

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## Estudos de corrosão em meio de etanol

Célia A. L. dos Santos<sup>1</sup>, Zehbour Panossian<sup>2</sup>, Gutemberg de Souza Pimenta<sup>3</sup>

### Abstract

The ethanol is used as fuel for several decades in Brazil. Corrosion studies in ethanol medium have been developed since 1980. The use of electrochemical techniques in corrosion studies, in ethanol medium, is hampered due to low conductivity of the medium. This study aims to verify the ethanol corrosiveness, using electrochemical impedance tests, using carbon steel as a working electrode and AISI 316 stainless steel as a counter electrode and a quasi-reference electrode. It had studied analytical grade anhydrous ethanol with and without addition of water and sodium chloride within the limits set by ASTM D 4806 (2009).

### Resumo

O etanol é utilizado como combustível há várias décadas no Brasil. Os estudos de corrosão em meio de etanol vêm sendo desenvolvidos desde 1980. O emprego de técnicas eletroquímicas nos estudos de corrosão, em meio de etanol, é dificultado devido à baixa condutividade do meio. Este trabalho tem como objetivo verificar a corrosividade do etanol, por meio de ensaios de impedância eletroquímica, utilizando-se aço-carbono como eletrodo de trabalho e o aço inoxidável AISI 316 como contra-eletrodo e eletrodo de quase-referência. Foram estudados os meios de etanol anidro de grau analítico sem e com a adição de água e de cloreto de sódio nos limites previstos pela norma ASTM D 4806 (2009).

**Palavras-chave:** etanol, aço-carbono, corrosividade, impedância eletroquímica

### Introdução

O Brasil destaca-se mundialmente na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e, recentemente, a Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) classificou o etanol brasileiro como o biocombustível menos poluente do planeta. Desta forma, o etanol que já desfrutava de grande importância no mercado interno passa a ter reconhecimento internacional. Diante deste cenário, torna-se um desafio a manutenção da qualidade e da competitividade do etanol, seja para mercado interno, seja para o externo. As pesquisas desenvolvidas neste setor serão um dos mecanismos para a sustentabilidade deste biocombustível.

<sup>1</sup> Doutora, Bel. em Química, Laboratório de Corrosão e Proteção/LCP – IPT

<sup>2</sup> Doutora, Engenheira, Laboratório de Fenômenos de Superfície/LFS – EPUSP

<sup>3</sup> Mestre, Engenheiro, CENPES - PETROBRAS

Os estudos de corrosão em meio de etanol vêm sendo desenvolvidos desde 1980. O emprego de técnicas eletroquímicas nos estudos de corrosão, em meio de etanol, é dificultado devido à baixa condutividade do meio.

O presente trabalho teve por como objetivo verificar as condições necessárias para a realização de ensaios de impedância eletroquímica, em meio de etanol, e verificar corrosividade deste meio, utilizando-se aço-carbono como eletrodo de trabalho e o aço inoxidável AISI 316 como contra-eletrodo e como eletrodo de quase-referência (EQR). O etanol anidro P.A. foi estudado, assim como, o etanol anidro P.A. acrescido de, no máximo, 1,0 % de água sem e com alguns dos contaminantes previstos pela norma ASTM D 4806 2009<sup>(1)</sup>.

### Revisão bibliográfica

---

A realização de ensaios eletroquímicos em meios orgânicos é bastante dificultosa. Brossia e Kelly<sup>(2)</sup> escreveram um capítulo com considerações sobre corrosão de metais, ensaios de imersão e ensaios eletroquímicos em meios orgânicos. A seguir apresentam-se, em linhas gerais, as dificuldades inerentes desses meios descritas por estes autores:

- baixa condutividade: que dificulta a realização de ensaios eletroquímicos devido à elevada queda ôhmica. A compensação da queda ôhmica instrumental tradicional nem sempre é bem sucedida em função da instabilidade do próprio meio;
- instabilidade química: que pode acarretar a degradação do meio durante a sua exposição a diferentes ambientes e condições, tais como exposição à luz;
- grande capacidade de absorção de água do ambiente externo: fato que gera contaminações ao longo tempo;
- escassez de dados termodinâmicos: que dificulta a interpretação dos dados obtidos;
- utilização de eletrólito suporte: que é dificultada pela baixa solubilidade dos sais em meios orgânicos. Quando a solubilidade é adequada, a água, eventualmente presente, pode interagir com o eletrólito suporte e promover a passivação do metal em estudo e a decomposição do próprio meio orgânico;
- não-adequação dos eletrodos de referência desenvolvidos para o meio aquoso: não devem ser utilizados nestes meios, pois provocam a contaminação do meio orgânico com água e com eletrólitos.

Apesar das dificuldades citadas, a literatura registra vários trabalhos envolvendo meios orgânicos e técnicas eletroquímicas. D'alkaine e colaboradores<sup>(3)</sup> desenvolveram estudos com etanol empregando-se técnicas potenciostáticas e galvanostáticas; Szklarska-Smialowska e colaboradores<sup>(4)</sup> estudaram a formação de pite sobre aço inoxidável em metanol contendo água; Tanaka<sup>(5)</sup>, em sua tese de doutorado, estudou a corrosão do aço-carbono pelo etanol; Athayde e colaboradores<sup>(6)</sup> publicaram um artigo sobre o comportamento anódico do ferro em meio de etanol contendo diferentes quantidades de água; Souza e colaboradores<sup>(7)</sup> realizaram ensaios de impedância eletroquímica empregando células eletroquímicas de dois e três eletrodos; Cavalcanti e colaboradores<sup>(8)</sup> estudaram o efeito da presença de água, de íons sulfato e do pH sobre o comportamento do aço-carbono em meio de etanol. Mais recentemente, Grosser e Gonçalves<sup>(9)</sup> estudaram a adsorção da cafeína sobre zinco em meio de etanol. Outros trabalhos com meios orgânicos diferentes dos alcoóis apresentaram contribuições para a interpretação dos ensaios em meio de etanol. Dentre estes, citam-se os trabalhos de: Faidi e colaboradores<sup>(10)</sup> e Feng e colaboradores<sup>(11)</sup>.

Conforme destacado por Brossia e Kelly<sup>(2)</sup>, os meios orgânicos apresentam baixa condutividade e os eletrodos de referência desenvolvidos para o meio aquoso contaminam o meio orgânico interferindo nos resultados experimentais. Diante disto, a técnica de impedância eletroquímica apresenta-se como uma opção para os estudos nesses meios (uma vez que a mesma não sofre influência tão forte da queda ôhmica) e o emprego de um eletrodo de quase-referência (EQR) previne a contaminação do meio orgânico, além de diminuir a queda ôhmica em meios de baixa condutividade<sup>(12)</sup>.

## **Materiais e Métodos**

---

Foram ensaiados os seguintes meios:

- etanol VETEC P.A. anidro;
- etanol VETEC P.A. contendo 1,0 % de água;
- etanol VETEC P.A. contendo 1,0 % de água com 56 mg/L de ácido acético;
- etanol VETEC P.A. contendo 1,0 % de água com 52,8 mg/L de cloreto de sódio.

Ressalta-se que as quantidades de água, de ácido acético e de cloreto de sódio adicionadas ao etanol P.A. VETEC anidro correspondem às máximas permitidas pela norma ASTM D 4806 (2009)<sup>(1)</sup>.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados empregando-se um potenciostato PAR modelo 2273, após aguardar a estabilização do potencial pelo período de uma hora. As frequências aplicadas ficaram compreendidas entre 100 kHz e 10 mHz, considerando-se dez pontos por década. Utilizou-se célula eletroquímica do tipo “célula de Tait” com contra-eletrodo e EQR de aço inoxidável AISI 316 e eletrodo de trabalho de aço-carbono AISI 1020. A “célula de Tait” foi mantida dentro de uma gaiola de Faraday.

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e em atmosfera naturalmente aerada.

Durante os ensaios tomou-se o cuidado de manter:

- os fios do potenciostato próximos, separando-os somente já perto da célula de ensaio para possibilitar os contatos elétricos necessários e,
- constante as distâncias entre os eletrodos empregados. O EQR foi mantido a 1,0 mm e o contra-eletrodo a 19,0 mm da superfície do eletrodo de trabalho.

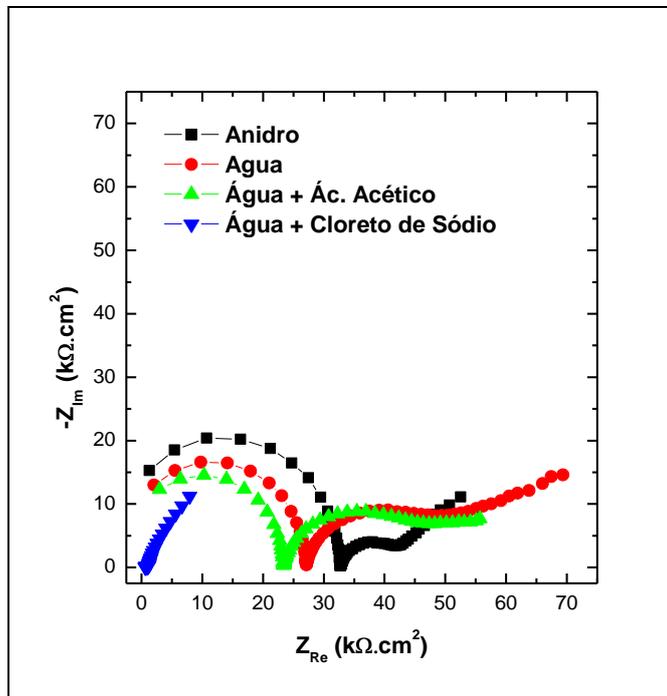
Apresenta-se, na Figura 1, a “célula de Tait” com os três eletrodos eletricamente conectados, dentro da gaiola de Faraday.



**Figura 1.** Gaiola de Faraday com a “célula de Tait” e os três eletrodos conectados eletricamente aos terminais do potenciostato.

## Resultados e Discussão

Os diagramas de Nyquist para o sistema etanol VETEC P.A./aço-carbono sem e com adição de contaminantes, na condição aerada, estão apresentados na Figura 2.



**Figura 2.** Diagramas de Nyquist para o sistema etanol VETEC P.A./aço-carbono sem e com contaminantes, em meio aerado

Na Figura 2, observam-se dois arcos para o meio de etanol VETEC P.A. anidro, com 1 % de água e com 1 % de água + ácido acético. O primeiro arco capacitivo, situado na região de

alta frequência, foi atribuído ao comportamento capacitivo/resistivo dos meios orgânicos. Interpretação semelhante foi feita por Faidi e Scantlebury<sup>(9)</sup> que estudaram o comportamento eletroquímico de misturas de etilenoglicol e água (meios de baixa condutividade). Segundo estes autores, a intersecção do primeiro arco com o eixo da impedância real fornece o valor de  $R_M$  (resistência do meio) para os meios estudados.

Ainda na Figura 2, o segundo arco apresentou-se achatado seguido de um trecho linear. Observa-se, também, que para o meio de etanol VETEC P.A. com 1 % de água + cloreto de sódio praticamente não se observa o primeiro arco, visto que se adicionou um sal que elevou a condutividade do meio, mostrando que o primeiro arco observado para os comportamentos anteriormente apresentados realmente estão relacionados ao meio de baixa condutividade.

Na Tabela 1, os valores de  $R_M$  para a frequência de 500 Hz são apresentados, juntamente com os valores da condutividade dos meios obtidos por medida direta. Observa-se uma correlação entre os valores de  $R_M$  e de resistividade, visto que seguiram o mesmo padrão de variação, isto é, quanto maior a resistividade maior o valor de  $R_M$ . Mais uma vez, esta correlação corrobora com a interpretação adotada neste relatório em que se atribuiu ao primeiro arco dos diagramas de Nyquist o comportamento capacitivo/resistivo do meio orgânico.

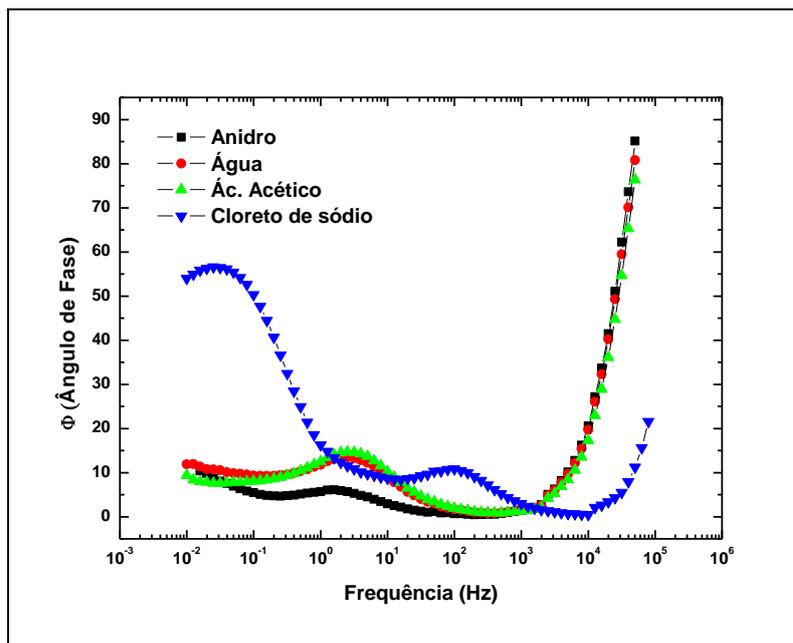
**Tabela 1** – Valores de  $R_M$  (para a frequência de 500 Hz) e de condutividade para o etanol anidro sem e com contaminantes, em meio aerado.

Meios	$R_M$ ( $k\Omega.cm^2$ ) (500 Hz)		Condutividade* ( $\mu S/m$ )		Resistividade** ( $k\Omega/m$ )
	Média	Desvio	Média	Desvio	Média
Etanol anidro	32,7	1,1	31,8	0,4	31,4
Etanol anidro + água	27,1	2,2	37,0	1,5	27,0
Etanol anidro + água + ácido acético	23,4	1,8	41,7	2,9	24,0
Etanol anidro + água + cloreto de sódio	0,7	0,1	3843,3	15,3	0,2

\* As medidas foram obtidas usando um condutímetro Metler-Toledo modelo SevenMulti

\*\* A resistividade foi calculada a partir do inverso da condutividade (1/condutividade)

Os diagramas de Bode, para os sistemas estudados, estão apresentados na Figura 3.



**Figura 3.** Diagrama de Bode Fase para o sistema etanol VETEAC P.A./aço-carbono sem e com contaminantes, em meio aerado

Na Figura 3, verifica-se uma forte transição do comportamento capacitivo ( $90^\circ$ ) para o resistivo (em torno de zero grau) na região de altas frequências, para os meios de etanol VETEAC P.A. anidro, com 1 % de água e com 1 % de água + ácido acético. Para o meio contendo cloreto, esta transição apresenta-se atenuada, fato que corrobora com a interpretação adotada neste trabalho e que foi baseada em Faidei e Scantlebury<sup>(10)</sup>.

Observa-se, ainda na Figura 3, que na região entre 1 Hz e 10 Hz percebe-se uma sutil elevação do valor do ângulo de fase para o etanol anidro e uma visível elevação quando se adiciona 1,0 % de água. Este comportamento pode indicar uma pequena passivação do aço-carbono em meio de etanol anidro aerado, sendo esta passivação favorecida pela adição de 1,0 % de água. Percebe-se, também, que a adição de ácido acético ao etanol anidro P.A. VETEAC, contendo 1 % de água, não interferiu na passivação do aço-carbono, visto que as curvas foram, praticamente, coincidentes. Observa-se, ainda, que a adição de cloreto de sódio antecipa a elevação do ângulo de fase para 100 Hz, o que poderia ser atribuído à adsorção dos ânions cloreto. Entre 0,01 Hz e 0,1 Hz, observa-se uma elevação do ângulo de fase até cerca de  $60^\circ$ , na presença de cloreto, evidenciando um possível processo de corrosão.

Conforme já citado no item 1, a interpretação dos resultados obtidos quando se estuda meios orgânicos empregando-se técnicas eletroquímicas torna-se controverso porque estas técnicas encontram-se bem estabelecidas para os meios aquosos. Quando se considera um meio aquoso, via de regra tem-se a adição de eletrólito suporte que confere elevada condutividade e capacitância desprezível ao meio empregado.

Ao se estudar um meio orgânico como o etanol, não se deve perder de vista que este meio apresenta baixíssima condutividade ( $\leq 1,0 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) e capacitância mensurável. Assim, a ocorrência do primeiro arco conforme observado para o sistema etanol/aço-carbono pode ser

interpretada como sendo decorrente de um comportamento capacitivo/resistivo do próprio meio orgânico. Este comportamento ficou evidenciado experimentalmente por meio das medidas de condutividade e pelos valores de resistividade calculados, conforme Tabela 1.

A presença do ânion cloreto, na concentração estudada, demonstrou que o comportamento do sistema passou a ser resistivo devido à presença de um eletrólito (o sal cloreto de sódio), visto que o primeiro arco não foi observado e o valor do ângulo de fase ficou em torno de  $20^\circ$  (na região de alta frequência da Figura 2 e da Figura 3). Também foi possível verificar que a quantidade adicionada de cloreto foi suficiente para promover a elevação dos valores do ângulo fase na região de baixa frequência, denotando a ocorrência de um processo de corrosão.

O segundo arco, observado para os sistemas de etanol VETEC P.A. anidro sem e com a adição de água e com a adição de água e ácido acético, Figura 2, apresentou relativo achatamento, podendo indicar duas constantes de tempo. Possivelmente uma delas deve estar relacionada às reações de eletrodo, e a outra, à adsorção de espécies ou à formação de camada de óxido na superfície do metal. Há, também, um trecho linear, atribuído à difusão de oxigênio, ou, de produtos de corrosão solúveis.

## Conclusões

O presente trabalho permitiu concluir que a técnica da impedância eletroquímica mostrou-se adequada para o estudo do meio etanol, contudo, foi necessário um profundo estudo anterior sobre o comportamento eletroquímico dos meios orgânicos para viabilizar a interpretação dos resultados obtidos. O etanol anidro mostrou-se pouco agressivo. A adição de 1 % de água e de 1 % de água + ácido acético ao etanol anidro não tornou os meios mais agressivos e houve o indicativo experimental da formação de uma película protetora sobre a superfície do aço-carbono nessas condições. A presença de cloreto, na concentração estudada, mostrou-se agressiva indicando um processo corrosivo.

## Referências bibliográficas

- (1) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 2009. D 4806: standard specification for denatured fuel ethanol for blending with gasoline for use as automotive spark-ignition engine fuel. West Conshohocken. 6p.
- (2) BROSSIA, C. S.; KELLY, R. G. Organic liquids. In: ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Corrosion tests and standards*. Philadelphia: ASTM, 1995. p. 372-379.
- (3) D'ALKAINE, C. V.; RÚVOLO FILHO, A.; BULHÕES, L. O. S. Estudo da corrosão do sistema etanol aço 1020 parte I – técnicas potenciostáticas e galvanostáticas. In: Seminário Nacional de Corrosão, 7., junho 1980, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1980. p. 159-168. D'ALKAINE, C. V.; RÚVOLO FILHO, A.; BULHÕES, L. O. S. Estudo da corrosão do sistema etanol aço 1020 parte II – voltamétricas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 2., junho 1983, São Paulo. Anais... São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 1983. p. 139-146.
- (4) SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; MANKOWSKI, J. The pitting of stainless steel in water containing methanol. *Corrosion Science*, Great Britain, v. 22, n. 12, p. 1105-1112, 1982.

- 
- (5) TANAKA, D. K. Corrosão do aço carbono pelo etanol. 1984. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1984
  - (6) ATHAYDE, M. G.; MATTOS, O. R. ; SATHLER, L. The anodic behaviour of iron in ethanol-water solutions in the presence and absence of NaClO<sub>4</sub>, as the supporting electrolyte. *Electrochimica Acta*, Great Britain, v. 32, n. 6, p. 909-913, 1987.
  - (7) SOUZA, J. P.; MATTOS, O. R.; SATHLER, S.; TAKENOUTI, H. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. *Corrosion Science*, Great Britain, v. 27, n. 21, p. 1351-1364, 1987.
  - (8) CAVALCANTI, E.; WANDERLEY, V. G.; MIRANDA, T. R. V.; ULLER, L. The effect of water, sulphate and pH on the corrosion behaviour of carbon steel in ethanolic solutions. *Electrochimica Acta*, Great Britain, v. 32, n. 6, p. 935-937, 1987.
  - (9) GROSSER, F. N.; GONÇALVES, R. S. Electrochemical evidence of caffeine adsorption on zinc surface in ethanol. *Corrosion Science*, Great Britain, v. 50, n. 10, p. 2934-2938, 2008.
  - (10) FAIDI, S. E.; JONES, G.; SCANTLEBURY, J. D. The corrosion of mild steel in ethylene glycol monoethyl ether-water mixtures. *Electrochimica Acta*, Great Britain, v. 32, n. 6, p. 947-953, 1987. FAIDI, S. E.; SCANTLEBURY, J. D. The limitations of the electrochemical impedance technique in the study of electrode reactions occurring in low conductivity media. *Journal of the Electrochemical Society*, New Jersey, v. 136, n. 4, p. 990-995, 1989.
  - (11) FENG, Y.; ZHOU, G.; CAI, S. Explanation of high-frequency phase shift in ac impedance measurements for copper in low-conductivity media. *Electrochimica Acta*, Great Britain, v. 36, n. 5/6, p. 1093-1094, 1991.
  - (12) BRET, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electroquímica princípios, métodos e aplicações*. Almedina:Coimbra, pág. 153, 1996.