

11829

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO ABNT 1010 EM ÁLCOOL  
ETÍLICO ADICIONADO DE INIBIDORES

por

GELSA EDITH ENGLERT  
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

Porto Alegre

1981

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO ABNT 1010 EM ÁLCOOL  
ETÍLICO ADICIONADO DE INIBIDORES

TESE

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Meta-  
lúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA METALÚRGICA

por

GELSA EDITH ENGLERT

ENGENHEIRA QUÍMICA

1981

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora:

  
Iduvirges Lourdes Müller

Doutora em Engenharia

Banca Examinadora: Doutor Adão Mautone  
Doutor Paulo Schirch  
Doutora Iduvirges Lourdes Müller

Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica e dos  
Materiais - PPGEMM

Coordenador:

  
Anildo Bristoti

Doutor em Eng. Metalúrgica

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que nos possibilitou a execução deste trabalho.

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior (CAPES), pelo suporte material e financeiro.

Ao Prof. Anildo Bristoti, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais (PPGEMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pelo seu constante incentivo.

Em especial, à Prof<sup>a</sup> Iduvirges Lourdes Müller, pela orientação segura, constante apoio, permanente estímulo prestado e amizade.

Finalmente, a todos que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.



Ao meu marido e ao  
meu filho querido.

## RESUMO

Estudou-se o comportamento do aço AISI 1010 em álcool etílico puro com 3,5% H<sub>2</sub>O e diferentes aditivos (acetato de sódio, um aditivo comercial e trietanolamina) em meio a rejado e desarejado, com e sem agitação.

Os resultados experimentais mostram que os aditivos usados exercem efeito inibidor da corrosão no aço. A água (3,5%) origina um período de incubação até o aparecimento de pite.

A reação de redução catódica do oxigênio apresenta duas ondas, o que permite dizer que a presença de algum filme modifica a mesma.

Os ensaios em etanol carburante, a longo prazo, apresentaram corrosão localizada em meio arejado (a qual é evitada com adição de 10<sup>-2</sup> M de acetato de sódio), e corrosão generalizada em meio desarejado.

## ABSTRACT

The behavior of the steel AISI 1010 in deaerated and aerated pure ethyl alcohol with 3.5% H<sub>2</sub>O and several additives (sodium acetate, a commercial additive and triethanolamine) has been studied.

The experimental results showed that the used additives play an inhibitory effect with relation to corrosion of the steel.

The presence of the water gives place to an incubation period until the appearance of pitting.

A cathodic reduction reaction of the oxygen shows two waves, which allows one to say that the same film modifies it.

The tests in commercial ethanol, in the long range, presents localized corrosion in aerated medium (which could be avoided with the addition of 10<sup>-2</sup> M of sodium acetate) and a generalized corrosion in deaerated medium.

## SIMBOLOGIA

$E^{q=0}$  = potencial de carga zero

$E_{ECS}$  = potencial em relação ao eletrodo de calomelano saturado

$I_c$  = corrente de corrosão (A)

$i_c$  = densidade de corrente de corrosão ( $A/cm^2$ )

$i$  = densidade de corrente ( $A/cm^2$ )

p.a. = para análise

## ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS .....	IV
RESUMO .....	VI
ABSTRACT .....	VII
SIMBOLOGIA .....	VIII
INTRODUÇÃO .....	1
I - CORROSÃO EM MEIOS NÃO-AQUOSOS .....	2
I-A. INTRODUÇÃO .....	2
I-B. CLASSIFICAÇÃO DOS SOLVENTES NÃO-AQUOSOS .....	7
I-B.1. Sistemas Próticos e Apróticos .....	7
I-B.2. Sistemas Unicomponentes e Multicomponentes..	8
I-B.3. Sistemas Unifásicos e Multifásicos .....	8
I-C. MECANISMOS PROPOSTOS .....	8
I-C.1. Solventes Próticos .....	9
I-C.2. Solventes Apróticos .....	13
I-D. CORROSÃO EM SOLUÇÕES DE ÁLCOOL ETÍLICO .....	17
I-D.1. Influências de substâncias estranhas no com	
portamento do álcool etílico .....	18
I-D.1.a. Água .....	18
I-D.1.b. Ácido Acético .....	20
I-E. PREVENÇÃO DA CORROSÃO EM MEIOS NÃO-AQUOSOS ..	21
I-E.1. Inibidores Anódicos .....	22
I-E.2. Inibidores Catódicos .....	22
I-E.3. Inibidores de Adsorção .....	23
II - MÉTODO EXPERIMENTAL E RESULTADOS .....	28

	<u>Pág.</u>
II-A. MATERIAIS E MÉTODOS .....	28
II-A.1. Matéria-prima .....	28
II-A.2. Preparação dos corpos de prova .....	29
II-A.3. Soluções .....	30
II-A.4. Equipamentos .....	34
II-A.5. Métodos .....	35
II-A.5.1. Curvas potencioestáticas .....	35
II-A.5.2. Ensaio a potencial constante .....	36
II-A.5.3. Ensaio de raspagem .....	36
II-A.5.4. Ensaio a longo prazo .....	36
II-B. RESULTADOS .....	38
II-B.1. Curvas de polarização .....	38
II-B.1.1. Ensaio em solução de álcool etílico 96,5% + $10^{-2}$ M de acetato de sódio .....	38
II-B.1.2. Ensaio em solução de álcool etílico 96,5% + $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de aditivo comercial .....	40
II-B.1.3. Ensaio em solução de álcool etílico 96,5% + $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina .....	40
II-B.1.4. Sobreposição dos três meios arejados sem agitação .....	43
II-B.1.5. Ensaio em solução de $10^{-2}$ M de perclora- to de sódio em álcool etílico 96,5% .....	43
II-B.1.6. Ensaio em solução de acetato de sódio $10^{-2}$ M em meio aquoso .....	46
II-B.1.7. Ensaio de polarização sobre platina em solução $10^{-2}$ M de acetato de sódio em ál- cool 96,5% .....	46
II-B.2. Curvas de polarização potencioestática a po- tencial constante .....	50

	<u>Pág.</u>
II-B.2.1. Solução de álcool etílico 96,5% + $10^{-2}$ M de acetato de sódio .....	50
II-B.2.2. Solução de álcool etílico 96,5% + $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de aditivo comercial .....	50
II-B.2.3. Solução de álcool etílico 96,5% + $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de trieta- nolamina .....	50
II-B.2.4. Técnica de raspagem .....	54
II-B.2.5. Ensaio a longo prazo .....	56
III - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	59
III.A. DISCUSSÃO .....	59
III.A.1. Ensaio de polarização potencioestática ...	59
a - Curvas anódicas .....	59
b - Ensaio potencioestático catódico ...	66
c - Ensaio a potencial constante .....	68
III.A.2. Tipo de ataque .....	70
III.B. CONCLUSÕES .....	74
III.C. SUGESTÕES .....	75
BIBLIOGRAFIA .....	76



## ÍNDICE DAS FIGURAS

Pág.

### CAPÍTULO I

- Fig.1 - Variação da viscosidade com a fração molar do metanol para soluções 1,0 M LiCl a 0°, 25° e 35°C e para soluções 1,0 M (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> NCl a 25°C... 4
- Fig.2 - Variação dos limites de eletroestabilidade com a fração molar do metanol para eletrodos de platina, ouro e molibdênio em soluções 1,0 M de LiCl a 24°C ..... 4
- Fig.3 - Variação dos limites de eletroestabilidade anódica e catódica com a fração molar do metanol para eletrodos de platina, ouro e molibdênio em soluções 1,0 M (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> NCl a 24°C ..... 5
- Fig.4 - Taxa de corrosão do cobre em solventes acidificados ..... 5
- Fig.5 - Parâmetro de rede e dimensões moleculares do Fe e Li com relação ao ácido butírico ..... 11
- Fig.6 - Taxas de corrosão de alguns metais em álcoois de diferentes comprimentos de cadeia em solução 0,01 N HCl..... 12
- Fig.7 - Taxas de corrosão do ferro em ácidos monocarboxílicos em função do teor de água, saturado com nitrogênio a 25°C. Eletrólito: "Carboxílate" de Lítio ..... 13



Fig. 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica em misturas de solventes de DMF - H <sub>2</sub> O a velocidade de 66,7 mV/min .....	14
Fig. 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica do ferro em mistura de solventes DMF - H <sub>2</sub> O com 0,5 mM de MoO <sub>4</sub> <sup>=</sup> , à velocidade de 66,7 mV/min .....	15
Fig.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica do Fe em mistura de solventes DMF - H <sub>2</sub> O com 0,5 mM de CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup> , à velocidade de 66,7 mV/min .....	15
Fig.11 - Curvas de polarização anódica em soluções de metanol com 0,5 e 1,0 % H <sub>2</sub> O .....	16
Fig.12 - Influência da concentração de água sobre as curvas de polarização anódica do aço AISI 1010 em soluções de álcool etílico + 10 <sup>-2</sup> M NaClO <sub>4</sub> .....	19
Fig.13 - Corrente anódica de dissolução através de filme superficial para aço 1020 em solução de NaClO <sub>4</sub> 0,1 M em etanol .....	19
Fig.14 - Efeito das adições de ácido acético sobre a perda de espessura do aço carbono em álcool carburante, em função do tempo .....	21
Fig.15 - Variação da resistência à fadiga do aço AISI 4340 com o aumento do número de átomos de carbono .....	27

CAPÍTULO II

Fig. 1 - Microestrutura do aço AISI 1010 mostrando tamanho de grão nº 7, segundo a norma da ABNT. 100 X .....	28
Fig. 2 - Detalhe da presença de corrosão por frestas em aço AISI 1010, colocado em soluções de $10^{-2}$ M de acetato de sódio em álcool etílico a 96,5%. 19 X .....	30
Fig. 3 - Curvas de polarização potencioestática em meio arejado e agitado de uma solução $10^{-2}$ M de $\text{CH}_3\text{COONa}$ em álcool etílico a 96,5% do aço AISI 1010 .....	31
Fig. 4 - Conjunto de aparelhos utilizados no traçado das curvas de polarização em meios desarejados .....	35
Fig. 5 - Amostras do aço AISI 1010, suspensas em meio contendo álcool etílico comercial, para ensaios a longo prazo.....	37
Fig. 6 - Curvas de polarização potencioestática com e sem arejamento, com e sem agitação, do aço AISI 1010 em solução $10^{-2}$ M de $\text{CH}_3\text{COONa}$ em álcool etílico a 96,5% .....	39
Fig. 7 - Curvas de polarização potencioestática com e sem arejamento, com e sem agitação, do aço AISI 1010 em solução a 0,25% de "proal" em álcool etílico a 96,5% .....	41

Fig. 8 - Curvas de polarização potencioestática com e sem arejamento, com e sem agitação, do aço AISI 1010 em solução a 0,25% de trietanolamina em álcool etílico a 96,5% .....	42
Fig. 9 - Sobreposição das curvas de polarização potencioestática 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 em álcool etílico a 96,5% em meio arejado e sem agitação .....	44
Fig.10 - Sobreposição das 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 trietanolamina, $10^{-2}$ M de perclorato de sódio em álcool etílico a 96,5% em meio desarejado e sem agitação .....	45
Fig.11 - Curvas de polarização potencioestática do aço AISI 1010 em solução aquosa de $10^{-2}$ M de acetato de sódio, com arejamento, com e sem agitação .....	47
Fig.12 - Curvas de polarização potencioestática da platina em solução $10^{-2}$ M de acetato de sódio em álcool etílico a 96,5% em meio arejado e sem agitação .....	48
Fig.13 - Curvas a potencial constante do aço AISI 1010 em solução $10^{-2}$ M de acetato de sódio	

em álcool etílico a 96,5% em meio arejado, com e sem agitação .....	51
Fig.14 - Curvas a potencial constante do aço AISI 1010 em solução $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de "proal" em álcool etílico a 96,5% em meio arejado, com e sem agitação ...	52
Fig.15 - Curvas a potencial constante do aço AISI 1010 em solução de $10^{-2}$ M de acetato de sódio 0,25% de trietanolamina em álcool etílico a 96,5% em meio arejado, com e sem a- gitação .....	53
Fig.16 - Detalhe dos pites formados no aço AISI 1010 sobre o risco feito a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em solução alcoólica contendo $10^{-2}$ M de aceta- to de sódio, e também em solução contendo 0,25% de "proal", em meio arejado e sem a- gitação. 100 X .....	54
Fig.17 - Curvas a potencial constante com técnica de raspagem a $+500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em solução de $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de "proal", $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de tri- etanolamina, em meio arejado e sem agita- ção .....	55
Fig.18 - Detalhe do risco feito no aço AISI 1010 em solução de $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina, apresentando au- sência de pites a $+500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em meio areja- do e sem agitação .....	56

Fig.19 - Amostra de uma chapa de aço AISI 1010 proveniente do ensaio a longo prazo em álcool comercial ..... 58

## ÍNDICE DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
TABELA I-1 .....	25
TABELA II-1 .....	32
TABELA II-2 .....	49
TABELA II-3 .....	57



## INTRODUÇÃO

A corrosão em meios aquosos, tem sido estudada por inúmeros autores(20). Se conhecem muitas maneiras de preveni-la e sabe-se também como se comportam diferentes metais quando presentes em meios agressivos, entre outras coisas.

Poucos são os autores que têm se dedicado ao estudo dos meios não aquosos. No presente trabalho, em que se utilizou o álcool etílico, pretende-se observar o comportamento de um aço 1010 quando presente neste meio, que é um dos representantes dos solventes não-aquosos.

Fêz-se uso de técnicas potenciostáticas para conhecer o comportamento eletroquímico deste aço, e também realizou-se ensaios a longo prazo para saber que tipo de ataque acontecia.

Este trabalho vem somar-se a uma série de outros (2, 10, 11, 12) que abrem um novo caminho de pesquisa, justamente no momento em que o álcool etílico passou a ser tratado como combustível.

## I - CORROSÃO EM MEIOS NÃO-AQUOSOS

### I-A - INTRODUÇÃO

Apesar de a corrosão de metais em meios orgânicos ser um tema relativamente novo, algumas pesquisas têm sido feitas em torno dela, permitindo algumas idéias da sua ação em vários sistemas, nestas ou naquelas condições.

Nos tempos atuais, em que a busca constante de novas fontes de energia é um dos objetivos principais, surgem, entre outras, a energia eólica, a energia solar, e também o álcool como fonte alternativa de energia. Para ser uma fonte utilizável, é preciso que se conheça muitas de suas propriedades, como, por exemplo, qual a sua influência na dissolução de metais, qual o tipo de eletrólito que se deve usar, caso se queira realizar estudos eletroquímicos, já que para isto se precisa aumentar a sua condutividade. Enfim, quais os limites do seu uso.

Estudando em geral os solventes orgânicos, aos quais o álcool pertence, se obteve dados importantes. Tal é o caso de Hronsky (1), que se dedicou a estudar a influência de algumas propriedades físico-químicas da fase solvente orgânico na dissolução de metais. Este autor pesquisou alguns metais como zinco, ferro, aço cromo-níquel e alumínio em álcoois, cetonas, éteres, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos clorados, adicionados de um agente não-oxidante, o ácido clorídrico (HCl), utilizando a água como padrão de comparação. Explica a alta solubilidade do HCl nos solventes orgânicos co-



mo sendo função do caráter prótico ou aprótico do solvente. Com a adição do HCl, observou que as propriedades físico-químicas, como tensão superficial, densidade, viscosidade e condutividade elétrica mudavam. Contudo, colocar todas as taxas de corrosão dos diferentes sistemas como função de uma única propriedade, é impossível. Por exemplo, tem-se que para a corrosão do zinco parece ser que a propriedade determinante é a viscosidade (viscosidade cinemática) do solvente, enquanto que para o Fe, Aço Cr-Ni e Al esta seria a condutividade eletrolítica.

Para fazer-se facilmente um estudo eletroquímico, as propriedades desejadas numa solução eletroquímica em geral são: elevada condutividade elétrica, uma faixa de temperatura de trabalho adequada e a estabilidade da solução dentro duma faixa de potencial de interesse, isto é, não deve a solução oxidar-se nem reduzir-se. Procuraram alcançar estes objetivos Miles e Jiamsakul (2), ao estudarem o sistema metanol - água com adições de cloreto de tetrametilamônio ( $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ ) e cloreto de lítio (LiCl), sendo estes acrescentados com o intuito de aumentar a condutividade da solução.

Estudando o comportamento da viscosidade a diferentes temperaturas para os sistemas água-metanol adicionado de LiCl ou  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ , como visto na figura 1, existe um máximo, para a concentração 0,3 M de metanol nas três temperaturas, que parece ser explicado pela forte interação entre as moléculas de água e as do metanol nesta proporção.

Para alguns eletrodos como platina (Pt), Ouro (Au) e molibdênio (Mo), plotaram o potencial versus fração molar do metanol, como visto nas figuras 2 e 3.

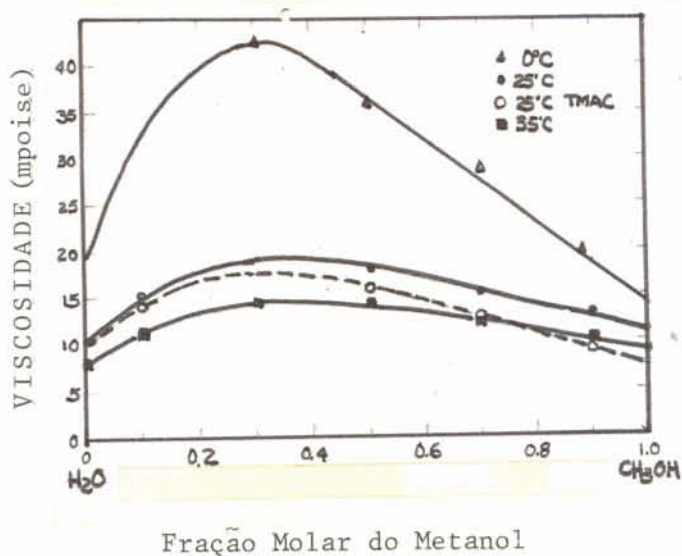


Fig. 1 - Variação da viscosidade com a fração molar do metanol para soluções 1,0M LiCl a 0°, 25° e 35°C e para soluções 1,0M  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  a 25°C. (2)

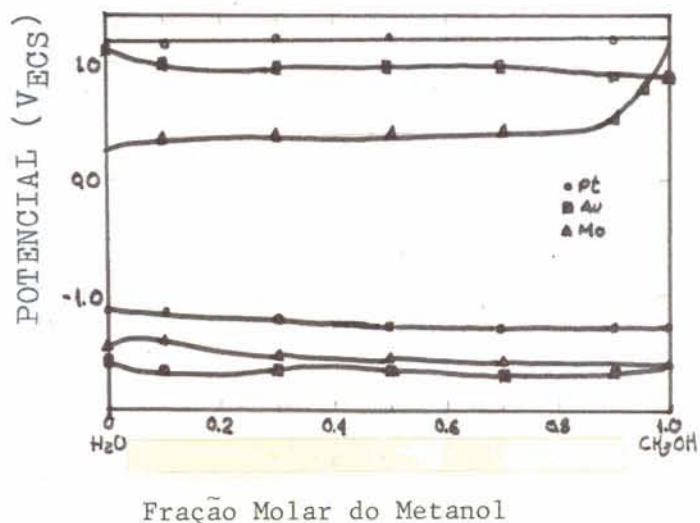


Fig. 2 - Variação dos limites de eletroestabilidade com a fração molar do metanol para eletrodos de platina, ouro e molibdênio em soluções 1,0 M de LiCl a 24°C. (2)

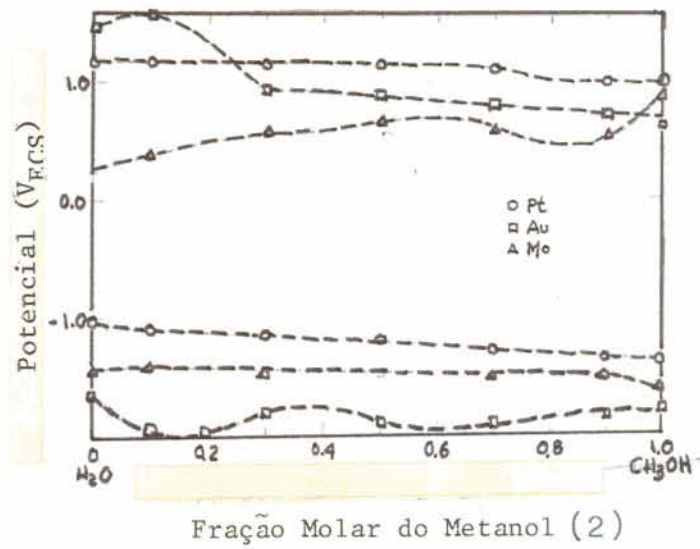


Fig. 3 - Variações dos limites de eletroestabilidade anódica e catódica com a fração molar do metanol para eletrodos de platina, ouro e molibdênio em soluções 1,0M  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  a 24°C.

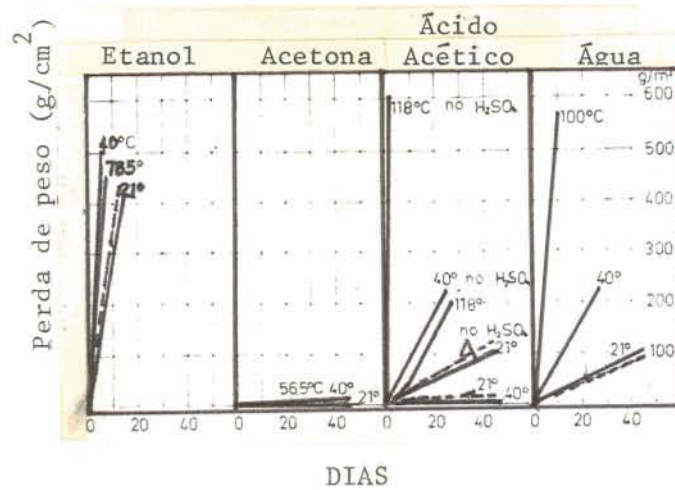


Fig. 4 - Taxa de corrosão do cobre em solventes acidificados. (6)

Puderam, a partir desses dados, observar que a faixa de potenciais onde as soluções não sofrem apreciável redução ou oxidação não é tão restrita. Para futuros trabalhos nestes sistemas, este é um dado de muito interesse. As condições em que foi realizado este estudo permitem dizer que, no que se refere à condutividade e viscosidade, a água parece possuir valores mais elevados do que o metanol puro. Já para o etanol, D'Alkaine e colaboradores sugerem que seja 1,2 vezes mais viscoso do que a água pura. Quanto à tensão superficial, o metanol tende a baixar o seu valor, o que indicaria que as moléculas de um solvente como o metanol tendem a se acumular fortemente na superfície do eletrodo. O metanol, por outro lado, parece não sofrer uma oxidação significativa.

Dados recentes (3, 4) indicam que, tanto em soluções de LiCl em metanol, como em água, a reação anódica predominante sobre a platina é a evolução de gás cloro, devido à alta sobrevoltagem do oxigênio. Já nos eletrodos de Au e Mo, a sua oxidação superficial parece ser a reação anódica predominante, enquanto que com a reação catódica para os três eletrodos (Au, Pt e Mo), surge a redução do hidrogênio do solvente a gás hidrogênio (5).

Quanto ao tipo de ataque que se apresenta nos metais em meios orgânicos, na verdade não parece surgir algum diferente dos já conhecidos em meios aquosos, como sejam a corrosão por pites e por frestas e o ataque generalizado (6).

Como exemplo de ataque generalizado é conhecida a corrosão do aço em ácidos orgânicos puros e álcoois puros. Um caso de corrosão por pites surge no aço inoxidável AISI 316 atacado pelo percloroetileno, assim como o Al em alguns solventes práticos e álcoois contaminados com cloretos.



Corrosão sob tensão acompanhada de erosão e corrosão por frestas têm se achado também no aço inoxidável numa mistura do ácido fórmico, trioxano, metanol e água.

Observando a figura 4 no sistema cobre-solvente orgânico-ácido sulfúrico, notam-se alguns efeitos inesperados tais como:

- a - as taxas de corrosão nas soluções etanólicas são maiores do que em soluções aquosas;
- b - as taxas de corrosão em soluções de acetona são nulas;
- c - o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) age como inibidor em ácido acético.

#### I-B - CLASSIFICAÇÃO DOS SOLVENTES NÃO-AQUOSOS

Para a melhor compreensão dos mecanismos que podem reger os vários casos de corrosão em meios não-aquosos, se faz interessante a seguinte classificação da fase meio, como proposto por Heitz (6):

##### I-B-1 - Sistemas Próticos e Apróticos

Entende-se por solvente prótico a substância capaz de doar ou ceder próton, e solvente aprótico aquele que tem dificuldade de doar um próton ou simplesmente não cede próton.

Exemplos típicos de solventes próticos:

- a) álcoois ( $R-OH$ )
- b) ácidos carboxílicos ( $R-COOH$ )
- c) aminas ( $R-NH_2$ )

Exemplos de solventes apróticos:

- a) hidrocarbonetos ( $RH$ )
- b) esteres ( $R-COOR$ )
- c) hidrocarbonetos halogenados ( $R-X$ )

### I-B-2 - Sistemas Unicomponentes e Multicomponentes

Os sistemas unicomponentes são formados por uma única função orgânica. Exemplos: álcoois, ácidos monocarboxílicos, hidrocarbonetos halogenados.

Os sistemas multicomponentes são formados por um ou mais solventes orgânicos acompanhados de contaminantes tais como água, oxigênio, ácidos inorgânicos, halogenetos, etc.

### I-B-3 - Sistemas Unifásicos e Multifásicos

Um sistema unifásico pode estar constituído de:

- a - uma fase vapor: hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos;
- b - uma fase líquida (na maioria dos casos);
- c - uma fase sólida.

Sistemas multifásicos podem também ser encontrados.

Exemplos: - heptano + metanol + ácido clorídrico;  
- hidrocarboneto halogenado + água.

### I-C - MECANISMOS PROPOSTOS

O mecanismo predominante de dissolução de metais nos sistemas em que só o solvente prótico constitui a fase meio, parece ser o eletroquímico, sendo as reações parciais a dissolução do metal do lado anódico, e a descarga de hidrogênio do lado catódico.

Se o meio for uma mistura de solvente prótico e aprótico, quem comandará o equilíbrio será ainda o primeiro. Já quando a fase meio for somente solvente aprótico, o mecanismo será, em parte, eletroquímico e, em parte, radical.

Sendo assim, surge uma série de reações possíveis em tais meios, a saber:

MEIO	REAÇÕES	MECANISMO
PRÓTICO	$\left. \begin{array}{l} \text{Me} \longrightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^{-} \\ \text{Me} + n\text{X}^{-} \longrightarrow \text{MeX}_n + n\text{e}^{-} \end{array} \right\} \text{Anódico}$	$\left. \left. \begin{array}{l} \text{ELETROQUÍ} \\ \text{MICO} \end{array} \right\} \right.$
	$\left. \begin{array}{l} \text{H}^{+}_{\text{solv.}} + \text{e}^{-} \longrightarrow 1/2 \text{H}_2 \\ \text{HA} + \text{e}^{-} \longrightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{A}^{-} \\ \text{Ox}^{+}_{\text{solv.}} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Red}^{-}_{\text{solv.}} \end{array} \right\} \text{Catódico}$	
	$\left. \begin{array}{l} \text{RX} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ROH} + \text{HX} \end{array} \right\} \text{Hidrólise}$	
	$\left. \begin{array}{l} \text{Me} + \text{RX} \longrightarrow \text{RMeX} \\ \text{RMeX} + \text{RX} \longrightarrow \text{MeX}_2 + \text{R-R} \end{array} \right\} \text{RADICAL}$	

R = radical alquila, arila

X = halogenetos  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$ ,  $\text{I}^{-}$

#### I-C-1 - Solventes Próticos

Os ácidos carboxílicos constituem um dos exemplos mais comuns de solventes próticos. Diversos são os mecanismos propostos que, em meios aquosos, tentam explicar como acontece a dissolução de metais, ou seja, os passos que se segue para tal fato acontecer. Já nos meios não-aquosos, devido à falta de dados teóricos, é difícil prever e afirmar que este ou aquele mecanismo rege determinada situação.

Heitz (7) combate a teoria segundo a qual um processo de dissolução química, caracterizado por uma transferência de carga direta entre a molécula oxidante e o átomo metálico, rege a dissolução dos metais nos meios orgânicos. Para os me-



tais Zn, Cu, Fe e Ni nos ácidos carboxílicos, fórmico, acético, propiônico e butírico puros, fêz estudos que o levaram a concluir que o mecanismo de dissolução destes metais em tais meios era eletroquímico. Sua conclusão foi baseada na comparação dos valores das taxas de corrosão, obtidos através das curvas de polarização, das medidas de resistência de polarização e das medidas de perda de peso.

Para o lítio, no entanto, aparentemente o mecanismo de dissolução seria químico, já que a velocidade de corrosão desse metal nos ácidos carboxílicos é independente do potencial. Heitz (7) sugere que a diferença de mecanismo pode ser explicada em termos da diferença de parâmetro de rede do Ferro e do Lítio, quando comparados ao tamanho da molécula do ácido (figura 5). No caso do Lítio (metal monovalente), há facilidade na formação do estado de transição do átomo superficial com uma molécula do ácido. Já no caso do Ferro (metal bivalente), há dificuldade espacial na formação do estado de transição entre um átomo de ferro metálico superficial com duas moléculas do ácido carboxílico. Isto levaria à preponderância do mecanismo eletroquímico de dissolução dos metais de valências superiores.

A dissolução eletroquímica do Ferro e Zinco é progressivamente mais difícil com o crescimento do número de carbonos da cadeia do ácido carboxílico. Heitz atribui este fato também a obstáculos estereos, baseado na avaliação da entropia de ativação da reação catódica em função do número de átomos da cadeia.

Heitz e Kyriazis (6) também sugerem o obstáculo estereos para explicar as diferentes taxas de dissolução dos metais Zinco, Ferro e Níquel em alguns álcoois de diferentes números de átomos de carbono, como se observa na figura 6.



A água, quando misturada com ácidos monocarboxílicos, pode ter alguma influência, tal como inibir, estimular e inclusive não ter efeito algum no mecanismo de corrosão.

Alguns resultados têm sido publicados por Constantinescu e Heitz (8) para os metais Al, Fe, Zn e aço inoxidável AISI 304 nos ácidos fórmico, acético, propiônico e butírico, separadamente, com diversos teores de água.

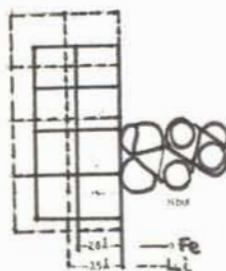


Fig. 5 - Parâmetro de rede e dimensões moleculares do Fe e Li com relação ao ácido butírico(7)

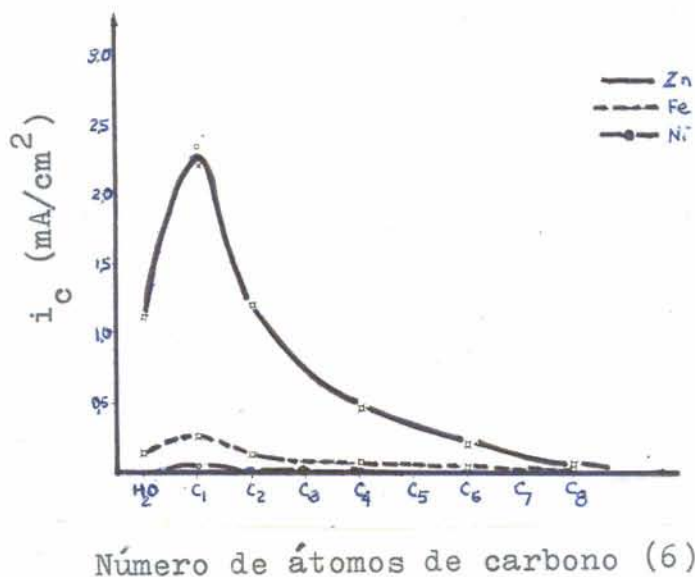


Fig. 6 - Taxas de corrosão de alguns metais em álcoois de diferentes comprimentos de cadeia em solução 0,01 N HCl.

Para o ferro, por exemplo, se observa na figura 7 que a taxa de corrosão aumenta com o aumento do teor de água para todos os ácidos, e que a mesma diminui com o aumento do número de átomos de carbono do ácido. Para o ácido fórmico, provavelmente devido ao seu forte caráter prótico, a taxa de corrosão praticamente independe do teor de água. Já para o Zn, as taxas de corrosão são bem maiores, o que poderia ser explicado pelo fato de que a variação da energia livre para a reação do Zn com ácidos monocarboxílicos é maior do que a correspondente para o ferro.

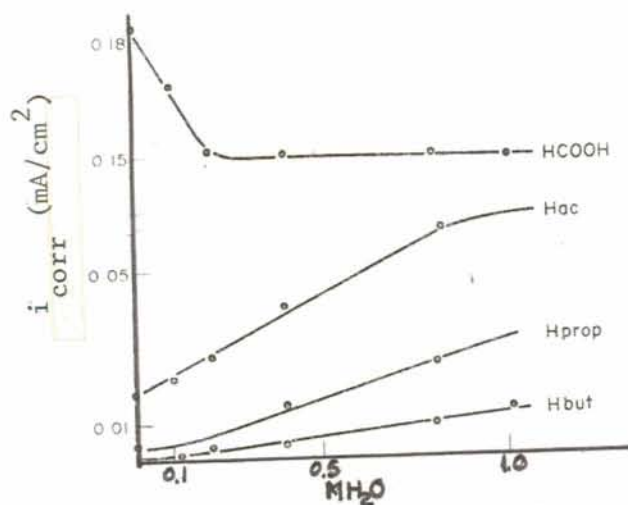


Fig. 7 - Taxas de corrosão do ferro em ácidos monocarboxílicos em função do teor de água, saturado com nitrogênio a 25°C. Eletrólito: "Carboxilato" de Litio. (7)

#### 1-C-2 - Solventes Apróticos

A dimetilformamida tem sido um dos solventes apróticos mais estudados.

Os metais, ao dissolverem-se em dimetilformamida, parecem obedecer a um mecanismo eletroquímico. A água teria alguma influência em tal mecanismo, da mesma forma que os oxianions provenientes do eletrólito adicionado ao solvente.

Ogura e Kobayashi (9) dedicaram-se ao estudo do ferro em soluções de dimetilformamida com adições de água e de íons cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Das figuras 8, 9 e 10 se deduz, por exemplo, que com teor de água crescente (na figura 8) aumenta gradativamente a densidade de corrente, isto é, a dissolução do ferro fica facilitada. Nas figuras 9 e 10 nota-se sensível diminuição da densidade de corrente com a adição dos oxianions, o que é uma indicação de que estes

poderiam influenciar o mecanismo de dissolução dos metais neste meio.

Farina e colaboradores (10) também se dedicaram a estudar a dimetilformamida, comparando os resultados com os obtidos com o metanol. Os materiais estudados foram o ferro Armco e o aço-carbono. Da figura 11 pode-se observar que, quando a quantidade de água aumenta, a taxa de corrosão diminui no sistema metanol-Fe-Armco, enquanto que com a dimetilformamida não parece haver alteração apreciável na velocidade de dissolução.

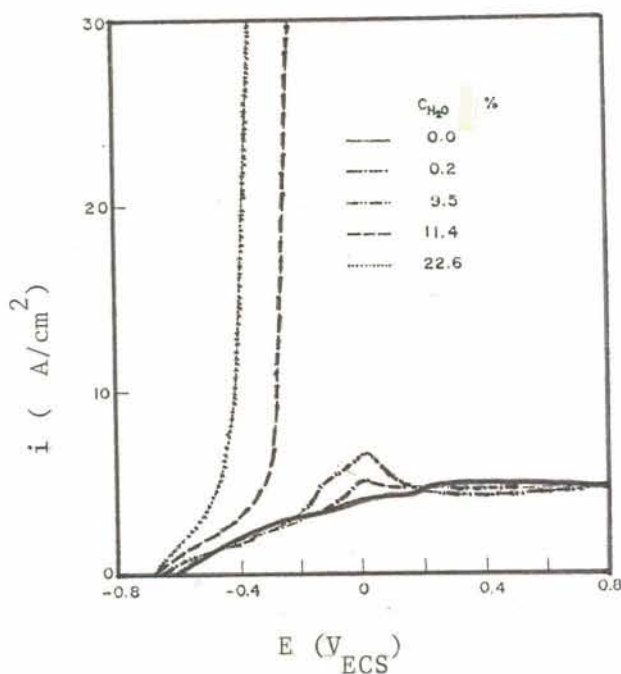


Fig. 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica em misturas de solventes de DMF-H<sub>2</sub>O a velocidades de 66,7 mV/min. (9)

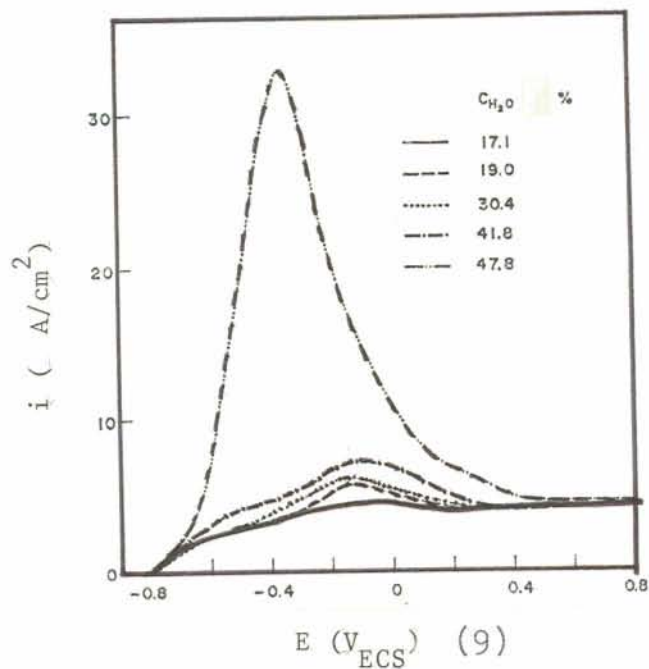


Fig. 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica do ferro em mistura de solventes DMF -  $H_2O$  com 0,5 mM de  $MoO_4^{2-}$ , à velocidade de 66,7 mV/min.

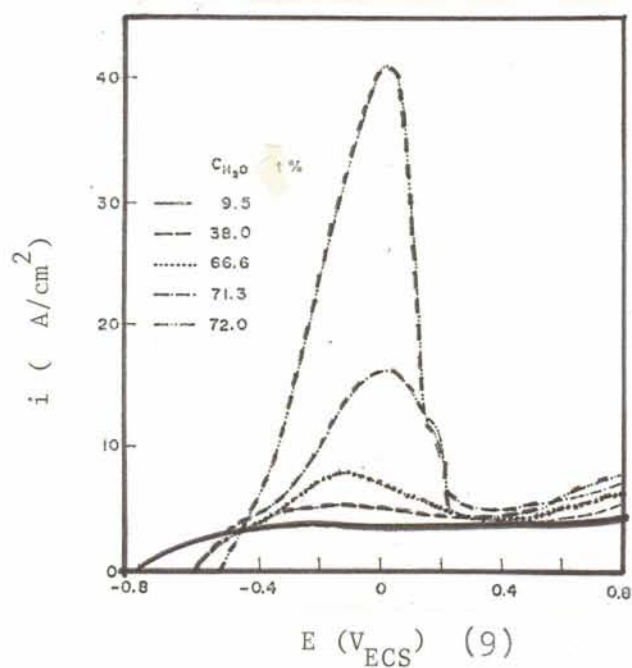


Fig.10 - Curvas de polarização potenciodinâmica do Fe em mistura de solventes DMF -  $H_2O$  com 0,5 mM de  $CrO_4^{2-}$ , à velocidade de 66,7 mV/min.



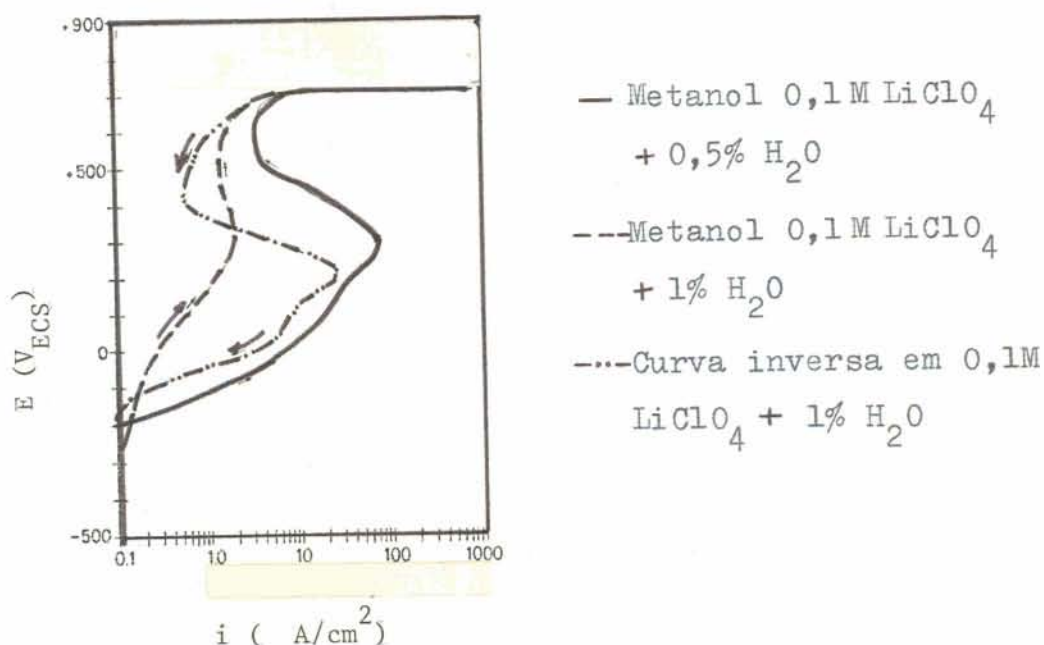
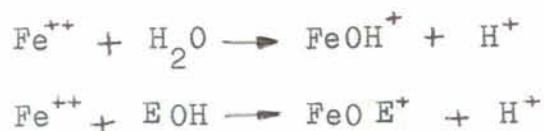


Fig. 11 - Curvas de polarização anódica em soluções de metanol com 0,5 e 1,0 % H<sub>2</sub>O. (10)

Os autores sugerem que o filme de óxido que se formar com pequenas quantidades de água seja instável, razão pela qual ele dissolver-se-ia em pontos defeituosos do mesmo, como resultado da acidez inerente do meio prótico, sugerindo ainda que o metanol contribuiria com a acidez do meio, segundo a reação:



Por outro lado, as áreas livres daquele filme dissolver-se-iam rapidamente, também contribuindo para a acidez do meio, conforme a seguinte reação:



Já com a dimetilformamida a situação é diferente, pois por ser um solvente aprótico, o processo de dissolução do óxi

do é grandemente impedido e, na ausência de íons agressivos, o ferro apresenta um comportamento passivo numa ampla faixa de potenciais.

A existência deste filme é confirmada pela curva catódica para a redução do oxigênio, onde uma densidade de corrente limite não é alcançada.

#### I-D - CORROSÃO EM SOLUÇÕES DE ÁLCOOL ETÍLICO

A corrosão pelo álcool etílico é um assunto de grande interesse, visto que o seu uso como substituto parcial da gasolina e dos seus derivados é cada vez mais acentuado. O álcool etílico é um solvente prático de baixa condutividade elétrica, que pode ter o seu valor elevado pela adição propositada de um eletrólito, da mesma maneira que nos meios aquosos. Sua ação corrosiva sofre influências da presença de substâncias estranhas, tais como o próprio eletrólito e a água, assim como do ácido acético, inerente à sua produção. Estudos no sentido de medir esta influência, e outras relacionadas com a forma de ataque provocado pelo álcool, vêm sendo realizados por vários autores a nível nacional e internacional.

Cunha e D'Alkaine (11), estudando o sistema etanol - aço AISI 304, observaram uma faixa de potenciais onde o solvente é estável, utilizando perclorato de sódio como eletrólito suporte e o eletrodo de cloreto de prata como referência. Tentaram determinar a corrente de corrosão generalizada por extrapolação da curva catódica de redução do oxigênio, já que sendo o oxigênio, ao que parece, 4,5 vezes mais solúvel em álcool do que em água, é de se esperar que seja esta a redução catódica predominante nos meios arejados. Na sua tentativa, não parecem ter tido êxito, devido à redução de filmes no aço ao potencial

de redução do oxigênio, já que os filmes são afetados pela variação de pH resultante dessa redução, tornando impossível a medida da corrente de corrosão.

I-D-1 - Influências de substâncias estranhas no comportamento do álcool etílico

I-D-1-a. Água:

A maioria dos autores que estudam o comportamento do álcool etílico, o fazem com produtos para análise (p.a.), isto é, praticamente puros. No entanto, existem diferentes marcas destes produtos que não possuem igual especificação da sua análise química.

Neste ponto se apresenta como substância importante, a água, que sempre vem, mesmo em pequenas e diferentes quantidades, acompanhando o álcool etílico. Experiências, aumentando o teor de água para ver até que ponto esta influencia o comportamento do aço 1010, têm sido realizadas por Oliveira e colaboradores (12).

Poder-se-ia supor que em soluções de quantidades crescentes de água, diminuiria a velocidade de dissolução, mas o sistema etanol-aço 1010 parece ser indiferente nestas circunstâncias (em meio desarejado); porém, as correntes críticas de passivação e a corrente residual de repassivação aumentam, como visto na figura 12.

Quando se efetuam curvas de polarização desarejadas num sistema em estudo, se tenta ver até que ponto o oxigênio altera as taxas de dissolução dos mesmos. D'Alkaine e colaboradores (13) tentaram estudar o aço 1020 em etanol, onde sugerem que o ferro se dissolve mais facilmente na ausência de oxigênio, como pode ser visto na figura 13. Nas soluções areja



das deve-se ter o cuidado de achar uma maneira de evitar a evaporação do álcool, pois acontecendo isto, a concentração de água aumenta, podendo elevar as taxas de corrosão.

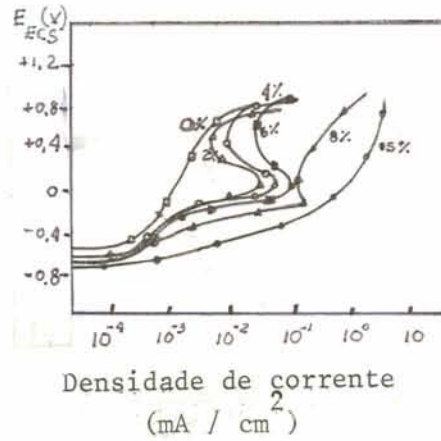


Fig. 12 - Influência da concentração de água sobre as curvas de polarização anódica do aço AISI 1010 em soluções de álcool etílico +  $10^{-2}$  M  $\text{NaClO}_4$ . (12)

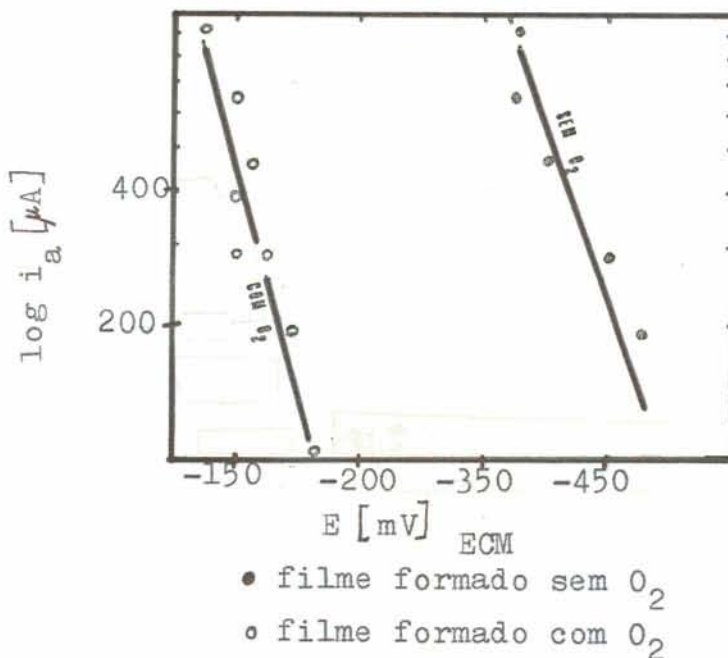


Fig. 13 - Corrente anódica de dissolução através de filme superficial para aço 1020 em solução de  $\text{NaClO}_4$  0,1 M em etanol. (13)

## I-D-1-b. Ácido acético:

O ácido acético é inerente ao processo de obtenção do álcool e, ao que parece, um agente agressivo no álcool etílico hidratado. Wexler e colaboradores (14) estudaram o comportamento do aço 1020 em tais soluções, com concentrações variáveis do ácido acético. Acharam que, ao mesmo tempo em que o tipo de ataque muda de generalizado para tipo pite, nos meios desarejados e arejados, respectivamente, a corrosão aumenta com o incremento na concentração do ácido.

Nos meios desarejados conseguiram detectar magnetita e  $\alpha$  FeOOH, sendo a primeira, quando porosa e solta, não protetora, permitindo um ataque mais fácil; e o segundo, é um hidróxido que aparentemente se forma na presença dos íons cloretos, embora estes estejam em pequenas quantidades (0,29 mg / 100 ml de solução). Já nos meios arejados, acharam  $\beta$  FeOOH e  $\delta$  FeOOH, o que coincide com dados do diagrama de Pourbaix para soluções aquosas. Estes produtos parecem surgir dos pites formados no processo de corrosão. Íons estranhos presentes no álcool carburante, introduzidos durante a sua produção, podem por sua vez, também representar problemas durante o uso do álcool etílico. Wolyneć e colaboradores (15) têm estudado a influência no aço AISI 1005, além do ácido acético, também dos íons cloretos e cúpricos em álcool carburante. Para o ácido acético, parece haver um período de incubação, como se observa na figura 14. Para concentrações elevadas do ácido, o período de incubação aumenta e poder-se-ia pensar que, com um maior aumento do ácido, maior seria este período. O regulamento interno da CNP 03/79 determina como concentração máxima de ácido acético 3 mg/100 ml (14) e esta quantidade não apresenta maiores problemas.

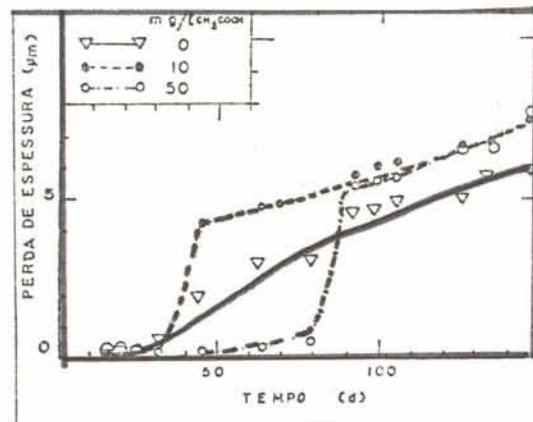


Fig. 14 - Efeito das adições de ácido acético sobre a perda de espessura do aço carbono em álcool carburante, em função do tempo. (15)

Os íons cloretos parecem tender a aumentar a taxa de corrosão, ao contrário dos íons cúpricos, tendo em comum a provocação do mesmo tipo de ataque, pite, mas com formas diferentes.

#### I-E - PREVENÇÃO DA CORROSÃO EM MEIOS NÃO-AQUOSOS

Nos meios orgânicos, em que ainda não se conhece ao certo qual o mecanismo que rege a dissolução dos metais, também não se conhece uma regra que conduza à melhor maneira de escolher substâncias, que poderiam ser orgânicos ou inorgânicos, para evitar este processo. No entanto, existem alguns dados práticos, como os citados por Putilova (19), que reportam resultados positivos na inibição da corrosão de certos metais em meios líquidos não-aquosos.

Provavelmente, mecanismos de inibição semelhantes aos encontrados em meios aquosos, poderão ser encontrados em meios não-aquosos, já que se trata de evitar as reações ele-



troquímicas parciais que levam à corrosão, isto é, as anódicas e as catódicas.

Diversas tentativas de classificação de inibidores têm sido feitas para meios aquosos e que, em geral, poderão se estender aos meios não-aquosos.

Alguns autores dividem os inibidores conforme a reação que inibem predominantemente (20, 21). Teríamos assim:

#### I-E-1 - Inibidores Anódicos

Consideram-se assim aqueles que aumentam a polarização da reação anódica (dissolução metálica) (20). Por sua vez, são divididos em inibidores oxidantes, que propiciam o aparecimento de um filme (21) de óxido nas áreas de formação de cátions metálicos (cromatos, por exemplo), e não oxidantes.

A carga dos inibidores anódicos parece ser, em geral, negativa, o que não significa que todos estes inibidores negativos migrem para o ânodo. Na verdade, se um ânion inibe ou não, depende das condições do sistema metal-meio, tais como pH, outros ânions presentes, e do potencial de corrosão.

#### I-E-2 - Inibidores Catódicos

São aqueles que aumentam a polarização da reação catódica (redução do oxigênio em soluções neutras ou descarga do hidrogênio nas soluções ácidas) (20), muitas vezes pelo bloqueamento mecânico das zonas catódicas por precipitação de sólidos, resultante de sua reação com produtos da reação catódica ( $\text{OH}^-$ ). Estes inibidores parecem estar, em geral, positivamente carregados, embora existam alguns inibidores de carga negativa também considerados catódicos.

I-E-3 - Inibidores de Adsorção

Os inibidores desta classe podem possuir também a mesma característica que os descritos anteriormente, isto é, serem anódicos ou catódicos, mas possuem a particularidade de serem substâncias orgânicas (21).

Exemplos representativos seriam os compostos contendo átomos de nitrogênio (tipo N), como as aminas aromáticas e alifáticas; os que possuem o átomo de enxofre (tipo S), como as tiouréias e as tiouréias substituídas; e os que contêm o átomo de oxigênio (tipo O), tais como os aldeídos.

O primeiro grupo citado, isto é, as moléculas que contém N, quando presentes em soluções ácidas evitam a dissolução do metal, porém permitem a dissolução de óxidos previamente formados sobre o metal.

A carga superficial do metal poderia, determinar que tipo tenderia a adsorver-se. Por exemplo, se o potencial de corrosão for superior ao potencial de carga zero,  $E_c > E^{q=0}$ , a adsorção seria possível para o tipo S, e se  $E_c < E^{q=0}$ , a adsorção seria do tipo N, desde que se admita uma adsorção eletrostática tão somente.

Se algum ânion baixar o potencial do plano interno de Helmholtz (como os íons  $Cl^-$  e  $HS^-$ ), a adsorção do grupo N ficará facilitada.

O quanto estas moléculas se adsorvem dependerá da sua polaridade ou densidade eletrônica e, em parte, da configuração completa da molécula.

Os inibidores que protegem tanto as regiões catódicas



como as anódicas, poderiam ter a sua ação protetora principalmente no efeito estereo de tal maneira que o tamanho das moléculas do inibidor impediria a passagem de moléculas de água para a dupla camada, por isto também a redução do íon hidrogênio.

Entre os que protegem quase que exclusivamente os pontos anódicos, estão os do tipo N e O. Parece que eles exercem também alguma influência nos pontos catódicos, através do tamanho das moléculas. Isto leva a crer que a eficiência inibidora dependerá da proteção que o tamanho proporciona.

Alguns autores (21) acreditam que as aminas aromáticas e alifáticas, por exemplo, ondulam frente à superfície metálica, sendo que a parte aromática se comprime contra ela, sendo então a inibição função dos anéis de carbono (sobreposição dos orbitais  $sp^2$  dos anéis e  $d$  do metal, no caso do ferro).

Este ondulamento varreria uma área maior e, portanto, as regiões catódicas vizinhas seriam tapadas pelo maior obstáculo estereo. Outros autores (22) supõem que exista uma interação lateral entre as aminas adsorvidas.

Alguns inibidores orgânicos, em meio aquoso, também poderiam influenciar o meio através de uma possível ação tampão. Mayne (23), que estudou os efeitos num filme formado ao ar no ferro em solução aquosa, de alguns ânions agressivos, tais como sulfato, cloreto e perclorato, e ânions orgânicos inibidores tais como azelato, acetato e benzoato de sódio, sugere que os primeiros ânions não possuam a capacidade de tamponar as soluções de modo a evitar a dissolução do filme, e conseqüentemente a dissolução do metal, podendo, por isto, inibir a corrosão. No segundo tipo de ânions, poder-se-ia atribuir esta capacidade tamponante e valores de pH convenientes para a formação de um filme que cresceria com o tempo, forman

do, como sugere o próprio autor, depósitos insolúveis de produtos férricos em pontos defeituosos do filme.

Como citado anteriormente, Putilova e colaboradores têm feito alguma referência aos inibidores orgânicos em meios não-aquosos, tais como álcoois e fenóis. Certos metais em álcoois anidros reagem violentamente, formando alcoolatos e fenolatos.

Na verdade, os inibidores orgânicos são pouco tratados pela autora em meios não-aquosos, especificamente no álcool. A Tabela I-1 resume os dados compilados pela autora a respeito.

TABELA I-1

METAL	MEIO	INIBIDOR
Alumínio	Cloreto de metila Etileno glicol	Aminas Bórax e fosfatos
Cobre	Etileno glicol Etanol + água	Bórax e fosfatos Benzoato de sódio + hidróxido de sódio
Latão	Etileno glicol Álcool de polivinila	Bórax e fosfatos 2 amino tiazol
Aço	Álcool etílico 70% Álcool isopropílico Etileno glicol  Álcoois	Carbonato de amônio e hidróxido de amônio Nitrito de sódio, ácido oleico Nitrito de sódio + metaborato de sódio + aminas + álcoois.

Cont. da Tabela I-1

METAL	MEIO	INIBIDOR
Ligas de Alumínio e Mg	Tricloroetano	0,05% formamida
Alumínio	Clorofórmio	Água
Estanho	Tetracloreto de carbono	Difenilamina
Aço de baixa liga e aço carbono	Óleos parafínicos	Ácido esteárico sulfonado β naftol, ou nafilamina, difenilamina

Mussoi e Castro (24) propõem que o íon acetato poderia adsorver-se na superfície metálica ou participar de alguma maneira na região difusa da dupla camada elétrica, alcalinizando a solução e, conseqüentemente, passivando o metal.

Fijii e Kobayashi (25) têm se referido à inibição do aço inoxidável por amins primária e terciária em solução de tetracloreto de carbono, sugerindo que a amina primária se adsorveria por protonação, enquanto que a amina terciária não poderia ser adsorvida. Esta, por um lado, não teria hidrogênio disponível para uma possível ligação e, por outro lado, os elétrons disponíveis no átomo central de nitrogênio seriam repelidos pela carga negativa da superfície metálica. Além disso, tem-se ainda o efeito estérico, que não deixaria as moléculas desta amina chegar ao metal. Os autores tinham concluído anterior-



mente (26) que, em meio aquoso, as amins podem adsorver-se de duas maneiras na superfície do metal, por protonação e por compartilhamento de elétrons do átomo de nitrogênio.

Uma outra maneira de evitar a corrosão de metais seria através de um revestimento que não permitisse, em grande extensão, a dissolução metálica. Araújo e Adam (27) têm se dedicado a estudar o revestimento do aço 1010 com ligas de chumbo e cádmio, obtendo resultados satisfatórios para baixas concentrações de cádmio (10 - 20 %) adicionadas ao chumbo.

Quanto às propriedades mecânicas dos metais, parecem também ser afetadas quando estão presentes algumas substâncias orgânicas (28). Nichols e Rostoker (29) têm estudado o efeito da presença de líquidos orgânicos na resistência à fadiga de aços altamente tensionados. Como se observa na figura 15, com o aumento de números de átomos de carbono na série de álcoois, maior é a resistência à fadiga do aço. Note-se, também, que a água é o agente que mais contribui para a redução da vida do material, e deve ser devido em grande parte à sua presença, mesmo em pequenas quantidades, nos álcoois estudados, que não se consegue atingir nestes a resistência obtida em meios totalmente desidratados.

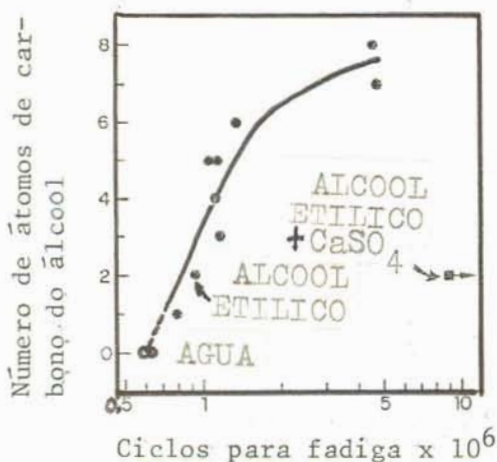


Fig.15 - Variação da resistência à fadiga do aço AISI 4340 com o aumento do número de átomos de carbono. Note-se que a adição de um agente desidratante aumenta o tempo de vida do aço. (29)

## II - MÉTODO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

### II-A - MATERIAIS E MÉTODOS

#### II-A-1 - Matéria-prima

Foi utilizado para os ensaios um aço AISI 1010, cuja análise metalográfica revela um tamanho médio de grão ASTM nº 7 (fig. 1).

O material não sofreu nenhum tratamento térmico adicional, sendo utilizado como foi recebido.



Fig. 1 - Microestrutura do aço AISI 1010 mostrando tamanho de grão nº 7, segundo a norma da ABNT. 100 X



## II-A-2 - Preparação dos corpos de prova

As amostras consistiram de chapas retangulares de aproximadamente 2 cm x 3 cm para os ensaios de polarização, e de 5 cm x 6 cm e 10 cm x 8,5 cm para os ensaios a longo prazo em etanol a 96,5% e álcool carburante, respectivamente.

O embutimento das amostras foi feito em resina acrílica e todas foram lixadas mecanicamente até a lixa 600, sendo em seguida desengraxadas com tricloetileno, acetona e álcool, respectivamente.

Para contato elétrico usou-se um fio de cobre de 2 mm de diâmetro. O isolamento do contato foi feito com resina epoxi de cura rápida, pois com a de cura lenta não havia aderência suficiente ao corpo de prova e, no decorrer do ensaio, ocorria uma separação entre o corpo de prova e a resina. A área de trabalho dos corpos de prova embutidos, de 2 cm<sup>2</sup> em média, foi limitada com glyptal<sup>1</sup>, pois com resina epoxi surgia o problema de corrosão por frestas, como se observa na figura 2, dificultando a reprodutibilidade dos dados. Este foi um dos pontos mais críticos na realização dos ensaios, como se comprova na figura 3.

Os ensaios de polarização foram feitos com resina epoxi, até a metade dos ensaios, onde a mesma foi substituída pelo glyptal. Os ensaios a potencial constante foram realizados com este último.

---

1 Marca registrada da General Electric.

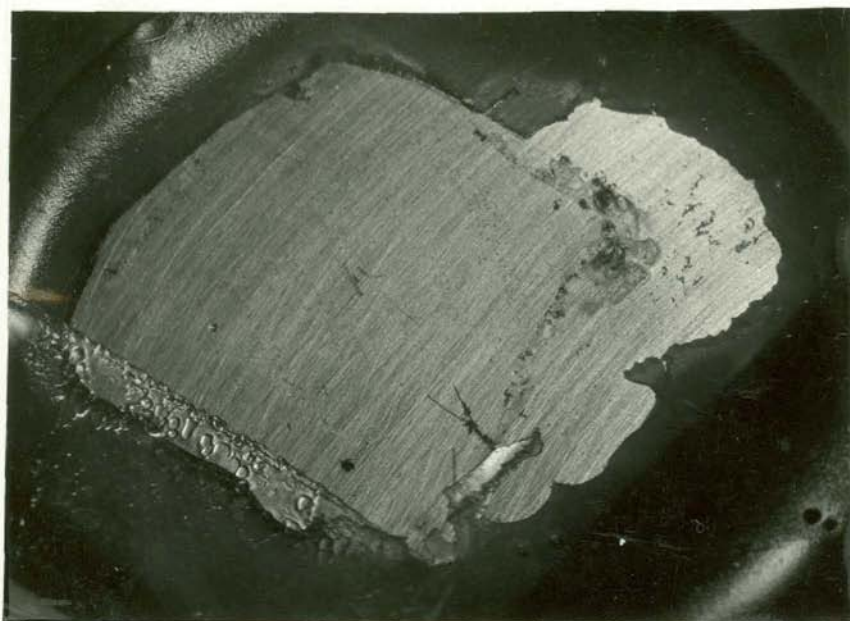


Fig. 2 - Detalhe da presença de corrosão por frestas em aço AISI 1010, colocado em soluções de  $10^{-2}$  M de acetato de sódio em álcool etílico a 96,5%. 19 X

### II-A-3 - Soluções

As soluções foram preparadas com produtos para análise (P.A.), à exceção dos ensaios preliminares, em que foi utilizado álcool etílico a 96° G.L. comercial, e do álcool carburante para ensaios a longo prazo.

O álcool etílico P.A., utilizado para o preparo das soluções, foi proveniente de duas distribuidoras diferentes, a saber: Hoechst do Brasil e Merck.

Como ambos os produtos possuem água na sua composição, deve-se levar este fato em consideração para o preparo das soluções.

A composição do álcool etílico das duas distribuidoras, é a seguinte.

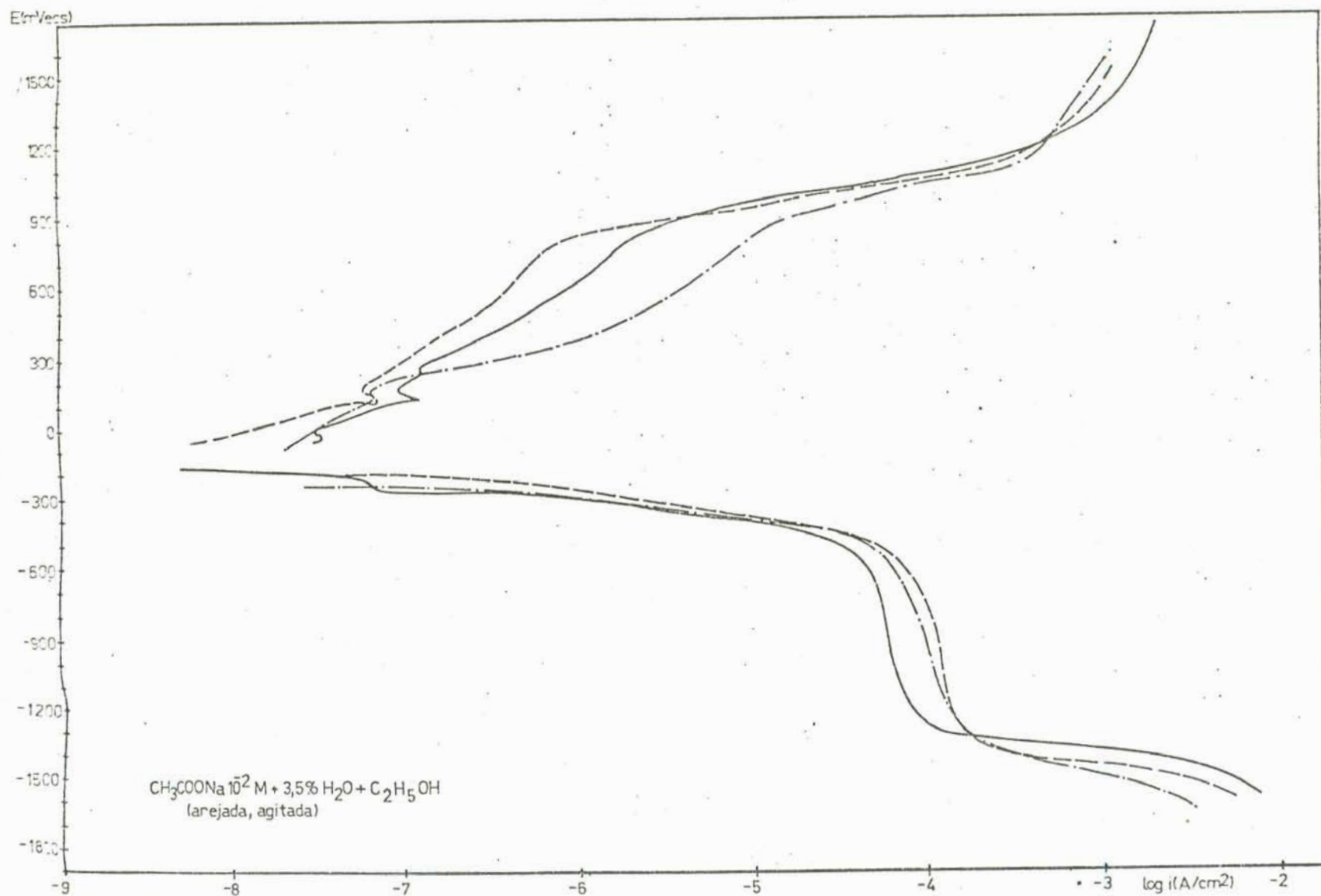


Fig. 3 - Curvas de polarização potenciostática em meio arejado e agitado de uma solução 10<sup>-2</sup> M de CH<sub>3</sub>COONa em álcool etílico a 96,5% do aço AISI 1010.

TABELA II-1

HOECHST	MERCK
Teor alcoólico ..... 95,0%	Teor alcoólico ..... 99,8%
Acidez livre (em CH <sub>3</sub> COOH) ..... 0,00015%	Acidez livre (em CH <sub>3</sub> COOH) ..... 0,0003%
Aldeídos ..... Ausentes	Aldeídos (em CH <sub>3</sub> COH) ..... 0,001%
Esteres ..... Ausentes	Formaldeído ..... 0,001%
Resíduos para volatilização ..... 0,0020%	Pb, Cu, Fe, Zn c/um ... 0,00001%
Peso específico (20°C) ..... 0,8065	Metanol ..... 0,05%
	Álcool Isoamílico.... 0,05%
	Cetonas (em Acetona) ..... 0,05%
	Componentes descoráveis em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> seg.prescr.:
	Partes redutoras de KMnO em O .....máx. 0,0003%
	Água .....máx. 0,2%
	Componentes não voláteis .....máx. 0,0005%

As soluções empregadas nos ensaios foram as seguintes:

1. Álcool etílico a 96,5%.
2. Álcool etílico a 96,5% + 10<sup>-2</sup>M de acetato de sódio.
3. Álcool etílico a 96,5% + 10<sup>-2</sup>M de acetato de sódio + 0,25% de aditivo comercial<sup>1</sup>.
4. Álcool etílico a 96,5% + 10<sup>-2</sup>M de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina.

<sup>1</sup> Proal, marca registrada da Bardahl.



5. Álcool etílico a 96,5% +  $10^{-2}$ M de perclorato de sódio.
6. Solução aquosa de  $10^{-2}$ M de acetato de sódio.
7. Álcool carburante como fornecido segundo a norma da CNP 03/79.
8. Álcool carburante como fornecido segundo a norma da CNP 03/79 + 0,25% de aditivo comercial.
9. Álcool carburante como fornecido segundo a norma da CNP 03/79 +  $10^{-2}$ M de acetato de sódio.
10. Álcool etílico 96,0° GL comercial<sup>1</sup> como fornecido.

O eletrólito usado para aumentar a condutividade elétrica das soluções foi o acetato de sódio, cuja escolha está baseada na idéia de não adicionar ânions estranhos ao meio.

As condutividades das soluções foram as seguintes:

<u>Solução</u>	<u>Condutividade (Siemens/cm)</u>
1 - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH a 96,5%	5,5 x 10 <sup>-6</sup>
2 - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH a 96,5% + 10 <sup>-2</sup> M CH <sub>3</sub> COONa	4 x 10 <sup>-4</sup>
3 - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH a 96,5% + 10 <sup>-2</sup> M CH <sub>3</sub> COONa + 0,25% de aditivo	5 x 10 <sup>-4</sup>
4 - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH a 96,5% + 10 <sup>-2</sup> M CH <sub>3</sub> COONa + 0,25% (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>3</sub> N	3,8 x 10 <sup>-4</sup>
5 - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH a 96,5% + 10 <sup>-2</sup> M NaClO <sub>4</sub>	7,5 x 10 <sup>-5</sup>

Quando da realização de ensaios com agitação, se fêz uso de um agitador magnético a uma rotação constante. Todos os ensaios foram feitos em triplicata e na temperatura ambiente.

1 Álcool etílico comercial, marca registrada Pereira.



#### II-A-4 - Equipamentos

A célula de trabalho, mostrada na figura 4, consta de um balão de vidro pirex de quatro bocas, permitindo a entrada e saída de nitrogênio purificado nos ensaios em soluções desarejadas.

Um tapão de vidro poroso separava o eletrodo de referência da solução, com a finalidade de não contaminar o meio com íons cloretos. Um fio de platina funcionou como contraeletrodo, enquanto que o eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS) em água.

Esta escolha foi feita depois de se verificar que havia pequena diferença entre o potencial deste e o de outro, obtido substituindo a água que dissolve o cloreto de potássio do eletrodo de calomelano por álcool etílico ( $\approx 30$  mV).

Os instrumentos utilizados para os diversos tipos de ensaio foram:

1. Potenciostato Tacussell tipo PRT.
2. Registrador ECB Mod. RB 101. (Ambos podem ser vistos na figura 4.)
3. Eletrodo de referência calomelano (Perkin-Elmer).
4. Agitador Magnético Fisatom.



Fig. 4 - Conjunto de aparelhos utilizados no traçado das curvas de polarização em meios desarejados.

#### II-A-5 - Métodos

Os métodos usados para a obtenção dos dados foram os seguintes:

1. Curvas de polarização potencioestática.
2. Curvas de polarização a potencial constante (curvas galvanométricas).
3. Curvas a potencial constante com técnica de raspagem.
4. Ensaio a longo prazo.

##### II-A-5.1. Curvas Potencioestáticas:

Utilizou-se o traçado de curvas de polarização potencioestáticas, alterando de 10 mV o potencial a cada minuto, a partir do potencial de corrosão, tanto na direção anódica como na catódica. Na figura 4 se observa o conjunto de aparelhos para um traçado de curvas em meio desarejado.

#### II-A-5.2. Ensaaios a Potencial Constante:

Neste tipo de ensaio, quando estabilizava o potencial de corrosão, fato que ocorria depois de 5 a 10 minutos, se aplicava para diferentes corpos de prova:

100 mV acima do potencial de corrosão

+500 mV<sub>ECS</sub>

+1000 mV<sub>ECS</sub>

Todos os ensaios foram realizados em meio arejado com e sem agitação, com duração de 5 horas.

Realizaram-se também testes a +300, +400, +800 e +1100 mV<sub>ECS</sub> sem agitação, mas os resultados não foram graficados.

#### II-A-5.3. Ensaaios de Raspagem:

Na ocasião se procedeu da mesma maneira que nos ensaios a potencial constante sem agitação, com a variante de que naqueles potenciais se riscava o metal, de maneira a observar o comportamento da corrente e a aparência do corpo de prova. Este risco era feito com o auxílio de um estilete de vidro colado ao capilar de Luggin na sua parte externa.

#### II-A-5.4. Ensaaios a Longo Prazo:

Para efetuar estes ensaios foram utilizadas as chapas de 5 cm x 6 cm de área e de 10 cm x 8,5 cm, colocadas em frascos de vidro com tampa, suspensas por um fio de nylon em meio alcoólico P.A. e no álcool etílico comercial, como se observa na figura 5.



Fig. 5 - Amostras do aço AISI 1010, suspensas em meio contendo álcool etílico comercial, para ensaios a longo prazo. A = Álcool etílico sem aditivo; B = Álcool etílico com aditivo.

Os corpos de prova de área menor foram colocados em quatro meios, que são:

- 1 -  $C_2H_5OH$  (P.A) 96,5%
- 2 -  $C_2H_5OH$  (P.A) 96,5 % +  $10^{-2}M$   $CH_3COONa$ .
- 3 -  $C_2H_5OH$  (P.A) 96,5 % +  $10^{-2}M$   $CH_3COONa$  + 0,25% de aditivo comercial.
- 4 -  $C_2H_5OH$  (P.A) 96,5 % +  $10^{-2}M$   $CH_3COONa$  + 0,25%  $(C_2H_4OH)_3 N$ .



## II-B - RESULTADOS

II-B-1 - Curvas de Polarização

Com o objetivo de verificar a ação do álcool etílico com adições de  $10^{-2}$  M de acetato de sódio, como eletrólito suporte sobre aço 1010, realizaram-se curvas de polarização potenciostáticas. Todos os diversos ensaios de polarização foram efetuados em condições de:

- a) arejamento e agitação
- b) arejamento
- c) desarejamento
- d) desarejamento e agitação.

II-B-1.1. Ensaio em solução de álcool etílico 96,5% +  $10^{-2}$  M de acetato de sódio:

As curvas de polarização neste meio, nas quatro condições (a, b, c, d) antes mencionadas, estão representadas na figura 6. Nesta pode-se observar o deslocamento das curvas anódicas desarejadas c e d mais para a direita. Uma variação lenta da densidade de corrente com o aumento de potencial é notada para valores ao redor de  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, o que sugere uma tendência à passivação, seguindo-se aumento da corrente para potenciais maiores.

A curva catódica arejada b apresenta duas ondas que, no meio agitado a, tendem a desaparecer, permanecendo uma somente. As curvas catódicas desarejadas c e d apresentam ainda duas pequenas ondas, não tão pronunciadas como no meio arejado, entre valores de densidade de corrente  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>.

Observa-se uma inflexão que inicia entre - 100 e + 100 mV<sub>ECS</sub> nos ensaios desarejados anódicos, não sendo muito visível nos arejados.



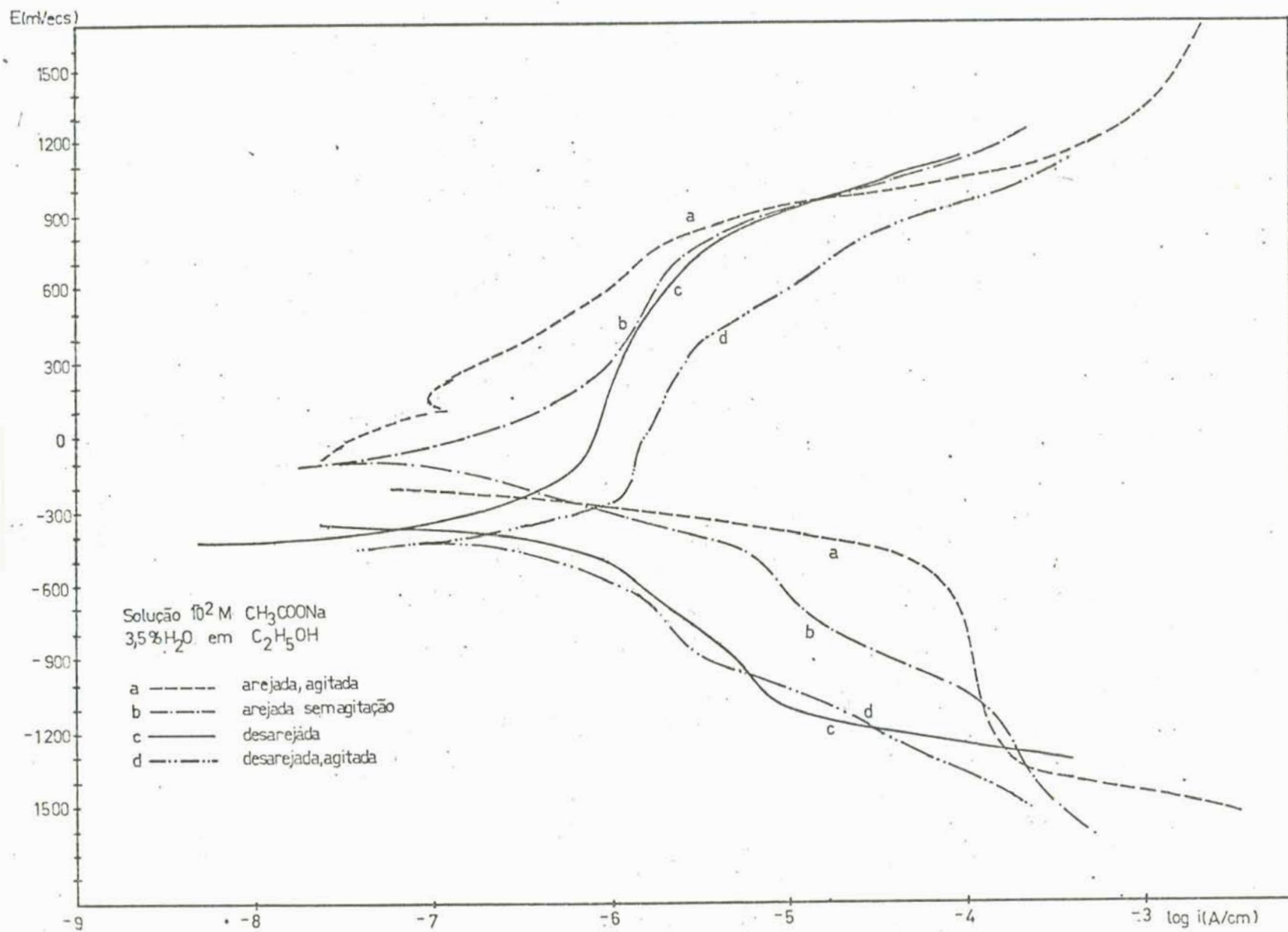


Fig. 6 - Curvas de polarização potenciostática com e sem arejamento, com e sem agitação do Aço AISI 1010, em solução  $10^{-2}$  M de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  em álcool etílico a 96,5%.

II-B-1.2. Ensaio em solução de álcool etílico 96,5% +  $10^{-2}$  M de acetato de sódio + 0,25% de aditivo comercial:

As curvas representativas para este meio estão presentes na figura 7. Semelhante ao ensaio anterior, se manteve o mesmo formato geral das curvas, apresentando a variante de que a inflexão das curvas se apresenta para o meio desarejado c e d e também para o ensaio anódico em solução arejada e agitada a.

Note-se que a agitação para o meio arejado a desloca a curva mais para a direita.

As curvas catódicas apresentam as características do ensaio anterior. Em primeiro lugar, na curva b se observa uma pré-onda em valores baixos de densidade de corrente, para logo aparecer uma onda maior, que praticamente coincide com a do ensaio agitado e arejado a. Enquanto isso, nos meios desarejados, duas pequenas ondas em valores de densidade de corrente de  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  se mantêm.

II-B-1.3. Ensaio em solução de álcool etílico +  $10^{-2}$  M de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina:

Na figura 8 estão representadas as curvas de polarização correspondentes a este meio.

Uma vez mais o formato das curvas se mantêm, mas a inflexão em torno de  $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  é bastante notória para as anódicas na ausência de ar c e d, enquanto que as anódicas a arejadas a e b apresentam uma variação quase constante, conforme cresce o potencial.

Nas curvas catódicas desarejadas c e d continuam aparecendo inflexões em valores de densidade de corrente de  $10^{-5}$   $\text{A}/\text{cm}^2$  para a não agitada, enquanto que para a agitada esta inflexão foi transportada para valores menores, próximos a  $10^{-7}$   $\text{A}/\text{cm}^2$ .

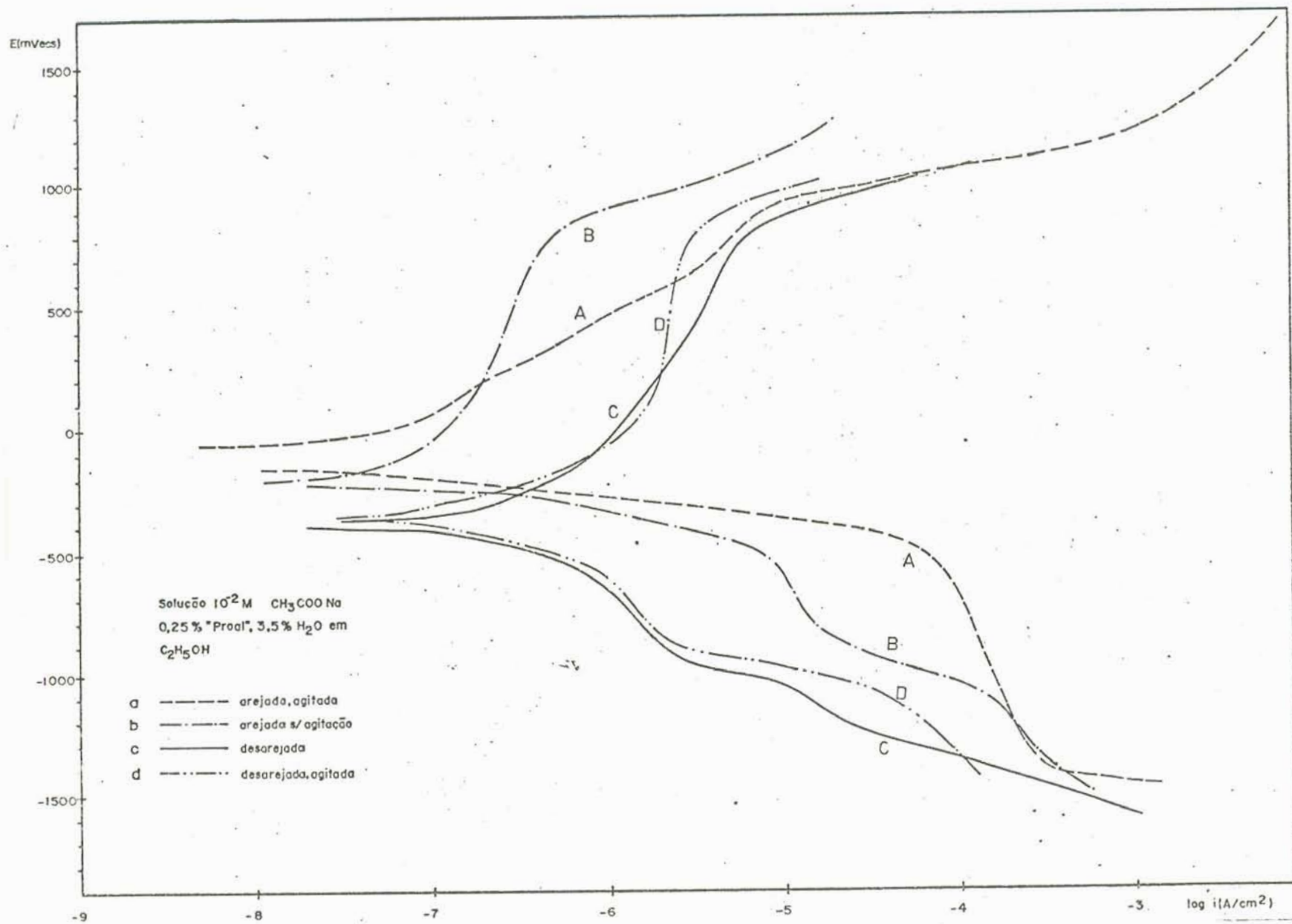


Fig. 7 - Curvas de polarização potenciostática com e sem arejamento, com e sem agitação, do aço AISI 1010 em solução a 0,25% de "proal" em álcool etílico a 96,5%.

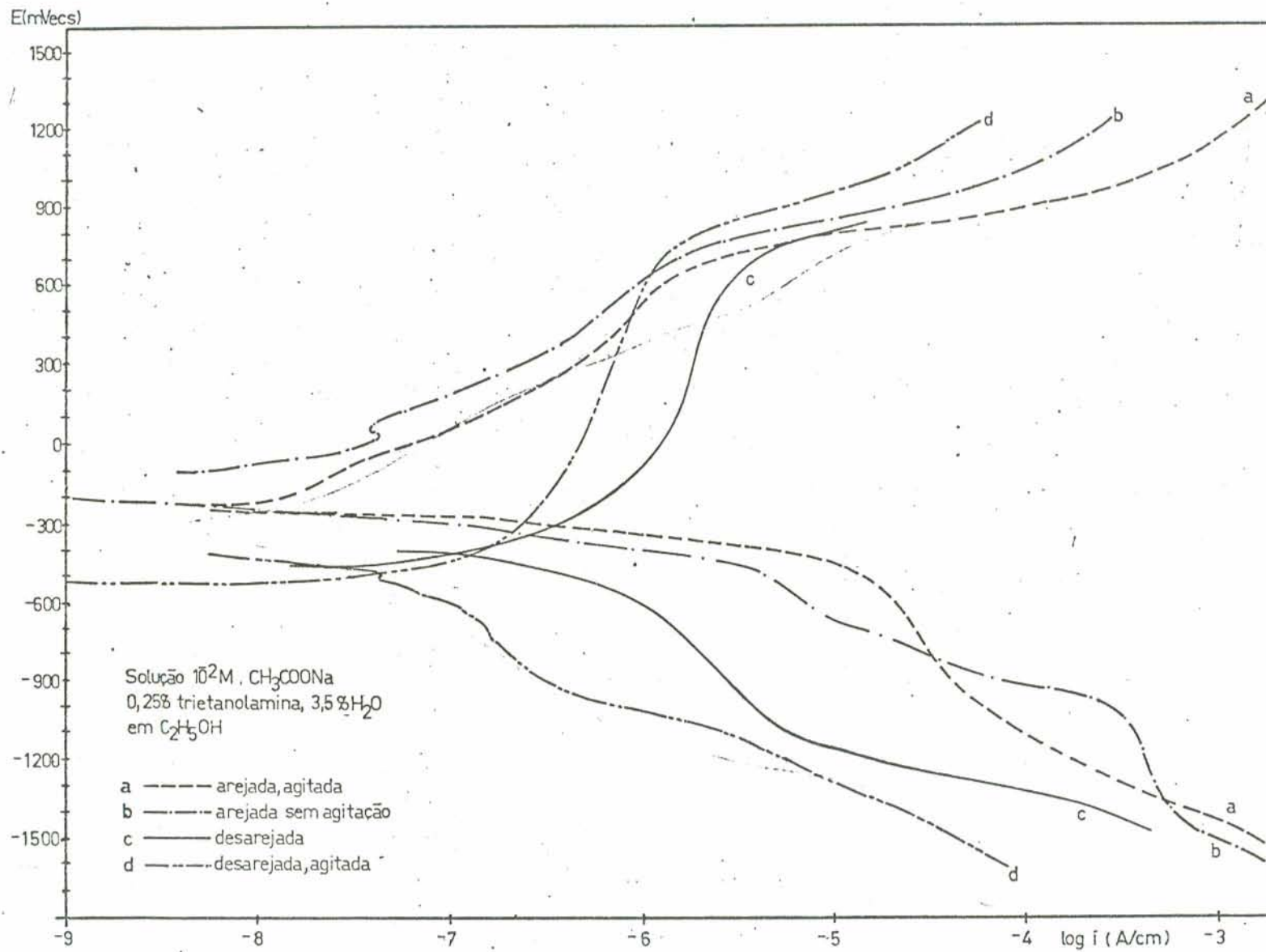


Fig. 8 - Curvas de polarização potenciostática com e sem arejamento, com e sem agitação, do aço AISI 1010 em solução a 0,25% de trietanolamina em álcool etílico a 96,5%.



Nos ensaios arejados sem agitação b a onda maior, que nos casos anteriores coincidia em valor aproximado com o ensaio agitado a, mostra um valor mais elevado ( $7 \times 10^{-4}$ ) e a pré-onda continua aparecendo no mesmo valor.

#### II-B-1.4. Sobreposição dos três meios arejados sem agitação:

Como se pode notar nesta sobreposição de curvas na figura 9, nas anódicas o meio que contém o aditivo comercial está mais à esquerda do que as outras. Já o mesmo não se pode dizer das catódicas, onde as três praticamente coincidem em todos os seus pontos.

#### II-B-1.5. Ensaio em solução de $10^{-2}$ M de perclorato de sódio em álcool etílico 96,5%:

Os ensaios realizados neste meio foram desarejados e sem agitação, os quais podem ser observados na figura 10. Em potenciais próximos a  $+240 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e densidade de corrente de  $3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ , começa a haver uma inflexão na curva sugerindo uma forte tendência à passivação. A densidade de corrente diminui até  $7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  para logo aumentar muito lentamente até um potencial de  $+900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , a partir do qual aumenta rapidamente.

Na curva catódica há uma inflexão em valores de  $10^{-6}$  e  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  de densidade de corrente e, para potenciais próximos a  $-1550 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , nota-se o despreendimento de um gás que se supõe seja hidrogênio (10, 13).

Na mesma figura 10, houve uma superposição dos meios desarejados contendo acetato e aditivo, acetato e trietanolamina e só acetato.

Observe-se o deslocamento das mesmas para a esquerda em relação ao meio contendo só perclorato de sódio.

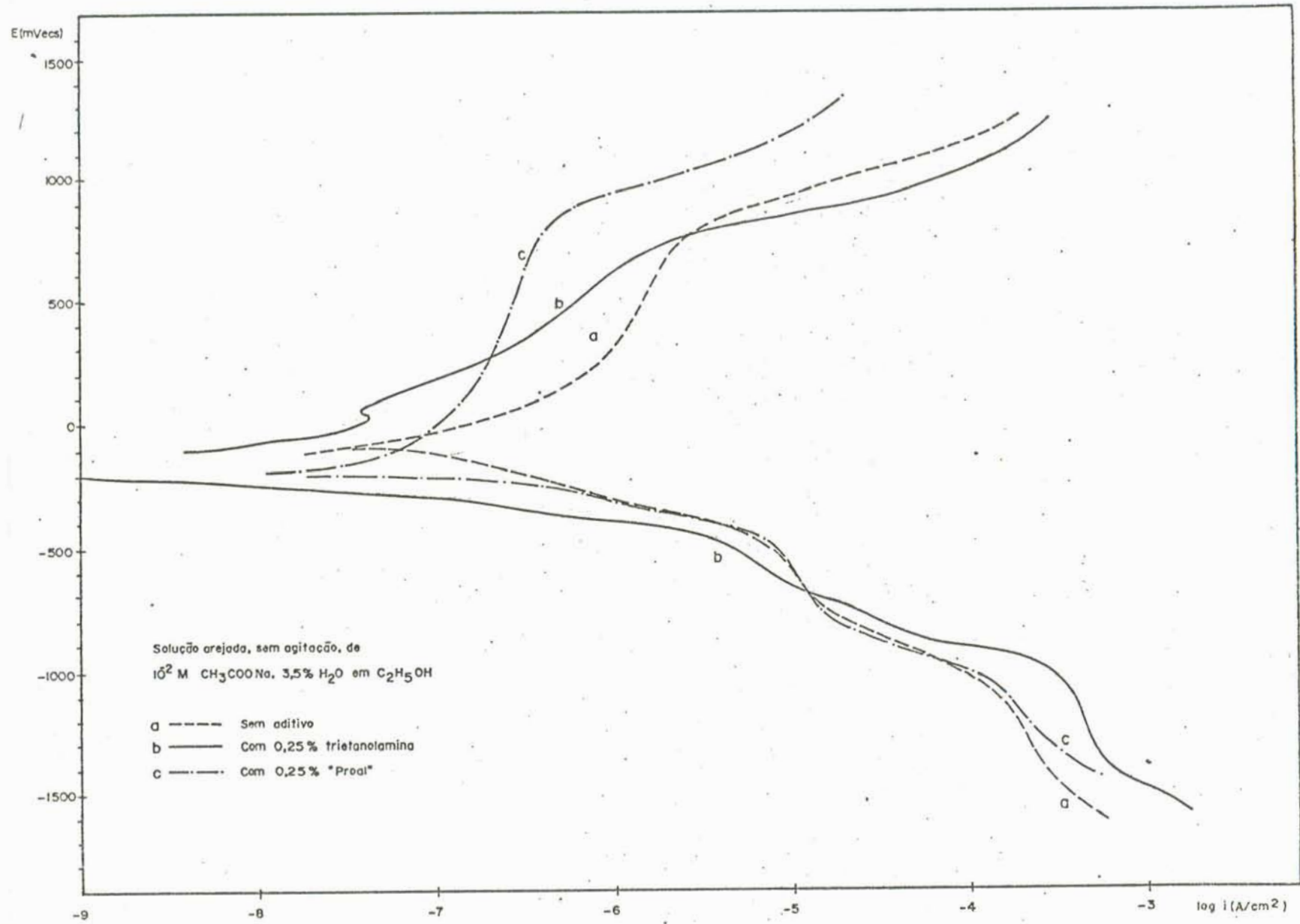


Fig. 9 - Sobreposição das curvas de polarização potenciostática do aço AISI 1010 em solução de  $10^{-2}$ M de acetato de sódio,  $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de "proal",  $10^{-2}$ M de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina em álcool etílico a 96,5 % em meio arejado e sem agitação.

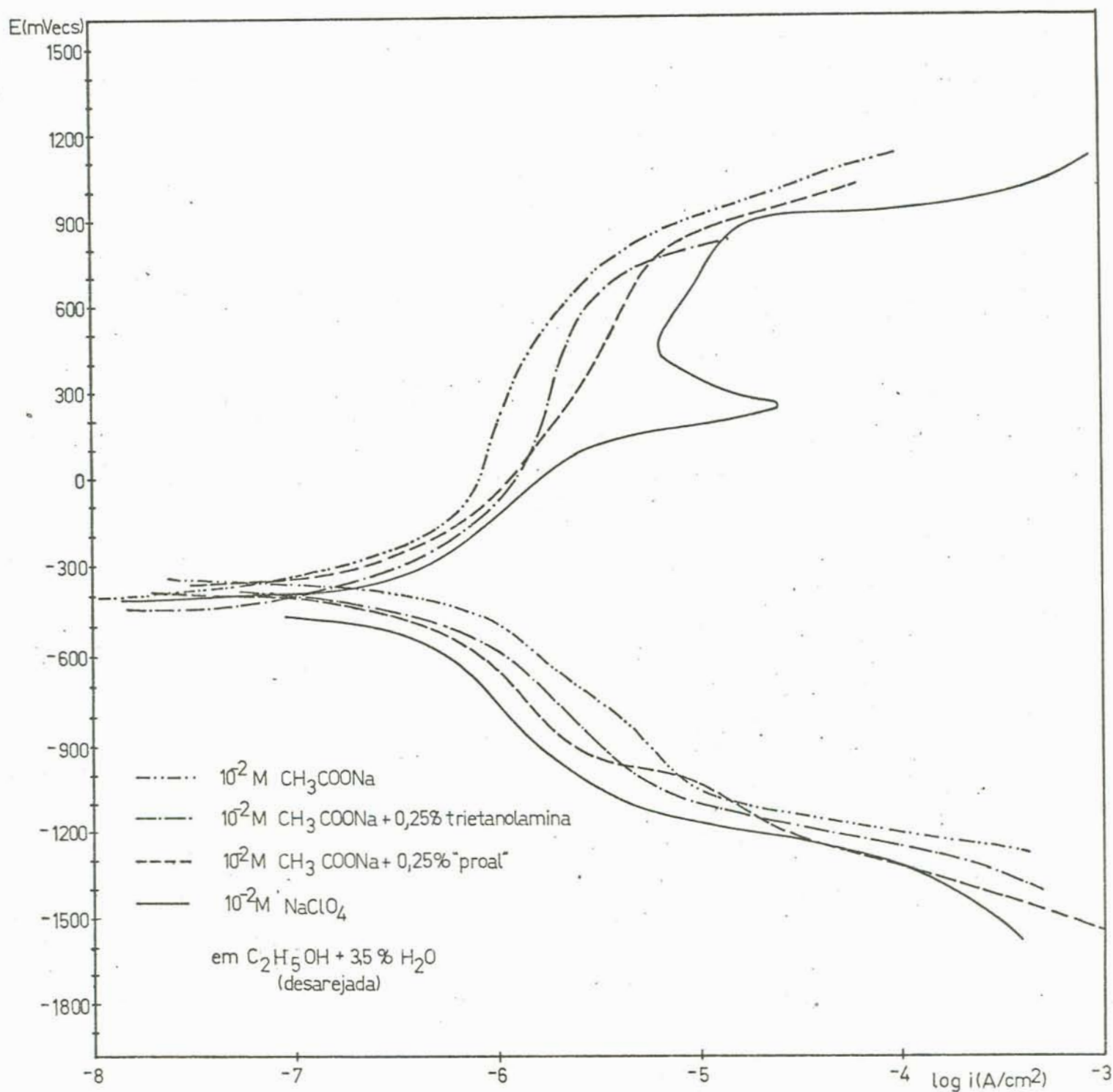


Fig.10 - Sobreposição de curvas de polarização do aço AISI 1010 em solução de  $10^{-2} \text{ M}$  de acetato de sódio,  $10^{-2} \text{ M}$  de acetato de sódio + 0,25% de "Proal",  $10^{-2} \text{ M}$  de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina,  $10^{-2} \text{ M}$  de perclorato de sódio em álcool etílico a 96,5% em meio desarejado e sem agitação.



II-B-1.6. Ensaio em solução de acetato de sódio  $10^{-2}$  M em meio aquoso:

Para se ter uma idéia da influência do eletrólito suporte (acetato de sódio) sobre o comportamento anódico do aço, traçou-se curvas potenciostáticas com e sem agitação em solução aquosa desse sal, arejada, conforme se observa na figura 11.

No meio não agitado há uma tendência à passivação nos potenciais de  $-100$  e  $+100$  mV<sub>ECS</sub> nos dois ensaios feitos sob as mesmas condições, alcançando um potencial de  $+550$  e  $+450$  mV respectivamente, após o qual a densidade de corrente aumenta rapidamente. No meio agitado não fica tão evidente a tendência à passivação, mas aparece uma polarização pequena até valores de potencial inferiores ao do meio não agitado, apresentando em seguida um rápido aumento na densidade de corrente.

As curvas catódicas agitadas e não agitadas apresentam uma onda bem definida em valores de densidade de corrente de  $5 \times 10^{-4}$  e  $2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>.

No início da curva não agitada há uma diminuição brusca da densidade de corrente, que logo tende a crescer novamente.

II-B-1.7. Ensaio de polarização sobre platina em solução  $10^{-2}$  M de acetato de sódio em álcool 96,5%:

Com a finalidade de observar o comportamento eletroquímico do álcool hidratado, realizaram-se curvas potenciostáticas em meio não agitado, usando a platina como eletrodo. Os resultados se observam na figura 12.



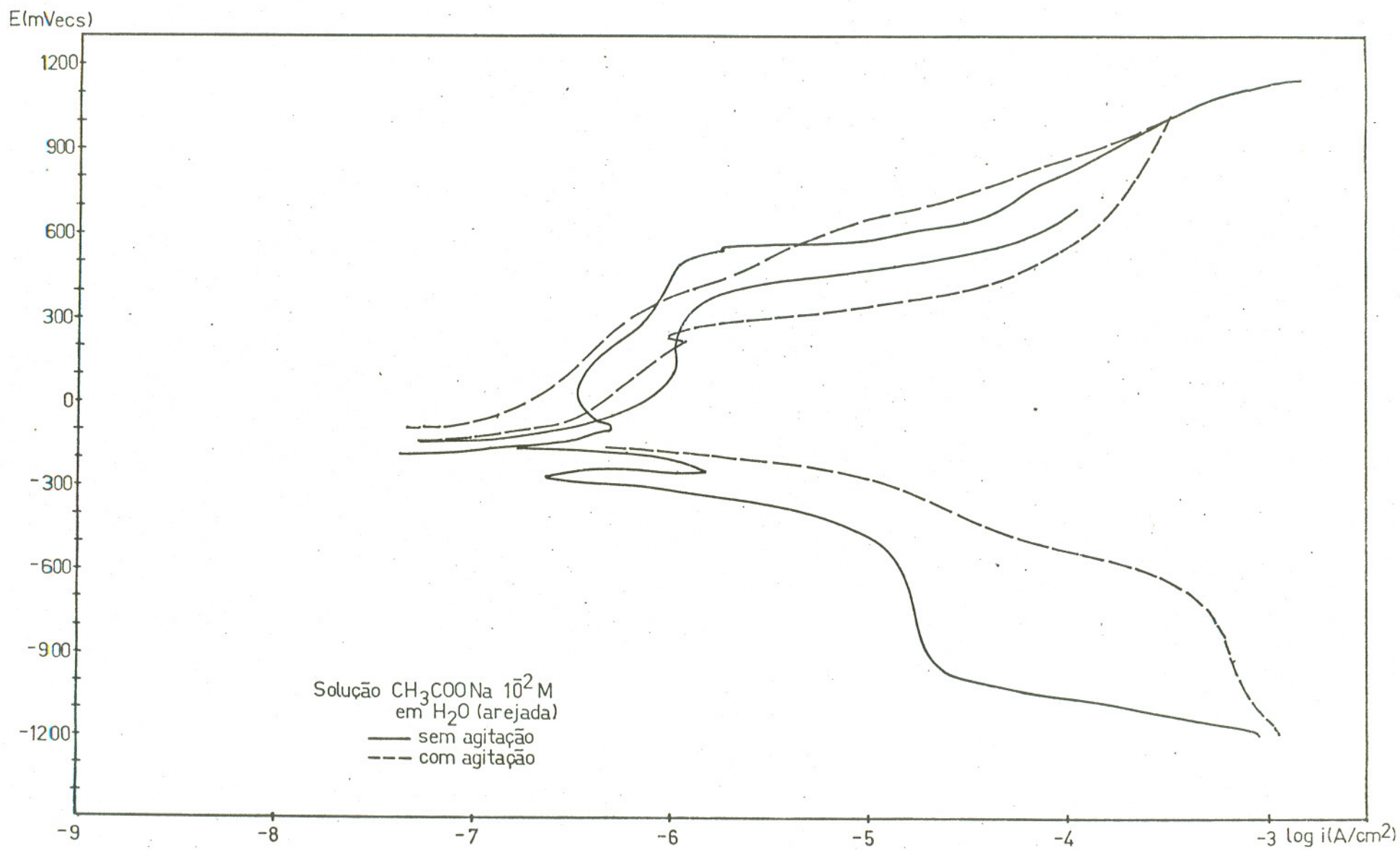


Fig.11 - Curvas de polarização potenciostática do aço AISI 1010 em solução aquosa de  $10^{-2} \text{ M}$  de acetato de sódio, com arejamento, com e sem agitação.

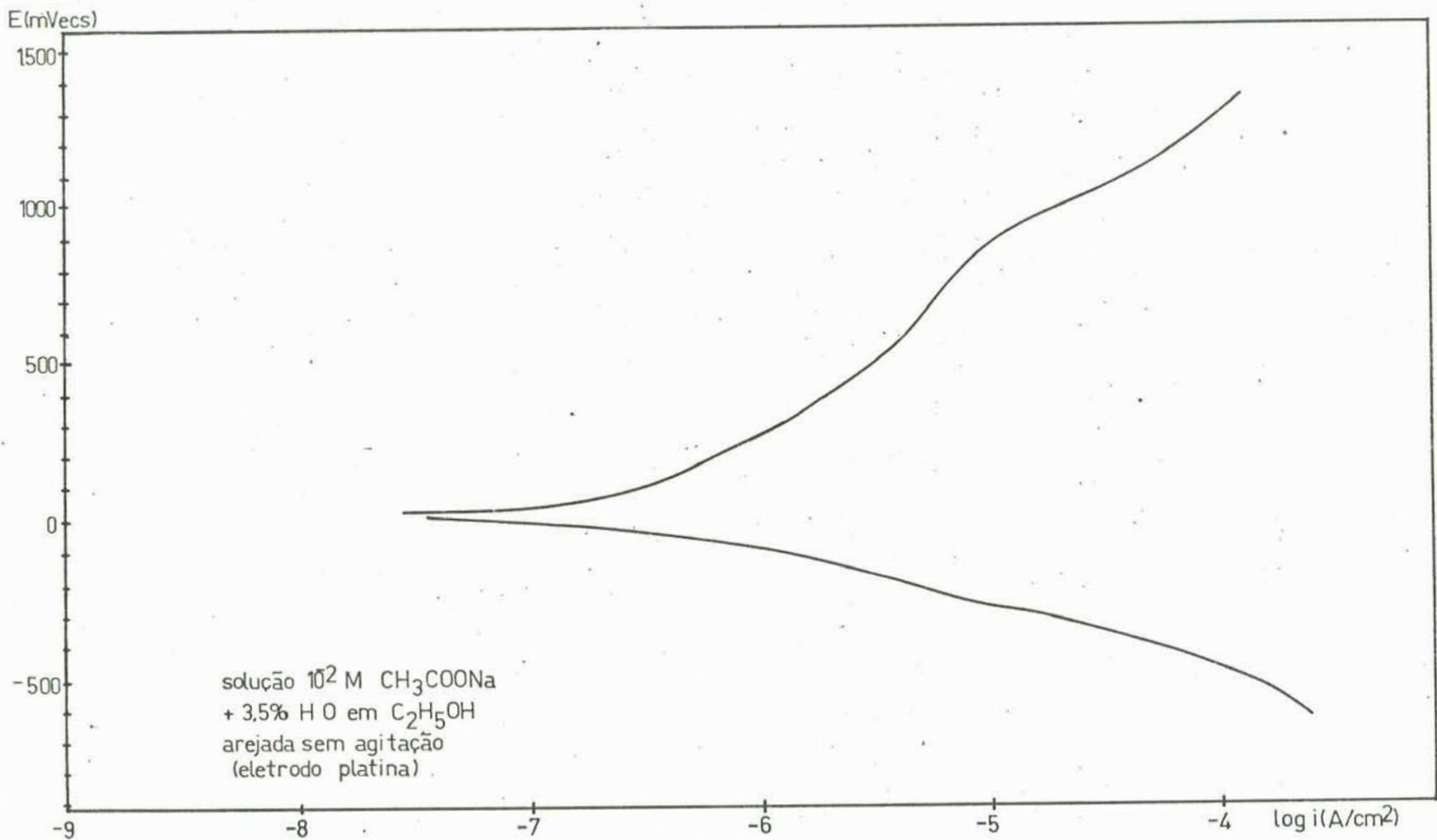


Fig.12 - Curvas de polarização potencioestática da platina em solução  $10^{-2}$  M de acetato de sódio em álcool etílico a 96,5% em meio arejado e sem agitação.

Nota-se que o logaritmo da densidade de corrente , tanto na curva anódica quanto na catódica, varia quase que linearmente com o aumento de potencial.

No quadro abaixo podem-se observar os valores dos potenciais de corrosão dos meios estudados.

TABELA II-2

SOLUÇÃO	AREJADA	AREJADA	DESARE-	DESAREJADA
	$E_c$ (mV <sub>ECS</sub> )	EAGITADA $E_c$ (mV <sub>ECS</sub> )	JADA $E_c$ (mV <sub>ECS</sub> )	E AGITADA $E_c$ (mV <sub>ECS</sub> )
$C_2H_5OH$ 96,5% + $10^{-2}M$ $CH_3COONa$	- 112	- 255	- 297	- 390
$C_2H_5OH$ 96,5% + $10^{-2}M$ $CH_3COONa$ + 0,25% Adi- tivo.	- 100	- 195	- 395	- 390
$C_2H_5OH$ 96,5% + $10^{-2}M$ $CH_3COONa$ + 0,25% de $(C_2H_4OH)_3N$	- 261	- 225	- 420	- 450
$C_2H_5OH$ 96,5% + $10^{-2}M$ $NaClO_4$	-	-	- 400	-
$CH_3COONa$ $10^{-2}M$ Aquoso	- 130	- 70	-	-

Observa-se que nos meios desarejados os valores dos potenciais de corrosão são mais baixos do que nos arejados.

O potencial de corrosão da solução com perclorato de sódio em álcool etílico é mais baixo do que o correspondente com acetato de sódio.

## II-B-2 - Curvas de Polarização Potenciostática a Potencial Constante

As formas das curvas de variação da corrente em função do tempo, com aplicações de potenciais diferentes, estão graficadas nas figuras 13, 14 e 15.

II-B-2.1. Solução de álcool etílico 96,5% +  $10^{-2}$  M de acetato de sódio:

Neste meio observa-se (figura 13) uma queda da densidade de corrente, no início dos ensaios, para todas as curvas com ou sem agitação. No transcorrer dos mesmos, não há variações bruscas das densidades de corrente.

II-B-2.2. Solução de álcool etílico 96,5% +  $10^{-2}$  M de acetato de sódio + 0,25% de aditivo comercial:

Mantém-se o formato das curvas, como no meio anterior, o que se pode ver na fig. 14, existindo uma queda da densidade de corrente no início dos ensaios. Na aplicação de 100 mV acima do potencial de corrosão para meios agitados ou não, há, à diferença dos outros ensaios, um leve aumento da densidade de corrente no início dos mesmos, para logo oscilar ao redor de valores próximos, mas com uma variação brusca, para o ensaio sem agitação após uma hora. Mesmo assim, mantém-se praticamente constante.

II-B-2.3. Solução de álcool etílico 96,5% +  $10^{-2}$  M de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina:

Neste meio os dados graficados na figura 15, em potenciais de +1000 mV<sub>ECS</sub> para o meio sem agitação, mostram que a densidade de corrente aumenta com o tempo. Com agitação isto não ocorre, sendo que a densidade de corrente se



mantém quase constante, à semelhança das outras curvas para os demais potenciais.

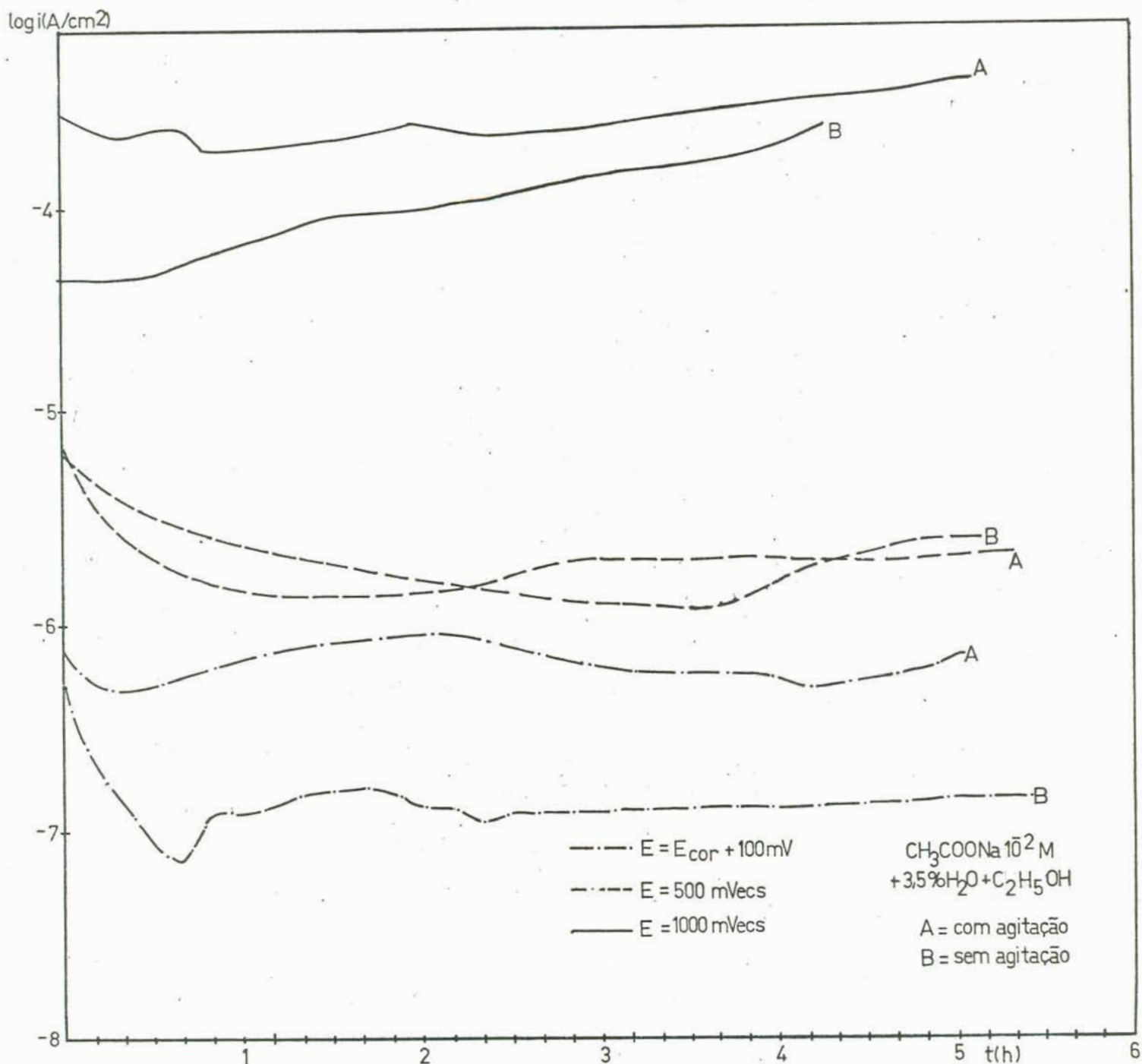


Fig.13 - Curvas a potencial constante do aço AISI 1010 em solução 10<sup>-2</sup> M de acetato de sódio em álcool etílico a 96,5% em meio arejado, com e sem agitação.

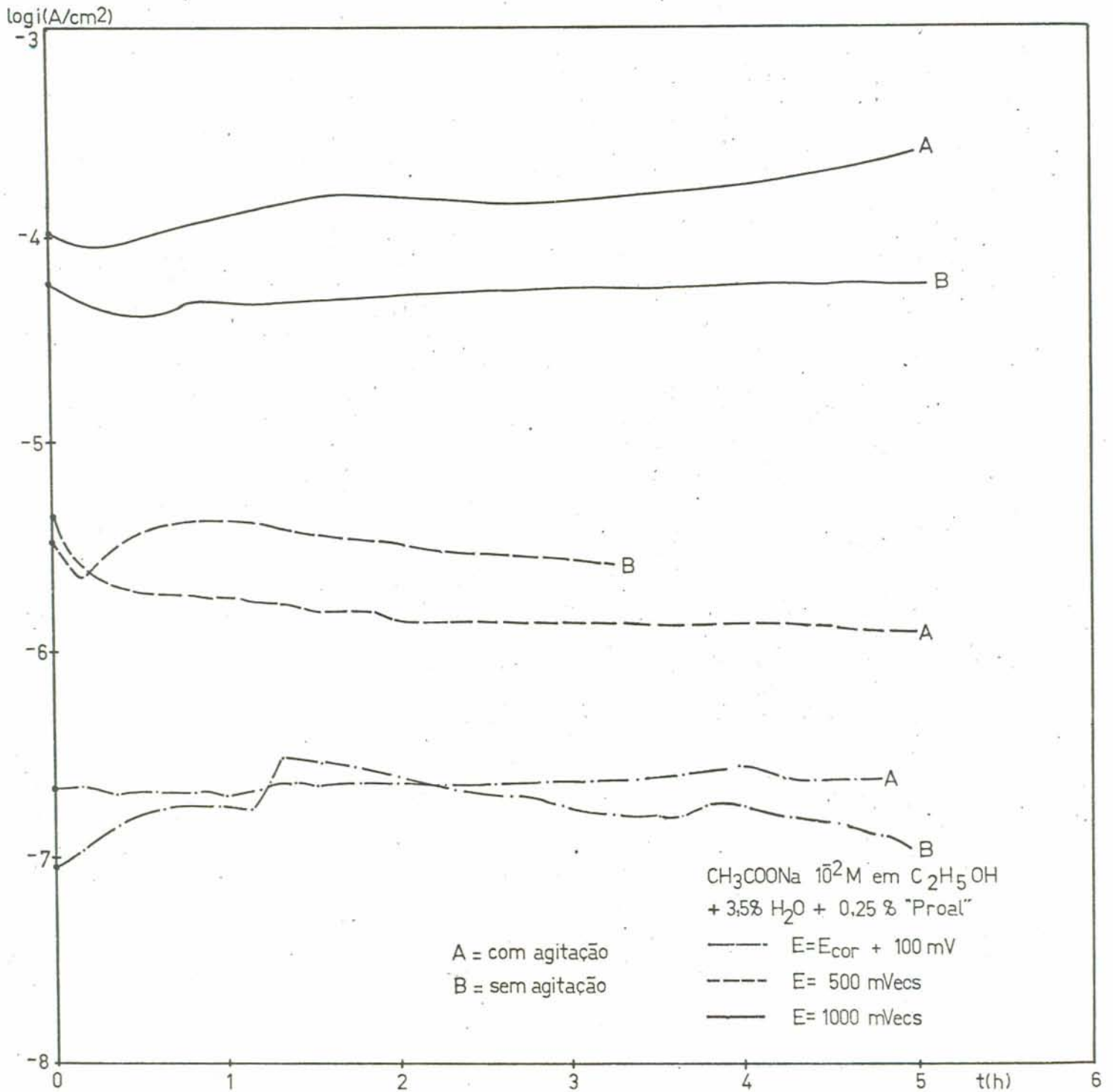


Fig.14 - Curvas a potencial constante do aço AISI 1010 em solução 10<sup>-2</sup> M de acetato de sódio + 0,25% de "Proal" em álcool etílico a 96,5% em meio arejado, com e sem agitação.

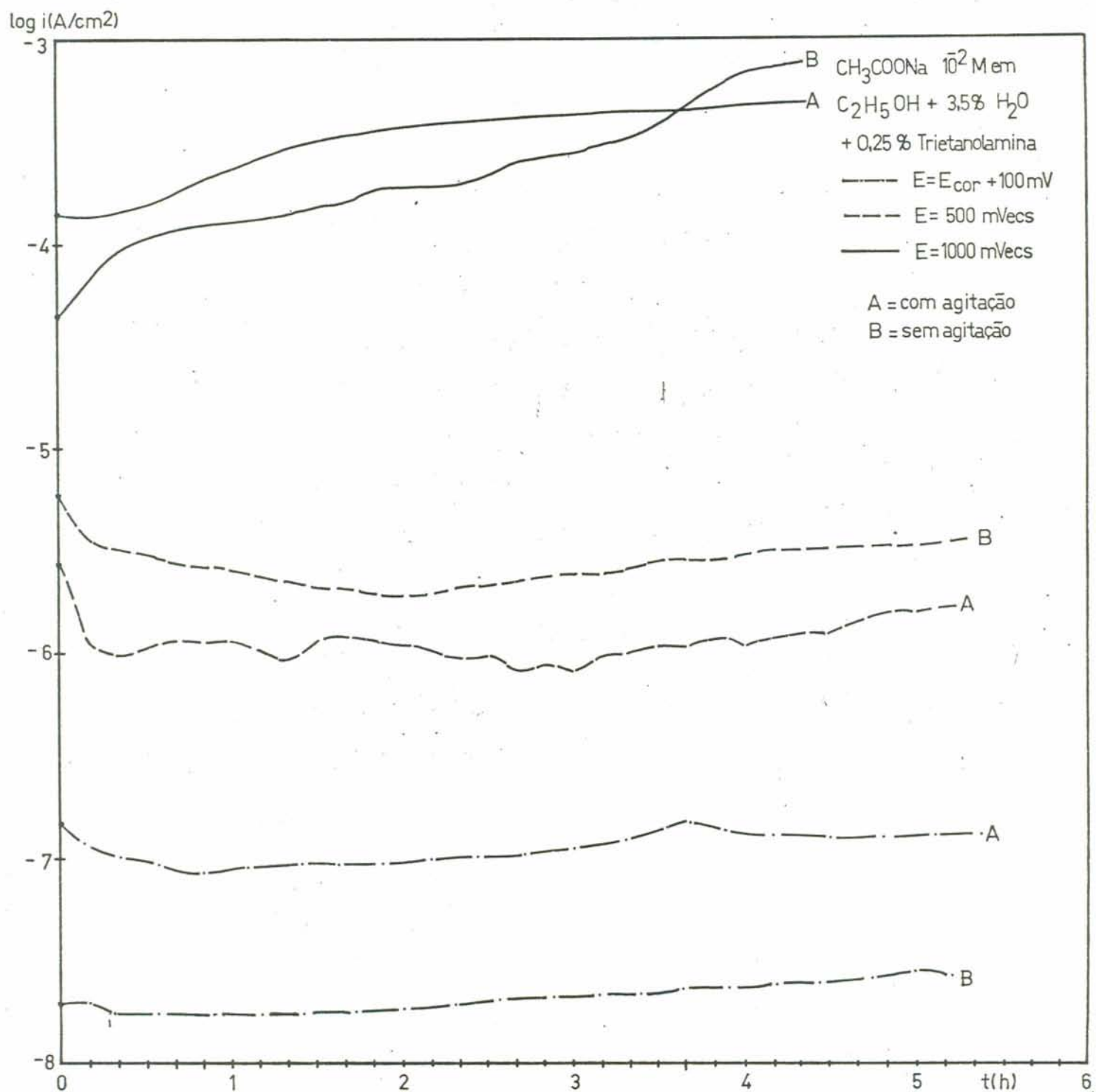


Fig.15 - Curvas a potencial constante do aço AISI 1010 em solução de  $10^{-2} \text{ M}$  de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina em álcool etílico a 96,5% em meio arejado, com e sem agitação.

#### II-B-2.4. Técnica de raspagem:

Estes ensaios foram realizados nos três meios já estudados, a um potencial de  $+500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , sem agitação. Na figura 16 se observa os pites que apareceram nos meios contendo acetato ou este e aditivo comercial e, na figura 18, o risco no meio contendo trietanolamina sem nenhum pite.

Note-se que os pites aparecem sobre o risco no caso da solução de acetato e da que contém aditivo comercial.

Na figura 17 estão graficados os dados "i" vs. "t" dos meios estudados em ambiente arejado, antes e depois da raspagem.



Fig.16 - Detalhe dos pites formados no aço AISI 1010 sobre o risco feito a  $+500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  em solução alcoólica contendo  $10^{-2} \text{ M}$  de acetato de sódio, e também em solução contendo 0,25% de "Proal", em meio arejado e sem agitação.100X



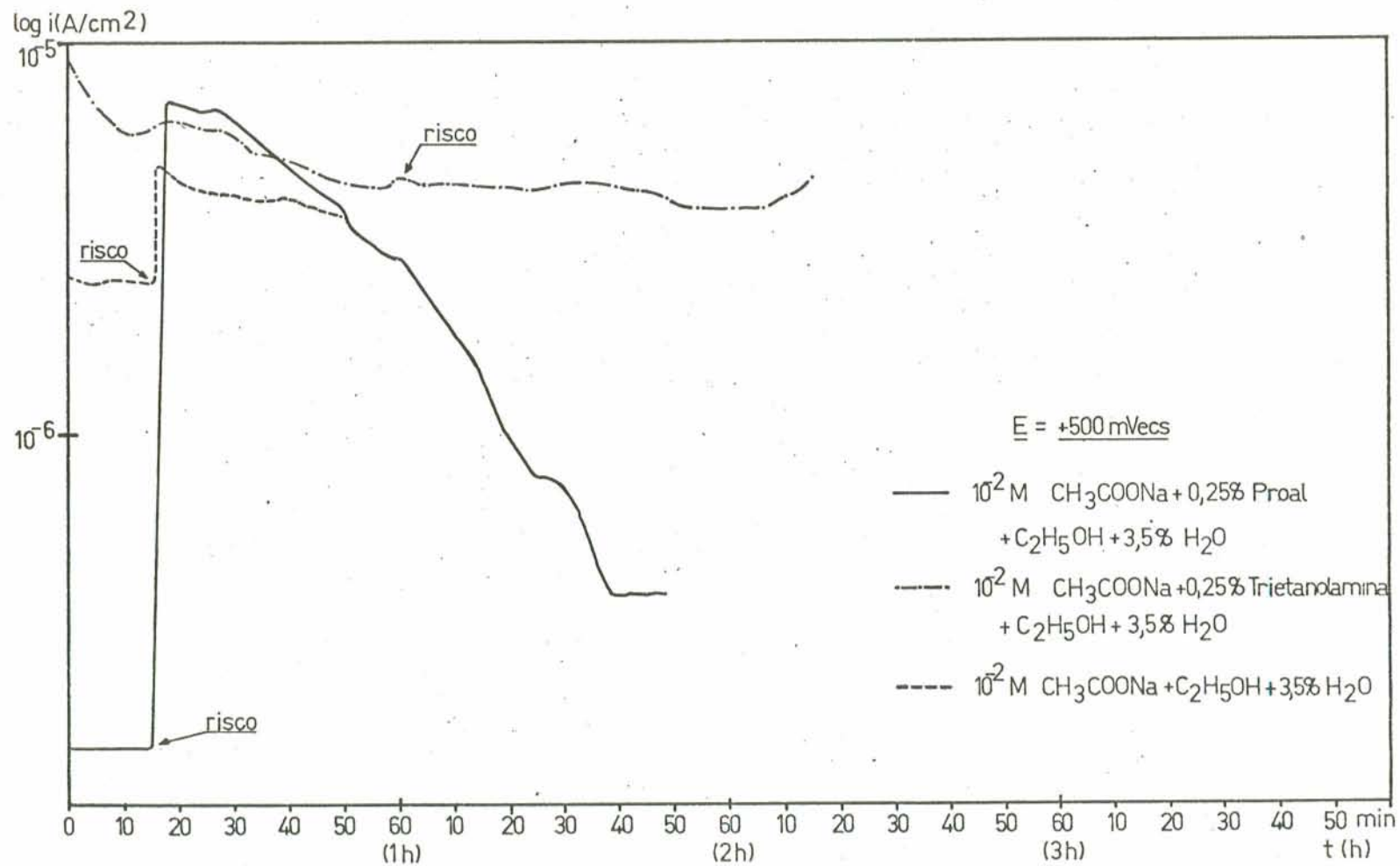


Fig.17 - Curvas a potencial constante com técnica de raspagem a  $+500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  em soluções de  $10^{-2} \text{ M}$  de acetato de sódio + 0,25% de "Proal",  $10^{-2} \text{ M}$  de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina, em meio arejado e sem agitação.



Fig.18 - Detalhe do risco feito no aço AISI 1010 em solução de  $10^{-2}$  M de acetato de sódio + 0,25% de trietanolamina, apresentando ausência de pites a  $+500$  mV<sub>ECS</sub> em meio arejado e sem agitação. 50 X.

#### II-B-2.5. Ensaios a longo prazo:

O surgimento de um ataque localizado em alguns dos meios estudados e a aparente imunidade do aço com outros meios, foi observado em ensaios de imersão a longo prazo. Os resultados estão sumarizados na Tabela II-3.

TABELA II-3

	MEIO	TIPO DE ATAQUE	TEMPO (Meses)
A	$C_2H_5OH$ , 96,5°GL, comercial, arejado.	Intenso Localizado (Pite)	6
B	$C_2H_5OH$ P.A + 3,5% $H_2O$	Raro Localizado (Pite)	4
	$C_2H_5OH$ P.A + 3,5% $H_2O$ + $10^{-2}$ M $CH_3COONa$	Nenhum	9
	$C_2H_5OH$ P.A + 3,5% $H_2O$ + + $10^{-2}$ M $CH_3COONa$ 0,25% Aditivo Comercial	Nenhum	9
	$C_2H_5OH$ P.A + 3,5% $H_2O$ + $10^{-2}$ M $CH_3COONa$ + 0,25% $(C_2H_4OH)_3N$	Nenhum	9
C	$C_2H_5OH$ carburante 93,91°INPM	Intenso Localizado (Pite)	1,5
	$C_2H_5OH$ carburante 93,91°INPM + 0,25% Aditivo Comercial	Nenhum	1,5
	$C_2H_5OH$ carburante 93,91°INPM + $10^{-2}$ M $CH_3COONa$	Nenhum	1,5
D	$C_2H_5OH$ carburante 93,91°INPM Meio desarejado	Generalizado	2

Na figura 19, se observa uma amostra de aço que es  
teve imersa em solução de álcool etílico comercial .



Fig.19 - Amostra de uma chapa de aço AISI 1010 proveniente do ensaio a longo prazo em álcool comercial.



### III - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

#### III-A. DISCUSSÃO

Os dados obtidos no presente trabalho, quando comparados com os de outros autores (12, 13) que trabalharam com álcool etílico hidratado mas com outros eletrólitos suporte (tal como  $\text{NaClO}_4$ ), revelaram um comportamento diferente do aço neste meio.

#### III-A-1 - Ensaio de Polarização Potenciostática

##### a - Curvas Anódicas:

A forma das curvas anódicas apresentadas em álcool etílico adicionado das diversas espécies químicas, se mostram parecidas entre si, mas diferentes com relação a das de outros autores (12).

Uma zona ativa, seguida de passivação, com diminuição da densidade de corrente, como aconteceria em meio aquoso com presença de alguma substância passivante, não se observa. Existe, porém, uma região de potenciais em que a corrente aumenta muito lentamente, isto é, a polarização é alta. Este fato sugere a formação ou espessamento de um filme na superfície do metal, que retardaria a reação de dissolução do metal. Se isto acontecer, é de se esperar que tanto a dissolução do metal quanto a formação do filme sejam reações anódicas, de maneira semelhante ao que ocorre em meio aquoso.

Em valores de potencial em torno de  $+900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , pa-

rece haver desprendimento de oxigênio, pela forma da curva, a pesar de não se perceber o desprendimento do mesmo sobre o corpo de prova, pois não se deve esquecer que a sua elevada solubilidade no meio alcoólico poderia impedir a formação de bolhas. Alguns autores (10, 11, 13) citam a alta solubilidade deste gás em meio alcoólico.

Uma maneira de explicar a passivação no meio contendo só acetato de sódio, seria através da adsorção dos ânions acetato.

Uhlig e Cook (16), que estudaram a corrosão sob tensão em meio aquoso, sugerem que quando ânions como o acetato estão presentes numa solução contendo também cloretos, a adsorção competitiva favoreceria o primeiro.

Mussoi e Castro (24) acharam em meio aquoso contendo acetato que, para concentrações baixas do ânion (da ordem de  $10^{-1}$  M), não apresentava passivação, a menos que se aumentasse o pH. Poderia se pensar que o íon acetato neste meio teria muitas moléculas de água para deslocar da superfície do metal e, portanto, quantidades pequenas deste íon seriam escassas para se adsorver e passivar todo o metal. No meio alcoólico em estudo, existe pouca água, o que permitiria que o íon acetato a deslocasse e se adsorvesse em seu lugar, mesmo com uma concentração relativamente baixa ( $10^{-2}$  M).

Os autores acima ainda sugerem que, na região difusa da dupla camada, haveria um acúmulo de íons acetato que impediria a difusão dos íons metálicos para a solução. Se isto acontecesse, com a agitação as curvas deveriam se deslocar para a direita. No caso presente isto não acontece, pois o ensaio com agitação apresenta valores de densidade de corrente menores do que o meio não agitado. O fato de o acetato poder exercer um efeito tamponante não deve ser ignorado, pois pode

ria se formar uma concentração mínima de ácido acético que estabelecesse uma relação de concentrações entre o sal e o ácido ótima para fixar um valor de pH.

Em meio aquoso, quando as moléculas de água solvatam o cátion (por exemplo,  $\text{Fe}^{++}$  ou  $\text{Fe}^{+++}$ ) e posteriormente ocorre a formação de um óxido ou hidróxido, acontece a liberação de íons hidrogênio, baixando o pH da solução. De maneira semelhante, em meio alcoólico poderia este mecanismo acontecer devido às moléculas de água presentes. O ácido acético poderia se formar durante a dissolução do metal, em que haveria um aumento da concentração de H, isto é, a liberação de íons hidrogênio, unindo-se estes com o ânion acetado  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

O aditivo comercial promoveu valores de densidades de corrente mais altos em meio agitado.

A idéia do acúmulo de espécies químicas do aditivo na região difusa da dupla camada, poderia ser levada em consideração para explicar a passivação provocada pelo mesmo, que, por sua vez, deve ser influenciada pela presença do ânion acetato. Supondo que este aditivo comercial fosse uma amina, sente-se a influência do átomo de nitrogênio, que tenderia a se adsorver na superfície do metal, enquanto que o acetato, por um lado poderia se adsorver e, por outro, fixaria o pH, como explicado anteriormente. Além destas duas maneiras, propostas para explicar o processo de inibição apresentado neste meio, sugere-se também a existência de acúmulo de ânions na região difusa da dupla camada que, no estado estacionário, poderia dificultar ainda mais a chegada de íons agressivos, existentes no meio, até a superfície do metal ou poderiam impedir a passagem dos íons metálicos para a solução. No mesmo meio, com agitação, nota-se um deslocamento da curva para a direita, o que seria explicado pela dispersão dos ânions, proporcionando



valores de densidades de corrente maiores.

Na inflexão que se apresenta nas curvas anódicas em torno de  $-100$  a  $+100$  mV<sub>ECS</sub> em meio alcoólico parece ter início a passivação, pois tornando o potencial mais nobre a partir do potencial de corrosão, observa-se apenas ou a dissolução de ferro na solução ou a possível oxidação do solvente.

No meio aquoso contendo acetato se observa que, em torno da mesma faixa de potenciais com valores de densidade de corrente da ordem de  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>, este início de passivação ocorre. Já no meio agitado o mesmo não acontece, observando-se uma polarização pequena com valores de densidades de corrente sempre crescentes.

Comparando as densidades de corrente de passivação em meio alcoólico adicionado de CH<sub>3</sub>COONa e NaClO<sub>4</sub>, cujos valores são da ordem de  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> respectivamente, observa-se o efeito inibidor do acetato quando comparado com o perclorato. Os ensaios contendo NaClO<sub>4</sub> como eletrólito suporte, utilizado por outros autores, mostram uma região de passividade para valores de potenciais mais altos e com densidades de corrente mais elevadas do que os que se encontrou no meio contendo acetato.

Com relação à trietanolamina, é conhecido que ela inibe a corrosão numa boa faixa de potenciais, onde é estável, possibilitando uma avaliação eletroquímica (18). O seu poder inibidor se estende também aos meios contendo ácido clorídrico estacionário, porém, quando o mesmo está em movimento a inibição não é apreciável, ao contrário, pode até haver aceleração da dissolução (17).

Segundo Putilova e colaboradores, isto estaria associado à formação de complexos compostos do inibidor com o me-



tal em camadas mais espessas que a camada laminar junto ao corpo de prova, películas estas que seriam destruídas pelo líquido em movimento.

Idéia semelhante poderia ser sugerida para explicar a leve defasagem das curvas em meio arejado, agitado ou não, contendo trietanolamina, mas para os meios desarejados o contrário acontece (figura II 8). A defasagem das curvas em meio arejado é tão leve que poderia se pensar que o filme que se formaria seria muito firme, talvez se ligando ao metal através do átomo central de nitrogênio pelo compartilhamento de elétrons e pela ligação da mesma molécula através das pontes de hidrogênio, como tem se aventado para meios aquosos.

A diferença entre o meio desarejado agitado ou não, poderia se explicar supondo que em princípio o átomo central se ligue ao metal. Por ser uma amina não estereamente impedida, com a agitação, as moléculas do inibidor poderiam ondular, oferecendo oportunidade para novas moléculas de trietanolamina se ligarem ao metal, tornando-o ainda menos vulnerável.

Muito importante, porém, é lembrar a reação de redução do oxigênio, que com a agitação é facilitada, embora o meio seja desarejado. Cabe lembrar que nos ensaios com desarejamento sempre houve problemas ao excluir oxigênio do sistema. A corrente de redução do oxigênio seria talvez suficientemente alta para mostrar valores menores de densidades de corrente anódica para o meio agitado.

Nas curvas anódicas em todos os meios desarejados, um fato notório é o de as densidades de corrente serem maiores que no meio arejado; se bem que, por um lado, a simultânea redução catódica no meio arejado faça com que se registrem correntes anódicas menores, poderia se supor que a

ausência do oxigênio facilita a dissolução do metal. Este fato foi constatado por outros autores (13) e mesmo em ensaios em andamento (23) percebe-se que realmente a falta de oxigênio conduz a um ataque generalizado e mais rápido do que em meio arejado, com o mesmo tempo de exposição, onde se observa um ataque localizado.

Nos ensaios com exclusão de oxigênio, observou-se um filme iridescente e quase escuro no corpo de prova e formação dos produtos de corrosão que, segundo Dalkaine, podem ser sais de ferro insolúveis no álcool. Nos meios arejados isto não acontece.

Na sobreposição das curvas anódicas para meios arejados, mostra-se uma tendência de a adição de trietanolamina e do aditivo comercial deslocarem as curvas para valores menores de corrente, denotando a ação inibidora destas substâncias. No entanto, a potenciais próximos ao de corrosão fica difícil afirmar esta influência, o que é aliás corroborado pelos valores não conclusivos das correntes de corrosão medidas pelo método de polarização linear:

- solução alcoólica de acetato sem aditivo 0,11  $\mu$ A
- solução alcoólica com aditivo comercial 0,26  $\mu$ A
- solução alcoólica com trietanolamina 0,35  $\mu$ A

Estes valores, embora dêem uma ordem de grandeza da corrente de corrosão, não podem, no entanto, ser tomados como exatos, devido principalmente a dois fatores: a) dificuldade de escolha de uma "inclinação de Tafel", já que as curvas, tanto anódicas como catódicas, obviamente não apresentam uma zona linear; b) o fato de a corrosão, nestes meios alcoólicos arejados, tender a ser localizada, tipo pite e por frestas, não uniforme.

Os valores dos " $i_{corr}$ " são, porém, de qualquer modo baixos, quando comparados aos de outros autores (12), que



já afirmam que os encontrados por eles são pequenos. Pode-se supor, pois, que os três meios exercem ação inibidora, fato confirmado pelos ensaios a longo prazo, onde, conforme o quadro II-3, não se nota corrosão em nenhuma das amostras colocadas nestas soluções arejadas.

Na figura II.10 se observa que quando as soluções são desarejadas, se confirma a redução dos valores de corrente a nódica nas soluções contendo acetato, quando comparados com a que contém perclorato de sódio, evidenciando também, na au sência de oxigênio, a ação inibidora das soluções com acetato de sódio.

Não se exclui a possibilidade de um efeito sinérgico para os pares aditivo-acetato e trietanolamina-acetato, se bem que para isto se confirmar dever-se-ia levantar curvas em soluções contendo só trietanolamina ou só o aditivo.

Com relação a uma possível oxidação do solvente ou mesmo à sua redução, alguns autores (11) têm estudado este aspecto, chegando a concluir que o álcool etílico, em potenciais de interesse para análise eletroquímica, não sofre nenhuma alteração importante. Para o metanol tem se achado os mesmos resultados (2).

Nas curvas de polarização da platina (figura II.12), observa-se que alguma reação de oxidação deve estar acontecendo sobre ela. A potenciais elevados, é provável a evolução de oxigênio a partir da água dissolvida no álcool, porém, em potenciais próximos ao de circuito aberto, é difícil supor outra reação de oxidação que não envolva o solvente. Se existisse hidrogênio molecular na solução, poderia se pensar que a reação de oxidação deste estaria ocorrendo, porém o meio não contém estas moléculas. Dalkaine supõe que o solvente (etanol) sofra uma oxidação, mas este é ainda um processo

em estudo; no entanto, sobre o eletrodo de platina poderia se supor que seja esta a reação que ocorre, ou a oxidação de algum contaminante orgânico do álcool.

#### b - Ensaios Potenciostáticos Catódicos:

Em todas as curvas catódicas arejadas, agitadas ou não, nos três meios em estudo, observa-se em torno de  $i = 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, uma densidade de corrente limite que indica a reação de redução do oxigênio. Antes desta onda surgir, nota-se uma pré-onda nos meios não agitados em torno de  $i = 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>.

Da literatura pouco se sabe do surgimento desta pré-onda, mas todos os autores parecem concordar em que a reação de redução seja a do oxigênio, pelo menos nos meios arejados. No caso em estudo, poderia se explicar a primeira onda como correspondendo à redução de algum filme existente na superfície do metal, alcançando o valor de  $i = 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, onde se reduziria totalmente e permitiria, para potenciais inferiores, que a reação de redução do oxigênio se desse mais facilmente até atingir-se a corrente limite da ordem de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>.

Por outro lado, poderia se supor também que a própria reação do oxigênio se desse por dois mecanismos diferentes, isto é, em dois passos diferentes.

No meio aquoso, Schorchelletti (24) propõe que a reação de redução do oxigênio sobre os metais (por exemplo, ferro) poderia ser dificultada pela formação de ferrugem, acarretando, portanto, densidades de corrente de redução catódicas para o oxigênio inferiores do que sem óxido. Isto sugere que existam mecanismos diferentes para o oxigênio reduzir-se, sobre o metal, com e sem óxido. Cunha e D'Alkaine sugerem que exista uma primeira etapa de redução do oxigênio, que com o desarejamento desaparece.



No caso em estudo, também deve-se considerar possíveis reações de redução de espécies químicas orgânicas presentes no álcool etílico puro.

Nos meios agitados esta pré-onda desaparece, o que poderia indicar que a agitação favoreceria a redução do filme, proporcionando maior facilidade para a reação de redução do oxigênio. Se existisse algum mecanismo intermediário para a mesma, este seria incorporado ao último, proporcionando a corrente limite observada (figuras II.6, II.7 e II.8).

Na curva catódica sobre a platina (figura II.12), não aparece uma pré-onda, encontrando-se apenas uma onda característica da reação de redução do oxigênio. Este fato parece confirmar uma evidência de que esta reação de redução seja diferente quando acontecer na presença de algum filme no corpo de prova.

No final das curvas catódicas em potenciais em torno de  $-1400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , observou-se o desprendimento de um gás, presumivelmente hidrogênio (10, 13).

Nos meios desarejados, a tendência seria encontrar uma reta característica da reação de redução do hidrogênio, mas surgem algumas inflexões que poderiam se explicar como sendo traços de oxigênio ainda presentes na solução, e que também foram encontrados por Farina e colaboradores (10) e por D'Alkaine, Ruvolo Filho e Bulhões (13).

Cabe observar que o mecanismo proposto em meios aquosos para a reação de redução do oxigênio, é bastante complexo, o que não deve ser diferente em meio alcoólico.

No quadro II-2 observam-se os valores dos potenciais de corrosão para todos os meios estudados. Como se pode notar, nos meios desarejados estes valores são mais baixos que

nos meios arejados das mesmas soluções. A dificuldade no desarejamento é notada pela não reprodutibilidade desses valores. Esta dificuldade está associada, em parte, à alta solubilidade do oxigênio no álcool.

Com a finalidade de calcular as correntes de corrosão,  $I_c$ , nos meios estudados, tentou-se usar o método de extrapolação das curvas anódicas e catódicas até o potencial de corrosão, mas isto parece impossível, pois não há zonas lineares que permitam fácil extrapolação para estimar as  $I_c$ . À conclusão semelhante também chegaram outros autores (11), para o aço inoxidável em meio alcoólico, onde encontraram que há grande variação da reação catódica de redução do oxigênio com o tempo, devido a modificações do filme de óxido sobre o aço.

#### c - Ensaio a Potencial Constante:

Aplicando-se ao aço um potencial de +500 mV<sub>ECS</sub>, com agitação ou não, em meios arejados aparentemente ocorre o espessamento de algum filme formado ao ar ou a formação de outro na solução, pois desde o início nota-se uma queda de densidade de corrente, o que mostra que está se precisando de cargas cada vez menores para a formação do filme e/ou dissolução do metal através do mesmo. Com o passar do tempo, tal filme demonstra ser estável, pois não há nem quedas nem aumentos muito bruscos nos valores de "i".

Naquele potencial a agitação propicia valores de densidades de corrente menores do que nas soluções não agitadas. Se, por um lado, se pode supor que a corrente de redução do oxigênio é suficientemente alta para propiciar densidades de correntes anódicas aparentes inferiores para meios agitados, deve-se, no entanto, lembrar que o potencial já é bastante elevado, sendo provável que a reação do oxigênio, aí, ain-



da não esteja sob controle difusional.

Este fenômeno se observa nos meios contendo eletrólito e o aditivo comercial, e também eletrólito mais trietanolamina. Já o meio contendo só acetato, apresenta valores de "i" quase na mesma faixa de valores.

É possível, pois, em potenciais de 100 mV acima do potencial de corrosão e de  $+1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , observar-se que quase todos os meios agitados oferecem maiores valores de "i". Para o potencial próximo ao potencial de corrosão, existe a influência dificilmente quantificável da reação catódica do sistema, na corrente anódica registrada, o que dificulta a interpretação.

Em potenciais de  $+1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  os meios agitados tendem a apresentar valores de "i" maiores; neste potencial seguramente a redução do oxigênio não influencia mais, ocorrendo realmente maior facilidade de dissolução do metal com agitação. Por outro lado, deve estar sobreposto o desprendimento de oxigênio, pois nos ensaios de polarização potencioestática, nota-se uma inflexão em torno de  $+900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . No entanto, pela forma levemente ascendente das curvas, deve-se concluir que, pelo menos boa parte da corrente, é devido ao desenvolvimento de pites que efetivamente foram observados ao final do ensaio. A agitação do meio, removendo os produtos de corrosão formados sobre os pites, deve facilitar a continuação do processo de dissolução, que de outra forma é diminuído pela presença desses produtos (13).

Nos ensaios com técnica de raspagem em meios contendo só acetato, ou este adicionado ao aditivo comercial, em potencial de  $+500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , apresentaram-se pites sobre o risco (figuras II.16 e II.18), aumentando a densidade de corrente ,

mas voltando lentamente ao valor inicial, conforme se observa na figura II.17. Isto evidencia que a inibição exercida nestes meios, é pouco resistente a perturbações mecânicas da superfície. Algum filme protetor formado nestes meios, uma vez perturbado, parece ser reformado muito lentamente.

### III-A-2 - Tipo de Ataque

Nos ensaios de imersão a longo prazo, o tipo de ataque das amostras é diferente nos meios arejados e nos desarejados.

Com álcool etílico p.a. a 96,5%, arejado, apresentaram-se poucos pontos de ataque localizado tipo pite, em toda a chapa de aço. Este apareceu depois de quatro meses de imersão, isto é, há um longo tempo de incubação até o aparecimento dos primeiros pites.

Nos ensaios de imersão em solução adicionada de acetato, com o mesmo tempo de imersão, os corpos de prova apresentaram um aspecto limpo, sem nenhum ataque aparente.

Nos ensaios com álcool carburante, à semelhança do que com álcool comercial, em que foi adicionado só o acetato e só o aditivo comercial, não apresentaram nenhum ataque.

Já para as amostras em álcool carburante sem aditivo nem eletrólito, observou-se no primeiro mês de imersão uma dissolução rápida do metal, com formação de produtos de corrosão. O ataque que se apresentou é ainda do tipo localizado em toda a amostra.

O produto de corrosão que se forma precipita, sendo de cor amarela. Optou-se por trocar a solução de tempos em tempos, para compensar o álcool que tem a tendência a volati-



lizar, enriquecendo em água o meio (15).

A precipitação de produtos de corrosão, observada depois da mudança da solução alcoólica, não parece ser tão acentuada como no início do ensaio, podendo-se comparar este resultado ao obtido por D'Alkaine. Este sugere que exista um tipo de dissolução metálica com formação de diferentes compostos, provavelmente óxidos ou hidróxidos, insolúveis no álcool, que posteriormente precipitam justamente naqueles pontos onde o metal se dissolveu.

Segundo o autor, a formação de pites e o seu grau de desenvolvimento, que no meio aquoso dependem da acidificação, com álcool seria diferente, já que esta acidificação estaria impedida de acontecer pela precipitação dos produtos de corrosão, que recobririam o metal protegendo-o.

Os pites têm um aspecto esférico e brilhante, como alguns autores também acharam (6, 15).

Nos ensaios desarejados com o álcool carburante, em andamento (30), observa-se um tipo de ataque diferente do tipo generalizado, sendo a corrosão uniforme e bastante rápida com relação aos ensaios arejados no mesmo meio.

A superfície dos corpos de prova recobre-se de uma película negra, que deve ser a mesma encontrada por Wexler e colaboradores, em presença de diversas concentrações de ácido acético em álcool desarejado, e por eles parcialmente identificada como magnetita.

Heitz e Kyriazis, que têm estudado a corrosão por solventes orgânicos, de maneira geral têm achado o tipo de corrosão por pites e, na maioria dos meios por eles citados, destaca-se a presença de cloretos. Wexler e colaboradores, que estudaram a influência do ácido acético no álcool etílico, tam-

bém acharam corrosão localizada.

Na análise dos seus produtos de corrosão encontraram  $\beta$  FeOOH, nos pites, em meios arejados, o que, segundo os autores, estaria associado à presença de cloretos na solução (0,29 mg/100 ml), e também pelo fato de que tal óxido se forma principalmente na presença deste ânion.

A quantidade de cloreto provém da análise química do álcool etílico utilizado e com grau alcoólico de 99,71 % (v/v), de mesma procedência à do presente trabalho.

A partir dos dados discutidos poder-se-ia pensar que o álcool absoluto puro, como tal, não provocaria corrosão; porém, em estudos feitos por outros autores (6), o álcool etílico puro apresenta taxas de corrosão maiores do que o meio aquoso para um sistema de Cobre/ $H_2SO_4$ .

A água também pode agir como inibidor quando em proporções pequenas (6), mas, na medida em que a sua concentração aumenta, esta capacidade pode não ser mais efetiva e, ao contrário, a corrosão passa a ser estimulada por ela.

No presente trabalho a quantidade de água adicionada não parece ter efeito inibidor, pois, no ensaio a longo prazo com o álcool etílico p.a. a 96,5% (3,5%  $H_2O$ ), apresentaram-se alguns pontos de ataque. No álcool puro não se realizou nenhum teste.

Verifica-se, pois, dos presentes dados que, embora os ensaios eletroquímicos sejam ainda bastante difíceis de interpretar, pelo desconhecimento dos mecanismos atuantes na corrosão em meio alcoólico, algumas idéias já se podem adiantar sobre o comportamento do aço comum neste meio.

Do fato de a corrosão ser localizada em pites, poder-se-ia pensar em determinar um potencial de pite; porém,



embora nas curvas de polarização se tenha inflexões em torno de  $+1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , dificilmente estas podem ser associadas a um potencial crítico deste tipo. Isto é corroborado pelo fato de que ao potencial de corrosão já se encontram pites, desde que se dê o tempo necessário (na ausência de inibidores), mesmo para o álcool mais puro utilizado.

Resta, portanto, supor que: a) ou o mecanismo da corrosão localizada é independente do potencial, ou b) o potencial de pite se encontra em valores de potenciais catódicos. Mais experiências neste sentido deveriam ser realizadas.

Outro fato que ficou bastante claro foi a influência da composição efetiva do meio alcoólico sobre a intensidade da corrosão. A diferença enorme ao passar-se de um álcool p.a. para um comercial evidencia isto, bem como a inibição provocada pelos diversos aditivos adicionados ao álcool carburante. Não menos importante é, como se viu acima, a influência do oxigênio dissolvido que, se por um lado atua como agente catódico, por outro determina a natureza do óxido que se forma sobre o aço. Em tratamento de água em caldeiras (água a elevada temperatura e pressão), é bem conhecida a influência do oxigênio dissolvido na corrosão do aço, que é atribuída principalmente a duas maneiras de atuar deste elemento: aumentando a corrosão como despolarizante catódico e modificando a natureza da película de óxido sobre o metal (de magnetita compacta protetora em meio desarejado para magnetita não compacta, ou diferentes óxidos férricos não protetores em meios mais ou menos arejados (14) ).

Não é de estranhar, pois, que na corrosão em meio alcoólico, em presença de pequenas quantidades de água, o oxigênio também desempenha um papel relevante, como discutido acima.

## III.B - CONCLUSÕES

- a - Uma concentração  $10^{-2}$  M de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  em álcool etílico, possui efeito inibidor.
- b - No álcool etílico p.a. com 3,5 % de água, há um período de incubação até o aparecimento da corrosão por pites.
- c - A exclusão do oxigênio facilita a corrosão do aço AISI 1010 em álcool carburante.
- d - A trietanolamina e o aditivo comercial utilizados no presente trabalho a 0,25 % em volume possuem efeito inibidor.
- e - A quantidade de água de 3,5 % não oferece ação protetora para o aço AISI 1010, em álcool etílico.
- f - Não existe a possibilidade de calcular a corrente de corrosão deste aço a partir da cinética de redução do oxigênio.
- g - A cinética de redução do oxigênio em álcool etílico com 3,5 % de água, pode ser influenciada pela presença de filmes no corpo de prova.
- h - O aço AISI 1010 apresenta corrosão generalizada e por frestas em meios desarejados, e ataque localizado, por pites e também por frestas, em meio arejado.
- i - As correntes de redução do oxigênio são elevadas, quando comparadas aos valores em meios aquosos.



## III.C - SUGESTÕES

- a - Estudo do acetato de sódio em diferentes concentrações.
- b - Estudos químicos (I.V, RNM) dos produtos de corrosão e inibidores.
- c - Pesquisa de novos eletrólitos suporte em meio alcoólico.
- d - Estudo do sinergismo da trietanolamina, do aditivo comercial e do acetato de sódio.
- e - Estudo da corrosão do aço AISI 1010 em álcool anidro.
- f - Estudo do comportamento eletroquímico do aço AISI 1010 reduzido catodicamente, isto é, sem filme.

## BIBLIOGRAFIA

1. P. HRONSKY, Corrosion Behavior of Metallic Materials in Organic Media Containing Hydrogen Chloride. NACE, Vol. 37, N° 3 (1981), 161-170.
2. M.H.MILES and V.JIAMSAKUL, Properties of Solution LiCl and  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Water-methanol Mixtures. J.Electrochem. Soc., Vol.120 (1973), 709-712.
3. C.IWAKURA, T.HAYASHI, S.KIKKAWA and A.TAMURA, Properties of Solution LiCl and  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Water-methanol mixtures. Ibid, 17, 1805 (1972) em M.H.Miles and V. Jiamsakul, J.Electrochem. Soc., 1973, 709-712.
4. E.C.POTTER, Properties of Solution LiCl and  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Water-methanol Mixtures. "Electrochemistry", pp 340-341, Cleaver-Hume Press, London (1961). Em M.H. Miles and V.Jiamsakul, J.Electrochem.Soc. (1973), 709-712.
5. S.MINC and I.ZAGORSKA, Electrochim. Acta, 16, 1213 (1971). Em M.H.Miles and V.Jiamsakul, Properties of Solution LiCl and  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  in Water-methanol Mixtures, J. Electrochem.Soc. (1973), 709-712.
6. E.HEITZ and C.KYRIAZIS, Reactions during Corrosion of Metals in Organic Solvents. Ind, Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.17, N° 1 (1978), 37-41.
7. E.HEITZ, The Mechanism of Metallic Corrosion in Nonaqueous Monocarboxylic Acids. Proceedings of the Fourth Inter-

national Congress on Metallic Corrosion (1969). NACE Ed. (1972), 533-536.

8. E.CONSTANTINESCU and E.HEITZ, On the Influence of the Water Content on Corrosion of Metals in Monocarboxylic Acids. Corros. Sci., Vol.16 (1978), 857-867.
9. K.OGURA and M.KOBAYASHI, The Effect of Water and Oxianions on the Passivation of Iron Mixed Demethylformamida Water Solvents. Corros. Sci., Vol.20, N<sup>o</sup> 4 (1980) , 587-596.
10. C.A.FARINA, G.FAITA and F.OLIVANI, Electrochemical Behavior of Iron in Methanol and Dimethylformamide Solutions. Corros. Sci., Vol.18, N<sup>o</sup> 5 (1978), 465-480.
11. M.R.CUNHA & C.V.D'ALKAINE, Corrosão do Aço AISI 304 em Etanol - Parte II - Curvas de Polarização. Trabalhos apresentados no 8<sup>o</sup> SENACOR - ABRACO, Rio de Janeiro, (1981), 187-196.
12. M.de OLIVEIRA, L.SATHLER, L.de MIRANDA, Influência da Concentração de Água sobre as Características Eletroquímicas do Aço AISI 1010 em soluções de Álcool Etílico. Trabalhos apresentados no 7<sup>o</sup> SENACOR - ABRACO, Rio de Janeiro (1980), 104-112.
13. C.V.D'ALKAINE, A.RÚVOLO F<sup>o</sup>, L.O.S.BULHÕES, Estudo da Corrosão do Sistema Etanol - Aço 1020 - Parte I - Técnicas Potenciostáticas e Galvanostáticas. Trabalhos apresentados no 7<sup>o</sup> SENACOR - ABRACO, Rio de Janeiro , (1980), 159-168.

14. S.B.WEXLER, S.M.BASTOS, E.K.FEITOSA, V.G.WANDERLEI, e L.ULLER, Estudo da Corrosividade do Aço Carbono em Álcool Etílico Hidratado: Influência da Presença do Ácido Acético. Trabalhos apresentados no 8º SENACOR - ABRACO, Rio de Janeiro (1981), 217-225.
15. D.E.TANAKA, S.FAIRBANKS, S.WOLYNEC, F.B.de P.PINTO, Efeito de Contaminantes sobre a Corrosão do Aço Carbono pelo Álcool Carburante. Trabalhos apresentados no 8º SENACOR-ABRACO, Rio de Janeiro (1981), 59-69.
16. H.H.UHLIG and E.W.COOK Jr., Mechanism of Inhibition Stress Corrosion Cracking of 18-8 Stainless Steel in  $MgCl_2$  by Acetates and Nitrates. J.Electrochem. Soc., 116, Nº 2 (1969), 173-177.
17. I.N.PUTILOVA, S.A.BALEZIN and V.P.BARANNIK, Concepts of the Mechanism of Protective action of Inhibitors. Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New York (1960), 64.
18. T.SZAUER, Z.KLENOWICZ and Z.SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Inhibition by Oleates of Various Amines in Temporary Protective Coatings on Mild Steel. Corros., Vol.36, Nº 8 (1980), 400-404 and Nº 9 (1980), 482-486.
19. I.N.PUTILOVA, S.A.BALEZIN and V.P.BARANNIK, Corrosion Inhibitors in Non-Aqueous Liquid Media. Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, New York (1960) 169-179.



20. L.L.SHREIR, Corrosion, Vol. 2, Ed.L.L.Shreir, Newnes-Butterworths, London (1976), 18:9.
21. J.M.WEST, Electrodeposition and Corrosion Processes. Van Nostrand Reinhold Company, London (1970), 138-146.
22. HOAR, T.P. and KHERA, P.R., In 'Symposium Europeén sur les Inhibiteurs de Corrosion, Ferrara, 1960', Comptes Rendus X<sup>e</sup> Manifestation de la Fédération Européenne de la Corrosion, Università Degli Studi di Ferrara, (1961) (p.73), em J.M.WEST, Electrodeposition and Corrosion Processes, Van Nostrand Reinhold Company, London, (1970), p.146.
23. J.E.O.MAYNE, The Mechanism of the Inhibition of the Corrosion of Iron in the pH - Range 5-13. Trabalhos apresentados em '4th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1975), 1-5.
24. C.R.S.MUSSOI e M.A.C.de CASTRO, Estudo da Cinética de Dissolução Anódica de Ferro em soluções contendo íons Acetatos. Trabalhos apresentados no 7<sup>o</sup> SENACOR-ABRACO, Rio de Janeiro, (1980), 84-91.
25. S.FIJII and K.KOBAYASHI, Corrosion Inhibition of Stainless Steel with Amines. Trabalhos apresentados em '4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1975), 37-44.

26. K.KOBAYASHI, S.FIJII. C.R. 3rd Eur.Symp. on Corr. Inhibitors Ferrara, 1970, p.187 (1970). Em L.HACKL, J. HORVATH, F.MARTA and P.OLAR, Mechanism of the Action of Amine type Inhibitors in the Presence of H<sub>2</sub>S. Trabalhos apresentados em '4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Universitá Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1975), p.213.
27. O.ARAUJO, A.M.M.M.ADAM, Efeito da Adição de Elemento de Liga ao Chumbo no Processo de Corrosão pelo Álcool , Trabalhos apresentados no 8º SENACOR-ABRACO, Rio de Janeiro (1981), 303-311.
28. R.I.LIKHTMAN, P.A.REBINDER, G.V.KARPENKO, Effect of A Surface Active Medium on the Deformation of Metals. HMSO, London (1958), 91. Em R.M.LATANISON and A.R.C.WESTWOOD, Surface and Environment Sensitive Mechanical Behavior, Advances in Corrosion Science and Technology, Vol.1, Ed. G.Fontana and W.Staehle, New York, (1970), 91-95.
29. H.NICHOLS and W.ROSTOKER, Ref.3, p.123, em R.M.LATANISON and A.R.C.WESTWOOD, Surface and Environment Sensitive Mechanical Behavior, Advances in Corrosion Science and Technology, Vol.1, Ed. by G.Fontana and W. Staehle, New York, (1970), 94.
30. I.L.MULLER, G.E.ENGLERT, S.T.GUIDALI, Trabalho em andamento.
31. V.V.SKORCHELLETTI, Reduction of the Dissolved Oxygen (Kinetics), Theory of Metal Corrosion, Ed. by D.Slutzkin Copyright, Jerusalém (1976), 132-143.