaram efeito protetor para o zinco em ácido clorídrico 0,5N, mesmo em baixas concentrações. Entretanto a trietanolamina e a morfolina aceleram a corrosão deste metal neste meio (8). A ação inibidora do benzotriazol foi verificada por diferentes autores (26, 27, 36, 53), os quais verificaram que esta substância apresenta bom desempenho para o cobre em soluções aquosas ácidas e neutras tanto na presença quanto na ausência de cloreto.

Como pode ser verificado, os inibidores que apresentam bom desempenho em ETC são citados na literatura como efetivos

para algumas aplicações especificadas. Entretanto, estas mesmas substâncias não protegeram o aço em mistura aquosa contendo as impurezas presentes em ETC. Isto deve-se, possivelmente, a ação combinada das impurezas presentes na mistura aquosa, que teriam um efeito diferente das espécies simples utilizadas pelos diferentes autores.

### V.3 POLARIZAÇÃO

Os primeiros ensaios de polarização tiveram por objetivo verificar o efeito das impurezas presentes em ETC sobre a corrosão do aço. Estes ensaios foram realizados na presença de perclorato, até então tido como eletrólito suporte. A figura 20 mostra que o etanol anidro não corroi o aço, mas quando este meio contém água a corrosão se manifesta. Estes resultados estão de acordo com estudos precedentes realizados por diferentes autores (4, 41, 43). Segundo alguns pesquisadores (5, 6, 13) a água aumenta a constante dielétrica do meio, a solubilidade dos produtos de corrosão e a atividade do íon hidrogênio devido a dissolução dos ácidos, indicando que esta impureza viabiliza a corrosão dos metais em etanol. SOUZA (43) utilizando diferentes tipos de análise química, verificou que a corrosão do ferro em soluções de etanol contendo 6% de água apresenta características semelhantes aquelas observadas no meio aquoso. Ainda na figura 20, os efeitos das adições de cloreto, ácido acético, ácido sulfúrico e sulfato de sódio não puderam ser separados um dos outros. Com efeito, o aço apresentou intensa corrosão no meio contendo estas impurezas e os resultados de polarização foram praticamente coincidentes. É possível que o perclorato utilizado como eletrólito suporte tenha mascarado o efeito destas impurezas, na concentração em que foram utilizadas.

O efeito do perclorato como eletrólito suporte sobre o

processo de eletrodo foi examinado no trabalho realizado por ATHAYDE et alii (2), onde evidenciou-se claramente um forte papel do perclorato na dissolução do ferro em etanol. No presente trabalho, através de curvas de polarização do aço em ETC contendo um inibidor de corrosão, verificou-se que para atingir os mesmos níveis de proteção alcançados em ETC com 0,1 g/l de dietanolamina foram necessárias 100 vezes mais do inibidor, quando  $10^{-2}M$  de  $NaClO_4$  estava presente no meio (figura 21). Estas observações levam a concluir que o perclorato interfere na reação do eletrodo. Assim sendo, neste caso, o efeito da adição de pequenas quantidades de  $NaCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$  e  $Na_2SO_4$  ao etanol hidratado pode não ser observado pelas medidas eletroquímicas utilizando perclorato. A partir destes resultados chegou-se à conclusão que novas medidas eletroquímicas deveriam ser feitas na ausência de perclorato. Esta decisão implicou na construção de uma célula especial e ao cálculo de sua respectiva constante determinada com o auxílio do computador (2). Com este sistema experimental foi possível estudar o efeito de impurezas adicionadas ao meio e a eficiência de inibidores de corrosão sem a interferência do perclorato.

O aço-carbono testado nas soluções contendo diferentes inibidores apresentou um potencial de corrosão praticamente igual aquele observado em etanol combustível isento de inibidor, cujo valor foi de -670 mV. Um potencial ligeiramente superior foi observado na solução contendo nitrito de sódio, cujo valor foi de -440 mV.

O estudo dos inibidores de corrosão através das curvas de polarização representadas na figura 23 forneceu algumas informações complementares em relação aos ensaios de perda de massa.

Por exemplo, alguns inibidores que se mostraram eficientes nos ensaios de imersão não podem ser utilizados quando o meio apresentar características oxidantes. É o caso da morfolina que tem seu efeito inibidor limitado ao potencial de aproximadamente - 150 mV. Por outro lado, o nitrito de sódio, di-n-butilamina, monoetanolamina e dietanolamina apresentam uma faixa de potencial mais ampla na qual a corrente se mantém a valores inferiores a  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>. Estes ensaios permitem indicar estes últimos inibidores como os mais eficientes no sistema estudado.

Na tentativa de estudar o efeito do aumento da concentração de um agente agressivo na solução de etanol combustível, selecionou-se várias concentrações de cloreto.

Os resultados apresentados na figura 24 mostram o efeito da concentração de cloreto sobre a corrosão do ferro em ETC. Nesta figura verifica-se que o potencial de pite diminui sensivelmente com o aumento da concentração deste íon. Estes resultados mostram a importância desta impureza no processo de corrosão, principalmente quando o meio etanólico contém agentes oxidantes. Neste caso o potencial onde registra-se um aumento brusco de corrente poderia ser facilmente atingido e ter início um processo de corrosão localizada. Os resultados apresentados neste trabalho com relação ao efeito do cloreto estão de acordo com estudos realizados por outros autores no sistema Fe-soluções de etanol (4, 41).

#### V.4 ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA

As medidas de impedância nas soluções contendo diferentes concentrações de dietanolamina evidenciaram um crescimento do diâmetro do arco capacitivo obtido a baixa frequência, o úni-



co com significado cinético, com o aumento de concentração do inibidor. Por outro lado os valores de capacitância decrescem com o aumento da concentração do inibidor, estando portanto inversamente relacionado com a eficiência de proteção do mesmo (tabela 6). Estes resultados de capacitância, bem como aqueles representados na tabela 5, onde se tem um aumento deste parâmetro a partir da monoetanolamina para a trietanolamina, mostram que deve existir uma relação entre a capacitância e o efeito inibidor.

Os valores de resistividade e de resistência eletrolítica das soluções estudadas estão indicados nas tabelas 4, 7, 8 e 10 para a célula a três eletrodos e distância superfície-capilar igual a 1,0 mm. É oportuno ressaltar que estas grandezas dependem da natureza do eletrólito, conforme mostra a tabela 4. A comparação dos valores de resistência determinados nos diagramas de impedância com aqueles obtidos através da relação  $R_{sol.} = \rho.K$  mostra a boa concordância destes resultados, considerando as dificuldades na determinação de  $\rho$  em meio pouco condutor.

Nos diagramas de impedância obtidos na célula a dois eletrodos, figuras 32 e 33, somente um arco capacitivo é observado. Este assunto será discutido mais detalhadamente na seqüência desta discussão. Para esta geometria de célula a resistência eletrolítica pode ser facilmente determinada pela relação  $R_{sol.} = \rho.K$ , onde  $K = L/A$ , sendo "L" a distância entre os dois eletrodos e "A" a área superficial de cada placa. O uso de eletrodos idênticos e de grande área ( $53,2 \text{ cm}^2$ , cada eletrodo), para pequenos valores de "L", permite diminuir consideravelmente a constante da célula e com isso aumentar a precisão do resultado. Assim, a figura 34 mostra a boa concordância entre os valores experimentais de

resistência e aqueles calculados.

O diâmetro dos arcos capacitivos obtidos na célula a dois eletrodos apresentou-se praticamente constante para distâncias entre as placas que variaram entre 0,5 e 2,0 mm, no caso da DEA. Ao contrário, em etanol combustível e nesta solução contendo trietanolamina o diâmetro do arco depende da distância "L", sendo maior para 1,0 mm. Com o aumento da distância entre as placas, o diâmetro diminui até não mais alterar-se pelo efeito da variação desta distância. Observou-se também que a modificação do diâmetro do arco ocorre de forma bastante rápida e reversível, excluindo assim a possibilidade de considerar este fenômeno como resultado de alterações no meio agressivo causada pela presença de produtos de corrosão.

Efeito do parâmetro geométrico na medida de impedância foi observada por FIAUD et alii (15) para uma célula de corrosão atmosférica, onde a formação de uma fina camada de eletrólito sobre a superfície do metal foi obtida aproximando-se um grande disco isolante à superfície do eletrodo. A medida de impedância aumentou significativamente quando a espessura do eletrólito sobre o metal tornou-se mais fina do que 100  $\mu\text{m}$ . Esta observação experimental não foi explicada pelos referidos autores.

#### V.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O aumento de concentração de 0,003 para 0,303 g/l de cloreto em solução de etanol combustível contendo dietanolamina evidenciou um efeito sinérgico deste ânion com o inibidor (DEA) presente na solução. Os ensaios de impedância realizados ao potencial de corrosão mostraram um aumento do diâmetro do arco capacitivo obtido a baixa frequência. Entretanto, os ensaios de

polarização mostraram que o aumento de concentração de cloreto diminui sensivelmente o potencial em que tem início a corrosão do metal. Assim, se por um lado os ensaios de impedância indicam que o ânion cloreto aumenta a eficiência do inibidor no potencial de corrosão, por outro lado as curvas de polarização mostram que o cloreto diminui o domínio de passivação reduzindo a ação efetiva do inibidor. A princípio estes resultados parecem estarem em contradição. Entretanto ao afastar-se do potencial de corrosão polarizando o metal anodicamente (figura 30), verifica-se que o diâmetro do arco capacitivo a baixa frequência diminui, até que finalmente à - 250 mV observa-se um rompimento do filme inibidor, afastando desta forma uma possível contradição entre os ensaios de polarização e de impedância.

O incremento da eficiência inibidora devido ao cloreto provavelmente esteja associado à ação de protonação das aminas, conforme proposição de IOFA (22) em meio aquoso. Assim sendo o ânion cloreto adsorveria-se diretamente ao metal por deslocamento de moléculas de água ou do solvente ligados à superfície. Isto faria com que os cátions orgânicos do inibidor se adsorvessem na parte negativa dos dipolos metal-halogênio estabelecidos. Além disto, este efeito poderia ser aumentado pela interação lateral com as moléculas do inibidor que se adsorveriam por deslocamento das moléculas de água diretamente ao metal, segundo um mecanismo semelhante ao proposto por TEZUKA (48).

O aumento do diâmetro dos arcos capacitivos obtidos a baixa frequência na célula a dois eletrodos quando a distância entre as placas diminui pode ser devido à interação dos campos resultantes das correntes induzidas por células locais. Quando a espessura do eletrólito entre os dois eletrodos torna-se da mesma ordem de magnitude da dimensão das células locais, a cor-

rente que flui através destes sítios sofre perturbação. Na figura 35 estão representadas as duas placas e uma representação esquemática da interação entre os campos causados pelas células locais devido a efeito de aproximação.

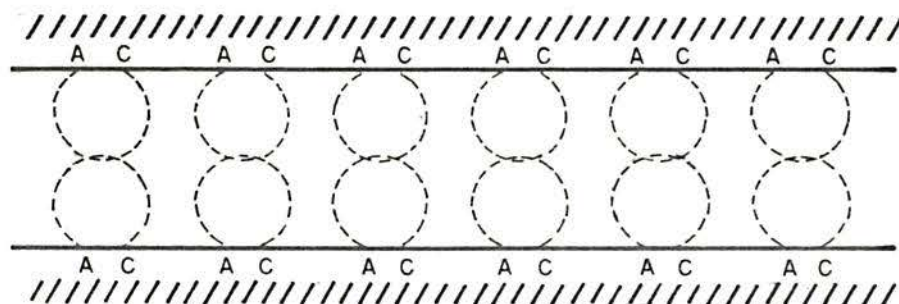


Figura 35 - Representação esquemática do efeito da interação entre os campos induzidos pelas correntes geradas nas células locais, causada pela aproximação entre as placas.

Com a aproximação das placas o fluxo de corrente entre as células locais pode ser perturbado, resultando numa modificação do diâmetro do arco capacitivo observado.

Durante os ensaios de perda de massa, foi observado que as áreas anódicas e catódicas são claramente separadas, sendo a dimensão das áreas anódicas locais, no caso do ETC, menos importante do que aquelas na presença de TEA onde os pites apresentaram-se maiores, figura 17j. Nas soluções de ETC contendo MEA e DEA nenhuma corrosão foi observada por medidas de perda de massa. Neste caso, se houver um fluxo de corrente através das células locais a sua intensidade será insignificante para ser notada. Com efeito, nos ensaios de impedância a dois eletrodos em que a distância entre as placas variou de 0,5 a 2,0 mm nenhuma variação do diâmetro do arco foi observada.

Medidas de impedância em etanol combustível e nesta solu-

ção contendo trietanolamina mostram que o diâmetro do arco a baixa frequência diminui com o tempo de exposição dos corpos de prova em solução. Ao contrário, em solução de etanol combustível contendo monoetanolamina ou dietanolamina as medidas de impedância aumentam com o tempo, indicando uma melhora na eficiência inibidora destas substâncias, provavelmente pela formação de um filme protetor. Estas observações evidenciam que a taxa de corrosão e a eficiência do inibidor variam com o tempo de exposição.

#### V.6 POSSIBILIDADE ALTERNATIVA DE PREVER-SE A EFICIÊNCIA DE INIBIDORES PARA MEIOS DE ALTA RESISTIVIDADE ATRAVÉS DE ENSAIOS DE CURTA DURAÇÃO.

Foi visto, que as medidas de impedância com três eletrodos fornecem três arcos, dos quais somente aquele em mais baixa frequência apresenta característica cinética. Esta constatação foi feita principalmente devido a três fatores: primeiramente os arcos em frequência acima de 1 Hz foram independentes de fatores eletroquímicos como o potencial do eletrodo. Em segundo lugar, a determinação em computador da constante da célula utilizada neste trabalho, levou ao conhecimento exato da resistência da solução através da expressão  $R_{sol.} = \rho \cdot 0,35$ , onde  $\rho$  é a resistividade da solução. Este valor teórico foi coincidente com o limite a alta frequência do terceiro arco, aquele em frequências inferiores a 1 Hz. Entretanto, como se sabe, a resistência do eletrólito é o limite em frequências elevadas da impedância experimental. Assim sendo, a partir deste limite é que os fenômenos cinéticos começam a manifestar-se. Portanto, os dois arcos que antecedem àquele a baixa frequência não tem origem cinética, estando comprometidos com o eletrólito e geome-

tria do sistema. Uma terceira indicação da ausência de significado cinético, desses dois primeiros arcos, é a existência de um único arco quando utiliza-se uma célula com dois eletrodos. Com efeito, para todas as soluções estudadas com a célula com dois eletrodos sempre obteve-se somente um arco em frequências inferiores ao Hz. Em princípio, o resultado das medidas de impedância no potencial de corrosão deve ser pelo menos qualitativamente independente da célula usada.

A utilização de uma célula com dois eletrodos introduz a vantagem de eliminar o eletrodo de referência, em geral fonte de problemas nas medidas de impedância em meios de alta resistividade. Esta vantagem leva à realização de medidas mais precisas e rápidas. Entretanto, há de ter-se em mente a impossibilidade de realizar medidas fora do potencial de corrosão, fator limitante da célula com dois eletrodos.

Dos resultados apresentados neste trabalho é possível propor a seguinte metodologia para selecionar inibidores para meios altamente resistivos, tipo soluções etanólicas ou similares.

- a) Trabalhar com uma célula com dois eletrodos, pelo fato desta apresentar uma baixa constante de célula.
- b) Realizar medidas de impedância com a solução em branco, isto é, sem inibidor.
- c) Realizar medidas com o (os) inibidor (es) adicionado (s) à solução.
- d) Comparar os valores  $\lim_{f \rightarrow 0} Z$  para as medidas realizadas nos itens anteriores.
- e) Aquele sistema que apresentar maior limite será o que

apresentará melhor rendimento no potencial de corrosão.

Ainda dos resultados obtidos, deve ser ressaltado que os dados corresponderão somente ao potencial de corrosão. Foi mostrado no texto que esta medida pode resultar em erros, quando houver no meio agentes oxidantes. Este agente oxidante pode elevar o potencial do sistema que poderá desestabilizar o inibidor presente. Talvez por este motivo seja interessante algumas medidas do sistema sob polarização, necessitando-se para este fim a utilização de célula com três eletrodos. Ao polarizar-se o sistema, caso o inibidor esteja com possibilidade de ser efetivo para uma larga faixa de potencial, o caráter inibidor, isto é, o limite a mais baixa frequência da impedância, deve caminhar para valores maiores. Caso contrário, ter-se-á uma clara indicação que o inibidor tem uma pequena faixa de trabalho e, portanto, pode ser inoperante o seu uso.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

Os ensaios de perda de massa mostraram ser possível inibir o processo de corrosão de materiais ferrosos em presença de etanol combustível. Posteriormente mostrou-se através do traçado de curvas de polarização ser possível classificar os inibidores por um método eletroquímico. Por ser este um método lento e de difícil execução, para o presente eletrólito, foi proposto a impedância eletroquímica como método de trabalho. Neste sentido, realizou-se ensaios com dois tipos de célula: uma a três e outra com dois eletrodos.

Os ensaios realizados com a célula com três eletrodos mostraram-se bastante problemáticos e só foram possíveis de serem realizados devido a dois fatores: primeiramente ao desenvolvimento de um instrumental eletrônico particularmente adaptado ao problema. Em segundo lugar, devido a construção de uma célula de geometria particular, cuja constante calculada teoricamente, permitiu ter certeza das medidas realizadas.

Os ensaios obtidos com a célula a dois eletrodos não apresentaram as dificuldades verificadas na célula a três eletrodos. Entretanto, cabe ressaltar a limitação dos mesmos, que ficam restritos ao potencial de corrosão.

Como conclusão principal do presente trabalho de tese, deve-se destacar a demonstração de possibilidade efetiva de através de testes eletroquímicos rápidos selecionar inibidores para sistemas complexos, como o etanol combustível. Através da



metodologia empregada mostrou-se as limitações e vantagens de cada ensaio realizado e finalmente chegou-se à proposição de uma metodologia clara no final da discussão.

A seguir, são destacados alguns aspectos particulares possíveis de serem listados como conclusões do presente trabalho.

- a) A impossibilidade de trabalhar-se com perclorato como eletrólito suporte com fins de selecionar inibidores para o ETC.
- b) Para os ensaios com três eletrodos, o conhecimento prévio da constante geométrica da célula de trabalho possibilita separar resultados específicos, isto é, não cinéticos, daqueles de caráter cinético.
- c) Nos ensaios com dois eletrodos demonstrou-se que existe uma distância mínima que pode ser aproximado os eletrodos. Esta distância deve ser respeitada e é função basicamente do eletrólito.
- d) A DEA e a MEA, mostraram-se bastante efetivos como inibidores do processo de corrosão do ETC. Aparentemente, o mecanismo de inibição destas aminas é por adsorção na superfície do metal formando uma barreira protetora, que impede o ataque das substâncias agressivas presentes.

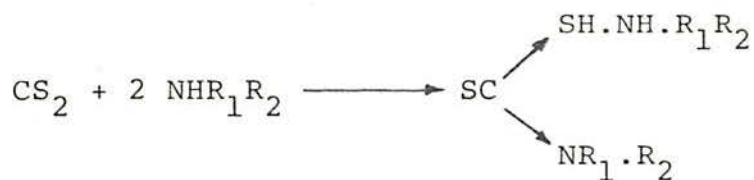
## ANEXO

### DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DA DIETANOLAMINA POR ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ADSORÇÃO

#### A.1 INTRODUÇÃO

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um procedimento que permita avaliar a quantidade de dietanolamina adsorvida na superfície de ferro em pó imerso em solução de etanol combustível contendo este inibidor. Neste sentido procurou-se um método do tipo colorimétrico conforme descrito por FEIGL em seu livro Spot Test (14).

Segundo o referido autor, há a formação quase instantânea de ditiocarbamato, a temperatura ambiente, pela ação do dissulfeto de carbono sobre aminas livres primárias ou secundárias segundo a reação:



O ditiocarbamato assim formado por essas reações de adição pode ser detectado após a remoção do excesso de dissulfeto de carbono (P.E. 46°C), pelo fato de apresentar uma reação colorimétrica em solução alcoólica de cloreto cúprico acidificada

com ácido acético, que segue a lei de Lambert-Beer no intervalo de concentração de interesse do presente trabalho, permitindo desta forma estabelecer uma relação quantitativa da substância.

## A.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na realização dos experimentos foi utilizado uma célula de quartzo com 2 cm de comprimento ótico, para as medidas de absorvância em um espectrofotômetro Varian modelo 634S.

Primeiramente preparou-se uma solução estoque contendo 0,1 g/l de dietanolamina, de onde foram retiradas alíquotas de 2,5; 5,0 e 7,5 ml respectivamente. Estas quantidades foram colocadas em tubos de ensaio e evaporadas em banho-maria, adicionando-se a seguir 2 ml de dissulfeto de carbono concentrado, esperando-se então 10 minutos para completar a reação. Posteriormente evaporou-se o excesso de dissulfeto, permanecendo no tubo um resíduo de ditiocarbamato. Para maior reprodutibilidade, os ensaios foram repetidos cinco vezes.

Após esfriar os tubos adicionou-se em cada um 250  $\mu$ l de uma solução 1:1 de  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e ácido acético concentrado, com auxílio de uma micropipeta. O resultado foi a formação de um complexo verde-amarelo de cobre e ditiocarbamato, ao qual adicionou-se água bidestilada para completar um volume total de 5 ml.

## A.3 RESULTADOS

Primeiramente procedeu-se a uma varredura completa no espectro visível da amostra a fim de detectar um pico de máxima absorvância que pudesse ser escolhido para a realização das medidas. Como resultado obteve-se um pico de absorção máxima em

em 419 nm conforme mostra a figura 36. Assim sendo, foi feito o ajuste do zero do aparelho antes das medidas, utilizando-se uma solução isenta de ditiocarbamato.

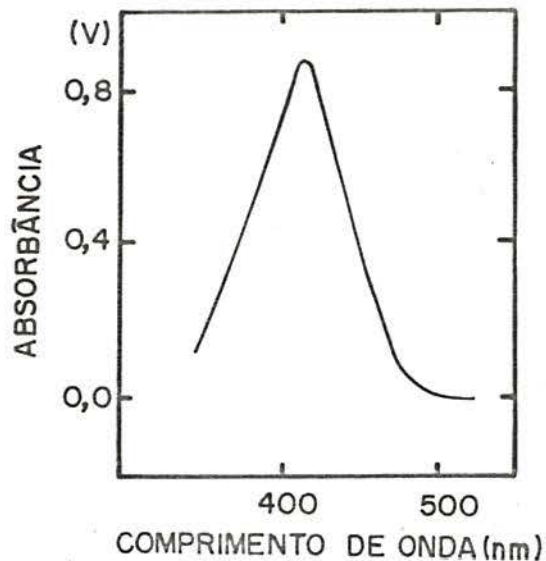


Figura 36 - Comprimento de onda de maior absorbância.

O resultado de cada uma das medidas com as respectivas alíquotas esta representado na tabela 12.

A partir dos dados obtidos nesta tabela, construiu-se a curva de calibração representada na figura 37, que mostra uma relação linear entre o valor de absorbância e as respectivas concentrações, estando portanto em acordo com a lei de Lambert-Beer.

Finalmente foram feitas medidas com a solução cuja concentração de inibidor desejava-se determinar. Estas medidas foram feitas retirando-se 10 ml da solução em contato com o pó de ferro, seguindo-se o mesmo procedimento experimental já descrito. Os valores estão representados na tabela 13.

Tabela 12 - Medidas de Absorbância nas alíquotas.

Alíquota ( ml )	Tubos	Absorbância ( $\times 10^{-2}$ )
2,5	1	2,5
	2	2,4
	3	2,8
	4	3,0
	5	2,2
5,0	1	5,0
	2	4,7
	3	5,4
	4	5,5
	5	5,7
7,5	1	7,2
	2	8,0
	3	7,4
	4	7,6
	5	7,3

Tabela 13 - Valores de absorbância da solução mantida em contato com o pó de ferro.

Tubos	Absorbância ( $\times 10^{-2}$ )
1	8,0
2	12,0
3	9,5
4	10,4
5	10,1

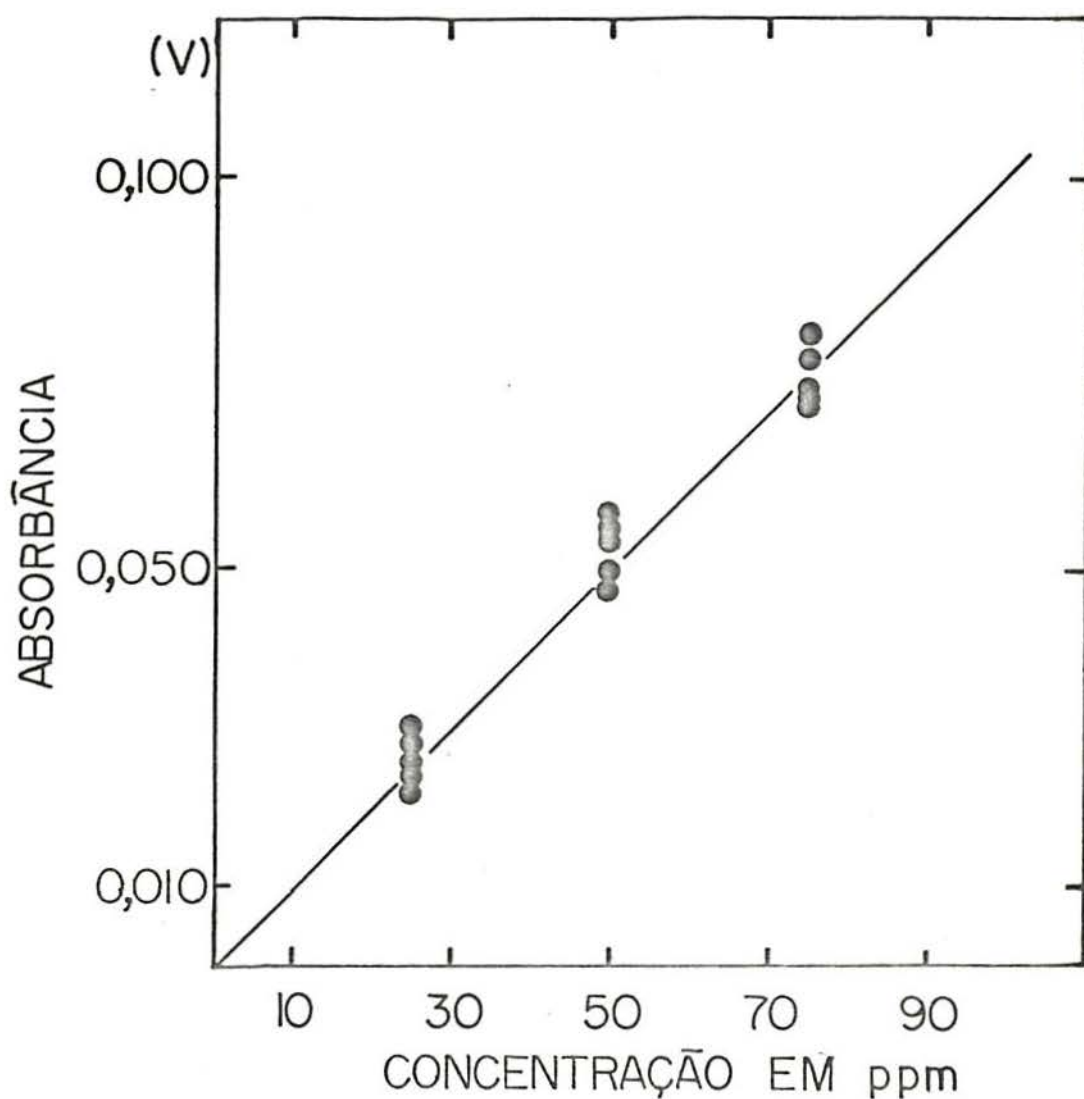


Figura 37 - Percentagem de absorvância de complexos de dietanolamina em função da concentração.

#### A.4 CONCLUSÃO

A partir destes valores, representados na tabela 13 obtém-se o valor médio de  $10 \times 10^{-2}$  para a absorvância, que corresponde na figura 37 a uma concentração de 10 ppm de dietanolamina em solução. A quantidade de dietanolamina adsorvida é obtida pela diferença entre a quantidade inicial em solução (100 ppm) e esta quantidade (10 ppm). Neste caso a quantidade de DEA adsorvida por  $\text{cm}^2$  de pó de ferro foi de  $3,75 \times 10^{-7} \text{g}$ .

## REFEÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ANTROPOV, L. I. and POGREBOVA, I. S. - In: ROZENFELD, I. L. - Corrosion Inhibitors, USA, McGraw-Hill Inc., pp. 111, (1981).
- (2) ATHAYDE, M. G.; SATHLER, L. e MATTOS, O. R. - Algumas observações sobre o Uso de Eletrólito Suporte no Tratamento de curvas de Polarização em Etanol, XII Seminário Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, Brasil, anais, pp. 242 -250, 13 a 17 de maio, (1985).
- (3) BURNS, R. L. and AHRAM, A. F. - Effect of Amines on Polarisation of Iron Electrodes, Journal of the Electrochemical Society, New York, vol. 105, nº 5 , pp. 241 - 245, maio, (1958).
- (4) CARBONEL, N. F. e SATHLER, L. - Influência da Concentração de íons Cloreto em Soluções Alcoólicas sobre a Corrosão do Aço Carbono, IX Seminário Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, Brasil, anais, pp. 184 - 198, 12 a 14 de março, (1982).
- (5) CERQUETTI, A e MAZZA, F. - Electrochemical Behaviour and Stress Corrosion Cracking of Titanium in Alcoholic Solutions, Corrosion Science, Oxford, vol. 13, nº 5, pp. 337 - 349, maio, (1973).

- (6) CONSTANTINESCU, E. and HEITZ, E. - On the influence of the Water Content on Corrosion of Metals in Monocarboxylic Acids. Corrosion Science, Oxford, vol. 16, nº 11, pp. 857 - 867, novembro, (1976).
- (7) COPOBIANCO, G.; FARINA, G.; FAITA, G. and FARINA, C. A. - Corrosion Behaviour and Stress Corrosion Cracking of Iron and Low Alloy Steel in Methanol Solutions. 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada, Proceedings, vol. 3, pp. 532 - 537, 3 a 7 de junho, (1984).
- (8) DESAI, M. N.; SESAI, S. T; SHETH, H. M and SHAH, C. B. - Amines as Corrosion Inhibitors for zinc in Hydrochloric Acid. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, Proceedings, pp. 385 - 396, 5 a 19 de setembro, (1980).
- (9) ENGLERT, G. E. - Estudo da Corrosão do Aço ABNT 1010 em Álcool Etílico Adicionado de Inibidores., Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil, (Tese de Mestrado/PPGEMM/UFRGS), (1981).
- (10) EPELBOIN, I.; KEDDAM, M. and TAKENOUTI, H. - Use of Impedance Measurements for the Determination of the Instant Rate of Metal Corrosion. Journal of Applied Electrochemistry- London, vol. 2, nº 1, pp. 71 - 79, (1972).
- (11) EVANS, U. K. - The Corrosion and Oxidation of Metals, 3<sup>rd</sup>, ed. London, Edward Arnold, pp. 450, (1967).



- (12) FARINA, C. A.; FAITA, G. and OLIVANI, F. - Electrochemical Behaviour of Iron in Methanol and Dimethylformamide Solutions, Corrosion Science, Oxford, vol. 18, nº 5, pp. 465 - 479, maio, (1978).
- (13) FARINA, C. A.; FAITA, G. e BAZZONI, B. - Electrochemical and Corrosion Behaviour of Iron in Acetonitrile Solutions, Corrosion Science, Oxford, vol. 20, nº 10, pp. 1101 - 1108, outubro, (1980).
- (14) FEIGL, F. - Spot Tests., 4rd. ed., London, Elsevier, Publishing Company, pp. 169 - 190, (1954).
- (15) FIAUD, C; CHAHROURI, R.; KEDDAM, M.; MAURIN, G. and TAKENOUTI, H. - Impedance Measurements in Thin Eletrolyte Layers, 8th International Congress on Mettalic Corrosion, Mainz, Germany, Proceedings, vol. 1, pp. 18 - 22, 6 a 11 de setembro, (1981).
- (16) FUGII, S. and KOBAYASHI, K. - Corrosion Inhibition of Stainless with Amines., 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, Proceedings, vol. 1, pp. 37 - 44, 15 a 19 de setembro, (1975).
- (17) GILROY, D. and MAYNE, J. E. O. - The De-aeration of Aqueous Solutions., Journal of Applied Chemistry, London, vol. 12, nº 8, pp. 382 - 384, agosto, (1962).
- (18) GUILLEMIN, A. - Recherches sur la Corrosion de Métaux par le Methanol., Annales de Chimie, Paris, vol. 19, 11<sup>me</sup> Série, pp. 145 - 201, abril/junho, (1944).

- (19) HACKERMAN, N.; SNAVELY, E. S. and PAYNE, J. S. - Effects of Anions on Corrosion Inhibition by Organic Compound., Journal of the Electrochemical Society, New York, vol. 113, nº 7, pp. 677 - 681, julho, (1966).
- (20) HACKERMAN, N. and HURD, R. M. - Corrosion Inhibition and Molecular Structure., First International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, England, Proceedings, 10 a 15 de abril, (1961).
- (21) HACKERMAN, N. and MACKRIDES, A. C. - Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals., Industrial and Engineering Chemistry, Washington, vol. 46, nº 2, pp. 523 - 527, março, (1954)
- (22) IOFA, Z. A. - Adsorption of Inhibitors of the Acid Corrosion of Iron and the Mechanism of their Action, 2th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, Proceedings, pp. 93 - 108, 22 a 24 de setembro, (1965).
- (23) LAQUE, F. L. and COPSON, H. R. - Corrosion Resistance of Metals and Alloys., 2nd. ed., London, Chapman e Hall, pp. 250, (1965).
- (24) LAHODNY-SARC, O. and KASTELAN, L. - On the Mechanism of Inhibitory Action of Silicate on the Corrosion of Iron and Mild Steel., 4th Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, Proceedings, vol. 2, pp. 223 - 233, 15 a 19 de setembro, (1975).
- (25) LOSEV, V. V. - In: ROZENFELD, I. L. - Corrosion Inhibitors, USA, McGraw-Hill. Inc., pp. 110, (1981).

- (26) MANSFELD, F. and SMITH, T. - Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper II in Acid NaCl Solutions. Corrosion, Houston, vol. 29, nº 3, pp. 105 - 107, março, (1973).
- (27) MANSFELD, F.; SMITH, T. and PARRY, E. P. - Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Copper. Corrosion, Houston, vol. 27, nº 7, pp. 289 - 294, julho, (1971).
- (28) MARSHALL, A. - A investigation into the Mechanism of Inhibition of Synergistic Dianodic Corrosion Inhibitor, Corrosion, Houston, vol. 37, nº 4, pp. 214 - 222, julho, (1981).
- (29) MATTOS, O. R. - Sur Une Etude Systematique des Mecanismes de Dissolution Anodique du Fer Par Analyse de L'Impedance Interfaciale. Extension aux Alliages Fer-Chrome., Paris, França, (Tese de Doutorado/ Université Pierre et Marie Curie).
- (30) MAZZA, F.; THORCIO, J. and GHISLANDI, N. - Anodic Behaviour of Armco Iron and of a Low Alloyed Steel in Methanolic Corrosion, 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada, Proceedings, vol. 1, pp. 102 - 109, 3 a 7 de junho, (1984).
- (31) NEWMAN, J. - Resistance for Flow of Current to a Disk. Journal of the Electrochemical Society, New York, vol. 113, nº 5, pp. 501 - 502, maio, (1966).
- (32) OLIVEIRA, M. F. - Alguns Aspectos da Corrosão do Aço AISI 1010 em Soluções de Álcool Etílico: Influência da Concentração de H<sub>2</sub>O e de Outras Impurezas., Rio de Janeiro, Brasil, (Tese de Mestrado/COPPE/UFRJ), (1980).

- (33) OLIVEIRA, M. F.; SATHLER, L. e MIRANDA, L. - Influência da Concentração de Água sobre as Características Electroquímicas do Aço AISI 1010 em Soluções de Alcool Etílico. VII Seminário Nacional de Corrosão. Rio de Janeiro, Brasil, anais, pp. 104 - 112, 11 a 13 de junho, (1980).
- (34) PERTSIANTSEVA, V. P.; ROZENFELD, I. L. and ZORINA, V. E. - A Study of Aluminium Corrosion and its Protection with Corrosion Inhibitors in Neutral Aqueous Ethyl Alcohol Solutions, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Ferrara, Italy, Proceedings, vol. 2, pp. 629 - 643, 15 a 19 de setembro, (1980).
- (35) PERTSIANTSEVA, V. P.; ROZENFELD, I. L.; ZORINA, V. E.; ENIKLEV, E. Kh. and CHURAEVA, M. I. - Corrosion of aluminium, Copper and Steel in Aqueous Ethanol. Protection of Metals (A translation of Zashita Metallov), New York, vol. 15, nº 3, pp. 245 - 248, maio/junho, (1979).
- (36) POLING, G. W. - Reflection Infra-Red Studies of Films Formed by Benzotriazole on Cu., Corrosion Science, Oxford, vol. 10, nº 5, pp. 359 - 370, maio, (1970).
- (37) PUTILOVA, I. N.; BALEZIN, S. A. and BARANIK, V. P. - Metallic Corrosion Inhibitors, New York, Pergmon Press, pp. 1209 - 1214, (1960).
- (38) RICHAUD, H. - Application de Courbes de Polarisation a L'aluminium Notamment em Présence de Chlorures. Corrosion Science, Oxford, vol. 4, nº 2, pp.191-200, junho, (1964).

- (39) ROCHA, N. C. C. - Alguns Aspectos da Corrosão do Aço Carbono em Álcool Etílico Contendo Impurezas de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ., Rio de Janeiro, Brasil, ( Tese de Mestrado COPPE/UFRJ), (1983).
- (40) ROZENFELD, L. L. - Corrosion Inhibitors, London, Mac-Graw Hill, pp. 149, (1981).
- (41) SATHLER, L. e OLIVEIRA, M. F. - Alguns Aspectos da Corrosão Metálica em Meio Alcoólico., X Encontro dos Centros de Apoio Tecnológico, Brasília, Brasil, anais, pp. 217 - 229, 26 a 30 de julho, (1982).
- (42) SMITH, C. O. - Aspects of the Use of Corrosion Inhibitors in Water Systems. Corrosion Technology, London, vol. 12, nº 12, pp. 13 - 16 , dezembro, (1965).
- (43) SOUZA, F. J. C. - A corrosão do Ferro em Soluções de Etanol. Análise dos Produtos Formados na Superfície do Metal. Rio de Janeiro, Brasil, (Tese de Mestrado COPPE/UFRJ), (1985).
- (44) SOUZA, J. P.; MATTOS, O. R. and SATHLER, L. - Effects of Some Inhibitors on the Behaviour of an AISI 1005 Steel in Ethanolic Solutions., 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, Proceedings, vol. 1, pp. 1217 - 1225, 16 a 20 de setembro, (1985).
- (45) SOUZA, J. P.; MATTOS, O. R.; SATHLER, L. and TAKENOUTI, H.- Impedance Measurements of Corroding Mild-Steel in an Automotive Fuel Ethanol with and without Inhibitor in Two and Three Electrode Cell. Accepted to Publication by Corrosion Science.

- (46) SRIVASTAVA, P. K.; KAPSE, G. W.; PATWARDHAN, A. K. and MEHTA, M. L. - Effect of Sodium Nitrite Inhibitor on the Corrosion Behaviour of Cold Torsion Twisted Mild Steel (Tor Steel) in Natural Chlorite Solutions, Corrosion, vol, 37, nº 1, pp. 16 - 21, Janeiro, (1981).
- (47) TANAKA, D. K.; WOLYNEC, S.; FAIRBOUKS, S. e PINTO, F. B. P. - Efeito de Contaminantes sobre a Corrosão do Aço Carbono pelo Álcool Carburante., VIII Seminário Nacional de Corrosão. Rio de Janeiro, Brasil, anais, pp. 59 - 69, 10 a 12 de junho, (1981).
- (48) TEZUKA, M.; TOMAE, Y. and FUGII, S. - Difference in Corrosion Inhibition Between Primary and Tertiary Amine., 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, Proceedings, vol. 2, pp. 501 - 512, 15 a 19 de setembro, (1980).
- (49) THOMAS, J. G. N. - Some New Fundamental Aspects in Corrosion Inhibition., 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, Proceedings, vol. 2, pp. 453 - 470, 15 a 19 de setembro, (1980).
- (50) TRABANELLI, G. and CARASSITI, V. - Mechanism and Phenomenology of Organic Inhibitors. In: FONTANA, M. G. and STAEHLE, R. W., Advances in Corrosion Science and Technology, New York, Plenum Press, pp. 229 - 362, (1970).
- (51) UHLIG, G. H. - Corrosion and Corrosion Control, New York, John Wiley, pp. 300, (1967).

- (52) ULLER, L.; BASTOS, S. M.; MIRANDA, T. R. V.; FERREIRA, O. F. e WANDERLEY, V. G. - Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão Específicos para Álcool Combustível. III Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool, Rio de Janeiro, Brasil, anais, pp. 250 - 269, 7 a 9 de dezembro, (1983).
- (53) WALKER, K. - Benzotriazole as a Corrosion Inhibitor for Immersed Copper., Corrosion, Houston, vol. 29 ,nº 7, julho, (1973).
- (54) WEST, I. M. - Electrodeposition and Corrosion Processes. London, Van Nostrand, pp. 205, (1970)
- (55) WIGGLE, R. R.; ROSPAND, V.; STYLOGLOY, C. K. and CHU, W.D. - The corrosivity of Ethanol Fuel Mixtures to Fuel Systems Materials. IV Simpósio Internacional de Tecnologia do Álcool, Guarujá, São Paulo, Brasil, anais, pp. 441 - 449, 5 a 8 de Outubro, (1980).