

Avaliação da Corrosão do Aço Inoxidável 304 em Meio de Ácido Sulfúrico e Etanol

Evaluation of 304 Stainless Steel Corrosion in Sulfuric Acid and Ethanol Media

Osmar dos Reis Antunes Junior

Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR

odra.jr@gmail.com

Aline Viomar

Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR

alineviomar@gmail.com

Emilli Antônio

Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR

emilliantonio@gmail.com

Everson do Prado Banczek

Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR

edopradobanczek@yahoo.com.br

Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR

prprodrigues@unicentro.br

Cynthia Beatriz Fürstenberger

Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO, Guarapuava, PR

cbfurst@unicentro.br

Resumo: O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 em H_2SO_4 2 mol L^{-1} , na ausência e presença de etanol obtido por fermentação anaeróbia de glicerina por *Escherichia coli*. As técnicas de caracterização empregadas foram: potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica

Recebido em 08/05/2014 - Aceito em 01/07/2015.

RECEN 17(2) p. 235-260 jul/dez 2015 DOI: 10.5935/RECEN.2015.02.03

anódica e catódica, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia óptica e condutividade elétrica. Os resultados de polarização anódica e impedância indicaram que a adição de etanol no meio ácido promove a inibição da corrosão do aço inoxidável 304. A energia de adsorção, calculada a partir das curvas de polarização potenciodinâmica catódica, foi de $8,6 \cdot 10^4 \text{ J k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e sugere ser adsorção química. O estudo cinético realizado por ensaios de condutividade indicaram que a reação de oxidação é de primeira ordem e a velocidade da reação é dependente da concentração de etanol adicionada ao meio.

Palavras-chave: aços; biocombustíveis; etanol; inibidor orgânico; oxidação.

Abstract: The aim of this paper was to study the electrochemical behavior of 304 stainless steel in H_2SO_4 2 mol L^{-1} in the absence and presence of ethanol from anaerobic glycerol fermentation by *Escherichia coli*. The characterization techniques used were: open circuit potential, anodic and cathodic potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, optical microscopy and electrical conductivity. The results of anodic polarization and impedance indicated that the addition of ethanol in acidic medium promotes the inhibition of corrosion of stainless steel 304. The energy absorption calculated from the cathodic potentiodynamic polarization curves was $8,6 \cdot 10^4 \text{ J k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and suggests a chemical adsorption. The kinetic study by conductivity measurements showed that the oxidation reaction is first order and the reaction rate is dependent on the ethanol concentration added to the medium.

Keywords: alcohol; biofuels; catalysis; organic inhibitor; steel.

1 Introdução

Os aços inoxidáveis constituem uma das classes de ligas metálicas mais representativas economicamente. A resistência química elevada, principal característica das ligas inoxidáveis, deve-se a presença do elemento cromo em sua composição e confere durabilidade às peças metálicas justificando a sua aplicação em diferentes segmentos

industriais [1]. Entretanto, em meios muito agressivos as peças de aço inoxidável sofrem processos corrosivos. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam suscetibilidade a corrosão por pites quando expostos a meios contendo cloreto, já em soluções concentradas de ácido sulfúrico o aço sofre corrosão generalizada [1-3]. Além disso, o tratamento térmico inadequado das peças de aço inoxidável favorece a corrosão intergranular, proveniente da precipitação de carbeto de cromo no contorno de grão, fenômeno denominado sensitização [4-6].

O emprego de inibidores de corrosão visando minimizar a oxidação de peças metálicas é uma prática bastante difundida. Os inibidores podem atuar na inibição das reações anódica, catódicas ou ambas, e, geralmente são adicionados ao meio ao qual o metal é exposto. Uma classificação aceita para inibidores é quanto a sua identidade química que os divide em inibidores orgânicos e inorgânicos [7-9].

Os álcoois podem ser considerados como inibidores orgânicos da oxidação de metais. A adsorção da molécula na superfície metálica pode formar um filme que minimiza o ataque corrosivo quando o metal está exposto a meios agressivos. Silva [10] estudou o comportamento do aço carbono em H_2SO_4 na presença de etanol, mesmo não apresentando diferença significativa no valor de potencial de corrosão quando se aumenta a concentração de etanol, ocorre uma inibição da corrosão do aço inoxidável neste meio [10]. Li et al [6] estudaram o comportamento eletroquímico do aço 304 em H_2SO_4 0,1 e 1 mol L^{-1} , utilizando como solvente o metanol. Para diferentes metais estudados no mesmo meio, observou-se que a passivação ocorria rapidamente, sofrendo apenas uma pequena variação de potencial [6].

A utilização de etanol oriundo da fermentação de glicerina para inibição da corrosão acarreta uma vantagem ambiental singular ao processo. A sua contribuição para a sustentabilidade é dada não apenas por ser produzido a partir de uma fonte renovável e descentralizar a produção de etanol da cana-de-açúcar, mas também por solucionar um problema inerente a produção de biodiesel, o acúmulo de glicerina [11-14]. Devido à crise energética instalada com a previsão do esgotamento das reservas petrolíferas a produção de biodiesel encontra-se em crescimento acelerado e para cada 90 m^3 de biodiesel produzidos, são gerados 10 m^3 de glicerina, sendo superior a demanda do mercado a glicerina permanece estocada [15, 16].

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito inibidor na corrosão do aço inoxidável 304 em meio de H_2SO_4 2 mol L^{-1} do etanol produzido a partir da fermentação da glicerina por *Escherichia coli*.

2 Materiais e métodos

2.1 Obtenção do etanol

Para a obtenção do etanol, foi utilizada glicerina bruta produzida na Usina de Biodiesel da Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO). O processo de fermentação foi realizado empregando cepas bacterianas de *E. Coli* ATCC 25922 sendo que o meio nutriente foi lactose diluída a 18 g/L. A fermentação foi executada em sistema semi-fechado em anaerobiose assegurado por gás nitrogênio, por 72 horas em estufa bacteriológica a 36 °C [17]. Após a fermentação, o etanol foi destilado utilizando sistema de destilação simples. O grau alcoólico foi determinado pela densidade, obtida com um picnômetro, seguindo as normas da ASTM D-5501 [18].

2.2 Caracterização eletroquímica

2.2.1 Preparo das amostras

Antes de iniciar os testes eletroquímicos, as amostras de aço inoxidável 304 foram polidas utilizando lixas de SiC nas granulometrias de 300, 400, 600 e 1200. Posteriormente, as peças foram lavadas com água destilada e secas com ar frio.

A cela eletroquímica utilizada era composta por três eletrodos, no qual o de trabalho era uma placa de aço inoxidável 304 com área igual a 3,2 cm^2 , o eletrodo auxiliar um fio de platina de grande área e o eletrodo de referência, de sulfato mercuroso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). Os ensaios foram realizados em um potenciostato da Gamry PC4-300.

Como eletrólito foi utilizada uma solução de H_2SO_4 2 mol L^{-1} para os ensaios com o branco. Para o estudo do efeito de inibição do álcool, foram utilizadas soluções de etanol preparadas utilizando como solvente ácido sulfúrico 2 mol/L. As concentrações de etanol foram: 1; 2,5; 7,5; 10; e 20% v/v.

2.2.2 Ensaios de corrosão

O potencial de circuito aberto (ECA) foi realizado em triplicata considerando a estabilização de ± 5 mV de potencial. O ensaio foi realizado em sala climatizada com temperatura de 22 ± 2 °C.

As curvas de EIE foram obtidas potenciostaticamente no potencial de corrosão E_{corr} , com uma perturbação de ± 10 mV em uma faixa de frequência de 10 KHz a 0.01 Hz, e taxa de aquisição de 10 pontos por década.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica e catódica foram realizados aplicando uma sobre tensão de 300 mV e velocidade de varredura de 10 mV/s.

2.3 Tratamento térmico e revelação micro estrutural

O tratamento térmico foi realizado no intuito de atenuar o efeito de sensibilização e conseqüente corrosão intergranular. O aquecimento foi realizado em mufla e consistiu na elevação da temperatura até 1200 °C, permanecendo nesta temperatura por 12 horas, seguido de resfriamento lento, taxa de resfriamento de 1 °C min^{-1} [19].

O polimento das amostras foi realizado inicialmente com lixas de SiC até #1200 e pasta de diamante de 15 a 1 μm . Em seguida, as amostras foram imersas em solução de ácido nítrico 50% e foi aplicada uma corrente de 0,2 A por 30 segundos [16] utilizando uma fonte Minipa MPL-3303. A morfologia da superfície foi avaliada por microscopia ótica utilizando um microscópio Olympus BX-41 M.

2.4 Determinação da cinéticas de oxidação

As medidas de condutividade foram realizadas utilizando um Condutímetro DM 31 Digimed[®], calibrado com KCl 0,01 mol L^{-1} antes de iniciar os testes. Após a calibração, foi aferida a condutividade de cada sistema estudado. Todas as medidas foram feitas em triplicata, com uma temperatura de 25 ± 2 °C.

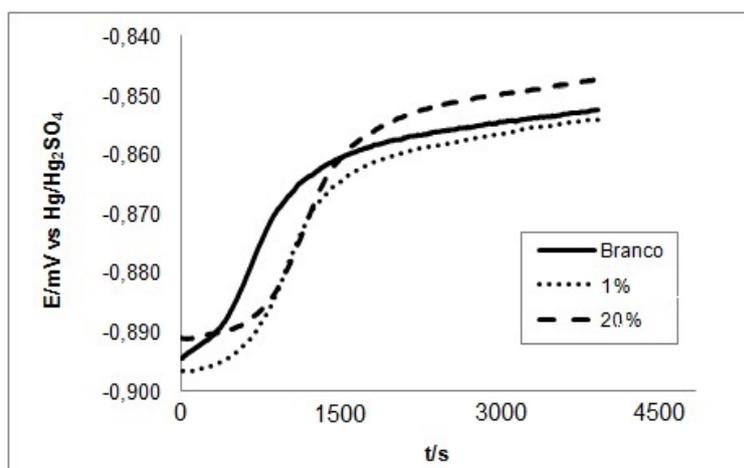


Figura 1. Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} e com 1 e 20% v/v de etanol

3 Resultados e discussão

3.1 Obtenção e caracterização do etanol

O etanol foi produzido em quatro diferentes meios utilizando-se a bactéria *E. Coli*. O meio de cultura lactose apresentou ser mais eficiente na conversão da glicerina acelerando a atividade metabólica. A produção de etanol apresentou um resultado em porcentagens de $93,05 \pm 1,03$. Com a obtenção do etanol, a partir da glicerina, foi possível realizar ensaios eletroquímicos com as amostras de aço inoxidável 304.

3.2 Medidas de potencial de circuito aberto

Na figura 1, são apresentados os valores de potencial do circuito aberto para aço inoxidável 304 em H_2SO_4 2 mol L^{-1} , na ausência e presença de etanol.

Na tabela 1, são apresentados os valores de potencial de circuito aberto obtidos para todos os sistemas estudados.

Na figura 1, observa-se que todas as amostras testadas apresentam comportamento semelhante, pois saem de valores mais negativos de potencial e estabilizam em valores mais positivos, sendo que a amostra testada no meio que contém 20% de etanol estabilizou no potencial mais positivo, em relação às demais amostras. Observando

Tabela 1. Valores dos ECA obtidos para o aço inoxidável austenítico 304 na presença e ausência de etanol (ETOH) em meio de H_2SO_4 2 mol L^{-1}

ETOH / % v/v	ECA /mV vs Hg/Hg ₂ SO ₄
0	-0,853 ± 0,002
1	-0,853 ± 0,001
2,5	-0,852 ± 0,002
7,5	-0,851 ± 0,002
10	-0,849 ± 0,004
20	-0,847 ± 0,002

os valores de ECA, nota-se que a medida que se aumenta a concentração de etanol os potenciais ficam com valores mais positivos, indicando uma adsorção do etanol na superfície do aço inoxidável 304.

Na tabela 1, é possível perceber que os valores de potencial de corrosão não apresentaram variação significativa com a adição do etanol na solução sendo o valor médio $ECA \cong -0,851 \pm 0,002$ mV, confirmando o que foi estudado na referencia [10].

3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nas figuras 2(a) a 2(e), são apresentados os resultados de impedância na forma de diagrama de Nyquist para aço 304, em todos os meios estudados.

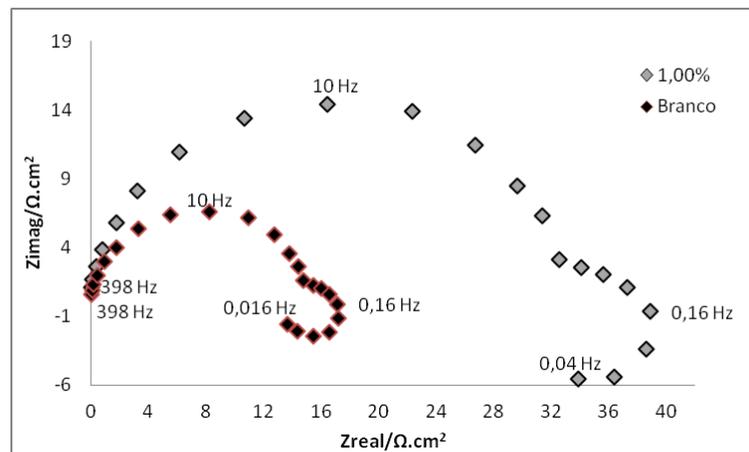


Figura 2(a). Diagramas de Nyquist obtidos em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 1% v/v de etanol

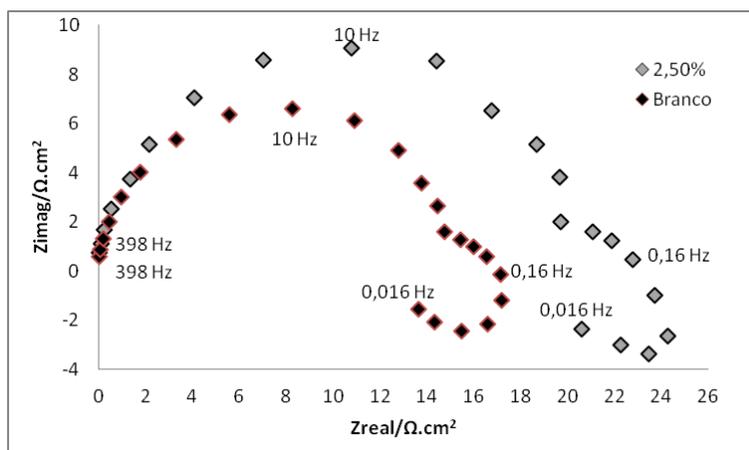


Figura 2(b). Diagramas de Nyquist obtidos em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 2,5% v/v de etanol

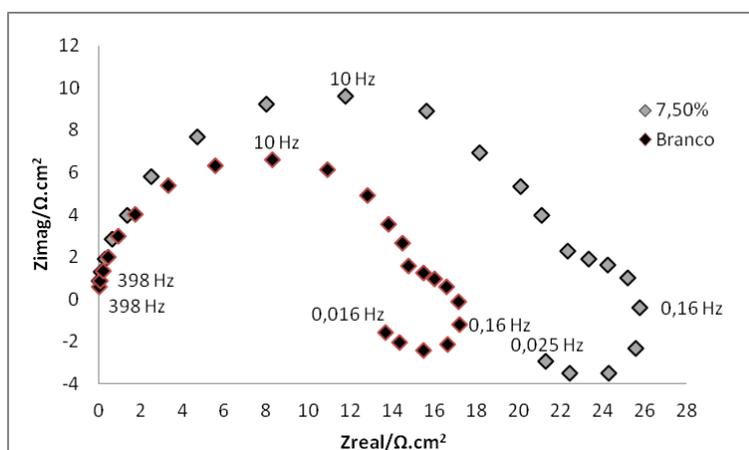


Figura 2(c). Diagramas de Nyquist obtidos em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 7,5% v/v de etanol

Foi observado um arco capacitivo e um arco indutivo, para todos os sistemas estudados. O arco capacitivo pode ser atribuído a processos faradaicos e o segundo indutivo aparece em sistemas que estão muito desprotegidos ou em sistemas que há adsorção. Nos sistemas estudados, o arco indutivo pode ser atribuído ao ataque intenso ao metal devido a elevada concentração de H_2SO_4 . Em todas as concentrações testadas a impedância foi maior para o sistema contendo etanol, indicando que a sua adição aumenta à resistência a oxidação do aço inoxidável, este mesmo comporta-

mento foi descrito na literatura [10].

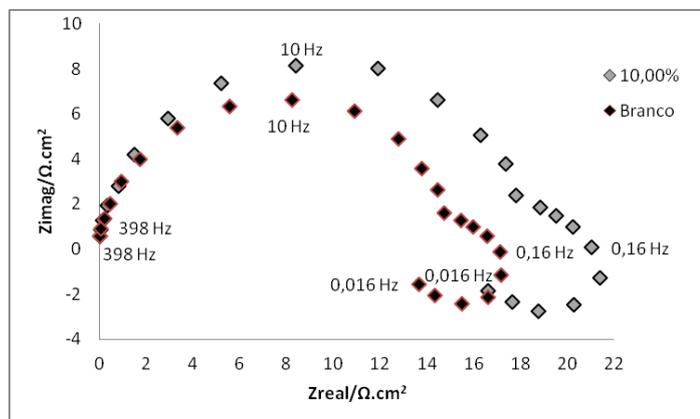


Figura 2(d). Diagramas de Nyquist obtidos em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 10% v/v de etanol

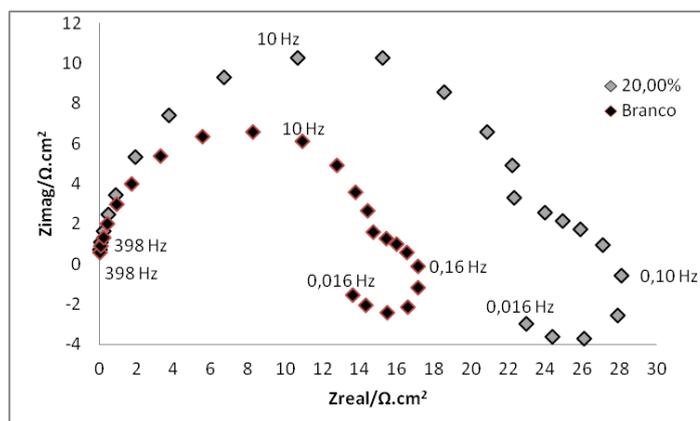


Figura 2(e). Diagramas de Nyquist obtidos em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 20% v/v de etanol

Os resultados obtidos para as amostras que contem 20 e 1% de etanol foram semelhantes e, portanto, é desnecessário utilizar concentrações elevadas de etanol.

3.4 Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas sem etanol

Na figura 3, é apresentada a curva de polarização anódica para aço inoxidável 304 não tratado termicamente em H_2SO_4 2 mol L^{-1} .

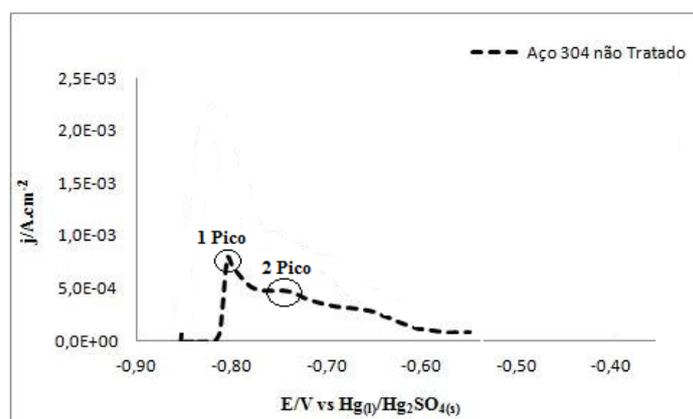


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 304 não tratado termicamente, imersos em H_2SO_4 2 mol L^{-1}

A figura 3, apresenta a curva de polarização anódica para aço inoxidável 304 não tratado termicamente em H_2SO_4 2 mol L^{-1} em que é possível observar dois picos com intensidades de ataque diferenciadas em aproximadamente -0,780 e -0,730 mV versus $Hg_{(l)}/Hg_2SO_{4(s)}$. A presença do segundo pico pode estar relacionada a distribuição desigual de carboxo de cromo nos contornos de grãos do aço inoxidável. O cromo confere passividade à liga metálica, ou seja, age na formação de um filme aderente a superfície que impede a oxidação do metal. Por esta razão, a distribuição desigual deste elemento de liga pode tornar o metal mais suscetível à corrosão. Para minimizar o efeito de sensitização um tratamento térmico, foi realizado visando reorganizar a estrutura do aço e uniformizar a distribuição dos elementos de liga. As micrografias da superfície do aço após o tratamento térmico são mostradas na figura 4.

Na figura 4, observa-se uma diferença considerável entre os grãos das amostras testadas. Na amostra tratada termicamente os grãos são maiores e mais uniformes, enquanto que para a amostra sem tratamento térmico os grãos são menores e possuem tamanhos muito diferentes entre si.

Na figura 5, são apresentadas as curvas de polarização anódica para aço inoxidável 304 tratado ou não termicamente em H_2SO_4 2 mol L^{-1} .

Os resultados de polarização potenciodinâmica anódica (Figura 5) em H_2SO_4 2 mol L^{-1} indicaram que o aço tratado termicamente apresentou um aumento

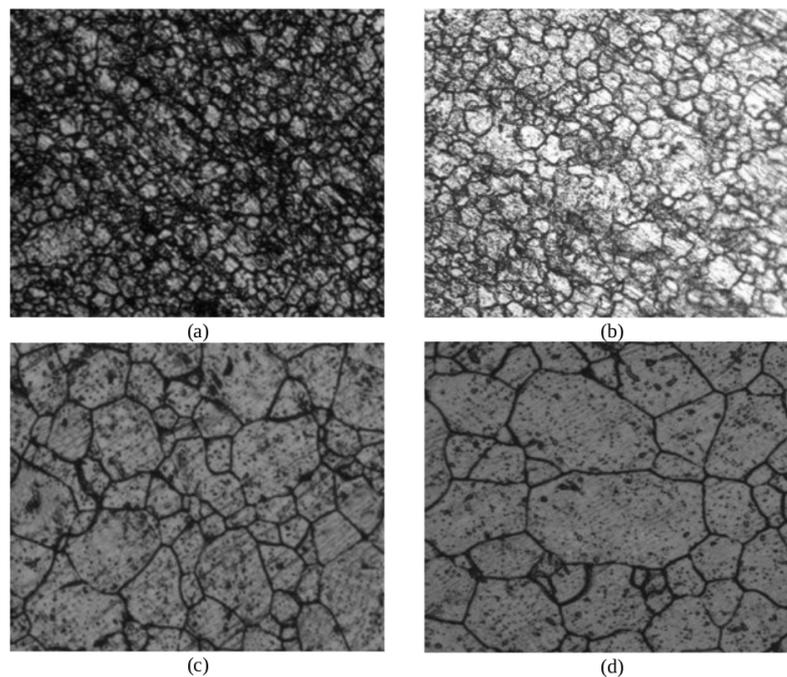


Figura 4. Microscopias ópticas da superfície do eletrodo de aço austenítico 304: Sem tratamento térmico com aumento de (a) 100 X e (b) 200 X e tratado termicamente com aumento de (c) 100 X e (d) 200 X

na densidade de corrente e o potencial se deslocou para valores mais negativos, de acordo com literatura [19] essa diferença do elemento cromo em contorno dos grãos influencia diretamente na intensidades de ataque. No aço tratado termicamente ocorreu a minimização do segundo pico ($E = -0,730$ mV) em relação ao observado para o aço não tratado.

A partir destes resultados, foram realizadas curvas de polarização potenciodinâmica anódica para avaliar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 em H_2SO_4 2 mol L^{-1} sem etanol e com a adição de 1,0%, 2,5%, 7,5%, 10% e 20% v/v de etanol.

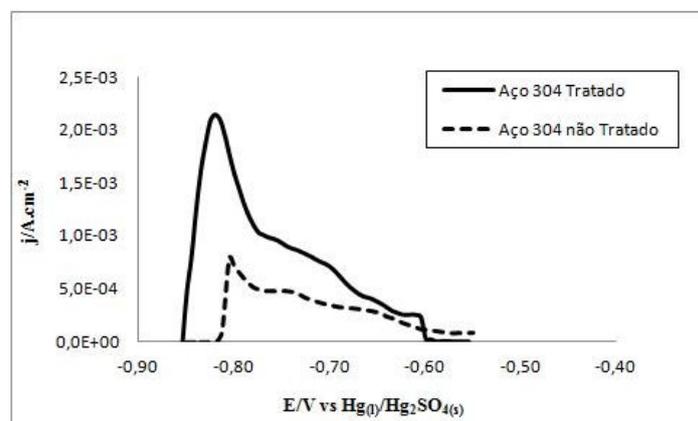


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 304 tratado ou não termicamente, imersos em H_2SO_4 2 mol L^{-1}

3.5 Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas com e sem etanol

Nas figuras 6(a) a 6(e), são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódica para avaliar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 na presença e ausência de etanol em meio de H_2SO_4 2 mol L^{-1} .

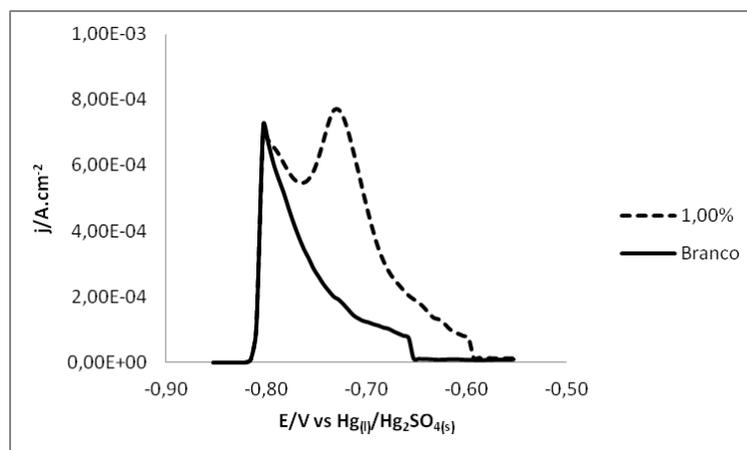


Figura 6(a). Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 1,0% v/v etanol, 10 mV/s

Nas figuras 6(a) a 6(b), observa-se a presença de dois picos nas curvas referentes as amostras testadas em meio de etanol. O pico na região em $E = -0,780 \text{ mV}$ está relacionado à oxidação do metal, indicando que a presença de etanol diminui a den-

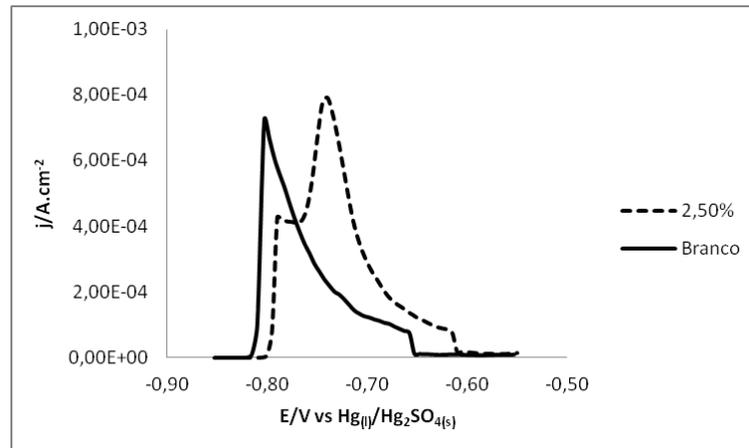


Figura 6(b). Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 2,5% v/v etanol, 10 mV/s

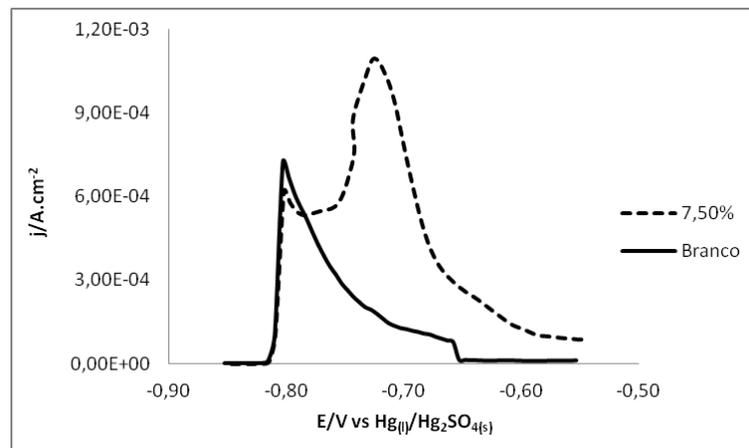


Figura 6(c). Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 7,5% v/v etanol, 10 mV/s

sidade de corrente, ou seja, o etanol age como inibidor anódico. Em potenciais aproximadamente em $-0,730 \text{ mV}$, o etanol apresenta-se como catalisador da oxidação do metal, possivelmente devido a estrutura do aço inoxidável 304, que contém diferentes quantidades de carbeto de cromo precipitados em contornos de grão. Segundo a literatura [20, 21], há ocorrência de um segundo pico em amostras que possuem regiões empobrecidas em cromo, que, portanto, não se passivam, ficando suscetíveis à corrosão. Esse comportamento, provavelmente, ocorreu em função da instabilidade

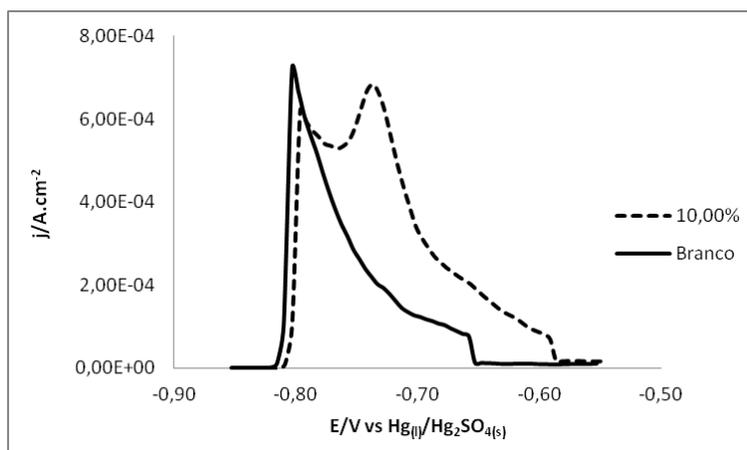


Figura 6(d). Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 10% v/v etanol, 10 mV/s

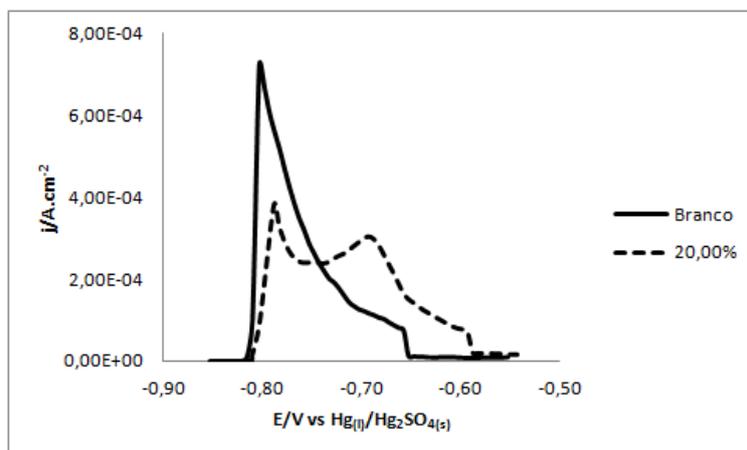


Figura 6(e). Curvas de polarização potenciodinâmica anódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 20% v/v etanol, 10 mV/s

do filme passivo. Isso pode cair por terra se confirmado que o etanol apresenta o pico de oxidação.

Nota-se também que em concentrações mais baixas de etanol a intensidade do segundo pico aumenta, este comportamento pode estar relacionado à adsorção não uniforme de etanol na superfície metálica que pode ocasionar a formação de micropilhas e acelerar a oxidação metálica. Na concentração de 20% de etanol, observou-se um menor valor de densidade corrente sugerindo uma maior adsorção e consequen-

temente um aumento no recobrimento da superfície metálica.

3.6 Determinação da eficiência inibidora

Nas figuras 7(a) a 7(e), são apresentadas as curvas de polarização catódicas para o aço inoxidável em todos os meios estudados.

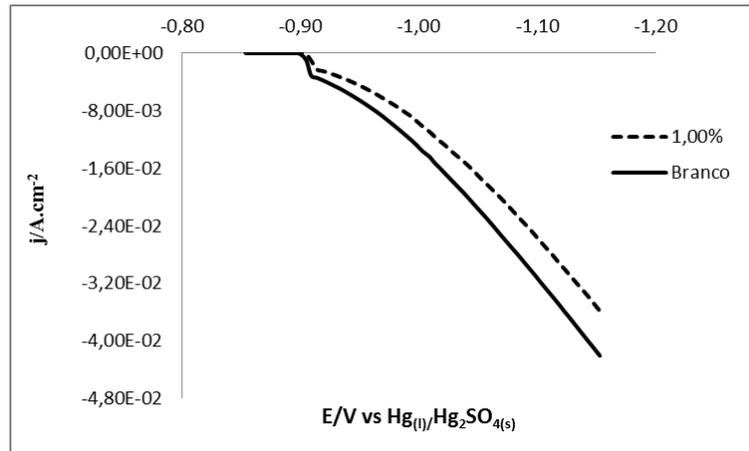


Figura 7(a). Curvas de polarização potenciodinâmica catódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 1% v/v de etanol, 10 mV/s

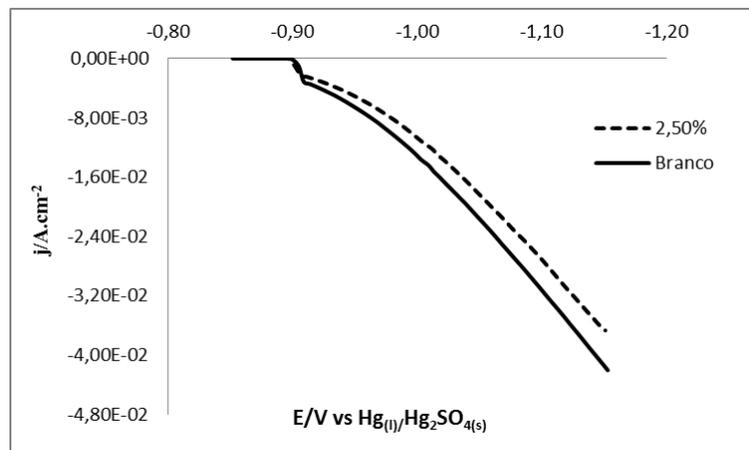


Figura 7(b). Curvas de polarização potenciodinâmica catódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 2,5% v/v de etanol, 10 mV/s

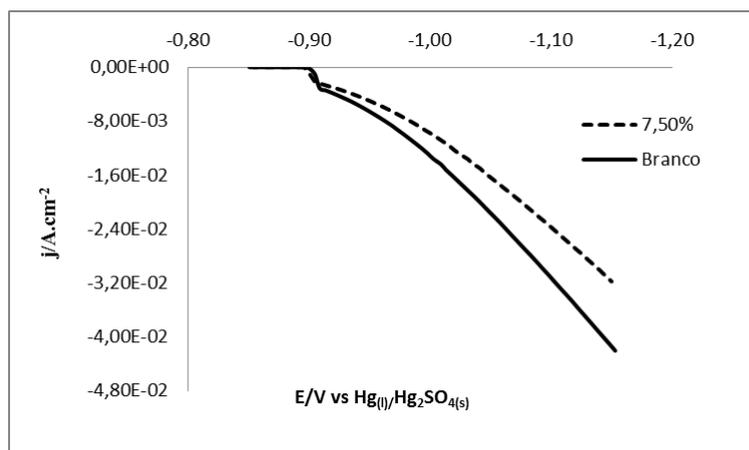


Figura 7(c). Curvas de polarização potenciodinâmica catódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 7,5% v/v de etanol, 10 mV/s

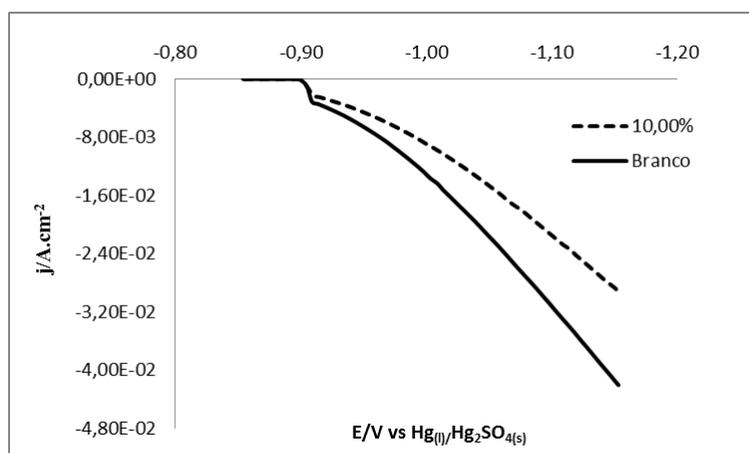
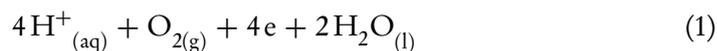


Figura 7(d). Curvas de polarização potenciodinâmica catódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 10% v/v de etanol, 10 mV/s

Nas figuras 7(a) a 7(e), observa-se o comportamento dos diferentes teores de etanol em H_2SO_4 2 mol L^{-1} quanto ao desprendimento de hidrogênio, de acordo com reação 1:



Em que: $H^+_{(aq)}$ = Cátion hidrogênio e $H_{2(g)}$ = Hidrogênio gasoso.

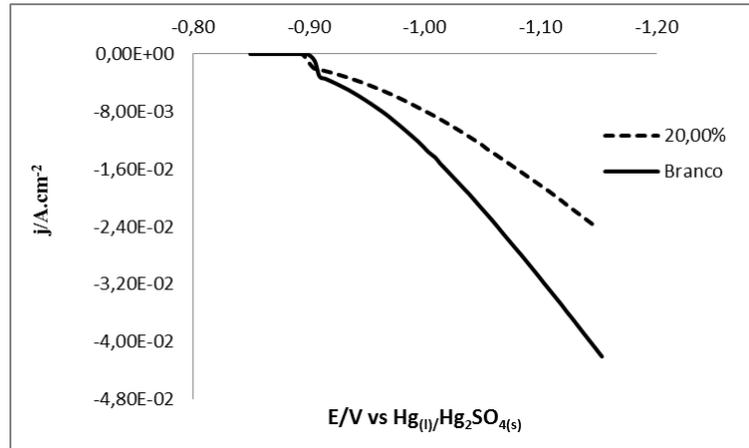


Figura 7(e). Curvas de polarização potenciodinâmica catódica para o aço inoxidável 304 imerso em H_2SO_4 2 mol L^{-1} na ausência e presença de 20% v/v de etanol, 10 mV/s

Ressalta-se que quanto maior o teor de etanol observa-se uma minimização da densidade de corrente catódica, sugerindo que o etanol esteja adsorvendo na superfície do aço e inibindo a reação de produção de H_2 . Com intuito de se averiguar o grau de adsorção, também chamada eficiência inibidora (θ), calculou-se esta eficiência para o $E = -1,05 \text{ V vs Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$ com a equação 2:

$$\theta = \frac{j_{s/ETOH} - j_{c/ETOH}}{j_{s/ETOH}} \quad (2)$$

Em que: $j_{s/ETOH}$ = densidade de corrente sem etanol, em meio de H_2SO_4 2 mol L^{-1} ; $j_{c/ETOH}$ = densidade de corrente com etanol, em qualquer meio estudado; θ = eficiência inibidora.

Uma vez que se obteve a eficiência inibidora para cada concentração de etanol (0, 1, 2,5, 7,5, 10 e 20%) aplica-se a isoterma de Langmuir (Figura 8) de acordo com equação 3, [20]:

$$\frac{[ETOH]}{[\theta]} = \frac{1}{K_{ads}} + [ETOH] \quad (3)$$

Em que: $[ETOH]$ = concentração de etanol; K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção; θ = eficiência inibidora.

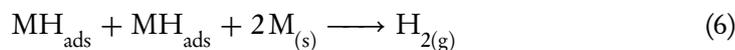
Com o ajuste dos dados experimentais a equação de Langmuir determinou-se K_{ads} a partir do inverso do coeficiente linear. A constante de equilíbrio de adsorção vale 0,437 e a energia livre de adsorção padrão foi calculada de acordo com equação 4 [25]:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{ads} \quad (4)$$

Em que: ΔG° = variação da Energia livres de Gibbs; K_{ads} = constante de adsorção; t = temperatura em Kelvin; R = constante Boltzman.

Com estes cálculos, obteve-se a energia de adsorção de $2,05 \cdot 10^4 \text{ cal k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, de acordo com literatura [21] quando a energia é maior ou igual $10^3 \text{ cal k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, trata-se de uma adsorção química.

Pode-se admitir, entre outros mecanismos, as reações 5 e 6 [21] para evolução de hidrogênio no sistema estudado:



Em que: $\text{H}^+_{(aq)}$ = cátion hidrogênio; $\text{M}_{(s)}$ = metal; MH_{ads} = hidrogênio adsorvido; $\text{H}_{2(g)}$ = hidrogênio gasoso.

Segundo a literatura, o etanol em meio ácido adsorve-se na superfície metálica podendo ser oxidado a acetaldeído em seguida a acetato, um mecanismo simplificado da oxidação do etanol é o apresentado nas reações 7 a 11 [22, 23]. A adsorção do etanol ocupa os sítios ativos disponíveis na superfície metálica competindo com a adsorção de hidrogênio ocasionando assim uma diminuição da corrente quando se eleva a concentração de etanol no meio. Além disso, o acetato, produto da oxidação do etanol, adsorve-se fortemente na superfície metálica agindo como um inibidor da oxidação [24].

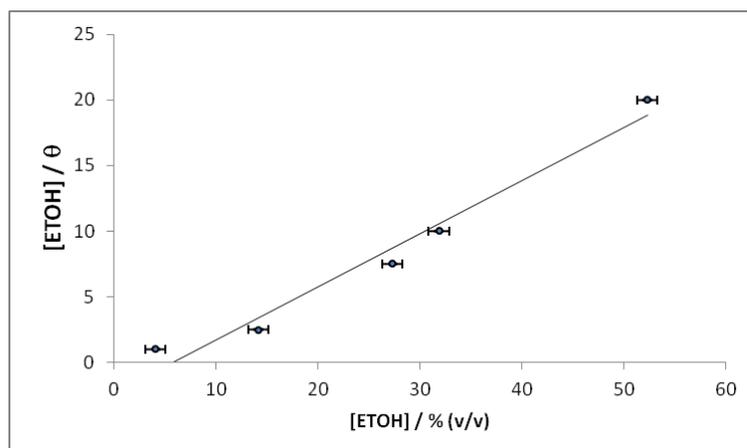


Figura 8. Isoterma de Langmuir para as eficiências obtidas pelas curvas de polarização catódica no $E = -1,05 \text{ V vs } \text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$



Em que: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ = molécula de etanol; $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_{\text{ads}}$ = molécula de etanol adsorvida; M = Metal; MO = óxido metálico; $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ = cátion hidrogênio; CH_3CHO = molécula de acetaldeído; $(\text{CH}_3\text{COO})_{\text{ads}}$ = acetato adsorvido.

A adsorção do etanol na superfície metálica funciona, em certos limites de potencial, como um inibidor da oxidação metálica.

3.7 Cinética da corrosão do substrato metálico

Nas figuras 9(a) a 9(d), são apresentadas as curvas de condutividade elétrica das amostras em H_2SO_4 2 mol L^{-1} , sem e com a adição de 1, 10 e 20% v/v de etanol.

Para determinação da ordem de reação de oxidação do metal (Figura 9(a)), no meio ácido, foi utilizada a equação 12, [25]:

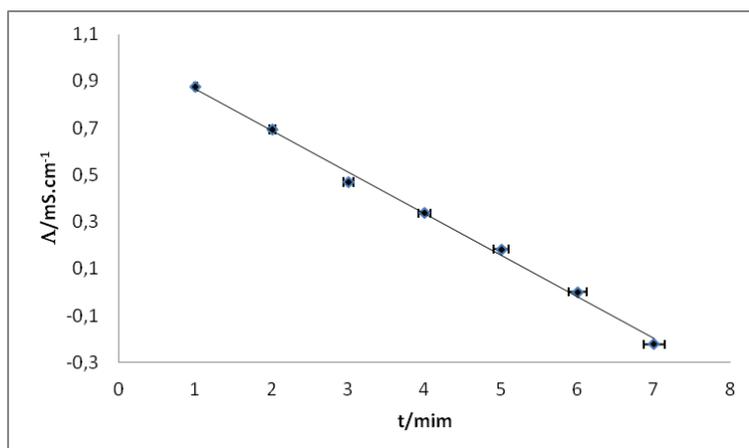


Figura 9(a). Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 em H_2SO_4 2 mol L^{-1} sem etanol ($R^2 = 0,999$)

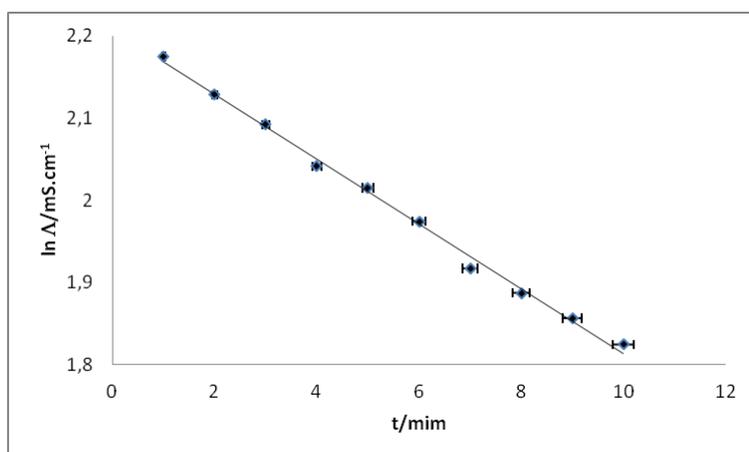


Figura 9(b). Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 em H_2SO_4 2 mol L^{-1} com 1% de etanol ($R^2 = 0,999$)

$$\Lambda t = \Lambda t_0 - k t \quad (12)$$

Em que: Λ_t = condutividade t; Λ_0 = condutividade t_0 ; k = constante de velocidade de adsorção; t = temperatura em Kelvin.

A partir da equação 12 foi possível prever a medida de condutividade de ordem zero para o aço inoxidável 304 em H_2SO_4 , sem etanol. Assim sugere-se o mecanismo desta reação, como descrito nas reações de 13 a 15:

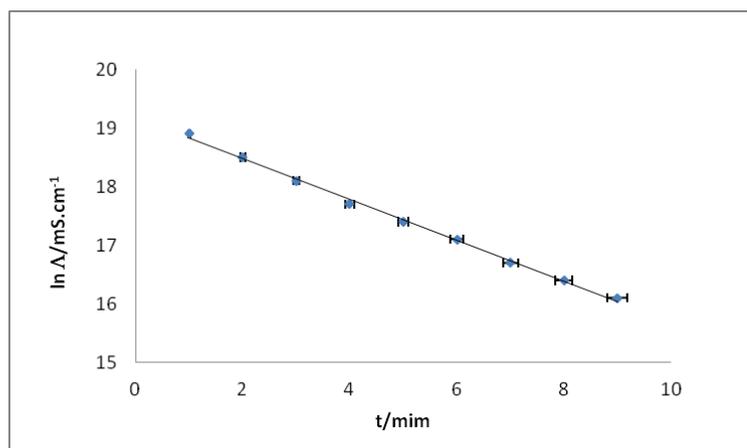


Figura 9(c). Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 em H_2SO_4 2 mol L^{-1} com 10% de etanol ($R^2 = 0,999$)

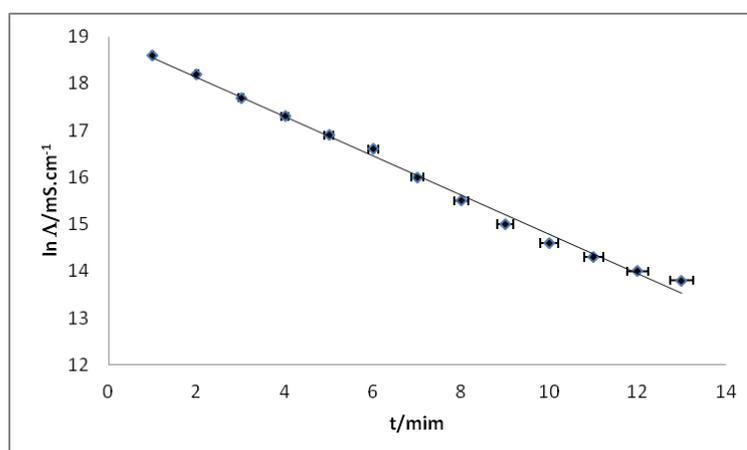
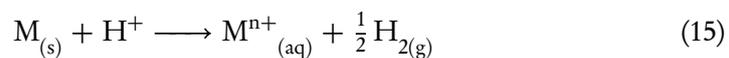
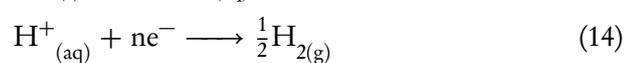
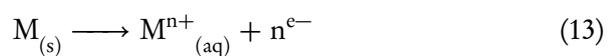


Figura 9(d). Teste para ordem de reação para o aço inoxidável austenítico 304 em H_2SO_4 2 mol L^{-1} com 20% de etanol ($R^2 = 0,999$)



Em que: $M_{(s)}$ = metal; $M^{n+}_{(aq)}$ = cátion metálico.

A variação da condutividade da solução contendo apenas H_2SO_4 ocorre devido a

dissolução de íons do metal e hidrogênio para o eletrólito.

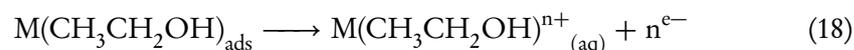
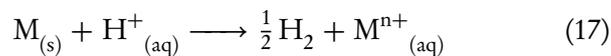
Para soluções contendo etanol, a equação para prever a ordem da reação foi a equação 16 [26]:

$$\ln \Lambda t = \ln \Lambda t_0 - kt \quad (16)$$

Em que: $\ln \Lambda t$ = condutividade t ; $\ln \Lambda t_0$ = condutividade t_0 ; k = constante de velocidade de adsorção; t = temperatura em Kelvin.

A equação 16 determina a ordem da reação para medida de condutividade de primeira ordem para o aço inoxidável 304 em H_2SO_4 com etanol de (1 a 20% v/v). Este fato indica que existe uma mudança na cinética da reação de oxidação do metal pela adição de etanol, ou seja, existe a dependência da velocidade da reação com a concentração de etanol.

Caracterizando o efeito inibidor do etanol para o desprendimento de hidrogênio, devido adsorção deste na superfície do metal, pode-se propor o mecanismo de acordo com as reações 17 e 18:



Em que: $M_{(s)}$ = metal; $M^{n+}_{(aq)}$ = cátion metálico.

4 Conclusão

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica, sugerem que adição de etanol no ácido sulfúrico promove a inibição do processo corrosivo do metal em certos limites de potencial. A ocorrência de um segundo máximo de densidade de corrente observada em todos os sistemas indica a não uniformidade dos grãos.

Os ensaios de impedância eletroquímica indicaram maior resistência à oxidação metálica para os sistemas contendo etanol, todavia não foi observada nenhuma dependência dos valores de impedância com a variação da concentração do etanol no meio.

Os resultados de polarização catódica mostraram que etanol é inibidor da reação $H^+ / \frac{1}{2} H_{2(g)}$, e de acordo com os resultados de $\Delta G^0 = 2,05 \cdot 10^4 \text{ cal k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, trata-se de uma adsorção química.

A partir da condutividade, foi possível determinar a ordem da reação do metal em meio ácido, com etanol apresentando uma reação de primeira ordem, e, sem etanol de ordem zero. Dessa forma, verificou-se que a mudança da ordem pode estar associada a adsorção do etanol, alterando a cinética do sistema estudado.

5 Agradecimentos

A CAPES e ao CNPq.

Referências

- [1] CARBÓ, H. M. Aço inoxidável aplicações e especificações. Catálogo Acesita, Volume único, 2001.
- [2] ARMACANQUI, M. E.; ORIANI, R. A. Effect of hydrogen on the pitting resistance of passivating film on nickel in chloride-containing solution. *Corrosion*, n. 44, p. 696-699, 1988.
- [3] ERNST, P.; NEWMAN, R. C. Pit growth studies in stainless steel foils: II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition. *Corros Sci*, n. 44, p. 943-954, 2002.
- [4] RASHID, M. W. A.; GAKIM, M.; ROSLI, Z. M.; AZAM, M. A. Formation of $Cr_{23}C_6$ during the sensitization of AISI 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion. *Int J of Electrochem Sc*, v. 7, n. 10, p. 9465-9477, 2012.
- [5] LI, L. -F.; CELIS, J. -P. Intergranular corrosion of 304 stainless steel pickled in acyclic electrolytes. *Scripta Mater*, n. 52, v. 10, p. 949-953, 2004.
- [6] LI, W. J.; YOUNG, M. C.; LAI, C. L.; KAI, W.; TSAY, L. W. The effects of rolling and sensitization treatments on the stress corrosion cracking of 304 L stainless steel in salt-spray environment. *Corros Sci*, v. 68, p. 25-33, 2013.

- [7] TUSSOLINI, M.; SPAGNOL, C.; TURCATEL, G. J.; CUNHA, M. C.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo do comportamento eletroquímico de azoís para aço inoxidável AISI 430 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . *REM – Rev Esc Minas*, v. 63, n. 87, 2010.
- [8] VIEIRA, D. V.; PELISSER, F.; PAULA, M. M. S.; MOHAMAD, G.; NOBREGA, A. C. V. Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado. *Revista Matéria*, v. 15, n. 3, p. 431-444, 2010.
- [9] EDDY, N. O.; IBOK, U. J.; EDENSO, E. E.; EL NEMR, A.; EL ASHRY, S. H. Quantum chemical study of the inhibition of the corrosion of mild steel in H_2SO_4 by some antibiotics. *J Mol Model*, v. 15, n. 9, p. 1085-1092, 2009.
- [10] SILVA, D. K.; RODRIGUES, P. O efeito do etanol no comportamento eletroquímico do aço carbono 1008 imerso em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . In: *XI Seminário de Pesquisa e VI Semana de Iniciação Científica da UNICENTRO*, Guarapuava, Brasil, 1999.
- [11] MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- [12] SILVA, G. P.; MACK, M. CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnol Adv*, v. 27, n. 1, p. 30-39, 2009.
- [13] PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. *J Brazil Chem Soc*, v. 16, n. 6, p. 1313-1330, 2005.
- [14] ZHOU, C. -H. C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. -X; LU, G. Q. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem Soc Rev*, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

- [15] SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim Nova*, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.
- [16] GALLINA, A. L.; STROPARO, E. C.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. *REM – Rev Esc Minas*, v. 63, n. 1, p. 71-75, 2010.
- [17] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20 Ed., Washington, 1998.
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13920: Aguardente de cana – Determinação do teor alcoólico. Rio de Janeiro, 2002.
- [19] RODRIGUES, P. R. P. O Benzotriazol como inibidor de corrosão para o ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- [20] MAGRI, M. Métodos eletroquímicos para avaliação da sensitização no aço inoxidáveis martensítico AISI 410. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- [21] PIRES, R. F.; FALLEIROS, N. A. Avaliação da corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico Através de Método de reativação eletroquímica. In: *59º Congresso Anual da ABM – Internacional*, São Paulo, Brasil, 2004.
- [22] SUMODJO, P. T. Oxidação eletrolítica do etanol sobre platina platinizada. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
- [23] CANTANE, D. A. Aspectos sobre a eletro-oxidação do etanol catalisada por nanopartículas de platina e platina-ródio não suportadas. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [24] SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solution: in situ ATR-SEIRAS study. *Electrochim Acta*, v. 50, n. 12, p. 2415-2422, 2005.

- [25] ATKINS, P. Físico-Química – Fundamentos. 3 Ed., Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 2001.
- [26] RODRIGUES, P. R. P.; AOKI, I.; ANDRADE, A. H. P.; OLIVEIRA, E.; AGOSTINHO, S. M. L. Effect of benzotriazole on the electrochemical and corrosion behaviour of type 304 stainless in 2M H₂SO₄. *Brit Corros J*, v. 31, n. 4, p. 305-308, 1996.
- [27] RODRIGUES, P. Ação do Benzotriazol como inibidor de corrosão para aço inoxidável austenítico 304 em meio de ácido sulfúrico 2 mol.L⁻¹ empregando como solvente água e mistura água-etanol. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.