

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Mário Javier  
Ferrua Vivanco E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 20.09.99.

  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Influência da Área do Eletrodo na  
Determinação da Velocidade de Corrosão em  
Meios de Baixa Condutividade**

**Autor: Mário Javier Ferrua Vivanco  
Orientador: Rodnei Bertazzoli**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Influência da Área do Eletrodo na  
Determinação da Velocidade de Corrosão em  
Meios de Baixa Condutividade**

**Autor: Mário Javier Ferrua Vivanco**

**Orientador: Rodnei Bertazzoli**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1999  
S.P. - Brasil

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	F418i
V.	Ex.
TOMBO BC/	39680
PROC.	229199
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	08-12-99
N.º CPD	

CM-00137482-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F418i Ferrua Vivanco, Mário Javier  
Influência da área do eletrodo na determinação da  
velocidade de corrosão em meios de baixa  
condutividade / Mário Javier Ferrua Vivanco.--  
Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Corrosão. 2. Microeletrodos. 3. Álcool. 4. Aço-  
carbono. I. Bertazzoli, Rodnei. II Universidade Estadual  
de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.  
Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Influência da Área do Eletrodo na  
Determinação da Velocidade de Corrosão em  
Meios de Baixa Condutividade**

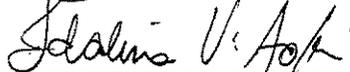
Autor: **Mário Javier Ferrua Vivanco**

Orientador: **Rodnei Bertazzoli**



---

**Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas – FEM**



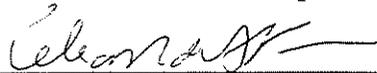
---

**Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Idalina Vieira Aoki  
Universidade de São Paulo – POLIUSP**



---

**Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira  
Universidade Estadual de Campinas – FEQ**



---

**Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Célia Marina A. Freire  
Universidade Estadual de Campinas – FEM**



---

**Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria Clara F. Ierardi  
Universidade Estadual de Campinas – FEM**

Campinas, 20 de Setembro de 1999

*Dedico este trabalho,*

*A Deus, quem sempre me deu tudo o que eu lhe pedi.*

*A Hilda, mi querida madre, por el sacrificio, producto del amor que tiene por todos sus hijos. Sacrificio que com sus casi 70 años continua realizando com sus nietos.*

*A Carlos, mi querido e recordado Padre . . . ( creo que llegué a cumplir lo que te prometí viejo! ).*

*A Elena, Carlos, Alberto, Aida, Tita, Lucho, Hugo, Inez, Julio, Juan e Gaby, mis adorables hermanos.*

*A todos y cada un de mis sobrinos.*

*À Fabiana, minha amada esposa e melhor amiga.*

*A Javierzinho e Luisa, os sapequinhas mais lindos do mundo, pelas horas de brincadeira perdidas por causa da realização desta tese. No futuro compreenderam que . . . simplesmente valeu a pena.*

## **Agradecimentos**

A todas as pessoas cujos nomes aparecem na pagina anterior (dedicatória), pelo carinho, compreensão e apoio e por serem minha maior fonte de inspiração.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, pela sua orientação e amizade, e pela motivação constante antes e durante a realização do curso de doutorado. Além disso, pela compreensão e preocupação pelo futuro pessoal e profissional de todos os seus orientados.

À Christiane, Émerson, Fátima, Mara, Marcos, Paulinho e Rosana, colegas e amigos do LACEA, pelo companheirismo e apoio.

Aos colegas e amigos do Departamento de Ciências Exatas da UFLA, pelo apoio.

À Copersucar, pelo fornecimento do AEHC padrão e pela caracterização dos AEHC das diversas distribuidoras de combustível.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

À Coordenação da Pós-graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária, pelo apoio financeiro concedido na data defesa.

A Carlos G., Carlos H., Carmen, Edwin, Fernando e Johnny, e a todos os amigos que de uma ou outra forma ajudaram na realização deste trabalho.

Ao povo brasileiro, pelo carinho e hospitalidade.

## Resumo

VIVANCO, Mário Javier Ferrua , *Influência da Área do Eletrodo na Determinação da Velocidade de Corrosão em Meios de Baixa Condutividade*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 86 p. Tese (Doutorado).

Os ensaios de corrosão que usam as técnicas de polarização ou varredura de potencial são os mais comuns na determinação da velocidade de corrosão. O método de extrapolação da reta de Tafel, aplicado após o ajuste da equação de Wagner e Traud às curvas de polarização experimentais, é um instrumento poderoso para o cálculo da densidade de corrente de corrosão. Entretanto, quando o meio eletrolítico é de baixa condutividade, a influência da queda ôhmica provoca um desvio na linearidade das curvas de polarização, tornando os resultados pouco confiáveis. Para contornar esse problema, uma alternativa seria usar corpos de prova com áreas de ensaio de dimensões micrométricas, chamadas de microeletrodos, dessa forma, as correntes obtidas atingiriam valores tão pequenos que o efeito da queda ôhmica passaria a ser desprezível. Neste trabalho avaliou-se a influência da área de eletrodo na determinação da velocidade de corrosão do aço AISI 1020, através de técnicas de polarização, em meios de baixa condutividade, como o etanol. Os resultados mostraram que a queda ôhmica diminui com a diminuição da área de eletrodo até um valor mínimo limite, sendo que esse valor corresponde a eletrodos cujos diâmetros estão

próximos de 50  $\mu\text{m}$ . A corrente de corrosão assume um comportamento estável para corpos de prova com diâmetros abaixo de 100  $\mu\text{m}$ . Por último, a densidade de corrente de corrosão aumenta numa ordem de grandeza quando o diâmetro do corpo de prova aumenta de 50  $\mu\text{m}$  para 1000  $\mu\text{m}$ .

*Palavras-chave:* Corrosão, microeletrodos, etanol, aço AISI1020, Equação Wagner e Traud, velocidade de corrosão.

## Abstract

VIVANCO, Mário Javier Ferrua , *Influência da Área do Eletrodo na Determinação da Velocidade de Corrosão em Meios de Baixa Condutividade*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 86 p. Tese (Doutorado).

Corrosion in organic medium have represented a great concern and great efforts has been observed for the study of this process that is supposed to take place in a low conductivity medium. Corrosion rate is usually measured by electrochemical experiments in which I-E data, obtained from polarization curves, are fitted to Wagner-Traud equation. However, due to the low conductivity of the medium and to the ohmic drop, a deviation from that equation is observed, leading to high uncertainty results. In this work a novel method for the evaluation of the corrosion rate in organic medium is presented. This technique involves the polarization of microareas in such way that small currents are registered and the IR drop is greatly reduced. This experimental procedure improves the data accuracy leading to trustable results during data fitting and corrosion rate calculations. Experiments have been carried out to study the dependence of the working electrode area on the corrosion rate. A low carbon steel (AISI 1020) microelectrodes have been used in a hydrated ethanolic medium. Results have shown that ohmic drop decreases with the working electrode diameter, reaching a clear limiting value of 50  $\mu\text{m}$  from which it starts to increase.

*Keywords:* Corrosion, microelectrodes, ethanol, carbon steel, Wagner-Traud equation, corrosion rate.

## Lista de Figuras

- 2.1 Curvas transientes da densidade de corrente segundo a Equação (2.1) obtidas simulando uma reação com  $n=2$ ,  $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_0^\infty=2 \text{ mM}$ , para eletrodos de disco com diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . 12
- 2.2 Curvas  $i-t$  segundo as Equações (2.1), linha cheia, e (2.3), linha pontilhada, obtidas simulando uma reação com  $n=2$ ,  $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_0^\infty=2 \text{ mM}$ , para eletrodos com diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 236 e 1000  $\mu\text{m}$ . O tempo necessário para atingir  $ER=5\%$  está sinalizado por ( | ). 15
- 3.1 (A) Imagem fotográfica de um microeletrodo. (B) Microdisco resultante localizado na ponta do microeletrodo. (C) Representação esquemática de um microeletrodo e o microdisco resultante. 27
- 3.2 Imagem fotográfica da célula eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC. 31
- 3.3 Representação esquemática de uma curva de polarização obtida a partir da equação de Wagner e Traud. 35
- 3.4 Curva de polarização, em um diagrama logarítmico, mostrando as retas de Tafel anódica e catódica ( $\log I^*$  = logaritmo da corrente de corrosão). 38

- 3.5 Representação esquemática, num diagrama logarítmico, de uma curva de polarização sob efeito da queda ôhmica. **39**
- 4.1 Curvas de polarização obtidas em ensaios de corrosão do aço AISI 1020 imerso em AEHC padrão, fornecido pela Copersucar, para eletrodos de 36, 43, 50, 60, 89 e 119  $\mu\text{m}$  de diâmetro. **44**
- 4.2 Curvas de polarização obtidas a partir de ensaios corrosão usando eletrodos de aço AISI 1020, com diâmetros de: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , imersos em amostras de AEHC coletadas em 4 distribuidoras de combustível da cidade de Campinas: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). **49**
- 4.3 Comportamento da resistência, R, em função do diâmetro do eletrodo, para 4 amostras de AEHC coletadas nas distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). Eletrodos com diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . **55**
- 4.4 Curvas de polarização catódicas com e sem compensação da queda ôhmica para eletrodos de aço AISI 1020 com diâmetros de: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , imersos em amostras de AEHC coletadas em 4 distribuidoras de combustível da cidade de Campinas: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). **58**
- 4.5 Curva de polarização catódica compensada esquematizando o método de extrapolação da reta de Tafel para determinação da corrente de corrosão. Eletrodo de 36  $\mu\text{m}$  imerso no AEHC da distribuidora Ipiranga. **59**
- 4.6 Corrente de corrosão,  $I^*$ , em função do diâmetro do eletrodo para o aço AISI 1020 em AEHC. Diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . Amostras de AEHC: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). **61**

- 4.7 Densidade de corrente de corrosão,  $i^*$ , em função do diâmetro do eletrodo para o aço AISI 1020 em AEHC. Diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . Amostras de AEHC: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). 63
- 4.8 Resistência média, das 4 amostras de AEHC, em função do diâmetro do eletrodo. Diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . 66
- 4.9 Comportamento da queda ôhmica, média dos resultados obtidos com as 4 amostras de AEHC, em função do potencial aplicado,  $\Delta E$ . 67
- 4.10 Comportamento da queda ôhmica em função do diâmetro do eletrodo, quando o potencial aplicado,  $\Delta E$ , atinge  $-0,6\text{V}$ . Valores médios para as 4 amostras de AEHC. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . 68
- 4.11 Comportamento da queda ôhmica em função do diâmetro do eletrodo, quando o potencial aplicado,  $\Delta E$ , atinge  $-0,05\text{V}$ . Valores médios para as 4 amostras de AEHC. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . 69
- 4.12 Variação da corrente de corrosão,  $I^*$ , do aço AISI 1020 imerso em AEHC, em função do diâmetro do eletrodo. Valores médios para as 4 amostras de AEHC. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . 70
- 4.13 Variação da densidade de corrente de corrosão,  $i^*$ , do aço AISI 1020 imerso em AEHC, em função do diâmetro do eletrodo. Valores médios para as 4 amostras de AEHC. Diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . 71

## Lista de Tabelas

- 2.1 Tempo necessário para atingir o estado estacionário, considerando  $ER=5\%$ , numa reação com  $n=2$ ,  $D=10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_0^\infty=10^{-6} \text{ M}$ , para eletrodos com diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . 17
- 3.1 Características das amostras de AEHC coletadas de 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D), e na Copersucar (E). (Aspecto: LA = límpido e azulado, LI = límpido e incolor, LR = límpido e roxo) 28
- 4.1 Potenciais de corrosão experimentais,  $E^*$ , obtidos nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC padrão fornecido pela Copersucar, segundo o diâmetro do eletrodo. 45
- 4.2 Potenciais de corrosão experimentais,  $E^*$ , obtidos a partir dos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC coletado em 4 distribuidoras de combustível. 50
- 4.3 Valores estimados da resistência à passagem iônica oferecida pelo volume de AEHC contido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, para eletrodos de aço AISI 1020 de 10 diferentes diâmetros, imersos em amostras de AEHC coletadas em 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). 54

- 4.4** Correntes de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC, obtidas com eletrodos de diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , imersos em amostras de 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). **60**
- 4.5** Densidades de corrente de corrosão,  $i^*$ , do aço AISI 1020 em AEHC, obtidas com eletrodos de diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , imersos em amostras de 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). **62**
- I.A** Declives de Tafel catódicos, estimados por regressão linear simples a partir do ajuste da Equação (3.7) aos dados de polarização das curvas catódicas compensadas, para eletrodos de aço AISI 1020, de 10 diferentes diâmetros, imersos em amostras de AEHC de 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). **81**
- II.A** Valores médios, para as 4 amostras de AEHC, das estimativas da resistência à passagem iônica oferecida pelo volume de AEHC contido entre o eletrodo de trabalho e de referência, para eletrodos de aço AISI 1020 de 10 diferentes diâmetros. **83**
- II.B** Tamanho da queda ôhmica, valores médios para as 4 amostras de AEHC, quando o potencial aplicado,  $\Delta E$ , atinge  $-0,6\text{V}$ , para os 10 diferentes diâmetros de eletrodo. **84**
- II.C** Tamanho da queda ôhmica, valores médios para as 4 amostras de AEHC, quando o potencial aplicado,  $\Delta E$ , atinge  $-0,05\text{V}$ , para os 10 diferentes diâmetros de eletrodo. **85**
- II.D** Correntes de corrosão e densidades de corrente de corrosão do aço AISI 1020 imerso em AEHC. Valores médios para as 4 amostras. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . **86**

## Nomenclatura

$b_a$  - Declive de Tafel anódico (V).

$b_c$  - Declive de Tafel catódico (V).

$C_0^\infty$  - Concentração da espécie eletroativa no seio da solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ ).

D - Coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ).

E - Potencial aplicado (V).

$E^*$  - Potencial de corrosão experimental (V).

$\Delta E$  - Diferença entre o potencial aplicado e o potencial de corrosão experimental (V).

$\Delta E_a$  - Potencial anódico (V).

$\Delta E_c$  - Potencial catódico (V).

$\Delta E_A$  - Potencial de ativação (V).

ER - Erro relativo (%).

$ER_0$  - Erro relativo fixado (%).

F - Constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ).

I - Corrente (A).

$I^*$  - Corrente de corrosão (A).

$I_a$  - Corrente anódica (A).

$I_c$  - Corrente catódica (A).

$\Delta I$  - Diferença entre a corrente anódica e a corrente catódica (A).

$\Delta I_a$  - Corrente resultante da aplicação de um potencial anódico (A).

$\Delta I_c$  - Corrente resultante da aplicação de um potencial catódico (A).

i - Densidade de corrente ( $\text{A cm}^{-2}$ ).

- $i^*$  - Densidade de corrente de corrosão ( $A\text{ cm}^{-2}$ ).
- $i_1$  - Densidade de corrente determinada a partir da Equação (2.1) ( $A\text{ cm}^{-2}$ ).
- $i_3$  - Densidade de corrente determinada a partir da Equação (2.3) ( $A\text{ cm}^{-2}$ ).
- $n$  - Número de elétrons trocados em uma reação de oxi/redução.
- $r$  - Raio do microdisco (cm).
- $R$  - Resistência do condutor iônico formado pela solução contida entre as superfícies dos eletrodos de trabalho e de referência ( $\Omega$ ).
- $R_p$  - Resistência à polarização ( $\Omega$ )
- $t$  - Tempo (s).
- $t_0$  - Tempo fixado (s).
- AEHC - Álcool etílico hidratado combustível.
- ECS - Eletrodo de calomelano saturado.
- LA - Límpido e azulado.
- LI - Límpido e incolor.
- LR - Límpido e roxo.

## Índice

1	Introdução	1
2	Microeletrodos: Aspectos Teóricos das suas Propriedades	8
2.1	Estado estacionário e estado não-estacionário em microdiscos	10
2.2	Comportamento do efeito da queda ôhmica em microdiscos	18
3	Materiais, Equipamentos e Métodos Experimentais	23
3.1	Materiais	24
3.1.1	Corpo de prova	24
3.1.2	Meio eletrolítico	25
3.2	Procedimento experimental	26
3.3	Metodologia para determinação das velocidades de corrosão	33
4	Resultados e Discussões	42
4.1	Curvas de polarização obtidas nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 imerso no AEHC padrão fornecido pela Copersucar	43
4.2	Curvas de polarização obtidas nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC coletado de 4 diferentes distribuidoras de combustível: Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo	46
4.2.1	Determinação da resistência do AEHC contido entre os eletrodos de trabalho e de referência	53
4.2.2	Compensação da queda ôhmica nas curvas de polarização catódicas	56
4.2.3	Determinação da corrente de corrosão e da densidade de corrente de corrosão do aço AISI 1020 imerso em AEHC	59

4.3	Estudo dos parâmetros de corrosão do aço AISI 1020 considerando a média dos resultados obtidos com as amostras de AEHC das 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo	65
4.3.1	Resistência média do AEHC contido entre os eletrodos de trabalho e de referência	65
4.3.2	Efeito médio da queda ôhmica	66
4.3.3	Corrente de corrosão e densidade de corrente de corrosão, média, do aço AISI 1020 imerso em AEHC	70
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	72
5.1	Conclusões	72
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	74
	Referências Bibliográficas	75
	Anexo I	80
	Anexo II	82

# Capítulo 1

## Introdução

Os ensaios gravimétricos e eletroquímicos são as técnicas mais comuns utilizadas na determinação da taxa de corrosão quando um material é exposto a um meio agressivo.

Os ensaios gravimétricos consistem na avaliação da velocidade de corrosão através da determinação da perda de massa do material em estudo quando este é imerso num meio corrosivo. Em geral este tipo de ensaio demanda tempos muito longos para ser realizado e, dependendo da agressividade do meio, ele pode demorar vários meses.

Já os ensaios eletroquímicos permitem determinar de forma rápida a taxa de corrosão. Tais ensaios são conhecidos como técnicas de polarização ou varredura de potencial, e consistem na polarização do eletrodo de trabalho, através de um potenciostato, para obtenção de curvas corrente (I) x potencial (E), chamadas de curvas de polarização. Com as curvas de polarização, assim obtidas, e mediante o uso da equação de Tafel, ou de Wagner e Traud, podem ser determinados a corrente e o potencial de corrosão. A lei de Faraday permitirá, posteriormente, expressar a corrente de corrosão em velocidade de corrosão.

Atualmente, a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais, para serem aproveitados em diversas condições de trabalho, fazem necessária a determinação, de forma rápida e precisa, da velocidade com que o material é corroído num meio determinado. Obviamente, as técnicas de polarização são as mais recomendáveis.

A técnica de polarização ou varredura de potencial é perfeitamente aplicável em todos os ensaios de corrosão que utilizam meios eletrolíticos que sejam bons condutores iônicos. Entretanto, em eletrólitos de baixa condutividade, a própria solução oferece resistência à passagem de corrente e o efeito desta resistência pode ser traduzido na perda de uma fração do potencial aplicado, comumente chamada de queda de potencial ou queda ôhmica, cuja influência pode causar alteração na inclinação da curva  $\log I \times E$ , além de um desvio da sua linearidade, o que torna os resultados de baixa confiabilidade.

Atualmente, existe uma grande preocupação pelo estudo do comportamento da corrosão de diversos materiais em meios de baixa condutividade. A principal vem a partir das leis de proteção ambiental que pressionam às indústrias e os centros de pesquisa a desenvolver combustíveis alternativos à gasolina para aplicações automotivas. A exemplo disso, cabe mencionar que no estado da Califórnia, nos Estados Unidos, já estão sendo implementadas leis rigorosas quanto ao nível de emissão de gases poluentes dos veículos automotores, sendo que até o ano 2003, 75% dos veículos vendidos, nesse estado, devem estar qualificados num nível de emissão baixa, 15% emissão ultra baixa e 10% emissão zero (ver Brossia et al., 1995). Obviamente, essa será a tendência mundial no futuro. Para encontrar as baixas emissões requeridas, vários combustíveis alternativos estão sendo considerados, incluindo os álcoois como principais candidatos, devido ao fato de serem líquidos e podem ser adaptados à infra-estrutura desenvolvida para o atual combustível com mínimas modificações. O etanol e o metanol, produtos industriais de baixa condutividade, são os combustíveis alternativos mais viáveis do ponto de vista técnico e comercial.

No Brasil, o efeito corrosivo do etanol foi e ainda é largamente estudado. Esta preocupação nasceu com o programa de desenvolvimento de veículos, utilizando esse produto como combustível, iniciada na década de 80 pelas montadoras brasileiras e apoiada por incentivos governamentais, dentro do programa Proálcool. Durante a implantação do programa um dos problemas mais graves no desenvolvimento dos motores de combustão interna foi a deterioração prematura dos materiais e tratamentos superficiais, que embora usados com sucesso em diesel e gasolina, não resistiam e corroíam em álcool. Desde então

muitas pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de reduzir esse ataque corrosivo, focalizando duas áreas básicas:

- 1) redução da reatividade do etanol, alterando o processamento, seja por neutralização (Arai et al., 1986), por troca iônica (Oliveira, 1986), ou com adição de inibidores (Souza et al., 1985 ; Gonçalves et al., 1992 ; Chagas e Gonçalves, 1996), e
- 2) estudo e desenvolvimento de novos materiais e tratamentos superficiais que melhorem a resistência à corrosão pelo etanol (Vianna e Rehim, 1983; Kajimoto e Wolyne, 1983).

Em ambas áreas de trabalho havia a necessidade de se determinar de forma precisa a taxa de corrosão dessas novas combinações: materiais x álcoois de diferentes agressividades. Cabe ressaltar as numerosas pesquisas realizadas pelo Programa de Corrosão do Instituto Nacional de Tecnologia no período de 1980 a 1983 (Instituto Nacional de Tecnologia, 1984), onde estão incluídas uma diversidade de trabalhos que envolvem problemas de corrosão tanto na etapa da produção quanto na utilização do etanol, sendo que em sua maioria utilizaram-se técnicas gravimétricas para determinar a velocidade de corrosão. Entre os poucos trabalhos que utilizaram técnicas eletroquímicas destaca-se o realizado por Miranda e Uller (1984), que avaliaram o desempenho de inibidores de corrosão específicos para álcool etílico hidratado combustível em presença de materiais metálicos como zamak, latão e aço carbono. Os autores adicionaram, a este álcool, perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) para aumentar a condutividade da solução e torná-la propícia aos ensaios de polarização, uma vez que a condutividade medida foi de  $2,25 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  e com a adição deste sal na concentração de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  ela aumentou para  $55,0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Muitos outros trabalhos significativos, nacionais e internacionais, que utilizaram técnicas de polarização para medir a velocidade de corrosão de materiais imersos em meios alcóolicos, podem ser encontrados na literatura. Entre estes, destacam-se os descritos por Cunha e D'alkaine (1981), que estudaram, através das curvas de polarização, os

mecanismos envolvidos na reação catódica presente na corrosão do aço AISI 304 quando imerso em soluções etanólicas com baixo teor de água, objetivando determinar a corrente de corrosão generalizada, como resultado da extrapolação da corrente catódica da redução do hidrogênio. Nos ensaios eletroquímicos, os autores usaram perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) como eletrólito suporte, na concentração 0,1M, e determinaram potenciais limites, anódico e catódico, para distintas velocidades de varredura, dentro dos quais a solução de  $\text{NaClO}_4$ , no etanol utilizado, seria eletroquimicamente inerte.

Nogueira e Cecchini (1984), estudaram o comportamento eletroquímico da corrosão por pontos do aço austenítico em metanol e etanol contendo teores variáveis de água. Para realizar este estudo, os autores adicionaram às soluções alcoólicas, concentrações constantes de HCl (0,10 M). O sistema foi escolhido porque as soluções alcoólicas de HCl, mesmo isentas de água, são consideradas boas condutoras de eletricidade, desta maneira a correção da queda ôhmica poderia ser dispensada no traçado das curvas corrente-potencial.

Outros trabalhos foram realizados para avaliar a corrosividade dos materiais exclusivamente em metanol. Brossia et al. (1995), estudaram as reações eletroquímicas do ferro em soluções metanólicas relacionando-as com o comportamento da corrosão quando é incrementada na solução algum tipo de ácido ou água. Os autores utilizaram, em todos os ensaios, perclorato de sódio como eletrólito suporte com a intenção de minimizar a queda ôhmica. Kawai et al. (1995), estudaram o comportamento da corrosão do ferro em soluções metanólicas com concentrações variáveis de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). Neste caso, nos ensaios eletroquímicos para obtenção das curvas de polarização foi utilizado perclorato de lítio na concentração 0,1M como eletrólito suporte, contudo, as curvas de polarização ( $\log I \times E$ ) obtidas apresentaram grande desvio na sua linearidade, evidenciando, assim, um possível efeito da queda ôhmica.

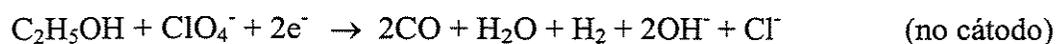
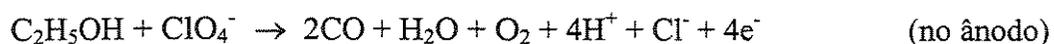
Pode-se observar, nos trabalhos mencionados acima, que em todos os ensaios de polarização aplicados em sistemas que envolvem meios alcoólicos são usados como eletrólito suporte ou o perclorato de lítio ou o perclorato de sódio ou algum tipo de ácido, como o HCl, para minimizar (ou eliminar) os efeitos da queda ôhmica. O trabalho de Kelly e Moran (1990), oferece uma explicação para o uso desses eletrólitos suporte. Numa

revisão detalhada da literatura pertinente à apassivação de diversos metais em soluções orgânicas, encontraram nos diversos trabalhos que, para incrementar a condutividade a níveis compatíveis com experimentos eletroquímicos, a solução era incrementada com algum tipo de sal, sendo que o usado com maior frequência era o LiClO<sub>4</sub>. Segundo os autores, a sua alta solubilidade na maioria dos solventes orgânicos e a sua baixa polarizabilidade evitaria a adsorção seletiva sobre a superfície em estudo.

Porém, existem outros trabalhos na literatura com resultados discrepantes quanto a utilização destas substâncias com o objetivo de melhorar a condutividade do meio, e assim, diminuir os efeitos da queda ôhmica.

Anna (1985), citado por Brossia et al. (1995), encontrou que a adição de ácidos, em meios orgânicos como o metanol, tem um efeito dramático sobre o comportamento da corrosão do ferro e de aços de baixo carbono. Tal efeito incrementa tanto a taxa quanto o potencial de corrosão. Outros autores como Bellucci et al. (1988) e Brossia e Kelly (1993), observaram efeitos similares sobre a taxa de corrosão, sendo que o aumento observado era de uma ordem de grandeza ou mais quando era adicionado apenas 1mM de ácido no metanol.

Segundo Tanaka e Wolyneec (1983), que realizaram uma excelente revisão bibliográfica sobre a corrosão de metais pelos álcoois, aparentemente, os eletrólitos suportes que são assumidos como inertes em soluções aquosas, especificamente os percloratos, parecem ter alguma participação no processo corrosivo em meio alcoólico. Eles basearam-se nas afirmações feitas por Johnson et al. (1977), que concluíram que os percloratos contaminam o etanol através de sua reação eletroquímica com o próprio álcool, produzindo íons cloreto tanto no processo catódico quanto no anódico segundo as reações:



Assim, a corrosão por pontos observada pelos diversos autores que usaram perclorato como eletrólito suporte seria consequência da contaminação com cloretos do meio

corrosivo. Esta afirmação foi, posteriormente, reforçada por Athayde (1985), que numa avaliação sobre as possibilidades de utilização do perclorato de sódio como eletrólito suporte para estudar o comportamento anódico do ferro em soluções alcoólicas, demonstrou que essa técnica não era adequada face a participação do  $\text{NaClO}_4$  no mecanismo de corrosão interferindo de forma significativa nos resultados obtidos.

Os estudos mencionados acima fazem duvidar sobre a confiabilidade dos resultados quando o perclorato de lítio ou o perclorato de sódio ou algum ácido, são usados como eletrólito suporte em meio alcoólico, sendo que aqueles foram os mais utilizados até hoje. Em geral, se fossem os percloratos ou se fossem outros os eletrólitos suporte utilizados, não é difícil encontrar na literatura incoerências quando se comparam dois trabalhos que usaram diferentes eletrólitos suporte para estudar um mesmo sistema. Um exemplo claro está na comparação dos resultados obtidos por Oliveira et al. (1980) e por Englert e Muller (1981), citados por Tanaka e Wolyneec (1983), que estudaram o comportamento eletroquímico do aço carbono em etanol. Os primeiros, utilizando 0,01M de  $\text{NaClO}_4$ , encontraram um comportamento tipicamente ativo-passivo, com correntes ativa e passiva crescendo com o teor de água de 2% para 8%, enquanto que Englert e Muller, utilizando 0,01M de acetato de sódio, não observaram qualquer transição ativo-passivo.

Analisando criteriosamente os trabalhos revisados neste capítulo, cabe perguntar-se o seguinte: se as técnicas de polarização são as mais recomendáveis para determinar a velocidade de corrosão de um material exposto num meio eletroquimicamente agressivo, como poder-se-ia aplica-las eficientemente quando o meio eletrolítico é de baixa condutividade sem necessidade de usar eletrólito suporte, sabendo que, neste caso, a influência da queda ôhmica teria importante participação na confiabilidade dos resultados?

Como já sugerido por Montenegro (1985), uma técnica que poderia ser de grande utilidade para o estudo da corrosão, fornecendo maior segurança aos resultados, consistiria na utilização de corpos de prova com áreas de ensaio de dimensões micrométricas, geralmente abaixo de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Dessa forma, as correntes obtidas nos ensaios eletroquímicos atingiriam valores tão pequenos que o efeito da queda ôhmica passaria a ser desprezível. Logicamente, esta técnica evitaria o uso de eletrólito suporte.

Os corpos de prova com dimensões micrométricas são conhecidos como microeletrodos sendo que, na literatura, existe uma diversidade de aplicações porém, nenhuma relacionada com a corrosão de materiais em meios de baixa condutividade. Uma revisão das diferentes aplicações pode ser vista no livro editado por Montenegro et al. (1991).

O objetivo, portanto, deste trabalho é avaliar a influência da área de ensaio (dimensão do corpo de prova) na medida da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade, através de técnicas de polarização.

Para atingir o objetivo traçado, no Capítulo 2 são avaliados aspectos teóricos e propriedades dos microeletrodos, tentando explicar teoricamente qual é a relação entre o tamanho do eletrodo e o efeito da queda ôhmica. Nesse capítulo avalia-se também a potencialidade dos microeletrodos para serem utilizados em técnicas eletroquímicas sob regime de estado estacionário. No Capítulo 3, apresentam-se os materiais, os equipamentos e a metodologia, utilizada nos ensaios experimentais, para determinar as curvas de polarização e as velocidades de corrosão para os diversos tamanhos dos corpos de prova. Para tal fim utilizou-se como meio eletrolítico o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) por ser um produto de pouca condutividade elétrica, produzido e consumido em grande escala no Brasil. Como material de prova utilizou-se o aço carbono, considerando o grande emprego que ele tem tanto na etapa da produção quanto na utilização do AEHC. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais, e no Capítulo 5 estabelecem-se as conclusões finais. Para não interromper a seqüência lógica das idéias algumas tabelas, contendo resultados experimentais, são apresentadas em anexos na parte final do trabalho.

## Capítulo 2

### Microeletrodos: Aspectos Teóricos das suas Propriedades

Os microeletrodos são eletrodos com pelo menos uma dimensão suficientemente pequena tal que a magnitude dessa dimensão fornece-lhe propriedades vantajosas em relação aos eletrodos de tamanho normal.

Dependendo do campo de aplicação os microeletrodos podem atingir tamanhos extremamente pequenos em muitos casos difíceis de se enxergar a olho nu. Na área da eletroquímica, especificamente em ensaios de corrosão, um eletrodo de tamanho normal tem uma área que geralmente varia entre 0,5 e 1 cm<sup>2</sup>. Já os microeletrodos podem atingir dimensões micrométricas, por exemplo aqueles com diâmetro de 36 μm ou 1,018x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> utilizados nos experimentos a serem detalhados nos próximos capítulos deste trabalho.

Os microeletrodos podem ser classificados segundo sua forma geométrica em: esféricos, hemisféricos, de disco, lineares, de arame e de anel, sendo que o microeletrodo de disco (microdisco) é o mais comumente usado em laboratório.

Segundo Pletcher (1991), os microeletrodos esféricos (microesferas) são o tipo mais simples de microeletrodos para serem compreendidos e discutidos, isto devido a que todos os pontos sobre sua superfície são equivalentes e isso faz com que eles apresentem um fluxo uniforme das espécies eletroativas, conseqüentemente a taxa de difusão não depende

da posição na superfície da microesfera. O inconveniente está na experimentação em laboratório onde sempre é necessário estabelecer um contato elétrico entre o eletrodo e o potenciômetro, o que necessariamente distorcerá a total uniformidade da microesfera. Além disso, na prática a própria fabricação é muito complicada pelo pequeno tamanho que elas atingem.

Já a superfície dos microeletrodos de disco (microdiscos) não é afetada pelo contato elétrico e a sua fabricação pode ser realizada no próprio laboratório, sendo que o tamanho mínimo atingido dependerá na maioria dos casos da técnica utilizada a qual também dependerá, é claro, dos recursos e equipamentos disponíveis.

A desvantagem, disse Pletcher (1991), está em que, ao contrário das microesferas, os microdiscos não tem um fluxo uniforme das espécies eletroativas, sendo que a taxa de difusão no contorno do disco sempre será maior que no centro, portanto, a densidade de corrente não é uniforme. Porém, segundo o autor, é possível escrever expressões em termos da densidade de corrente média e, além disso, é comum que alguns efeitos secundários, como por exemplo a queda IR, se combinem para fazer a variação no fluxo menor que a esperada.

Neste trabalho os ensaios em laboratório foram realizados com microdiscos, portanto, a análise e discussão será direcionada a este tipo de microeletrodo.

Correia et al. (1995), mencionam diversas propriedades vantajosas dos microeletrodos frente a eletrodos convencionais, embora sejam duas as propriedades mais importantes que fariam do uso dos microdiscos apropriados para o estudo da corrosão eletroquímica do aço 1020 em AEHC. As duas propriedades são as seguintes:

- 1<sup>a</sup>.- Com microdiscos o estado estacionário é atingido mais rapidamente.
- 2<sup>a</sup>.- Os microdiscos permitem estudar processos de corrosão em meios pouco condutivos, diminuindo o efeito prejudicial da queda ôhmica sobre a qualidade dos dados experimentais.

A seguir será feita uma discussão sobre as duas propriedades dos microdiscos mencionadas acima.

## 2.1. Estado estacionário e estado não-estacionário em microdiscos

Saito (1968) e Heinze (1981), citados por Pletcher (1991), e Oldhan (1981), citado por Montenegro (1985), estudaram o comportamento transiente da densidade de corrente,  $i$ , após a aplicação de um pulso de potencial num microeletrodo de disco imerso numa solução contendo espécies eletroativas. Os autores concluíram que quando o potencial passa de um valor em que nenhuma reação ocorre (isto é, estando no equilíbrio) para outro em que as espécies eletroativas são oxidadas ou reduzidas, tal comportamento obedece à seguinte equação:

$$i = \frac{4nFD C_0^\infty}{\pi r} + \frac{nFD^{1/2} C_0^\infty}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.1)$$

onde,

$i$ , é a densidade de corrente ( $A \text{ cm}^{-2}$ ).

$n$ , é o número de elétrons trocados na reação de oxi/redução.

$F$ , é a constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ).

$D$ , é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

$t$ , é o tempo transcorrido (s).

$C_0^\infty$ , é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ ).

$r$ , é o raio do microdisco (cm).

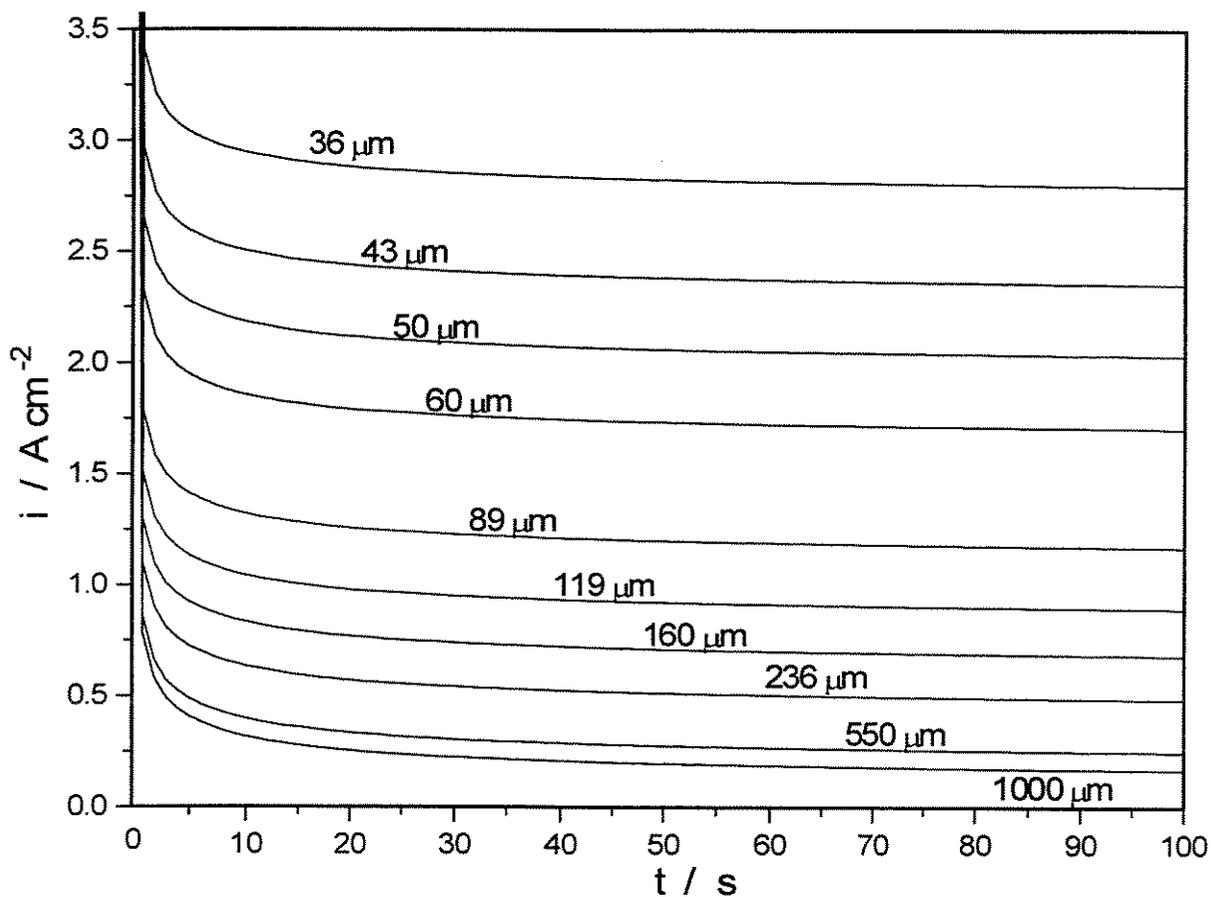
Na Figura 2.1 ilustra-se o comportamento da densidade de corrente em relação ao tempo, segundo a Equação (2.1). Para isto, simulou-se uma reação com  $n=2$  elétrons trocados, em que o coeficiente de difusão e a concentração das espécies eletroativas foram, respectivamente,  $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_0^\infty=2 \text{ mM}$ . Cabe ressaltar que, os valores considerados nesta simulação foram os mesmos utilizados por Montenegro (1985), para demonstrar teoricamente que a corrente atinge o estado estacionário em menos de 1 segundo. A diferença está em que a autora assumiu um microdisco de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  de raio.

Considerando que em um eletrodo planar de tamanho normal o valor de  $r$  é suficientemente grande que torne desprezível o primeiro termo da direita da Equação (2.1), então ter-se-ia que a densidade de corrente seria explicada apenas pelo segundo termo, que é a equação de Cottrell. Portanto, a Equação (2.1) pode ser considerada como uma generalização da equação de Cottrell (Ver Bard e Faulkner, 1980), que caracteriza o controle da reação por transporte de massa.

Para um microdisco a análise da Equação (2.1) revela que a densidade de corrente é a soma de 2 componentes que podem ser no seu devido momento significativas, dependendo do período de tempo em que esta equação é considerada. Em períodos de tempo pequenos o segundo termo da direita da Equação (2.1), componente transiente, será muito maior que o primeiro, logo a densidade de corrente pode ser aproximada pela expressão:

$$i = \frac{nFD^{1/2}C_0^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.2)$$

que é a equação de Cottrell. Isto é, para tempos curtos a componente transiente em um microdisco tem a mesma forma que para um eletrodo de tamanho normal, assim, a difusão linear seria a descrição apropriada para o processo de transporte de massa. Como neste período a densidade de corrente resultante varia com o tempo, pode-se dizer que o processo encontra-se no estado não-estacionário.



**Figura 2.1.** Curvas transientes da densidade de corrente segundo a Equação (2.1) obtidas simulando uma reação com  $n=2$ ,  $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_0^\infty=2 \text{ mM}$ , para eletrodos de disco com diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ .

Em tempos longos, o valor de  $t$  suficientemente grande faz desprezível o segundo termo da direita da Equação (2.1) e a densidade de corrente será explicada apenas pelo primeiro termo, componente de estado estacionário, isto é, a densidade de corrente atinge um valor aproximadamente constante, dado por:

$$i = \frac{4nFD C_0^\infty}{\pi r} \quad (2.3)$$

Neste período, como a densidade de corrente resultante não varia com o tempo, pode-se dizer que o processo encontra-se no estado estacionário.

Analisando a Equação (2.3), pode-se ver que a densidade de corrente é inversamente proporcional ao raio do eletrodo, isto é, a medida que a área do microdisco diminui a densidade de corrente aumenta. Logo, comparando com eletrodos de tamanho normal, pode-se concluir que a densidade de corrente em microdiscos é alta.

Por outro lado, sendo que a Equação (2.1) representa o verdadeiro relacionamento entre a densidade de corrente e o tempo transcorrido após a aplicação de um pulso de potencial, e sendo que a Equação (2.3) representa apenas uma aproximação de tal densidade para tempos longos (densidade de corrente no estado estacionário), tem-se que, para um tempo  $t$ , o erro relativo, ER, cometido com a aproximação, será dado por:

$$ER = \frac{i_1 - i_3}{i_1} \quad (2.4)$$

onde,

$i_1$ , é a densidade de corrente verdadeira determinada a partir da Equação (2.1).

$i_3$ , é a densidade de corrente aproximada determinada a partir da Equação (2.3).

substituindo as Equações (2.1) e (2.3) em (2.4), tem-se:

$$ER = \frac{\frac{4nFDC_0^\infty}{\pi r} + \frac{nFD^{1/2}C_0^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} - \frac{4nFDC_0^\infty}{\pi r}}{\frac{4nFDC_0^\infty}{\pi r} + \frac{nFD^{1/2}C_0^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}}}$$

logo:

$$ER = \frac{1}{\frac{4D^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}r} + 1} \quad (2.5)$$

portanto, ao fixar um tempo  $t_0$ , na Equação (2.5), tem-se que a medida que o raio do microdisco diminui o erro relativo também diminui, isto é, para um mesmo tempo, quanto menor seja a área do microdisco a densidade de corrente estará mais próxima do estado estacionário.

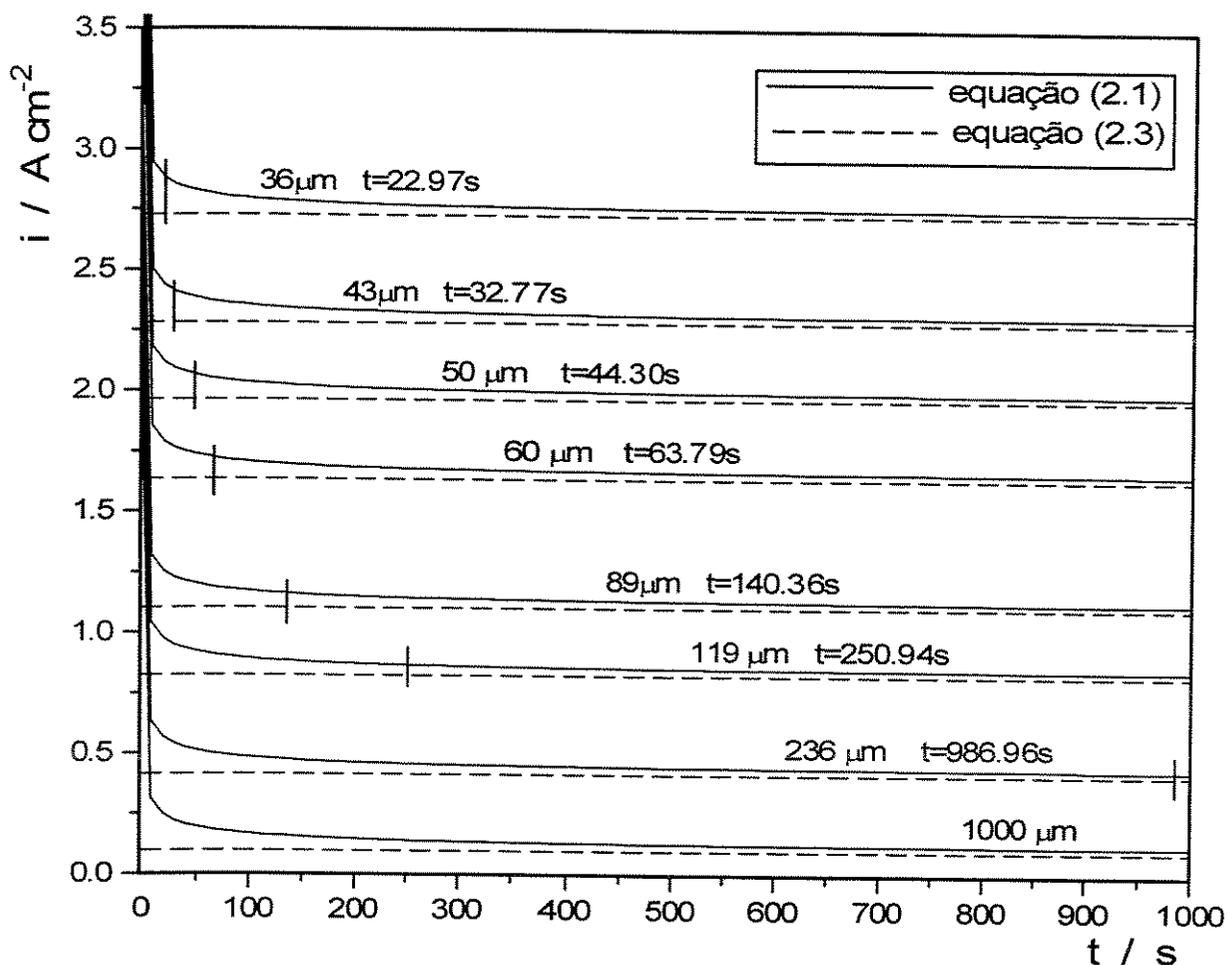
A Equação (2.5) pode ser arranjada da seguinte maneira:

$$t = \frac{\pi r^2}{16 D} \left( \frac{1}{ER} - 1 \right)^2 \quad (2.6)$$

logo, ao fixar um erro relativo  $ER_0$ , na Equação (2.6), tem-se que o tempo necessário para atingir tal erro diminui a medida que a área do microdisco diminui, isto é, o estado estacionário será atingido mais rapidamente quando menor seja a superfície do microdisco. Esta afirmação poderia ser comprovada experimentalmente através de uma análise cronoamperométrica em que a transiente da densidade de corrente seja registrada para eletrodos de diferentes áreas.

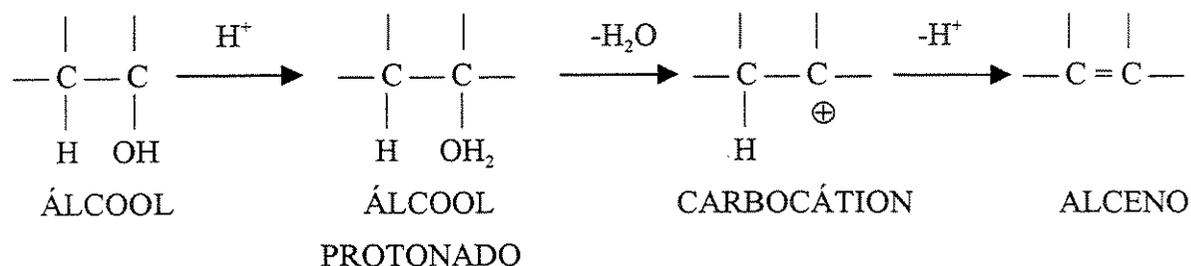
Na Figura 2.2 ilustra-se, como o tempo necessário para atingir um erro relativo de 5%, entre as densidades de corrente obtidas segundo as Equações (2.1) e (2.3), diminui com a diminuição do diâmetro do eletrodo. Para isto, simulou-se uma reação com  $n=2$ ,  $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_0^\infty=2 \text{ mM}$ . O eletrodo com diâmetro igual a  $1000 \mu\text{m}$  precisou um tempo de  $17720,55 \text{ s}$  que não é detalhado na figura.

Com as afirmações vertidas acima, isto é, com as altas densidades de corrente e com o estado estacionário sendo atingido mais rapidamente, pode-se concluir que o uso de microdiscos é apropriado em estudos baseados em técnicas de estado estacionário, as quais são geralmente aplicadas em ensaios eletroquímicos e, em particular, em ensaios de corrosão.



**Figura 2.2.** Curvas  $i$ - $t$  segundo as Equações (2.1), linha cheia, e (2.3), linha pontilhada, obtidas simulando uma reação com  $n=2$ ,  $D=10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_0^\infty=2 \text{ mM}$ , para eletrodos com diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 236 e 1000  $\mu\text{m}$ . O tempo necessário para atingir  $ER=5\%$  está sinalizado por ( | ).

É bom esclarecer que na prática os períodos de tempo, sejam curtos ou longos, são muito relativos e, antes de iniciar qualquer experimento, é necessário realizar um ensaio cronoamperométrico prévio para determinar o tempo necessário para que a corrente atinja o estado estacionário. Porém, como neste trabalho o pH do eletrólito (AEHC) está em torno de 6, isto fornece uma concentração de prótons de  $10^{-6}$  M, a qual é muito inferior à concentração com que foi simulada a reação que produz as curvas das Figuras 2.1 e 2.2. Sendo a concentração menor o coeficiente de difusão da espécie eletroativa seria maior, devido à relação inversa que existe entre esses parâmetros para baixas concentrações (ver Reid et al., 1987). Nestas condições, assumindo um coeficiente de difusão  $D=10^{-2}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> e mantendo o erro relativo em ER=5%, de acordo com cálculos da Equação (2.6), o regime estacionário para cada diâmetro seria atingido após tempos calculados na Tabela 2.1. Este fato demonstra a possibilidade da utilização de velocidades de varredura mais altas, quando comparado às aquelas utilizadas com eletrodos convencionais. Cabe ressaltar que esta é a única espécie eletroativa durante a polarização na região de redução, já que o álcool etílico sofre apenas um processo de desidratação, formando um alceno, de acordo com a seguinte equação química dada por Morrison e Boyd (1983):



**Tabela 2.1.** Tempo necessário para atingir o estado estacionário, considerando ER=5%, numa reação com  $n=2$ ,  $D=10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C_0^\infty=10^{-6} \text{ M}$ , para eletrodos com diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ .

DIÂMETRO DO ELETRODO ( $\mu\text{m}$ )	TEMPO PARA ATINGIR O ESTADO ESTACIONÁRIO (s)
36	0,02297
43	0,03277
50	0,04430
60	0,06379
89	0,14036
119	0,25094
160	0,45365
236	0,98696
550	5,36047
1000	17,72055

## 2.2. Comportamento do efeito da queda ôhmica em microdiscos

O uso dos métodos eletroquímicos em ensaios de corrosão tem algumas limitações intrínsecas devido à resistência elétrica do meio (também chamada de resistência da solução) cujo efeito pode dar surgimento a uma interpretação errônea dos dados experimentais. A resistência elétrica do meio provoca a perda de uma fração do potencial aplicado entre os eletrodos de trabalho e de referência numa célula eletroquímica. Esta fração de potencial perdido é conhecida como queda ôhmica ou queda IR e é dada pelo produto da intensidade de corrente,  $I$ , e a resistência do condutor iônico formado pela solução contida entre as superfícies dos eletrodos de trabalho e de referência,  $R$ .

A queda ôhmica, dependendo da sua magnitude, pode distorcer os resultados experimentais ocasionando erros que afetam diretamente as curvas de polarização o que induz ao cálculo de valores não confiáveis dos declives de Tafel que podem resultar numa formulação não satisfatória dos mecanismos das reações envolvidas, como por exemplo aqueles relacionados com a velocidade das reações anódicas num processo de corrosão. Em casos mais graves, o efeito da queda ôhmica pode até mudar a forma padrão das curvas de polarização fazendo com que seja impossível definir os trechos lineares de Tafel.

Segundo Wolynech (1991), se um eletrodo estiver polarizado inevitavelmente ter-se-á uma queda de potencial causada pela resistência da solução. O erro IR introduzido nas medidas experimentais será tanto maior quanto mais afastada esteja a ponta do eletrodo de referência da superfície do eletrodo de trabalho. Para explicar isto basta considerar que a resistência de qualquer condutor elétrico é proporcional a seu comprimento. Além disso, tal queda de potencial poderia ser aumentada se a superfície do eletrodo de trabalho possuir uma película condutora de alguma espécie que por não ter resistividade nula restringiria a passagem da corrente através da película. O fenômeno provocado por causa da resistência da solução e da resistência da película condutora é conhecido como resistência à polarização,  $R_p$ . Se as duas causas ocorressem simultaneamente, elas não poderiam ser separadas experimentalmente. Porém, dependendo dos resultados experimentais qualquer uma das causas poderia ser considerada desprezível em relação à outra. Rocchini (1996), determinou analiticamente uma relação entre a resistência à polarização,  $R_p$ , a densidade de

corrente de corrosão,  $i^*$ , e a resistência da solução entre as superfícies dos eletrodos de trabalho e de referência,  $R$ , encontrou que quando a taxa de corrosão é relativamente alta o efeito da resistência da película condutora é desprezível em relação ao efeito da resistência da solução, isto é, se a queda ôhmica for significativa esta será explicada pela resistência da solução. De modo inverso, a influência da resistência da solução sobre a queda ôhmica será desprezível quando  $i^*$  assume valores muito pequenos.

Neste trabalho assumir-se-á, *a priori*, que não existe nenhuma película condutora na superfície do eletrodo de trabalho. Portanto, considerar-se-á que a queda de potencial será causada exclusivamente pelo efeito da resistência da solução.

Algumas técnicas experimentais tem sido desenvolvidas para reduzir a contribuição da queda ôhmica para o potencial de eletrodo, entre elas a mais usada é aquela baseada num arranjo apropriado do Capilar de Luggin que tem como função prolongar o eletrodo de referência, mediante a adaptação de um capilar, até um lugar tão próximo quanto possível do eletrodo de trabalho, reduzindo-se a uma quantidade mínima o volume do eletrólito entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar, diminuindo-se, portanto, a queda de potencial  $IR$ . Mais detalhes sobre esta técnica são apresentados no livro de Greef et al. (1990). Especificamente, o uso do Capilar de Luggin e a avaliação do efeito da queda ôhmica quando o eletrodo de trabalho é planar e de tamanho normal, pode ser encontrado no artigo de Sundhein (1968).

Uma técnica não experimental para avaliar a contribuição da queda ôhmica foi desenvolvida por Kajimoto (1981). Esta técnica denominada Método de Compensação Teórica da Queda Ôhmica, consiste na decomposição do potencial aplicado em duas componentes aditivas, o potencial de ativação e a queda de potencial  $IR$ , que são introduzidas na equação de Wagner e Traud. Mediante regressão linear múltipla estima-se a resistência,  $R$ , cujo valor é utilizado para descontar a queda  $IR$  do potencial aplicado, tendo como resultante o potencial de ativação. O gráfico densidade de corrente x potencial de ativação resultará numa curva de polarização compensada que poderá ser utilizada para aplicar o método de aproximação da reta de Tafel para determinar a densidade de corrente de corrosão.

As técnicas experimentais e não experimentais, mencionadas acima, atualmente são usadas em ensaios de corrosão com eletrodos de tamanho normal em meios onde a resistividade elétrica da solução não possui um papel decisivo sobre a possibilidade de estudar o comportamento do sistema mediante técnicas eletroquímicas. Em meios com pouca condutividade como o ambiente orgânico, dentro dos quais o álcool merece uma atenção especial devido a sua grande utilização em situações em que os materiais em contato são susceptíveis a serem corroídos, estas técnicas não são suficientes. Contudo, algumas tentativas foram feitas com o objetivo de diminuir a queda ôhmica produzida pela resistência elétrica de alguns tipos de álcool. Como exemplo temos os trabalhos de Mazza et al. (1984) e Mazza et al. (1988), citados por Rocchini (1996), já mencionados no primeiro capítulo deste trabalho, que examinaram o comportamento do Ferro Armco e de alguns tipos de aços de baixo carbono, em soluções de metanol, em que se adicionou um eletrólito suporte para melhorar a condutividade do meio.

O uso de microdiscos pode ajudar a resolver o problema causado pela pouca condutividade dos eletrólitos ?

Da Equação (2.1) tem-se que, quando uma reação ocorre na superfície de um microdisco a intensidade de corrente,  $I$ , obtida após a aplicação de um pulso de potencial, será dada por:

$$I = iA = \frac{4nFD C_0^\infty}{\pi r} (\pi r^2) + \frac{nFD^{1/2} C_0^\infty}{\pi^{1/2} t^{1/2}} (\pi r^2)$$

onde,  $A = \pi r^2$  é a área da superfície exposta do eletrodo de trabalho. Logo:

$$I = 4nFD C_0^\infty(r) + \frac{nFD^{1/2} C_0^\infty}{\pi^{1/2} t^{1/2}} (\pi r^2) \quad (2.7)$$

Analisando o segundo termo da direita da Equação (2.7), pode-se observar que para tempos pequenos, isto é, em condições de estado não estacionário, a intensidade de corrente é proporcional à área do eletrodo, portanto, a magnitude da corrente diminui com a diminuição do tamanho do microdisco. De igual forma, para tempos grandes, ou seja, em condições de estado estacionário, esta equação torna-se:

$$I = 4nFD C_0^\infty(r) \quad (2.8)$$

e tem-se que a corrente é proporcional ao raio do eletrodo, ou seja, quanto menor o raio do eletrodo menor a magnitude da corrente medida.

Por outro lado, sendo que a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, é, na verdade, a resistência do volume da solução contida entre ambos eletrodos e considerando que entre um ensaio e outro a distância entre ambos eletrodos é mantida constante, tem-se que a forma geométrica do condutor iônico variará segundo o tamanho do eletrodo de trabalho. Logo, a resistência,  $R$ , dependerá exclusivamente dessa magnitude. Pletcher (1991), baseando-se nos estudos de Kasper (1940), determinou uma relação analítica inversa entre a resistência da solução e o raio de um eletrodo esférico. Afirmou também que é possível aplicar um argumento similar ao de Kasper para eletrodos com outras geometrias. Sendo assim, pode-se considerar para o caso de um eletrodo de disco que tal resistência é inversamente proporcional ao raio do eletrodo, isto é:

$$R \propto \frac{1}{r} \quad (2.9)$$

O produto das Equações (2.8) e (2.9), conduzem à conclusão que não é possível estabelecer teoricamente uma relação entre a queda ôhmica e a área (ou o raio) do eletrodo. Desta forma, a segunda propriedade dos microdiscos, que trata sobre o estudo dos processos de corrosão em meios pouco condutivos, poderá ser avaliada apenas experimentalmente.

Nos Capítulos 3 e 4 estudar-se-á experimentalmente o comportamento da queda ôhmica em função do diâmetro do eletrodo.

## Capítulo 3

### **Materiais, Equipamentos e Métodos Experimentais**

Para avaliar a influência da área de ensaio na medida da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade foi estudada a corrosão do aço AISI 1020 quando exposto em álcool etílico hidratado combustível (AEHC), através de técnicas de polarização. A razão desta escolha está no grande emprego que o aço carbono tem, tanto na etapa da produção quanto na utilização do AEHC.

Para a realização deste estudo foram construídos, a partir do aço AISI 1020, diversos eletrodos com áreas de ensaio que atingem tamanhos micrométricos. Com este material foram realizados ensaios de corrosão em 5 amostras de AEHC, 4 obtidas em diferentes postos comerciais de distribuição e 1 da Copersucar. O efeito da queda ôhmica nas curvas de polarização foi compensada através do Método de Compensação Teórica da Queda Ôhmica, desenvolvido por Kajimoto (1981), para tornar possível a aplicação do método de extrapolação da reta de Tafel para o cálculo da corrente de corrosão.

Neste capítulo descreve-se o procedimento experimental adotado para atingir os objetivos traçados. Tal descrição aparece dividida seqüencialmente em 3 partes: materiais, procedimento experimental e metodologia para determinação das velocidades de corrosão.

### **3.1. Materiais**

#### **3.1.1. Corpo de prova**

O material utilizado neste trabalho como corpo de prova foi o aço AISI 1020. Com este material foram construídos eletrodos planares em forma de disco com 10 diâmetros diferentes: 1000, 550, 236, 160, 119, 89, 60, 50, 43 e 36  $\mu\text{m}$ .

Todos os eletrodos foram construídos manualmente, envolvendo como processo inicial a trefilação do material. Para isto, utilizou-se um conjunto de 40 matrizes da marca Philips cujos diâmetros variavam de 905 a 25  $\mu\text{m}$ .

O processo de trefilação consistiu na passagem seqüencial do material através de cada matriz, sendo que, por deformação plástica, o fio sofreu uma redução no seu diâmetro e um aumento no seu comprimento. A trefilação foi iniciada a partir de um fio de aço AISI 1020 com diâmetro de 1000  $\mu\text{m}$  e comprimento de aproximadamente 30 cm. Tal diâmetro foi escolhido por ser muito próximo ao diâmetro da primeira matriz. Já a escolha do comprimento foi feita considerando que um fio muito longo não permitiria executar a trefilação eficientemente, devido a que este possui uma tendência ao enrolamento, no entanto, um fio muito curto não possibilitaria a obtenção de trechos de aproximadamente 15 cm, necessários para a construção dos eletrodos. Devido a este último fato é que somente foram obtidos fios com 10 diâmetros diferentes que, na realidade, foram suficientes para os objetivos desta pesquisa, além disso, como a obtenção dos 10 diâmetros foi determinada por fatores alheios à nossa própria decisão, poder-se-ia considerar tal obtenção como sendo aleatória dentro de um intervalo de possíveis diâmetros.

Após atingir o diâmetro desejado, todos os capilares foram submetidos a um tratamento térmico de recozimento: aquecimento a 200  $^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos e resfriamento lento. Para evitar a descarbonetação e oxidação, todo o processo de recozimento foi realizado com o fio imerso em pó de grafite.

Para estabelecer contato elétrico com o potenciostato, cada fio, após recozimento, foi soldado em uma das pontas a um arame de cobre. Posteriormente, o conjunto fio de aço-

arame de cobre foi embutido em uma pipeta de Pasteur e fixado com resina epoxi. A resina era introduzida a vácuo para dentro da pipeta cuidando de deixar completamente fechadas ambas das suas extremidades afim de evitar futuros vazamentos de qualquer espécie para o seu interior.

Finalmente, o eletrodo, assim construído, ficava um período mínimo de 4 dias em secagem, antes da sua primeira utilização. Na Figura 3.1 é mostrada a imagem fotográfica de um eletrodo já construído, e mediante uma representação esquemática são indicados seus componentes.

### **3.1.2. Meio eletrolítico**

O meio eletrolítico utilizado neste trabalho foi o álcool etílico hidratado combustível (AEHC), substância orgânica de baixa condutividade elétrica, utilizada como combustível alternativo, produzida e consumida abundantemente no Brasil. Foram coletadas amostras em 4 diferentes distribuidoras de combustível da cidade de Campinas, SP, além de uma amostra padrão fornecida pela Copersucar (Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo Ltda.). As distribuidoras amostradas foram: Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo. As 5 amostras foram analisadas na Divisão Central de Laboratório de Análise e Controle de Qualidade do Centro de Tecnologia Copersucar, as características encontradas são mostradas na Tabela 3.1.

Numa análise comparativa das informações apresentadas na Tabela 3.1 pode-se observar que em geral existem diferenças entre as características das amostras de AEHC dos diversos fornecedores. Se as diferenças não fossem reais, isto é, se elas fossem produto dos erros inerentes aos instrumentos ou aos métodos de medição utilizados, não haveria nenhum problema em utilizar qualquer uma das amostras para realizar os ensaios eletroquímicos necessários que permitam alcançar os objetivos traçados neste trabalho. Porém, se realmente as amostras tivessem características diferentes, isto poderia sugerir a existência de efeitos também diferentes sobre os diversos parâmetros eletroquímicos, principalmente sobre o potencial e a corrente de corrosão.

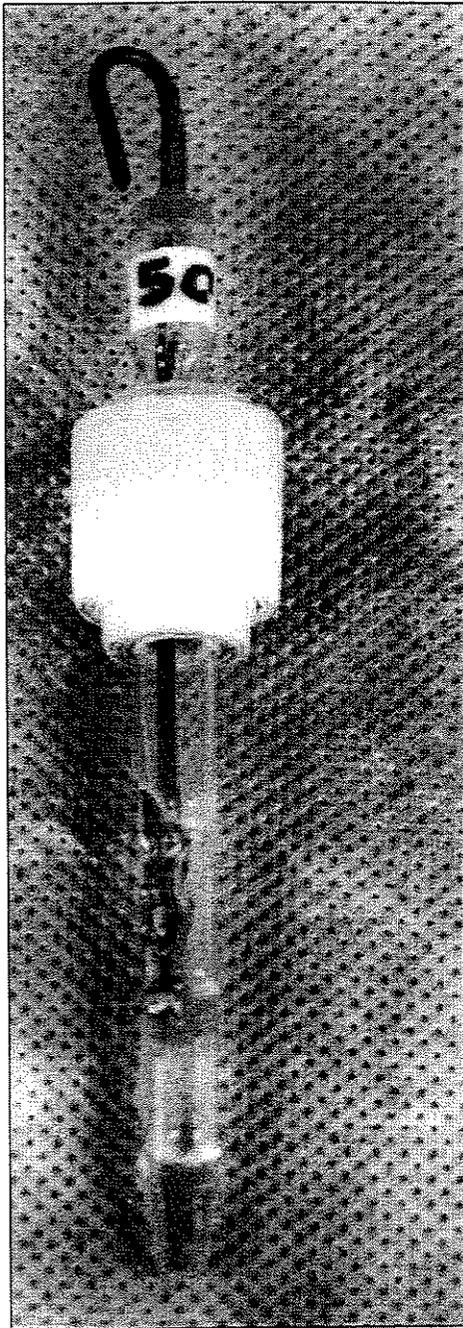
Se as diferenças nas características das amostras são ou não reais, esse é um problema que poderia ser elucidado mediante o uso de ferramentas estatísticas. Porém, seria necessário que para cada característica, de cada amostra, houvessem sido feitas no mínimo duas medições, para ter idéia da variabilidade existente entre as medidas. Já que isto não foi possível de ser realizado, uma saída apropriada para o problema seria considerar o valor médio dos resultados obtidos com as diversas amostras para todos os parâmetros eletroquímicos avaliados. No Capítulo 4, os resultados finais, e a discussão deles, serão apresentados considerando o critério exposto acima.

### **3.2. Procedimento experimental**

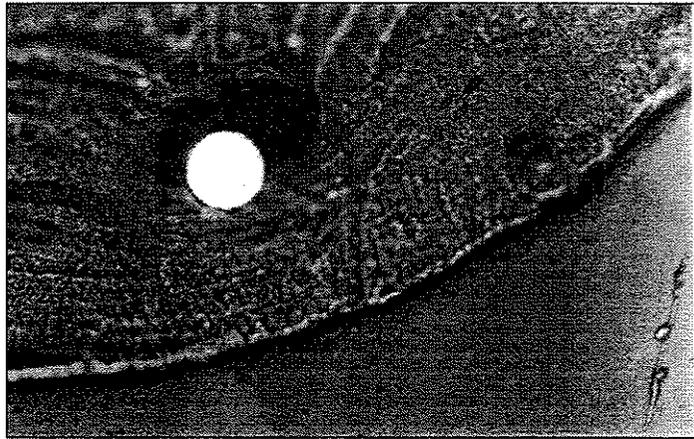
Uma vez construídos os eletrodos em seus diversos diâmetros foi possível iniciar o procedimento experimental cuja execução permitiria obter, no final, os pares de valores corrente/potencial que, plotados num plano cartesiano, forneceriam as curvas de polarização necessárias para a determinação da velocidade de corrosão do aço AISI 1020 quando imerso em AEHC.

A seguir será descrito todo o procedimento experimental executado neste trabalho, desde a preparação das áreas de ensaio até a obtenção das curvas de polarização. Tal descrição será feita por etapas, sendo que em cada etapa serão especificados os equipamentos que foram necessários para realizá-la.

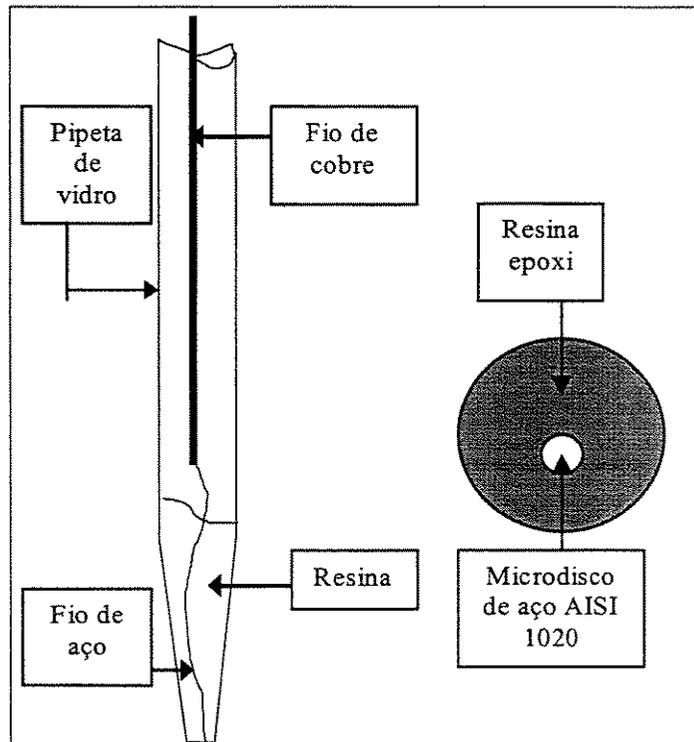
(A)



(B)



(C)



**Figura 3.1.** (A) Imagem fotográfica de um microeletrodo. (B) Microdisco resultante localizado na ponta do microeletrodo. (C) Representação esquemática de um microeletrodo e o microdisco resultante.

**Tabela 3.1.** Características das amostras de AEHC coletadas de 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D), e na Copersucar (E). (Aspecto: LA = límpido e azulado, LI = límpido e incolor, LR = límpido e roxo)

CARACTERÍSTICA	UNIDA- DE	AMOSTRA				
		A	B	C	D	E
Massa Específica	Kg/m <sup>3</sup>	809,7	810,4	810,2	809,9	810,3
Teor Alcoólico	°INPM	93,0	92,8	92,8	92,9	92,8
Acidez Total	mg/L	11,0	14,2	11,8	11,3	11,3
PH		6,2	6,3	6,6	6,5	6,7
Condutividade	µS/m	205	236	211	210	213
Sódio	mg/Kg	0,6	0,5	0,4	0,5	0,2
Cloreto (HPIC)	mg/Kg	0,2	0,1	0,2	< 0,1	0,1
Ferro	mg/Kg	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Sulfato (HPIC)	mg/Kg	2,1	2,6	1,8	1,7	2,5
Alcalinidade		Negativa	Negativa	Negativa	Negativa	Negativa
Aspecto		LA	LI	LR	LI	LI
Água (Karl Fisher)	% m/m	6,96	7,13	6,39	7,02	7,11

## 1ª Etapa: Preparação da área de ensaio

Como foi mencionado anteriormente, as áreas de ensaio ou corpos de prova eram superfícies planas em forma de disco com diâmetros de 1000, 550, 236, 160, 119, 89, 60, 50, 43 e 36  $\mu\text{m}$ .

Antes de serem submetidas ao meio eletrolítico, para realização do ensaio eletroquímico, os corpos de prova passavam por um processo de preparação que era realizada na seguinte ordem:

1. Lixamento da superfície metálica com lixas de grana: 220, 320, 400, 600 e 1200;
2. Polimento da superfície em panos para polimento metalográfico contendo alumina de: 1, 0,3 e 0,04  $\mu\text{m}$ . Cabe ressaltar que tanto neste processo, quanto no processo de lixamento, foi dedicado um tempo de aproximadamente 5 minutos em cada tipo de pano/alumina e em cada tipo de lixa utilizada;
3. Limpeza da superfície metálica através de ultra-som. Para isso, o eletrodo foi imerso em água destilada contida num béquer colocado num aparelho de ultra-som da marca Thornton, modelo T7. O procedimento durava aproximadamente 5 minutos e tinha como objetivo a remoção dos resíduos de alumina que ficavam na superfície do material, como consequência do processo de polimento efetuado anteriormente;
4. Avaliação visual da superfície metálica. Devido à pequena dimensão da área de ensaio, esta avaliação foi feita com o auxílio do microscópio Olympus com luz refletida, modelo MJ. A razão deste procedimento estava na intenção de certificar-se de que a superfície de ensaio ficaria totalmente excluída de agentes estranhos que poderiam influenciar de alguma maneira no processo de corrosão;
5. No caso em que a avaliação visual da área de ensaio detectasse alguma irregularidade, os procedimentos 2, 3 e 4, eram novamente realizados até conseguir uma superfície totalmente limpa e homogênea.

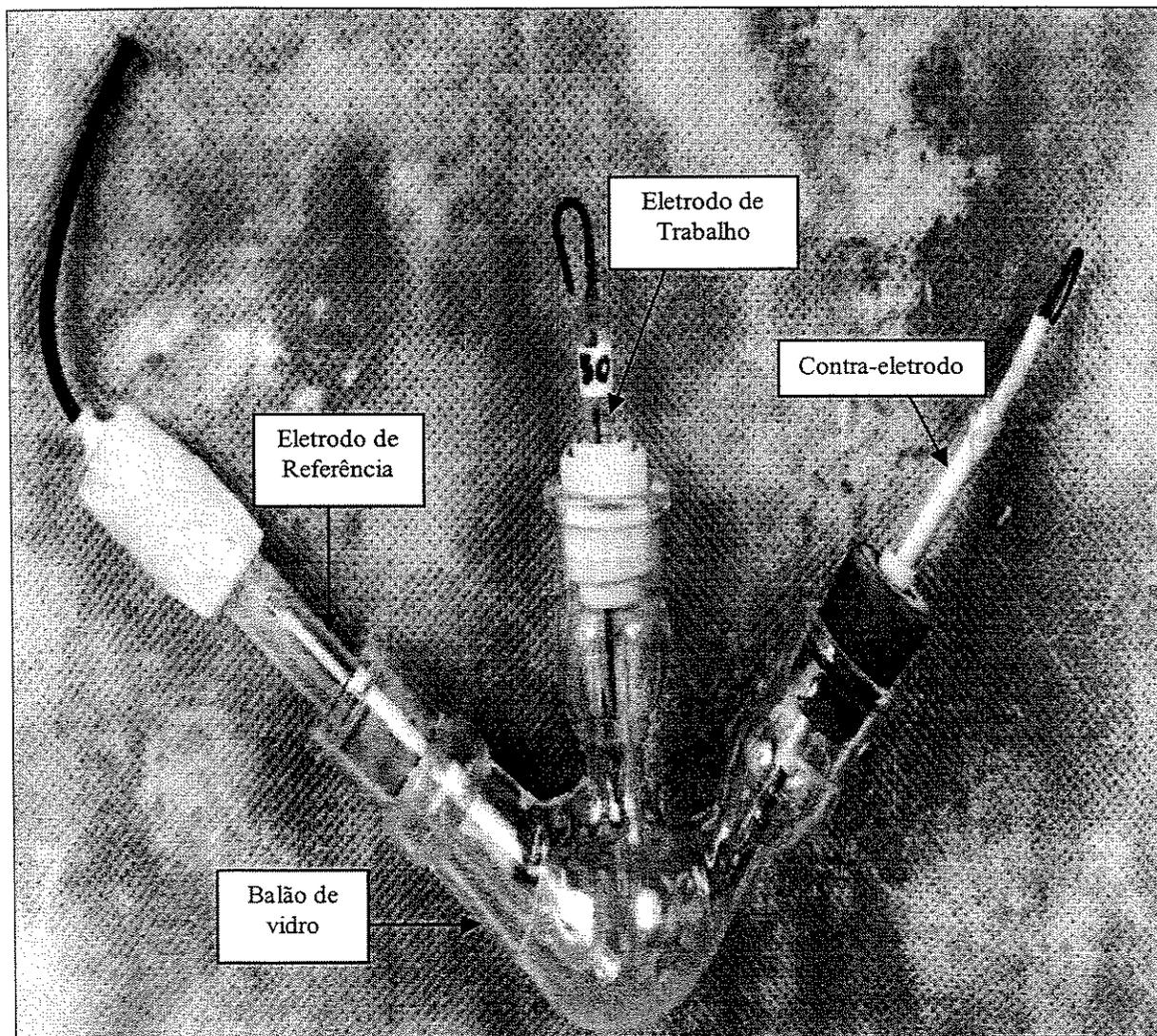
Os corpos de prova, após terem passado pelos 5 passos que envolvem o processo de preparação, ficavam prontos para serem utilizados nos respectivos ensaios de corrosão.

## **2ª Etapa: Montagem da célula eletrolítica**

A célula eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão era constituída por um sistema de 3 eletrodos, com as seguintes características:

1. Um balão de vidro de 25 ml de capacidade provido de três orifícios com juntas esmerilhadas;
2. Um eletrodo de referência de calomelano saturado, sendo que todos os potenciais medidos foram a ele referidos;
3. Um contra-eletrodo formado por uma folha de platina de aproximadamente 2,5 cm<sup>2</sup> de área. Para isto considerou-se a sugestão de Greff et al. (1990), que recomendam um contra-eletrodo de área muito maior que a área do eletrodo de trabalho;
4. Um eletrodo de trabalho, cujo processo de construção e de preparação foi detalhado anteriormente.

Na montagem da célula eletrolítica, o balão de vidro era primeiramente abastecido com 20 ml de AEHC, logo após, no orifício central era introduzido e fixado o eletrodo de trabalho e nos orifícios laterais o eletrodo de referência e o contra-eletrodo. O posicionamento dos eletrodos de trabalho e de referência, na célula, era feito de tal forma que a distância entre um e outro era a mínima possível, sendo o objetivo diminuir a resistência da solução contida entre ambos. Na Figura 3.2 apresenta-se uma imagem fotográfica da célula eletrolítica já montada. Cabe ressaltar que, o procedimento seguido na montagem da célula eletrolítica (volume do AEHC, posicionamento dos eletrodos de trabalho e de referência, etc.) era executado exatamente da mesma maneira em todos os ensaios de corrosão realizados.



**Figura 3.2.** Imagem fotográfica da célula eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC.

### 3ª Etapa: Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão consistiram na obtenção de curvas de polarização através de experimentos potenciodinâmicos. Tais curvas foram levantadas a partir da varredura de potencial realizada com o auxílio do potenciostato da Echo Chimie - Autolab, modelo PGSTAT 20, equipado com módulo ECD para baixas correntes. Cabe ressaltar que o módulo ECD para baixas correntes, com que foi equipado o potenciostato, possibilitou registrar correntes da ordem de picoampères.

Para diminuir os efeitos de ruídos elétricos, a célula eletrolítica, bem como todos seus sistemas de conexão elétrica, foram confinados em uma gaiola de Faraday, sendo que o contato elétrico entre a célula e o potenciostato era feita através da gaiola.

Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura aproximada de 25 °C, sendo que esta é a temperatura do ambiente mantida no LACEA (Laboratório de Corrosão e Eletroquímica Aplicada) onde foi executado todo o trabalho experimental.

Antes de iniciar a varredura de potencial, deixou-se o sistema em repouso por um período de 10 minutos com o objetivo de estabilizar o potencial de corrosão. A faixa de potencial em que foi realizada a varredura não considerou o potencial de circuito aberto, isto é, as curvas de polarização obtidas sempre iniciaram em -1500 mV e finalizaram em 1500 mV.

O controle dos parâmetros, necessários para executar os ensaios de corrosão para obtenção das curvas de polarização, foi realizado automaticamente através do programa GPES - General Purpose Electrochemical System - versão 4.3, elaborado pela própria Eco Chimie, que foi instalado num microcomputador 586 acoplado ao potenciostato.

Uma vez realizado o contato célula eletrolítica/potenciostato foram estabelecidos os parâmetros para execução do ensaio com os seguintes valores:

- Número de varreduras : 1
- Potencial inicial: -1500 mV

- Potencial final: 1500 mV
- Pulso (salto) de potencial: 1mV
- Velocidade de varredura: 1 mV s<sup>-1</sup>

Tais valores foram constantes em todos os ensaios realizados com os diversos eletrodos.

A velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup> foi escolhida tomando como referência a informação fornecida na Tabela 2.1. Desta forma estar-se-ia garantindo trabalhar no estado estacionário, sobre todo para o caso dos eletrodos de menor tamanho.

As curvas de polarização, assim obtidas, eram registradas num ambiente do próprio programa GPES (o ambiente Data Presentation) para possibilitar a manipulação dos dados afim de obter as velocidades de corrosão correspondentes.

### **3.3 Metodologia para determinação das velocidades de corrosão**

Após obtidas as curvas de polarização correspondentes a cada área de ensaio, foi estabelecida uma metodologia para determinar a velocidade de corrosão do aço AISI 1020 quando imerso em AEHC, que será exposta a seguir.

Quando um processo de corrosão atinge o estado estacionário, isto é, o estado em que os elétrons produzidos pela reação anódica são consumidos pela reação catódica, o metal adquire um potencial chamado potencial de corrosão,  $E^*$ . A corrente de corrosão,  $I^*$ , é exatamente a corrente que ocorre neste potencial, isto é, a carga elétrica transferida na unidade de tempo pela reação anódica quando esta se iguala à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica. A lei de Faraday estabelece uma relação diretamente proporcional entre a medida da velocidade de corrosão e a densidade de corrente de corrosão, que é a corrente de corrosão por unidade de área. Portanto, é suficiente conhecer a densidade de corrente de corrosão para ter uma idéia clara da velocidade com que um material será corroído num determinado meio. Sendo assim,

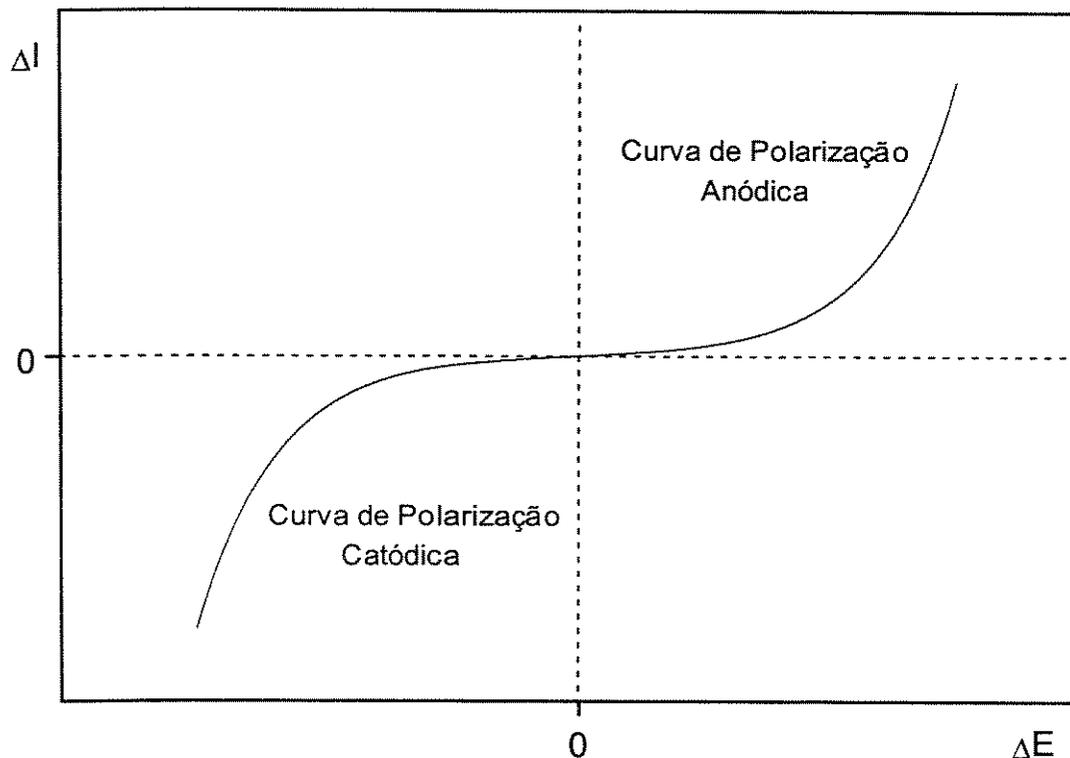
quando se menciona corrente de corrosão, ou densidade de corrente de corrosão, estar-se-á fazendo referência direta à velocidade de corrosão.

As curvas de polarização determinadas nos ensaios de corrosão realizados neste trabalho, correspondem ao gráfico, no plano cartesiano, de pares de valores  $(\Delta I, E)$ , onde,  $E$  é um potencial qualquer aplicado ao sistema, diferente do potencial de corrosão, e  $\Delta I$  é a corrente resultante da diferença entre as correntes anódica,  $I_a$ , e catódica,  $I_c$ , correspondentes ao potencial,  $E$ , aplicado. As curvas de polarização podem ser igualmente representadas utilizando pares de valores  $(\Delta I, \Delta E)$  no lugar de  $(\Delta I, E)$ , onde,  $\Delta E$  é a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de corrosão,  $E^*$ .

Em condições normais, isto é, quando nos ensaios de corrosão são utilizados eletrólitos com boa capacidade de condução iônica, as curvas de polarização experimentais podem ser ajustadas pela equação desenvolvida por Wagner e Traud (1938), que relaciona a corrente,  $\Delta I$ , e o potencial,  $\Delta E$ . Esta equação é a seguinte:

$$\Delta I = I^* \left[ \exp\left(\frac{2.303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{2.303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (3.1)$$

onde,  $b_a > 0$  e  $b_c < 0$  são os declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente (ver Wolyneec, 1995). Na Figura 3.3, ilustra-se graficamente a Equação (3.1), considerando valores hipotéticos para  $I^*$ ,  $b_a$  e  $b_c$ .



**Figura 3.3.** Representação esquemática de uma curva de polarização obtida a partir da equação de Wagner e Traud.

A equação de Wagner e Traud apresenta duas exponenciais, as quais variam com  $\Delta E$  em sentido oposto. Para altos potenciais anódicos ( $\Delta E \gg 0$ ) a segunda exponencial torna-se desprezível reduzindo tal equação à forma:

$$\Delta I_a = I^* \exp\left(\frac{2.303\Delta E_a}{b_a}\right) \quad (3.2)$$



onde,  $\Delta I_a$  representa a corrente resultante da aplicação de um potencial anódico  $\Delta E_a$ . De igual forma, para altos potenciais catódicos ( $\Delta E \ll 0$ ) a primeira exponencial torna-se desprezível reduzindo a Equação (3.1) a:

$$|\Delta I_c| = I^* \exp\left(\frac{2.303\Delta E_c}{b_c}\right) \quad (3.3)$$

onde,  $\Delta I_c$  representa a corrente resultante da aplicação de um potencial catódico  $\Delta E_c$ .

Arranjando as Equações (3.2) e (3.3) temos, respectivamente:

$$\Delta E_a = b_a \log\left(\frac{\Delta I_a}{I^*}\right) \quad (3.4)$$

$$\Delta E_c = b_c \log\left(\frac{|\Delta I_c|}{I^*}\right) \quad (3.5)$$

estas equações podem também ser escritas, respectivamente, como:

$$\Delta E_a = -b_a \log I^* + b_a \log \Delta I_a \quad (3.6)$$

$$\Delta E_c = -b_c \log I^* + b_c \log |\Delta I_c| \quad (3.7)$$

As Equações (3.6) e (3.7) mostram a existência de uma relação linear entre  $\Delta E$  e  $\log|\Delta I|$ , dessa forma, a representação da equação de Wagner e Traud em um gráfico  $\Delta E$  vs  $\log|\Delta I|$  conduzirá ao gráfico apresentado na Figura 3.4. Isto é, as curvas de polarização experimentais para altos valores de potencial deveriam apresentar um trecho linear, tanto na curva anódica quanto na curva catódica. Tais trechos lineares são conhecidos como as retas de Tafel, anódica e catódica, respectivamente.

Por outro lado, tanto na Equação (3.2) como na Equação (3.3), temos que  $\Delta E = 0$  implica  $\Delta I = I^*$ , isto quer dizer, que a corrente de corrosão,  $I^*$ , pode ser determinada extrapolando as retas de Tafel, nas curvas de polarização experimentais, até o potencial  $\Delta E = 0$ . Esta forma de determinar  $I^*$  é conhecida como o Método de Extrapolação da Reta de Tafel (ver Figura 3.4).

Como em meios de baixa condutividade o efeito da queda ôhmica gera curvas de polarização com ausência de trechos lineares bem definidos, não é possível aplicar diretamente o método de extrapolação da reta de Tafel para determinação da corrente de corrosão. Na Figura 3.5, representa-se esquematicamente as curvas de polarização, anódica e catódica, sob efeito da queda ôhmica.

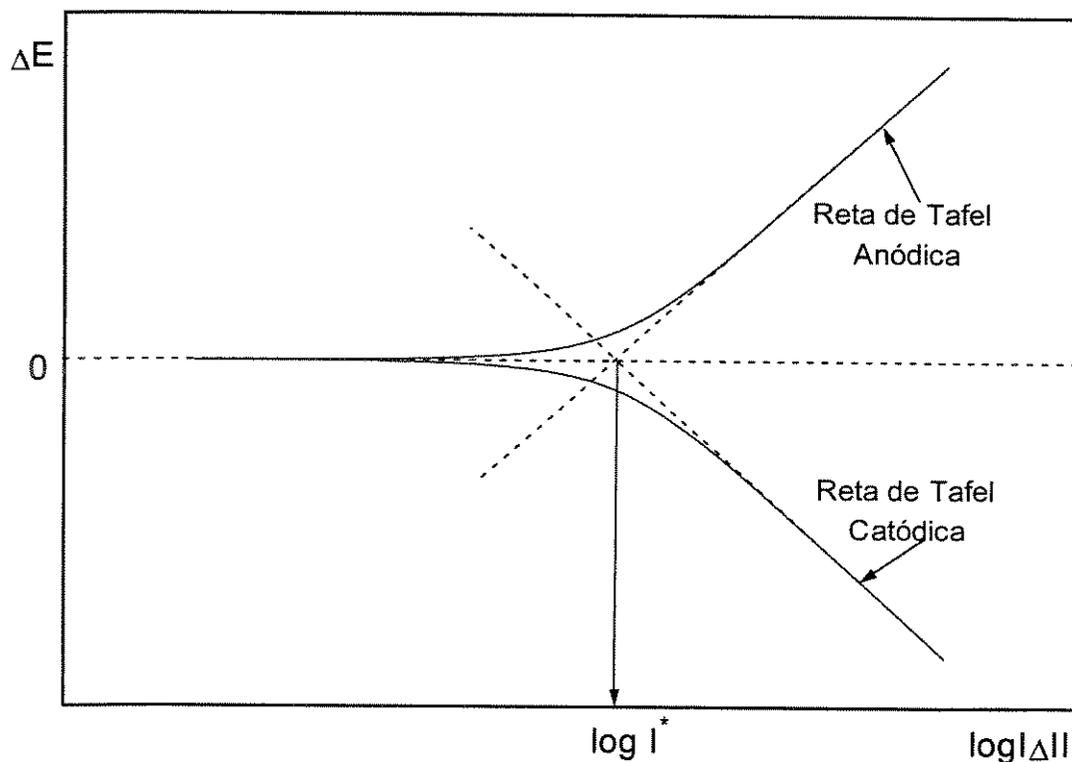
Kajimoto (1981), desenvolveu uma técnica para corrigir a ausência do trecho linear em curvas de polarização afetadas pela queda ôhmica. Tal técnica é denominada Método de Compensação Teórica da Queda Ôhmica e consiste na introdução do termo  $R\Delta I$ , devido a queda ôhmica, na equação de Wagner e Traud, de tal forma que esta equação possa ser ajustada aos valores correspondentes às curvas de polarização experimentais afetadas por este fenômeno. Neste caso,  $R$ , expresso em  $\Omega$ , representa a resistência da solução contida entre os eletrodos de trabalho e de referência.

Uma vez que um eletrólito de baixa condutividade oferece resistência à passagem dos íons entre os eletrodos de trabalho e de referência, o efeito dessa resistência recai diretamente no valor da corrente registrada, resultante da aplicação de um potencial  $\Delta E$ , sendo tal valor subestimado. Como, no par potencial aplicado - corrente registrada,

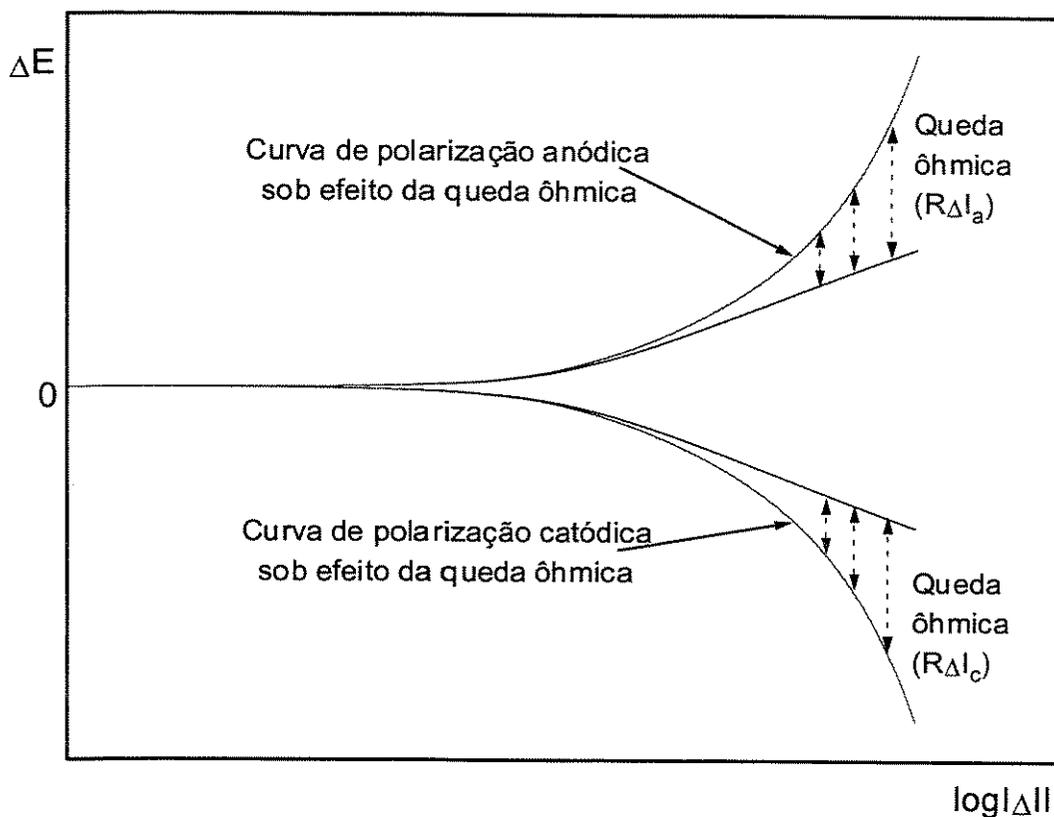
subestimar a corrente equivale a superestimar o potencial, em lugar de corrigir a corrente registrada (subestimada), para obter a corrente verdadeira, corrige-se o potencial aplicado (superestimado) subtraindo-lhe a quantidade  $R\Delta I$ , que é a fração de potencial correspondente à fração de corrente não considerada por causa da resistência. Sendo assim, o verdadeiro potencial correspondente à corrente registrada será dado por:

$$\Delta E_A = \Delta E - R \Delta I \quad (3.8)$$

onde, o termo  $\Delta E_A$  é chamado de potencial de ativação (ou potencial devido à polarização de ativação),  $\Delta E$  é o potencial aplicado e  $R\Delta I$  é comumente chamado de queda de potencial ou queda ôhmica.



**Figura 3.4.** Curva de polarização, em um diagrama logarítmico, mostrando as retas de Tafel anódica e catódica ( $\log I^*$  = logaritmo da corrente de corrosão).



**Figura 3.5.** Representação esquemática, num diagrama logarítmico, de uma curva de polarização sob efeito da queda ôhmica.

Desta forma, será possível ajustar a equação de Wagner e Traud às curvas de polarização formadas pelos pares  $(\Delta I, \Delta E_A)$ , mesmo porque os valores de  $\Delta E_A$  são os potenciais aplicados onde a queda ôhmica já foi descontada. Conseqüentemente, será possível aplicar o método de extrapolação da reta de Tafel para determinar a corrente de corrosão.

Na Equação (3.8), observa-se que para determinar o potencial de ativação,  $\Delta E_A$ , precisa-se conhecer o valor da resistência,  $R$ , este valor será estimado introduzindo a Equação (3.8) na Equação (3.1), assim, a equação de Wagner e Traud ficaria corrigida

incluindo R como mais um parâmetro. A equação de Wagner e Traud corrigida é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta I = I^* \left\{ \exp \left[ \frac{2.303 (\Delta E - R\Delta I)}{b_a} \right] - \exp \left[ \frac{2.303 (\Delta E - R\Delta I)}{b_c} \right] \right\} \quad (3.9)$$

obviamente, esta equação ajusta-se as curvas formadas pelos pares de valores ( $\Delta E, \Delta I$ ).

Pela forma da Equação (3.9), observa-se que é possível aplicar as mesmas condições impostas na equação de Wagner e Traud para obtenção das Equações (3.2) a (3.7). Logo, para altos potenciais anódicos ( $\Delta E \gg 0$ ) e para altos potenciais catódicos ( $\Delta E \ll 0$ ), temos, respectivamente:

$$\Delta I_a = I^* \exp \left[ \frac{2.303 (\Delta E_a - R\Delta I_a)}{b_a} \right] \quad (3.10)$$

$$|\Delta I_c| = I^* \exp \left[ \frac{2.303 (\Delta E_c - R\Delta I_c)}{b_c} \right] \quad (3.11)$$

onde,  $\Delta I_a$  e  $\Delta I_c$  representam as correntes resultantes da aplicação de um potencial anódico,  $\Delta E_a$ , e um potencial catódico,  $\Delta E_c$ , respectivamente. Estas duas equações podem ser escritas, respectivamente, como:

$$\Delta E_a = -b_a \log I^* + b_a \log \Delta I_a + R\Delta I_a \quad (3.12)$$

$$\Delta E_c = -b_c \log I^* + b_c \log |\Delta I_c| + R \Delta I_c \quad (3.13)$$

Ajustando a Equação (3.12) ou a Equação (3.13) aos pares de valores ( $\Delta I_a, \Delta E_a$ ) ou ( $\Delta I_c, \Delta E_c$ ), respectivamente, dependendo da região (anódica ou catódica) da curva de polarização experimental com que se está trabalhando, é possível estimar o valor de R através de uma regressão linear múltipla. Em seguida, a resistência, R, estimada será utilizada na Equação (3.8) para descontar a queda ôhmica do potencial aplicado e, assim, obter o potencial de ativação. Finalmente, aplicando o método de extrapolação da reta de Tafel, a partir dos pares de valores ( $\Delta I, \Delta E_A$ ), obter-se-á a corrente de corrosão  $I^*$ .

Com a metodologia exposta acima será possível:

1. Determinar a estimativa da resistência do meio eletrolítico contido entre os eletrodos de trabalho e de referência.
2. Determinar a estimativa do efeito da queda ôhmica.
3. Compensar a queda ôhmica nas curvas de polarização.
4. Determinar a corrente de corrosão e, conseqüentemente, a densidade de corrente de corrosão.

Considerando que são 10 diferentes áreas de ensaio estudadas, isto permitirá realizar um estudo comportamental, dos 4 itens acima, em relação à dimensão do corpo de prova.

## **Capítulo 4**

### **Resultados e Discussões**

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos a partir da execução dos ensaios experimentais, e da aplicação da metodologia para determinação das velocidades de corrosão do aço AISI 1020 quando imerso em AEHC, expostas no Capítulo 3.

Foram avaliadas, em primeiro lugar, as curvas de polarização obtidas com o AEHC padrão fornecido pela Copersucar e, posteriormente, as curvas de polarização obtidas com os álcoois coletados nas 4 diferentes distribuidoras de combustível: Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo.

Com os dados correspondentes às curvas de polarização determinou-se o potencial de corrosão experimental e avaliou-se estatisticamente o efeito causado sobre ele, tanto pelo tamanho do eletrodo, quanto pela amostra de AEHC utilizada.

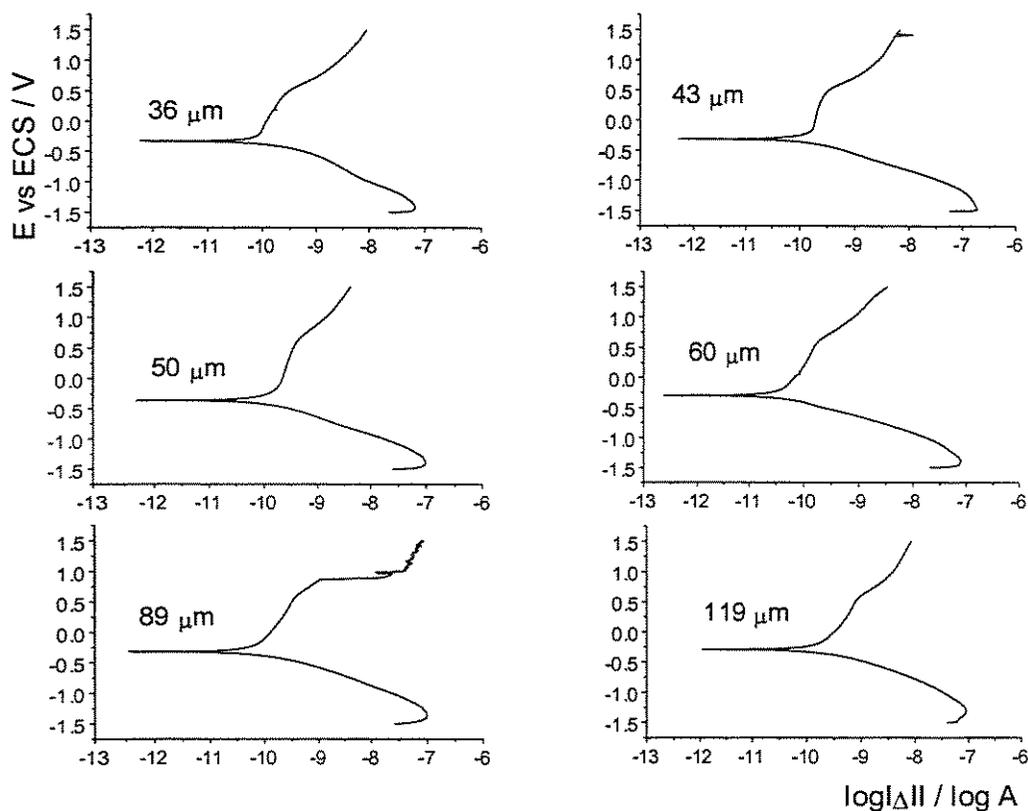
Posteriormente, avaliaram-se os parâmetros de corrosão envolvidos neste estudo. Isto é, estimou-se a resistência do meio eletrolítico contido entre os eletrodos de trabalho e de referência, determinou-se o efeito da queda ôhmica, realizou-se a compensação da queda ôhmica em cada curva de polarização e determinou-se a corrente e a densidade de corrente de corrosão.

Nos ensaios executados com as 4 amostras de AEHC das distribuidoras de combustível, optou-se por considerar a média dos 4 resultados obtidos para cada parâmetro de corrosão avaliado. Com esses valores foi analisado o comportamento de cada estimativa em relação ao diâmetro dos corpos de prova. A partir desta última análise, foi possível explicar como é que a magnitude da área de ensaio influi sobre a velocidade de corrosão.

#### **4.1. Curvas de polarização obtidas nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 imerso no AEHC padrão fornecido pela Copersucar**

Foram obtidas inicialmente curvas de polarização para o aço AISI 1020 utilizando como meio eletrolítico a amostra de AEHC padrão fornecida pela Copersucar. Tais curvas apresentam-se na Figura 4.1. Os ensaios realizaram-se numa faixa de potencial de -1,5V a 1,5V, sendo que os eletrodos utilizados foram aqueles com diâmetros de: 36, 43, 50, 60, 89 e 119  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 4.1, observa-se que as curvas de polarização anódicas não se mostram adequadas para a aplicação das metodologias, expostas na Seção 3.3, para determinação da taxa de corrosão. Estas curvas não apresentam um padrão específico quanto à velocidade com que a corrente  $\Delta i$  varia em relação ao potencial aplicado. Tal velocidade sofre uma queda numa determinada faixa de potencial, sendo que acima daquela faixa inicia-se uma recuperação. Isto pressupõe, talvez, um comportamento ativo-passivo do aço AISI 1020 quando imerso em AEHC, suspeitando-se que seja devido à presença da água contida na solução. Esta suspeita baseia-se no trabalho de Nogueira e Cecchini (1984), que encontraram que em soluções etanólicas contendo baixos teores de água, a polarização anódica do aço inoxidável austenítico conduziu à apassivação, a cerca de -0,15V e, a seguir, a uma nova ativação acima de 0,1V. No artigo de Kelly e Moran (1990), pode-se encontrar uma análise crítica dos diversos estudos realizados sobre a apassivação de metais em soluções orgânicas que deram ênfase à influência da água no mecanismo da apassivação. Obviamente, a ocorrência deste fenômeno nas curvas de polarização anódicas merece um estudo muito detalhado que não é objeto deste trabalho.



**Figura 4.1.** Curvas de polarização obtidas em ensaios de corrosão do aço AISI 1020 imerso em AEHC padrão, fornecido pela Copersucar, para eletrodos de 36, 43, 50, 60, 89 e 119  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Os potenciais de corrosão experimentais são apresentados na Tabela 4.1. Cabe ressaltar que o potencial de corrosão no início de cada ensaio, para cada tamanho de eletrodo, mostrou-se variável entre 2 extremos, sendo que a distância entre ambos extremos diminuía com o tempo. Após transcorridos aproximadamente 10 minutos, tal intervalo de variação ainda existia, porém, com uma largura praticamente desprezível. Foi por esta razão que decidiu-se executar a varredura de potencial após o sistema ficar por um período de repouso de 10 minutos, como já foi mencionado na Seção 3.2, no item correspondente à terceira etapa do procedimento experimental.

**Tabela 4.1.** Potenciais de corrosão experimentais,  $E^*$ , obtidos nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC padrão fornecido pela Copersucar, segundo o diâmetro do eletrodo.

DIÂMETRO DO ELETRODO ( $\mu\text{m}$ )	$E^*$ (mV)
36	-335
43	-316
50	-367
60	-299
89	-321
119	-291

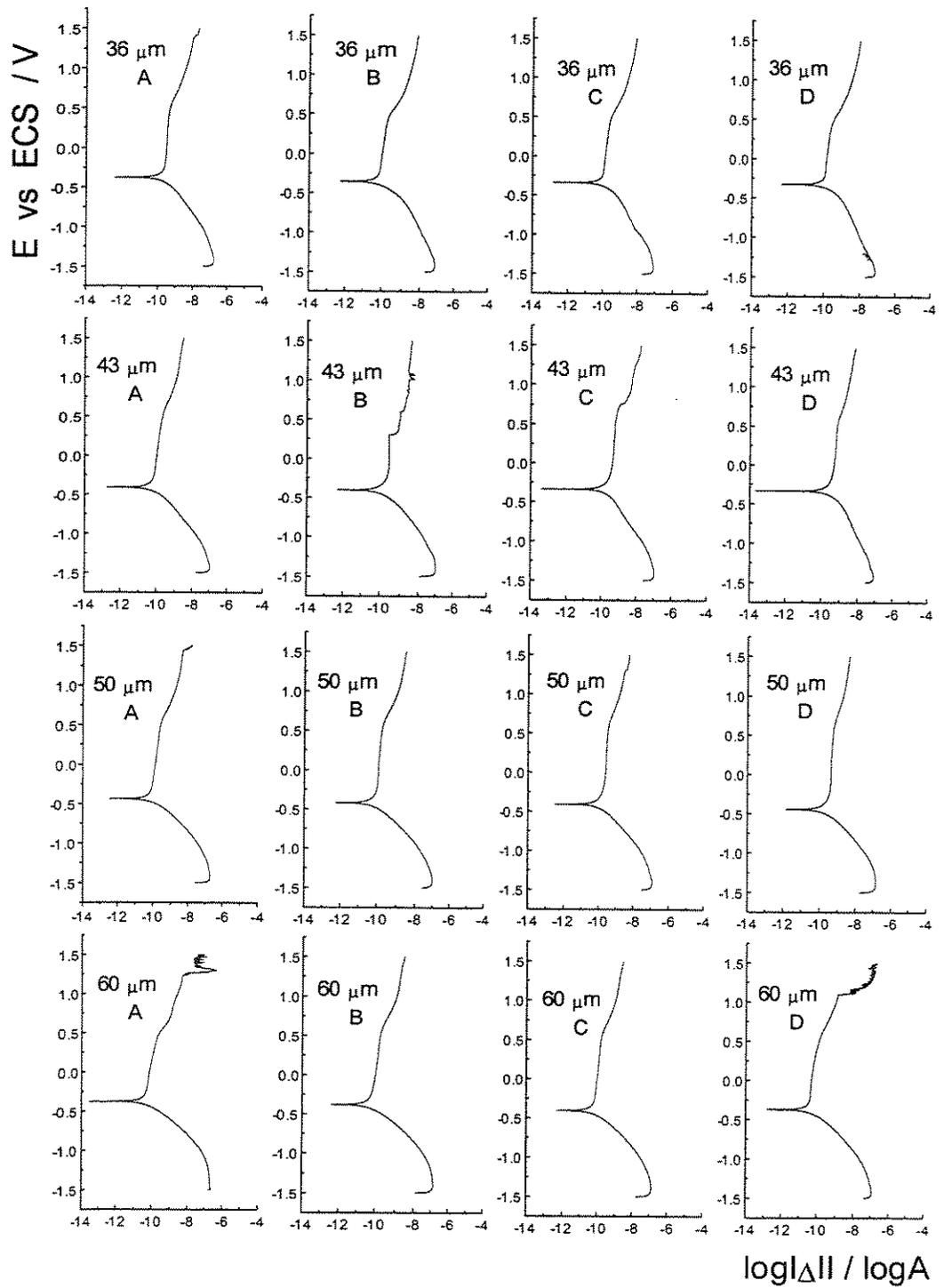
Ao analisar os potenciais de corrosão experimentais dos 6 eletrodos, apresentados na Tabela 4.1, encontra-se que a média é de 321,5 mV e o desvio padrão de 27 mV, que corresponde a um coeficiente de variabilidade de 8,48%, valor que pode ser considerado razoável num estudo como este, no qual os erros experimentais ocorridos desde a construção dos eletrodos até o registro das medições, após a execução dos ensaios, foram acumulando-se devido a duas importantes causas: a própria natureza da experimentação e dos dados obtidos (precisa-se de muito cuidado e sofisticação) e a carência absoluta de estudos similares que poderiam servir como ponto de referência para esta pesquisa.

A variabilidade dos potenciais de corrosão experimentais no caso da amostra de AEHC padrão fornecida pela Copersucar trouxe como preocupação: o que poderia estar acontecendo com os potenciais de corrosão dos ensaios realizados com as amostras coletadas das 4 distribuidoras de combustível (Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo)?

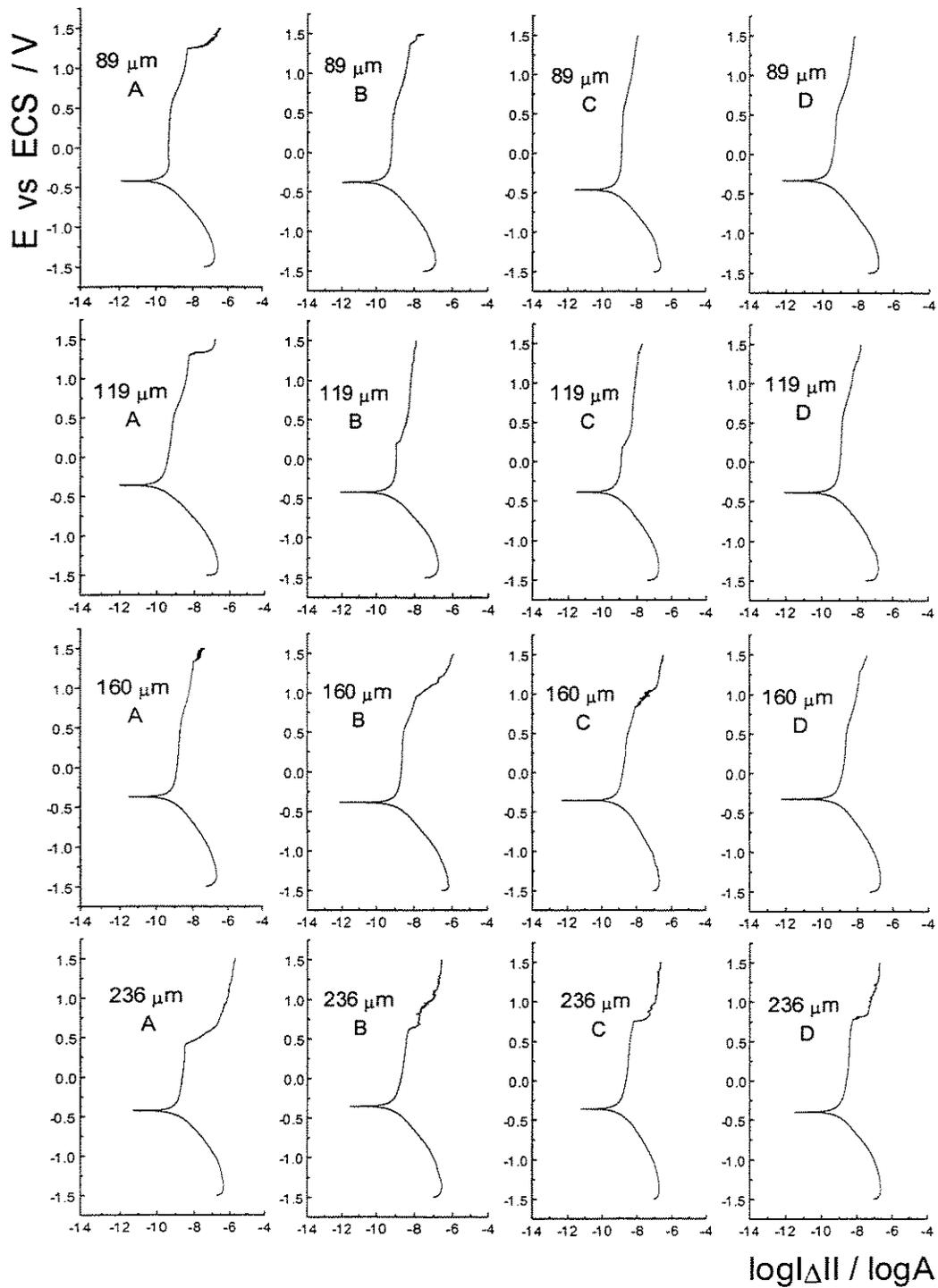
Para elucidar estatisticamente o questionamento estabelecido no parágrafo acima, delineou-se um experimento em blocos casualizados, onde os diâmetros dos eletrodos foram considerados os tratamentos e as 4 distribuidoras de AEHC os blocos. Como os potenciais de corrosão experimentais são determinados a partir das curvas de polarização, a análise dos resultados deste delineamento será apresentada ainda na Seção 4.2. Uma revisão completa sobre o delineamento e a análise de experimentos em blocos casualizados pode ser vista no capítulo 5 do livro de Montgomery (1991).

#### **4.2. Curvas de polarização obtidas nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC coletado de 4 diferentes distribuidoras de combustível: Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo**

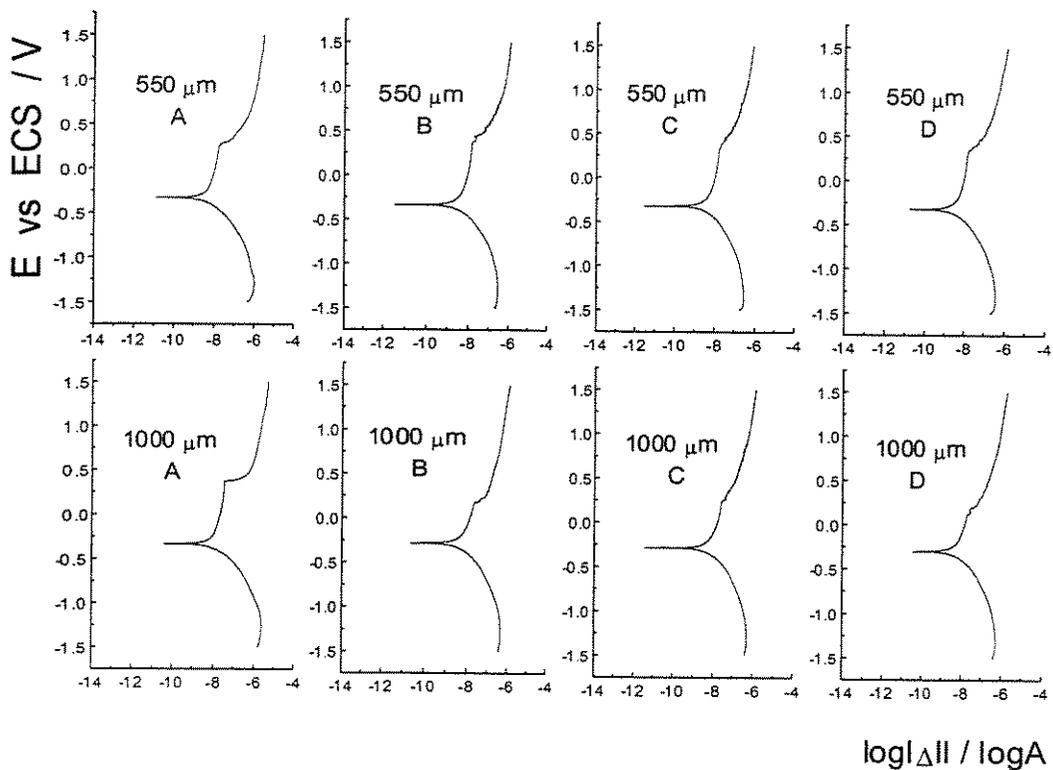
A partir dos ensaios eletroquímicos de corrosão realizados com os eletrodos de diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , nas amostras de AEHC recolhidas de 4 distribuidoras de combustível da cidade de Campinas: Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo, foram obtidas as respectivas curvas de polarização. A Figura 4.2 mostra as curvas de polarização para uma faixa de potencial de -1,5V até 1,5V. Na Tabela 4.2 apresentam-se os potenciais de corrosão experimentais.



( Figura 4.2, continua na página seguinte )



( continuação da Figura 4.2, continua na página seguinte )



**Figura 4.2.** Curvas de polarização obtidas a partir de ensaios corrosão usando eletrodos de aço AISI 1020, com diâmetros de: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , imersos em amostras de AEHC coletadas em 4 distribuidoras de combustível da cidade de Campinas: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D).

**Tabela 4.2.** Potenciais de corrosão experimentais,  $E^*$ , obtidos a partir dos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC coletado em 4 distribuidoras de combustível.

DIÂMETRO DO ELETRODO ( $\mu\text{m}$ )	POTENCIAL DE CORROSÃO EXPERIMENTAL (mV)			
	IPIRANGA (A)	BR (B)	TEXACO (C)	SÃO PAULO (D)
36	-378	-355	-337	-325
43	-412	-404	-337	-332
50	-438	-421	-408	-445
60	-376	-379	-406	-371
89	-425	-379	-462	-332
119	-363	-423	-387	-387
160	-373	-388	-352	-325
236	-429	-353	-358	-394
550	-331	-338	-320	-324
1000	-335	-288	-285	-297

Com os resultados da Tabela 4.2 e considerando o delineamento experimental mencionado no último parágrafo da Seção 4.1, realizou-se a análise de variância, com um nível de significância de 5%, e a partir desta concluiu-se que, em média, os efeitos dos diversos diâmetros do eletrodo sobre o potencial de corrosão experimental não são significativamente diferentes, o que sugere que os eletrodos comportam-se de maneira semelhante. Além disso, também a partir da mesma análise de variância, foi possível concluir que não existem diferenças significativas entre os efeitos dos AEHC coletados nas diversas distribuidoras, isto é, o efeito do AEHC sobre o potencial de corrosão experimental pode ser considerado o mesmo seja quaisquer a amostra eletrolítica utilizada.

Cabe esclarecer que na análise de variância, cujas conclusões foram dadas no parágrafo acima, foram considerados somente os eletrodos cujos diâmetros estão compreendidos entre 36 e 119  $\mu\text{m}$ , isto pensando numa futura comparação dos potenciais de corrosão experimentais obtidos com o AEHC das distribuidoras contra os obtidos com o AEHC padrão fornecido pela Copersucar.

Continuando com a análise estatística, testou-se o contraste formado pela média dos efeitos do AEHC das 4 distribuidoras contra o efeito do AEHC padrão. Revelou-se que existem diferenças altamente significativas entre ambos efeitos sobre o potencial de corrosão experimental, sendo a estimativa dessa diferença de -65,25 mV. Isto é, em média, o AEHC das distribuidoras diminui  $E^*$  em 65,25 mV em relação ao AEHC padrão.

A análise estatística exposta acima, baseada em  $E^*$  como variável resposta, conduziu à decisão de trabalhar apenas com a informação fornecida pelas curvas de polarização obtidas com o AEHC das diversas distribuidoras de combustível. A razão desta decisão está no fato que as distribuidoras de AEHC consideradas representam uma amostra de toda uma população de distribuidoras, portanto, qualquer tipo de resultado poderia ser inferido para todas as fornecedoras de AEHC, pelo menos da cidade de Campinas. Isto não aconteceria se fossem considerados os dados obtidos com o AEHC padrão, em que qualquer resultado apenas seria válido para o AEHC com as mesmas características do AEHC fornecido pela Copersucar.

Por outro lado, na Figura 4.2 observa-se que as curvas de polarização anódicas apresentam um comportamento semelhante ao observado nas curvas da Figura 4.1. Sendo assim, pelas mesmas razões explicadas no segundo parágrafo da Seção 4.1, estas curvas não se mostram apropriadas para aplicar a metodologia para determinação das velocidades de corrosão, exposta no Capítulo 3. Como consequência, ante a impossibilidade de usar as curvas de polarização anódicas, todos os parâmetros mencionados na introdução deste capítulo, foram avaliados a partir dos dados de polarização catódica.

As curvas de polarização catódicas determinadas nos ensaios de corrosão mostram que, para potenciais catódicos entre -1,5V e -1,25V, aproximadamente, a corrente aumenta com o aumento do potencial, apresentando um efeito contrário ao esperado (ver Figura 4.2). Tal comportamento é devido a que essa faixa de potencial está abaixo do potencial de equilíbrio anódico, característico da reação que ocorre na região anódica do sistema metal/solução antes de qualquer polarização. Logicamente, os dados correspondentes ao trecho da curva de polarização entre -1,5V e -1,25V podem ser considerados desprezíveis para esta análise, portanto, a varredura de potencial poderia ser avaliada a partir de um potencial acima dessa faixa. Sendo assim, optou-se por considerar a varredura de potencial a partir de 0,6V abaixo do potencial de corrosão experimental,  $E^*$ , condição que se manteve constante na análise dos dados obtidos em todos os ensaios corrosão.

Em condições ideais, as curvas de polarização deveriam apresentar um trecho linear (reta de Tafel) para altos potenciais catódicos, porém, pode-se observar, nas curvas catódicas apresentadas na Figura 4.2, que tal trecho perde cada vez mais sua linearidade a medida que o diâmetro do eletrodo aumenta. Acredita-se que a causa do desvio da linearidade esteja na pouca condutividade do AEHC, especificamente, na resistência do condutor iônico formado pelo volume de AEHC contido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, cujo efeito traduz-se na perda de uma fração do potencial aplicado, isto é, queda ôhmica.

Para restabelecer a linearidade e assim poder aplicar o método de extrapolação da reta de Tafel para obtenção da corrente de corrosão e da densidade de corrente de corrosão, a queda ôhmica foi compensada, em cada curva de polarização catódica, segundo o método

de compensação teórica da queda ôhmica, explicado na Seção 3.3 deste trabalho. Para isto, primeiro estimou-se a resistência,  $R$ , do meio eletrolítico contido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

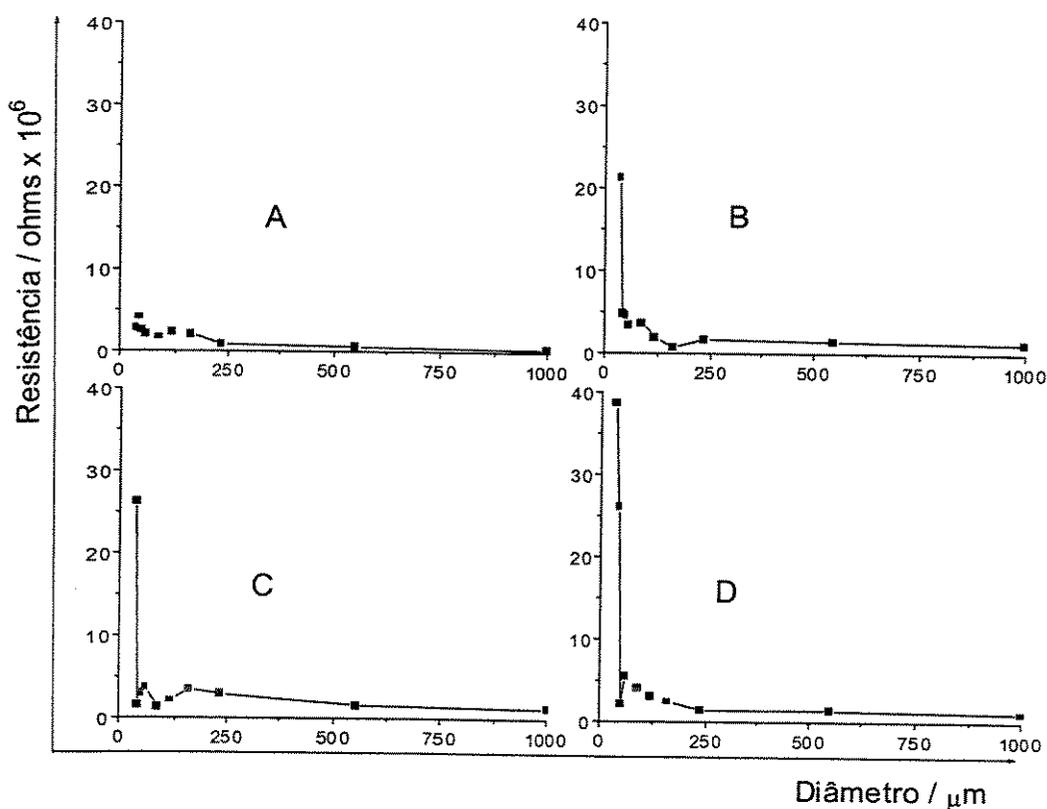
#### **4.2.1. Determinação da resistência do AEHC contido entre os eletrodos de trabalho e de referência**

A Tabela 4.3 mostra os resultados da estimação da resistência,  $R$ , oferecida à passagem iônica pelo volume de AEHC contido entre os eletrodos de trabalho e de referência, para cada combinação: diâmetro do eletrodo x amostra coletada. Tais resultados foram obtidos ajustando a Equação (3.13), mediante a técnica de regressão linear múltipla, aos dados de polarização correspondentes às curvas catódicas apresentadas na Figura 4.2. Como a Equação (3.13) é aplicável para altos potenciais catódicos, considerou-se o trecho das curvas de polarização catódicas a partir de 0,05V abaixo de  $E^*$ . Cabe ressaltar que os valores dos coeficientes de determinação obtidos nesses ajustes estiveram sempre acima de 0,99, indicando um bom ajuste da Equação (3.13) aos dados experimentais.

Com o objetivo de visualizar e analisar o comportamento de  $R$  em relação ao diâmetro dos corpos de prova, na Figura 4.3 apresenta-se o gráfico correspondente a os resultados da Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Valores estimados da resistência à passagem iônica oferecida pelo volume de AEHC contido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, para eletrodos de aço AISI 1020 de 10 diferentes diâmetros, imersos em amostras de AEHC coletadas em 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D).

DIÂMETRO DO ELETRODO ( $\mu\text{m}$ )	RESISTÊNCIA ( $\text{M}\Omega$ )			
	A	B	C	D
36	2,77	21,24	26,27	38,66
43	4,08	4,73	1,53	26,05
50	2,49	4,53	2,92	2,12
60	2,03	3,28	3,68	5,53
89	1,65	3,63	1,36	3,98
119	2,20	1,88	2,11	2,98
160	2,02	0,65	3,42	2,44
236	0,84	1,67	2,91	1,38
550	0,54	1,38	1,54	1,36
1000	0,24	1,13	1,14	0,98



**Figura 4.3.** Comportamento da resistência,  $R$ , em função do diâmetro do eletrodo, para 4 amostras de AEHC coletadas nas distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D). Eletrodos com diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ .

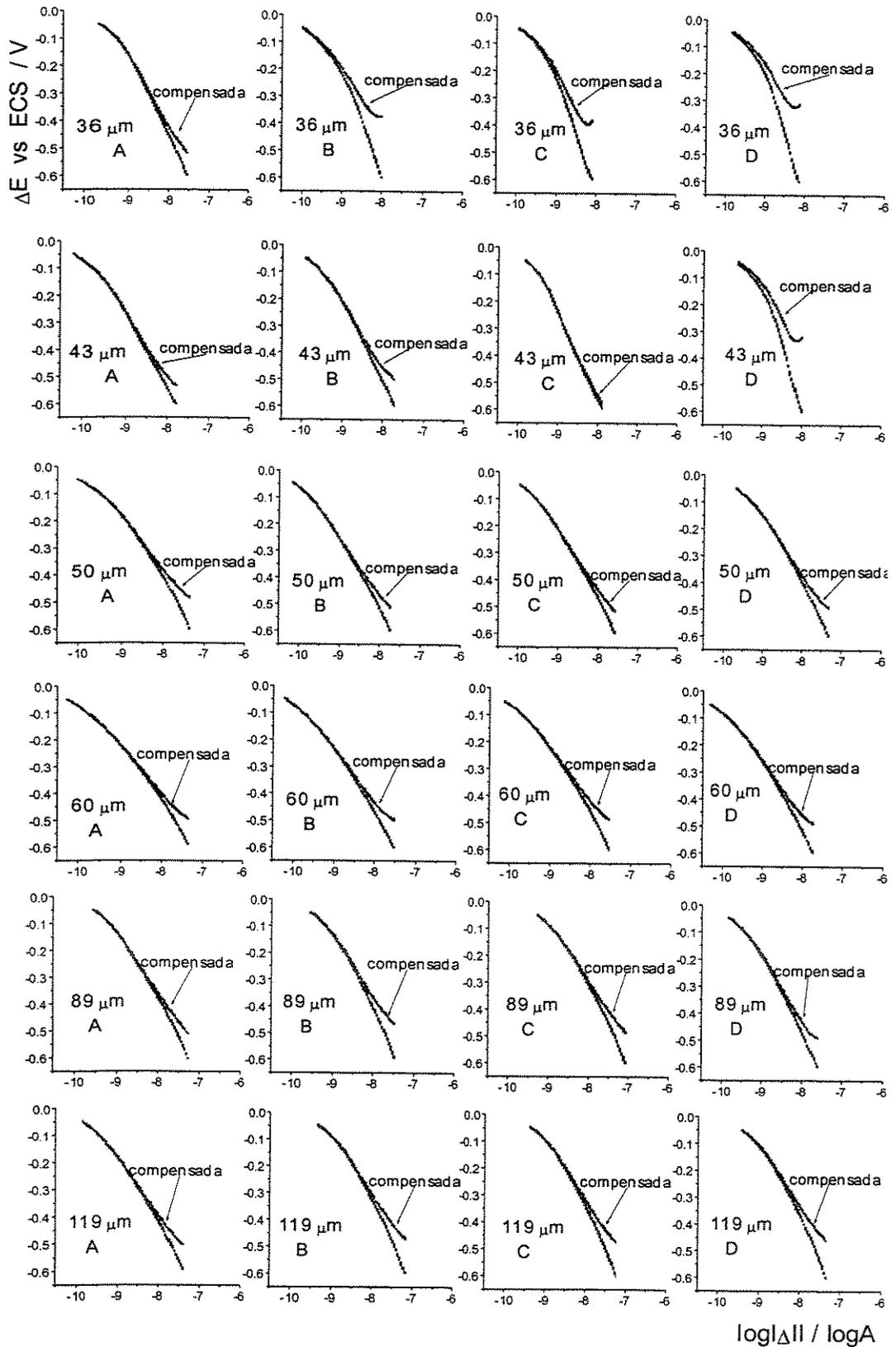
Na Figura 4.3 pode-se observar que, independente da amostra de AEHC utilizada, existe um relacionamento inverso entre a resistência do meio e o tamanho do corpo de prova, isto é, a resistência do AEHC aumenta a medida que o diâmetro do eletrodo decresce. Porém, ao fixar-se em um determinado diâmetro, observam-se diferenças, as vezes marcantes, entre os valores de resistência das diversas amostras.

#### 4.2.2. Compensação da queda ôhmica nas curvas de polarização catódicas

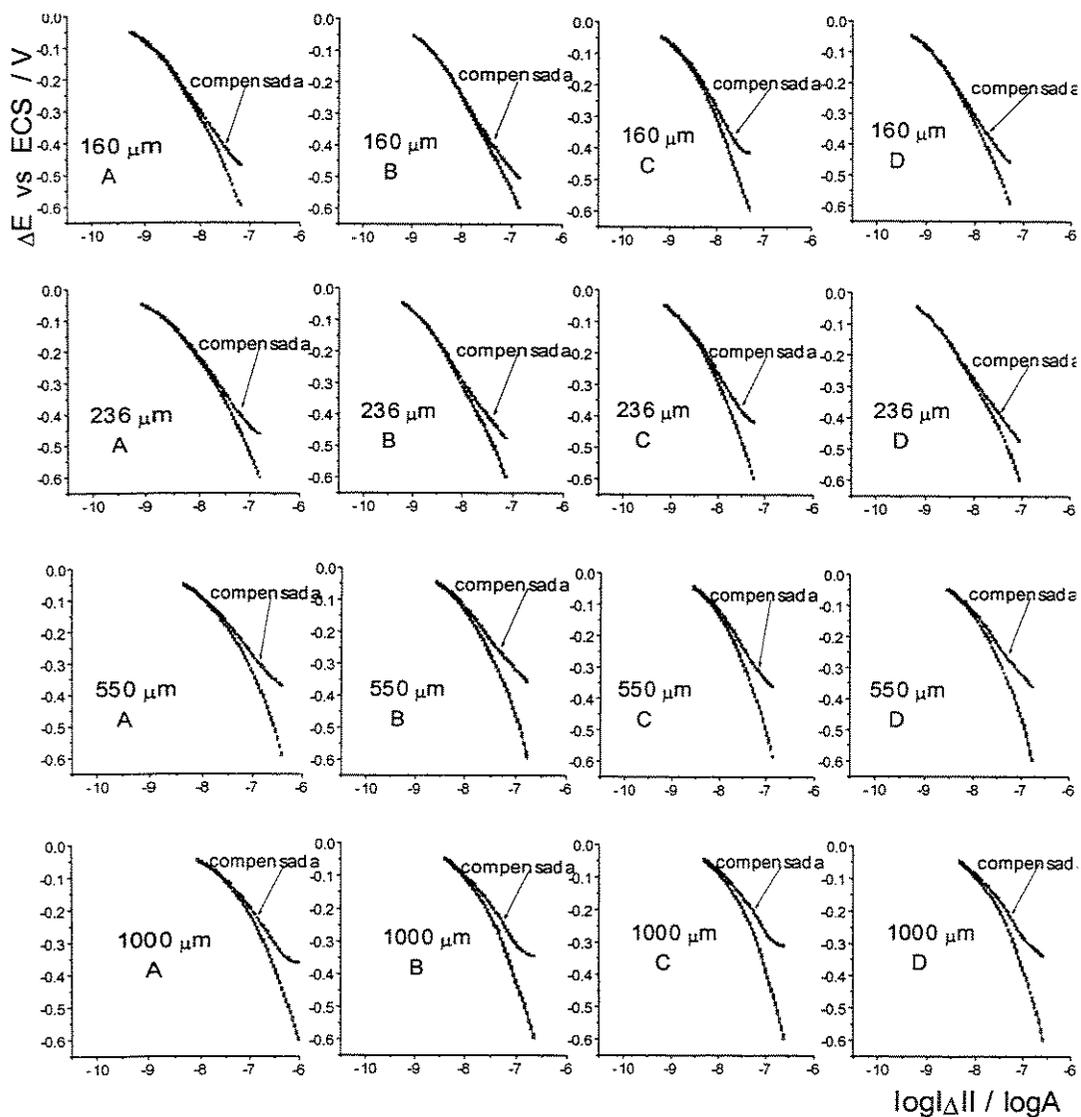
Com as resistências estimadas na Seção 4.2.1, foi possível compensar a queda ôhmica em cada curva catódica experimental apresentada na Figura 4.2. Para isto, segundo a Equação (3.8), o produto  $R\Delta I$  (queda ôhmica) foi descontado do potencial aplicado,  $\Delta E$ , obtendo como resultado o potencial de ativação,  $\Delta E_A$ . Na Figura 4.4 as curvas de polarização catódicas compensadas, formadas pelos pares de valores  $(\Delta I, \Delta E_A)$ , são comparadas as curvas de polarização catódicas experimentais. É bom esclarecer que, diferente da Figura 4.2, os potenciais mostrados na Figura 4.4 correspondem a valores de  $\Delta E$ , que representam a diferença entre o potencial aplicado,  $E$ , e o potencial de corrosão experimental,  $E^*$ . As razões para usar  $\Delta E$  no lugar de  $E$  obedecem aos procedimentos relacionados com a metodologia para estimação dos parâmetros de corrosão, estabelecidos na Seção 3.3.

Numa avaliação geral da Figura 4.4 pode-se notar que toda ou a maior parte de cada curva compensada apresenta um comportamento linear, se comparado com as respectivas curvas não compensadas. Tal linearidade fez possível, mediante uma regressão linear simples, o ajuste da Equação (3.7), que é a aproximação da equação de Wagner e Traud para altos potenciais catódicos, aos dados de polarização correspondentes às curvas compensadas. Cabe ressaltar que no ajuste todos os coeficientes de determinação foram sempre superiores a 0,99, indicando um ótimo ajustamento da Equação (3.7) aos dados de polarização compensados.

O declive de Tafel catódico,  $b_c$ , em cada caso, foi estimado pelo coeficiente de regressão da linha reta ajustada. Na Tabela I.A (do anexo I) apresentam-se as estimativas dos declives de Tafel catódicos para cada combinação diâmetro do eletrodo x amostra de AEHC.



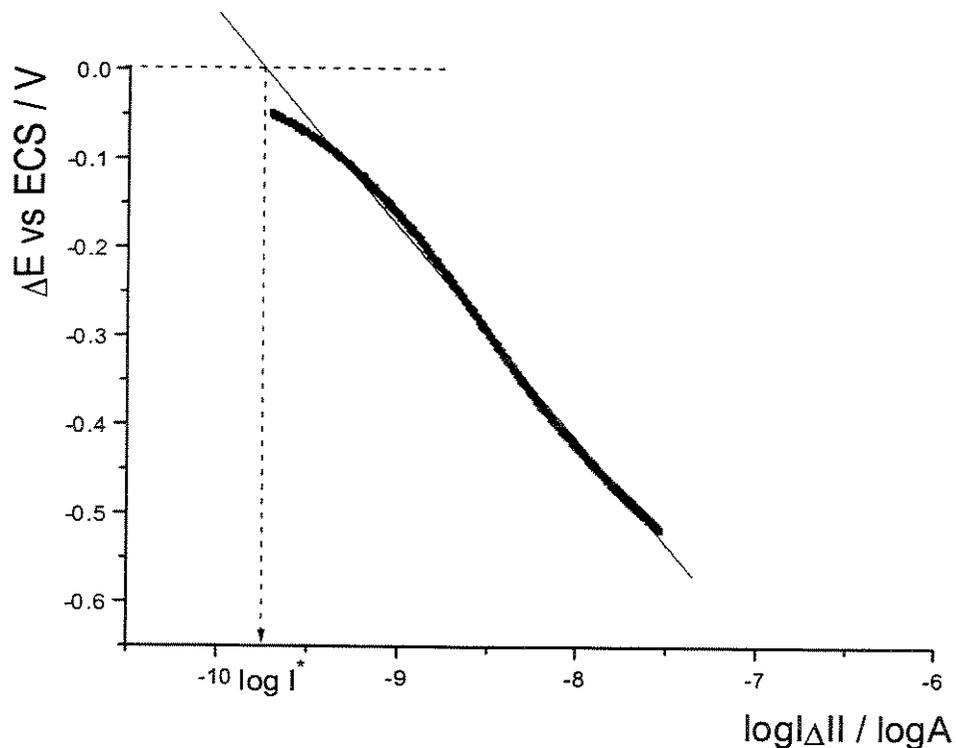
( Figura 4.4, continua na página seguinte )



**Figura 4.4.** Curvas de polarização catódicas com e sem compensação da queda ôhmica para eletrodos de aço AISI 1020 com diâmetros de: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , imersos em amostras de AEHC coletadas em 4 distribuidoras de combustível da cidade de Campinas: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D).

### 4.2.3. Determinação da corrente de corrosão e da densidade de corrente de corrosão do aço AISI 1020 imerso em AEHC

Uma vez realizado o ajuste linear em cada curva de polarização catódica compensada, segundo a Equação (3.7), foi possível aplicar o método de extrapolação da reta de Tafel, explicado na Seção 3.3, para determinar as respectivas correntes de corrosão,  $I^*$ . Para isto, as linhas retas ajustadas foram extrapoladas até intersectar-se com a ordenada traçada à altura do potencial de circuito aberto, isto é,  $\Delta E=0$ . As correntes de corrosão foram determinadas calculando o antilogaritmo do  $\log \Delta I$  correspondente ao ponto de interseção das duas retas. Este procedimento é esquematizado na Figura 4.5, utilizando a primeira curva de polarização catódica compensada da Figura 4.4.

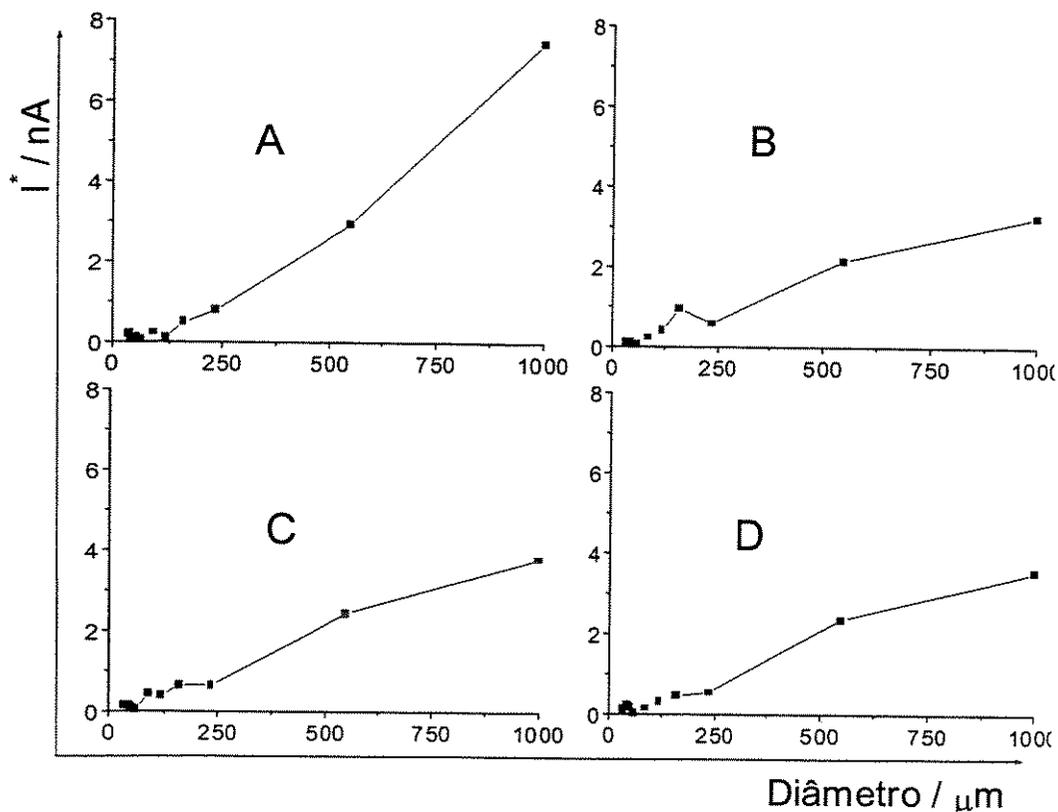


**Figura 4.5.** Curva de polarização catódica compensada esquematizando o método de extrapolação da reta de Tafel para determinação da corrente de corrosão. Eletrodo de 36  $\mu\text{m}$  imerso no AEHC da distribuidora Ipiranga.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores das correntes de corrosão do aço AISI 1020 quando imerso em AEHC, para cada combinação: diâmetro do eletrodo x amostra coletada. Para uma melhor visualização, tais valores apresentam-se no gráfico da Figura 4.6.

**Tabela 4.4.** Correntes de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC, obtidas com eletrodos de diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , imersos em amostras de 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D).

DIÂMETRO DO ELETRODO ( $\mu\text{m}$ )	CORRENTE DE CORROSÃO, $I^*$ (nA)			
	A	B	C	D
36	0,19	0,08	0,12	0,13
43	0,06	0,11	0,15	0,24
50	0,08	0,06	0,09	0,17
60	0,04	0,05	0,06	0,04
89	0,22	0,23	0,42	0,14
119	0,11	0,40	0,38	0,31
160	0,48	0,94	0,64	0,45
236	0,78	0,57	0,64	0,54
550	2,92	2,15	2,44	2,36
1000	7,44	3,24	3,78	3,52



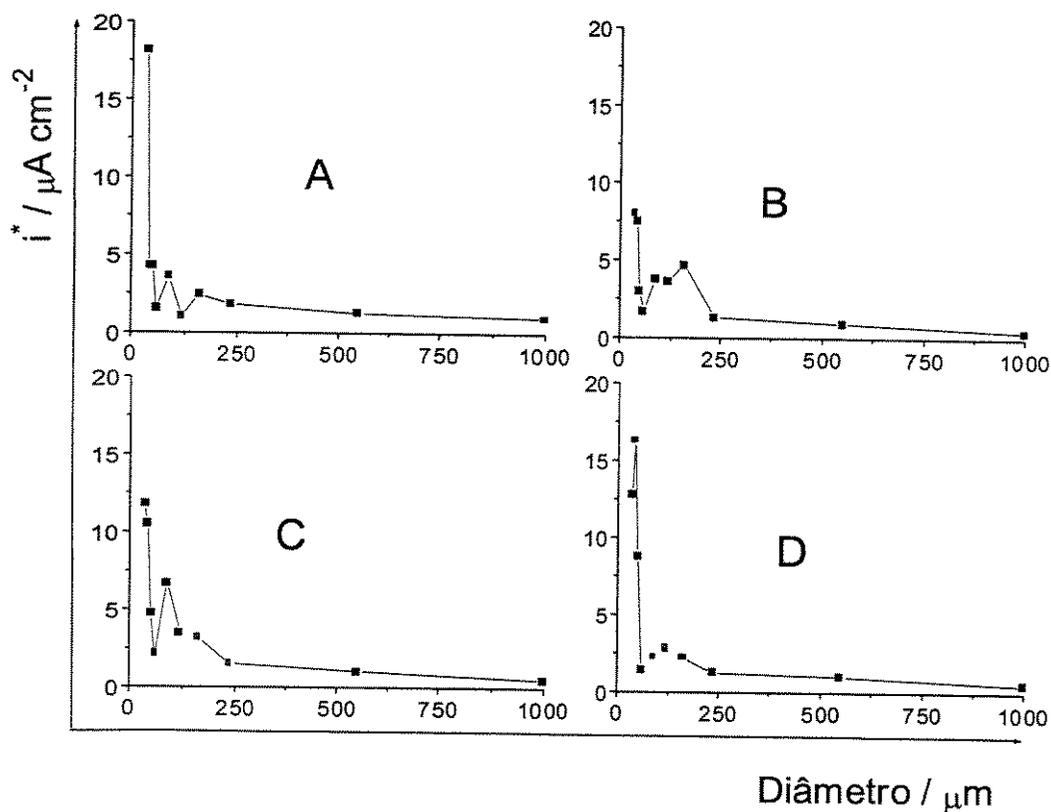
**Figura 4.6.** Corrente de corrosão,  $I^*$ , em função do diâmetro do eletrodo para o aço AISI 1020 em AEHC. Diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . Amostras de AEHC: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D).

Os resultados apresentados na Tabela 4.4 e ilustrados na Figura 4.6, mostram que para eletrodos maiores a corrente de corrosão decresce com a diminuição do diâmetro, independente da amostra de AEHC utilizada. Porém, com eletrodos de menor diâmetro  $I^*$  apresenta uma tendência à estabilidade. Além disso, fixando-se num determinado diâmetro, observa-se que existem diferenças entre as correntes de corrosão obtidas com as diversas amostras.

Por outro lado, dividindo-se cada corrente de corrosão, apresentada na Tabela 4.4, pela respectiva área do eletrodo, determinou-se a densidade de corrente de corrosão,  $i^*$ . Os resultados aparecem na Tabela 4.5. Na Figura 4.7 ilustra-se a densidade de corrente de corrosão em função do diâmetro do eletrodo para cada uma das 4 amostras de AEHC.

**Tabela 4.5.** Densidades de corrente de corrosão,  $i^*$ , do aço AISI 1020 em AEHC, obtidas com eletrodos de diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ , imersos em amostras de 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D).

DIÂMETRO DO ELETRODO ( $\mu\text{m}$ )	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO, $i^*$ ( $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ )			
	A	B	C	D
36	18,16	8,02	11,77	12,77
43	4,23	7,45	10,52	16,28
50	4,26	3,01	4,67	8,77
60	1,47	1,72	2,11	1,46
89	3,57	3,74	6,68	2,26
119	1,00	3,59	3,45	2,78
160	2,37	4,69	3,19	2,25
236	1,78	1,30	1,47	1,23
550	1,23	0,90	1,03	0,99
1000	0,95	0,41	0,48	0,45



**Figura 4.7.** Densidade de corrente de corrosão,  $i^*$ , em função do diâmetro do eletrodo para o aço AISI 1020 em AEHC. Diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ . Amostras de AEHC: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D).

Pode-se observar, pela Tabela 4.5 e a Figura 4.7, que a densidade de corrente de corrosão mostra uma tendência a aumentar a medida que o diâmetro do eletrodo diminui. Neste caso, verifica-se também que, para cada determinado diâmetro, existem diferenças entre as densidades de corrente de corrosão das diversas amostras de AEHC.

Até aqui, os resultados obtidos mostram que as estimativas da corrente e da densidade de corrente de corrosão, assim como também, da resistência do meio e, por conseguinte, da queda ôhmica, apresentam diferenças quando são utilizadas diferentes amostras de AEHC nos ensaios de corrosão. Isto confirma a suspeita, estabelecida na Seção 3.1.2, sobre a existência de efeitos diferentes sobre os parâmetros de corrosão do aço AISI 1020 em AEHC quando são utilizadas amostras de diferentes distribuidoras de combustível. Considerando que não é de interesse analisar os parâmetros de corrosão para o AEHC de uma distribuidora de combustível em particular, e sim para o AEHC em geral, mesmo porque o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do diâmetro do eletrodo sobre a velocidade de corrosão quando o meio utilizado é de baixa condutividade, decidiu-se por adotar o critério mencionado na Seção 3.1.2 que consiste em considerar o valor médio dos resultados obtidos com as 4 amostras de AEHC para todos os parâmetros avaliados. Desta forma poder-se-á estabelecer conclusões mais genéricas quanto aos objetivos traçados.

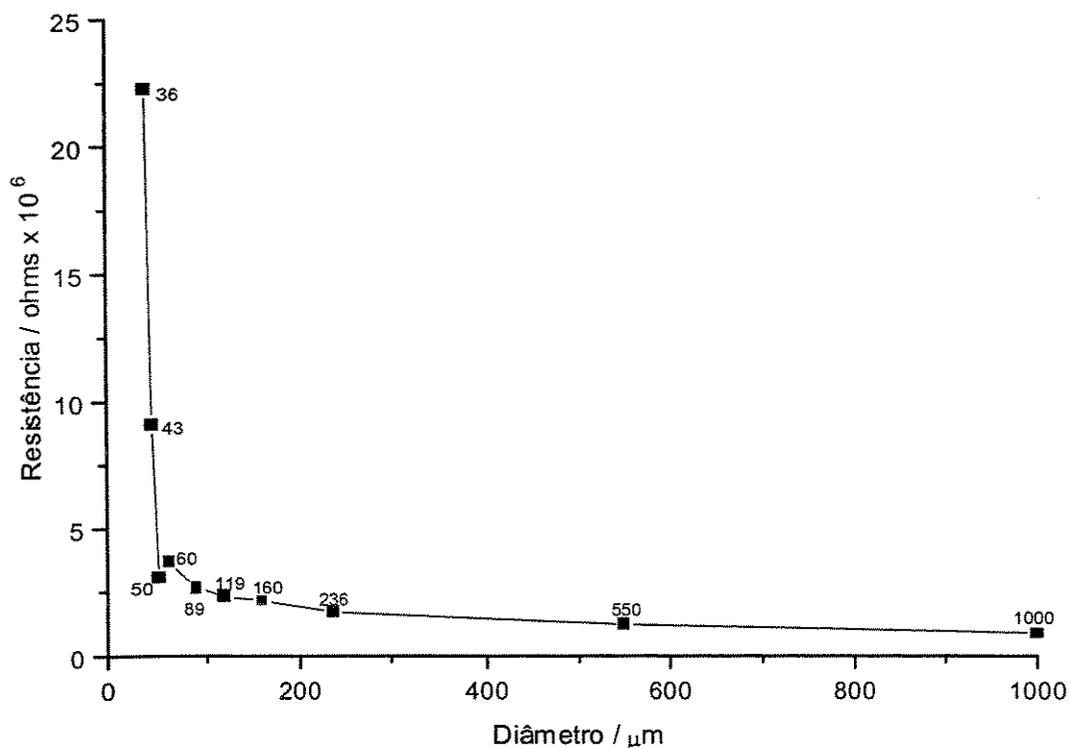
#### **4.3. Estudo dos parâmetros de corrosão do aço AISI 1020 considerando a média dos resultados obtidos com as amostras de AEHC das 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo.**

Com os resultados das Seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 foram obtidas as médias, para as 4 amostras de AEHC, da resistência do meio, da queda ôhmica e da corrente e densidade de corrente de corrosão, respectivamente. Isto serviu para analisar o comportamento médio de cada parâmetro em função do tamanho do corpo de prova.

##### **4.3.1. Resistência média do AEHC contido entre os eletrodos de trabalho e de referência**

Na Figura 4.8 apresenta-se o gráfico das médias dos resultados da estimativa da resistência,  $R$ , oferecida à passagem iônica pelo volume de AEHC contido entre os eletrodos de trabalho e de referência, em função do diâmetro do eletrodo. Na Tabela II.A (do Anexo II) mostram-se os valores utilizados para construir tal figura.

Verifica-se na Figura 4.8 que a resistência,  $R$ , do meio aumenta a medida que o diâmetro do eletrodo diminui, sendo que esse aumento é muito marcante para os eletrodos de 36 e 43  $\mu\text{m}$ . Como a queda ôhmica é determinada pelo produto  $RAI$ , logicamente, os valores extremamente altos dos eletrodos de 36 e 43  $\mu\text{m}$  devem afetar, de alguma forma, a magnitude desse produto. Isto será avaliado na próxima seção.



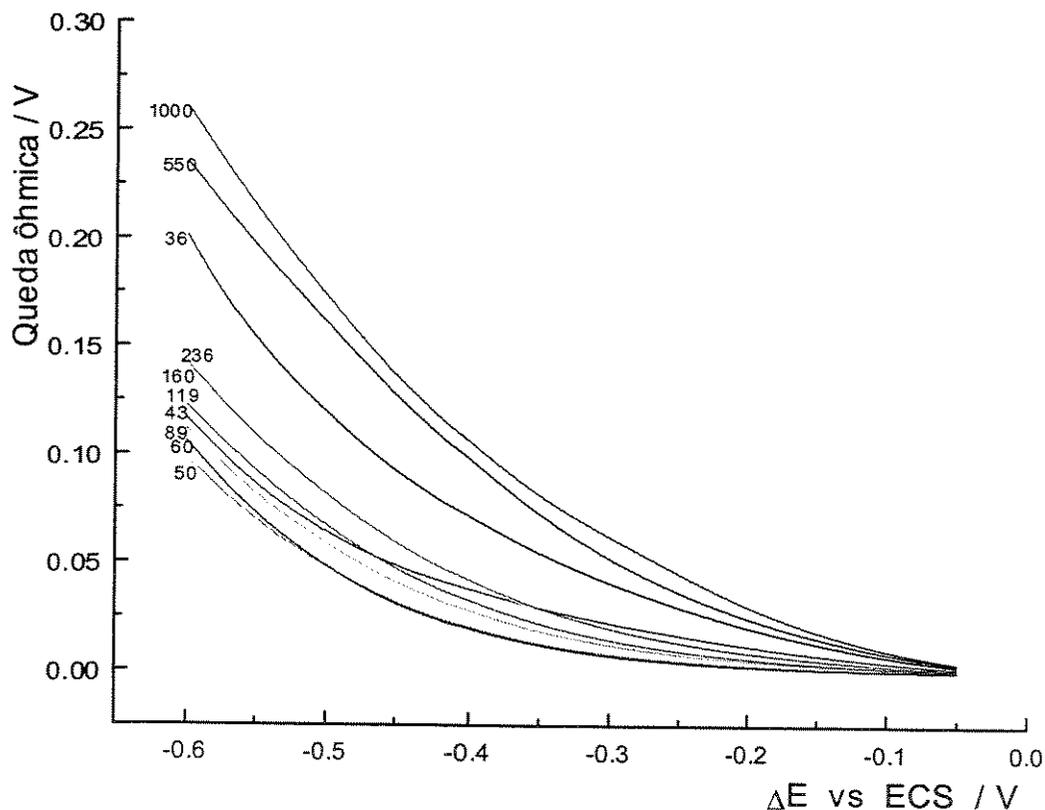
**Figura 4.8.** Resistência média, das 4 amostras de AEHC, em função do diâmetro do eletrodo. Diâmetros: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000 μm.

#### 4.3.2. Efeito médio da queda ôhmica

A queda ôhmica  $R\Delta I$ , média das 4 amostras de AEHC, foi determinada em cada pulso de potencial catódico aplicado,  $\Delta E$ , para uma varredura de potencial entre  $-0,6V$  e  $-0,05V$ . Os resultados são mostrados nas curvas queda ôhmica x potencial aplicado da Figura 4.9.

Observa-se na Figura 4.9 que, para cada diâmetro de eletrodo, a queda ôhmica decai ao longo da varredura de potencial. Isto é, a queda ôhmica mantém um relacionamento diretamente proporcional com a magnitude do potencial catódico aplicado. Quanto maior o

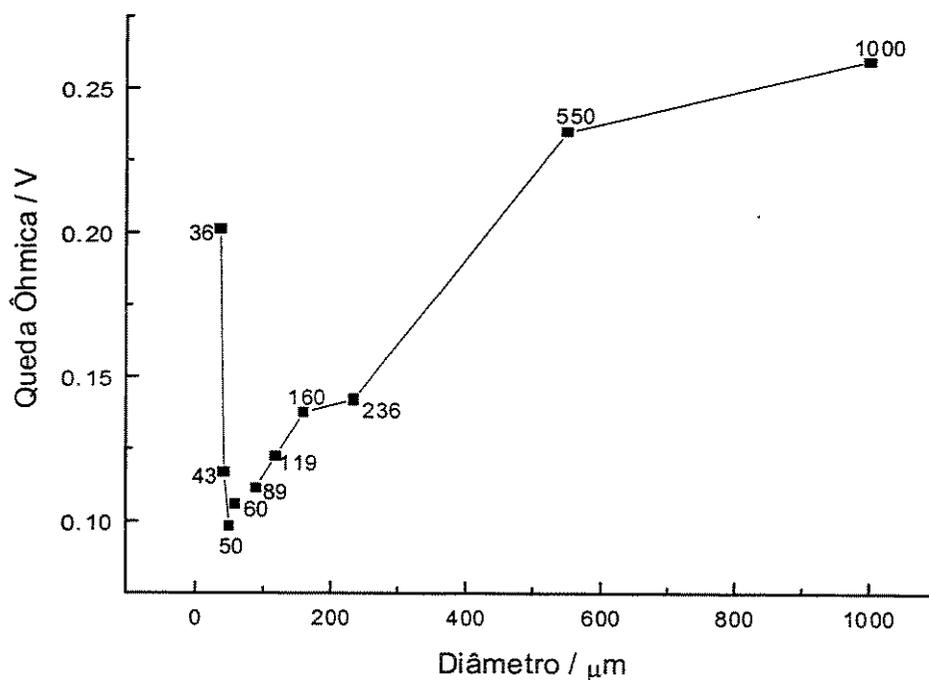
potencial catódico aplicado maior o produto  $RAI$ . É bom esclarecer aqui que, quando se comparam 2 potenciais catódicos, será maior aquele cujo valor absoluto é maior.



**Figura 4.9.** Comportamento da queda ôhmica, média dos resultados obtidos com as 4 amostras de AEHC, em função do potencial aplicado,  $\Delta E$ .

Continuando com a análise da Figura 4.9, pode-se verificar que ao fixar um determinado potencial aplicado,  $\Delta E$ , o tamanho da queda ôhmica diminui com a diminuição do diâmetro do eletrodo, tendo como exceções as quedas ôhmicas correspondentes a os

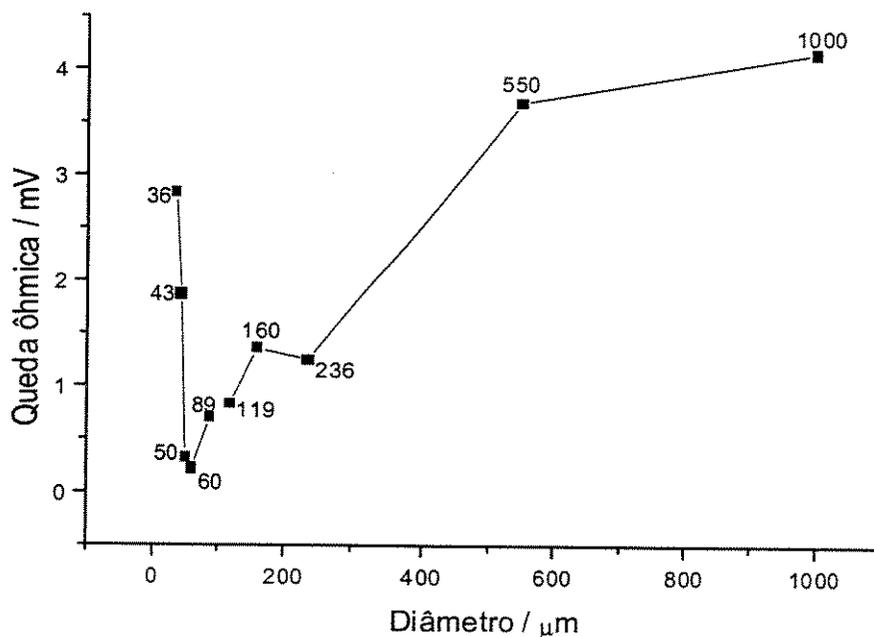
eletrodos de 36 e 43  $\mu\text{m}$ . Isto pode ser melhor visualizado na Figura 4.10, que apresenta a magnitude da queda ôhmica, para cada diâmetro de eletrodo, quando o potencial aplicado atinge  $-0,6\text{V}$ . Os resultados utilizados para construir a Figura 4.10 são apresentados na Tabela II.B.



**Figura 4.10.** Comportamento da queda ôhmica em função do diâmetro do eletrodo, quando o potencial aplicado,  $\Delta E$ , atinge  $-0,6\text{V}$ . Valores médios para as 4 amostras de AEHC. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ .

O mesmo padrão de comportamento pode ser observado quando o potencial aplicado atinge  $-0,05\text{V}$ , como se mostra na Figura 4.11, cujo gráfico foi elaborado a partir dos dados da Tabela II.C, sendo que neste caso, a queda ôhmica assume valores muito pequenos, abaixo de  $4,5\text{mV}$  no pior dos casos.

A razão para que a magnitude da queda ôhmica dos eletrodos de 36 e 43  $\mu\text{m}$  não acompanhem o padrão de comportamento seguido pela maioria dos diâmetros pode estar nos próprios valores de resistência estimados para esses eletrodos, os quais sendo extremamente altos (ver Figura 4.8) influenciam no produto  $R\Delta I$  aumentando-o significativamente.

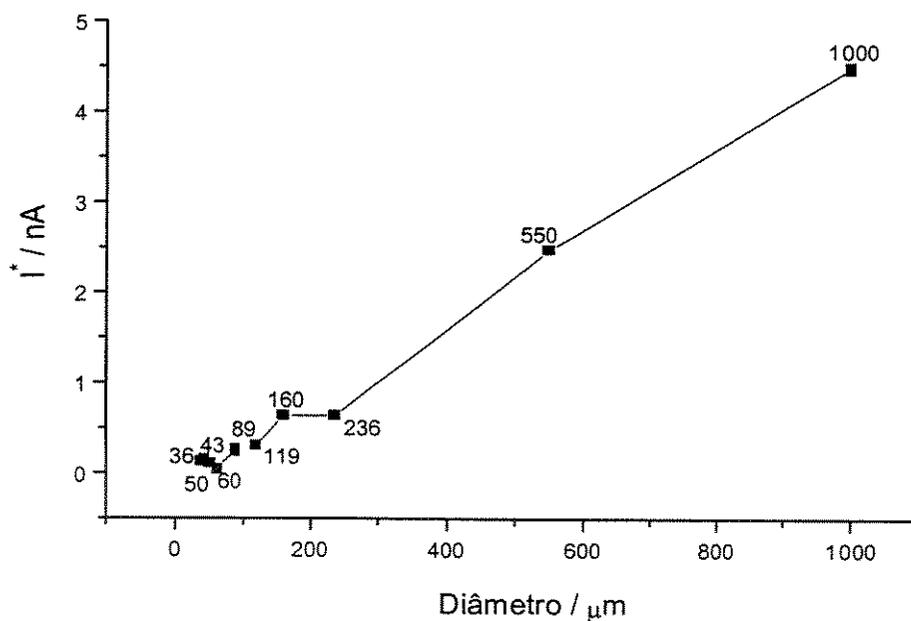


**Figura 4.11.** Comportamento da queda ôhmica em função do diâmetro do eletrodo, quando o potencial aplicado,  $\Delta E$ , atinge  $-0,05\text{V}$ . Valores médios para as 4 amostras de AEHC. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ .

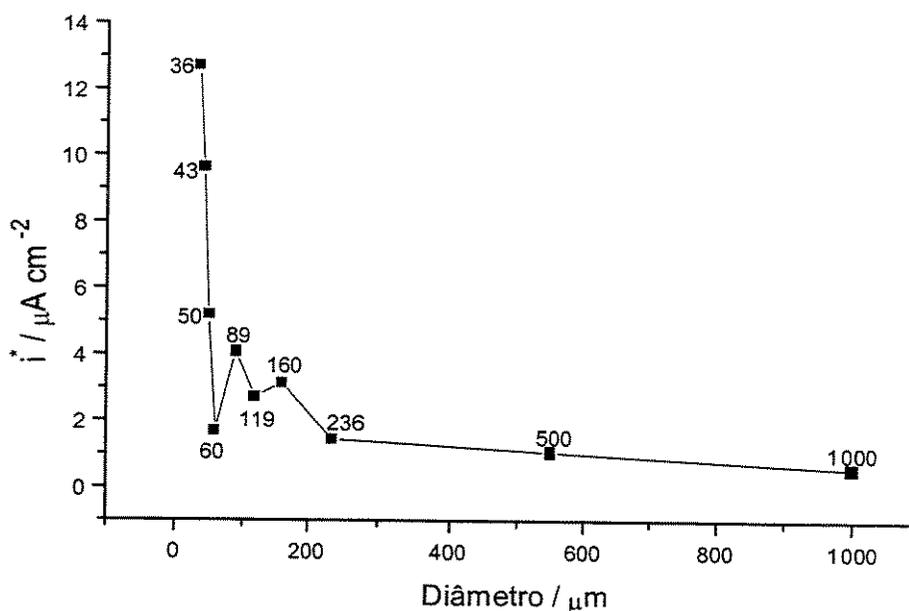
O mencionado no parágrafo acima leva a concluir que a queda ôhmica diminui com a diminuição do tamanho do corpo de prova, porém, até um valor mínimo limite. Após esse valor a queda ôhmica começa a incrementar-se devido ao grande aumento da resistência do meio para eletrodos muito pequenos. Os resultados obtidos levam a sugerir que o valor mínimo limite para a queda ôhmica corresponde a eletrodos cujos diâmetros sejam próximos de 50  $\mu\text{m}$ .

### 4.3.3. Corrente de corrosão e densidade de corrente de corrosão, média, do aço AISI 1020 imerso em AEHC

Nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente, apresentam-se o gráficos das médias das estimativas da corrente de corrosão e da densidade de corrente de corrosão do aço AISI 1020 quando exposto em AEHC, em função do diâmetro do eletrodo. Na Tabela II.D apresentam-se os valores utilizados para construir as duas figuras.



**Figura 4.12.** Variação da corrente de corrosão,  $I^*$ , do aço AISI 1020 imerso em AEHC, em função do diâmetro do eletrodo. Valores médios para as 4 amostras de AEHC. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.13.** Variação da densidade de corrente de corrosão,  $i^*$ , do aço AISI 1020 imerso em AEHC, em função do diâmetro do eletrodo. Valores médios para as 4 amostras de AEHC. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ .

Como se mostra na Figura 4.12, para diâmetros acima de 100  $\mu\text{m}$  a corrente de corrosão decresce com a diminuição do diâmetro do eletrodo. Para diâmetros abaixo de 100  $\mu\text{m}$ , a corrente tende a estabilizar-se. Observe-se que entre os eletrodos de 36 a 89  $\mu\text{m}$  as correntes variam numa faixa inferior a 0,5 nA.

No caso da densidade de corrente de corrosão observa-se, na Figura 4.13, que os valores tendem a aumentar a medida que o diâmetro do eletrodo diminui, sendo que esse aumento é mais marcante para os eletrodos com menor diâmetro. Tal comportamento é facilmente compreensível se considera-se que existe uma tendência à estabilidade da corrente de corrosão para eletrodos de menores diâmetros, como foi mencionado no parágrafo acima, e que a densidade de corrente é obtida dividendo a corrente pela área do eletrodo.

## Capítulo 5

### Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

#### 5.1. Conclusões

A partir dos resultados baseados nos ensaios de corrosão do aço AISI 1020 imerso em álcool etílico hidratado combustível (AEHC), apresentados e discutidos no Capítulo 4, e considerando que o objetivo principal deste trabalho é avaliar, através de técnicas de polarização, a influência que exerce a dimensão do corpo de prova na medição da velocidade de corrosão em meios de baixa condutividade, pode-se concluir que:

1. O potencial de corrosão experimental não é afetado pelo tamanho do corpo de prova, sendo que as diferenças encontradas podem ser consideradas produto de eventos aleatórios impossíveis de serem controlados ao longo do trabalho experimental.
2. Embora os AEHC fornecidos pelas diversas distribuidoras de combustível apresentem algumas diferenças na sua composição, verificou-se que o efeito dessas diferenças sobre o potencial de corrosão experimental não é estatisticamente significativo. Porém, revelou-se que existem diferenças altamente significativas entre o efeito causado pelo AEHC das distribuidoras e o efeito do AEHC padrão fornecido pela Copersucar (Cooperativa de Produtores de Cana de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo Ltda.), estimando-se que, em média, o AEHC das distribuidoras diminui o potencial de corrosão experimental em 65,25 mV em relação ao AEHC padrão.

3. Devido à impossibilidade de encontrar um trecho linear bem definido no sistema metal/meio estudado, as curvas de polarização anódicas não são apropriadas para determinar a velocidade de corrosão através do método de extrapolação da reta de Tafel.
4. No sistema metal/meio estudado, as curvas de polarização catódicas apresentam um desvio na sua linearidade, sendo que tal desvio é mais notório a medida que o tamanho do corpo de prova aumenta. Acredita-se que a causa do desvio da linearidade esteja na baixa condutividade do AEHC, isto é, na resistência do condutor iônico formado pelo volume de AEHC contido entre as superfícies do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência.
5. A resistência do condutor iônico formado pelo volume de AEHC contido entre as superfícies dos eletrodos de trabalho e de referência aumenta a medida que a área de ensaio diminui, sendo que esse aumento é muito marcante para os corpos de prova de menor tamanho, isto é, aqueles com 36 e 43  $\mu\text{m}$  de diâmetro.
6. A queda ôhmica diminui com a diminuição da área de ensaio, porém, até um valor mínimo limite. Verificou-se que esse valor mínimo corresponde a eletrodos cujos diâmetros estão em torno de 50  $\mu\text{m}$ , sendo que para eletrodos com diâmetros abaixo de 50  $\mu\text{m}$  os valores da resistência, extremamente altos, influenciam fortemente no produto  $RAI$  (queda ôhmica) aumentando-o. Desta forma, os ensaios de corrosão realizados mediante técnicas de polarização, em que o meio eletrolítico seja de baixa condutividade, devem ser executados utilizando eletrodos com diâmetros próximos de 50  $\mu\text{m}$  já que é esta a dimensão que minimiza o efeito da queda ôhmica sobre os resultados experimentais.
7. Em meios de baixa condutividade, como o AEHC, a corrente de corrosão diminui a medida que o corpo de prova diminui de tamanho. Porém, para corpos de prova com diâmetros micrométricos, abaixo de 100  $\mu\text{m}$ , a corrente de corrosão assume um comportamento aproximadamente estável, com valores variando dentro de uma faixa de 0,13 a 0,25 nA.

8. Em meios de baixa condutividade, como o AEHC, a densidade de corrente de corrosão aumenta a medida que o corpo de prova diminui de tamanho. A velocidade de corrosão determinada com um eletrodo de 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro (considerado microdisco) é, aproximadamente, 10 vezes maior que a velocidade de corrosão determinada com um eletrodo de 1000  $\mu\text{m}$  (eletrodo considerado de tamanho convencional).

## 5.2. Sugestões para trabalhos futuros

As conclusões obtidas neste trabalho permitem sugerir para trabalhos futuros o seguinte:

1. Avaliação da velocidade de corrosão de materiais em meios de baixa condutividade com eletrodos cujos diâmetros estejam abaixo de 36  $\mu\text{m}$ , para determinar se eles seguem o mesmo comportamento ou não encontrado nos eletrodos de 36 e 43  $\mu\text{m}$ .
2. Realização de um estudo comparativo, em relação as velocidades de corrosão, considerando eletrodos planares de tamanho convencional e microdiscos, em meios eletrolíticos cuja condutividade seja considerada aceitável para ensaios de corrosão através de técnicas de polarização.
3. Realização de estudos da influência da velocidade de varredura de potencial já que, segundo o exposto na Seção 2.1, o regime de estado estacionário é atingido mais rapidamente na superfície de microdiscos.

## Referências Bibliográficas

- Anna, P. L. *corrosion Science*, v.25, p.43, 1985.
- Arai, T., Alvarenga, E. A., Leme, J. R. A., Vasconcelos, J. N., Correa, C. A. Álcool etílico hidratado combustível não corrosivo. *Usiminas-Jornal*, caderno 17, julho 1986.
- Athayde, M. G. *Estudo sobre o comportamento anódico do ferro em soluções alcoólicas, possibilidades de utilização do NaClO<sub>4</sub> como eletrólito suporte*. Rio de Janeiro: COOPE/UFRJ, 1985. Dissertação de mestrado.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 1980, p. 143.
- Belluci, F., Capobianco, G., Fanta, G., Farina, C. A., Farina, G., Mazza, F., Torchio, S. *Corrosion Science*, v.28, p.371, 1988.
- Brossia, C. S., Gileadi, E., Kelly, R. G. The electrochemistry of iron in methanolic solutions and its relation to corrosion. *Corrosion Science*, v.37, n.9, p. 1455-1471, 1995.
- Brossia, C. S., Kelly, R.G. In: Automotive Corrosion and Prevention Conference, 6, 1993, Warrendale. Proceedings. Warrendale: Society of Automotive Engineers, 1993, p.173.

- Chagas, L. V., Gonçalves, R. S. Inhibiting effect of furfural on corrosion of zinc in ethanolic solutions. *Corrosion*, v.52, n.9, p.653-658, 1996.
- Correia, A. N., Mascaro, L. H., Machado, S. A. S., Mazo, L. H., Avaca, L. A. . Ultramicroeletrodos: revisão teórica e perspectivas. *Química Nova*, v.18, n.5, p.475-480, 1995.
- Cunha, M. R., D'Alkaine, C. V. Corrosão do aço AISI 304 em etanol, parte II - curvas de polarização. In: Seminário Nacional de Corrosão, 8, 1981, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1981, p.187-196.
- Englert, G., Muller, I. L. Corrosão do aço AISI 1020 em meio alcoólico, adicionado de inibidores. In: Seminário Nacional de Corrosão, 8, 1981, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1981, p.70-81.
- Gonçalves, R. S., Coradini, N. M., Olivera, W. X. The inhibition effect of the acetate ion on the corrosion of low carbon steel in hydrated ethanol. *Corrosion Science*, v.33, n.11, p.1667-1675, 1992.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., Robinson, J. *Instrumental methods in electrochemistry*. London: Ellis Horwood, 1990, 443p.
- Heinze, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.124, p.73, 1981.
- Instituto Nacional de Tecnologia MIC/STI. Corrosão na produção e utilização do álcool. *Cadernos Técnicos INT*. Rio de Janeiro, julho 1984.
- Johnson, J. W. et alii. The anodic dissolution of beryllium in non-aqueous solutions. *Corrosion Science*, v.17, p.813, 1977.
- Kajimoto, Z. P. *Estudo da corrosão de aços carbono em meio ácido*. São Paulo: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1981. 161 p. Tese (Doutorado).

- Kajimoto, Z. P., Wolyneć, S. Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metálicos em álcool carburante. In: Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície, 3, 1983, São Paulo. *Anais*. São Paulo: Associação Brasileira de Tecnologia Galvânica e Tratamento de Superfície, 1983, p. 263-283.
- Kasper, C. *Trans. Electrochem. Soc.*, v.77, p.353, 1940.
- Kawai, T., Nishihara, H., Aramaki, K. Corrosion of iron in electrolytic anhydrous methanol solutions containing ferric chloride. *Corrosion Science*, v.37, n.5, p.823-831, 1995.
- Kelly, R. G., Moran, P. J. The passivity of metals in organic solutions. *Corrosion Science*, v.30, n.4/5, p.495-509, 1990.
- Mazza, F., Belluci, F., Faita, G. *Corrosion Science*, v.28, p.371, 1988.
- Mazza, F., Torchio, S., Ghislandi, N. In: International Congress on Metals Corrosion, 9, 1984, Toronto. *Proceedings*. Toronto: International Congress on Metals Corrosion, 1984, v.2, p.102.
- Miranda, T. R. V., Uller, L. Avaliação de inibidores de corrosão específicos para álcool etílico hidratado combustível através de ensaios eletroquímicos. In: Instituto Nacional de Tecnologia MIC/STI. Corrosão na produção e utilização do álcool. *Cadernos Técnicos INT*. Rio de Janeiro, julho 1984, p.193-199.
- Montenegro, M. I. The advantages of microelectrodes in the study of electrochemistry. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v.3, p.165-201, 1985.
- Montenegro, M. I., Queirós, M. A., Daschbach, J. L. (eds.). *Microelectrodes: theory and applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991, 497p.
- Montgomery, D. C. Design and analysis of experiments. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1991, cap. 5.
- Morrison, R., Boyd, R. *Química orgânica*. 8.ed. Lisboa: Fund. Calouste Gulbenkian, 1983.

- Nogueira, C. L., Cecchini, M. A. G. Comportamento eletroquímico de aço inoxidável austenítico em meios alcoólicos contendo HCL e teores variáveis de água. In: Seminário Nacional de Corrosão, 11, 1984, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1984, p.225-239.
- Oldham, K. B. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.122, p.1, 1981.
- Oliveira, A. N. Processamento de álcool hidratado por troca iônica para remoção de impurezas inorgânicas. *Edição da Rohm and Haas Brasil Ltda*, junho 1986. Comunicação pessoal.
- Oliveira, M., Sathler, L., Miranda, L. R. Influência da concentração de água sobre as características eletroquímicas do aço AISI 1010 em soluções de álcool etílico. In: Seminário Nacional de Corrosão, 7, 1980, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1980, p.104-116.
- Pletcher, D. Why microeletrodes? In: Montenegro et al. (eds.), *Microeletrodes: theory and applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991, p. 3-16.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. T. *The properties of gases and liquids*. 4.ed. New York: Mc Graw Hill, 1987. Cap. 11, p.620.
- Rocchini, G. A theoretical study of the influence of the ohmic drop on polarization curves. *Corrosion Science*, v.38, n.4, p.655-668, 1996.
- Saito, Y. *Review Polarog. Japan*, v.15, p.177, 1968.
- Souza, J. P., Mattos, O. R., Sathler, L. Effect of some inhibitors on the behaviour of an AISI 1005 steel in ethanolic solutions. In: Congresso Europeu de Inibidores, Ferrara - Itália, setembro 1985.
- Sundheim, B. R. *Journal Electrochemistry Society*, v.115, p.158, 1968.

- Tanaka, D. K., Woly nec, S. Corrosão de metais pelos álcoois: revisão bibliográfica. In: Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool, 3, 1983, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1983, p.1-38.
- Vianna, R. O., Rehim, H. Compatibilidade do álcool etílico hidratado carburante com diferentes metais. In: Seminário Nacional de Corrosão, 10, 1983, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1983, p.99-114.
- Wagner, C., Traud, W. Über die dentung von korrosionsvogangen durch uberlagerung von electrochemischen teilvorganger und uber die potentialbildung an mischelektroden. *Zeitschrift fur Elektrochemie*, v.44, n.7, p.391-402, 1938.
- Woly nec, S. *Noções básicas de electroquímica: cinética*. Poliusp, 1991. Apostila.
- Woly nec, S. *Técnicas electroquímicas experimentais para a determinação da taxa de corrosão e de outros parâmetros*. Poliusp, 1995. Apostila.

## **Anexo I**

Neste anexo são apresentados os valores dos declives de Tafel catódicos determinados a partir do ajuste da Equação (3.7) aos dados correspondentes às curvas catódicas compensadas, mostradas na Figura 4.4. Cabe ressaltar que tais valores não foram obtidos experimentalmente, sendo eles estimados após a compensação teórica da queda ôhmica nas curvas de polarização catódicas experimentais.

**Tabela I.A.** Declives de Tafel catódicos, estimados por regressão linear simples a partir do ajuste da Equação (3.7) aos dados de polarização das curvas catódicas compensadas, para eletrodos de aço AISI 1020, de 10 diferentes diâmetros, imersos em amostras de AEHC de 4 distribuidoras de combustível: Ipiranga (A), BR (B), Texaco (C) e São Paulo (D).

DIÂMETRO DO ELETRODO ( $\mu\text{m}$ )	DECLIVES DE TAFEL, $b_c$ (mV)			
	A	B	C	D
36	-239	-189	-234	-199
43	-225	-226	-301	-219
50	-180	-206	-212	-206
60	-166	-183	-185	-190
89	-215	-219	-212	-226
119	-199	-214	-221	-215
160	-226	-234	-231	-226
236	-205	-227	-221	-214
550	-176	-189	-210	-195
1000	-179	-199	-181	-186

## **Anexo II**

Neste anexo são apresentadas as tabelas contendo os valores médios, para as 4 amostras de AEHC coletadas nas distribuidoras de combustível: Ipiranga, BR, Texaco e São Paulo, a partir dos quais foram construídos os gráficos das Figuras 4.8, 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13.

**Tabela II.A..** Valores médios, para as 4 amostras de AEHC, das estimativas da resistência à passagem iônica oferecida pelo volume de AEHC contido entre o eletrodo de trabalho e de referência, para eletrodos de aço AISI 1020 de 10 diferentes diâmetros.

DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ )	RESISTÊNCIA ( $\text{M}\Omega$ )
36	22,24
43	9,10
50	3,01
60	3,63
89	2,66
119	2,29
160	2,13
236	1,70
550	1,20
1000	0,87

**Tabela II.B.** Tamanho da queda ôhmica, valores médios para as 4 amostras de AEHC, quando o potencial aplicado,  $\Delta E$ , atinge -0,6V, para os 10 diferentes diâmetros de eletrodo.

DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ )	QUEDA ÔHMICA (mV)
36	201
43	117
50	98
60	106
89	111
119	123
160	138
236	142
550	235
1000	260

**Tabela II.C.** Tamanho da queda ôhmica, valores médios para as 4 amostras de AEHC, quando o potencial aplicado,  $\Delta E$ , atinge  $-0,05V$ , para os 10 diferentes diâmetros de eletrodo.

DIÂMETRO ( $\mu m$ )	QUEDA ÔHMICA (mV)
36	2,83
43	1,86
50	0,33
60	0,22
89	0,70
119	0,83
160	1,36
236	1,25
550	3,69
1000	4,17

**Tabela II.D.** Correntes de corrosão e densidades de corrente de corrosão do aço AISI 1020 imerso em AEHC. Valores médios para as 4 amostras. Diâmetros dos eletrodos: 36, 43, 50, 60, 89, 119, 160, 236, 550 e 1000  $\mu\text{m}$ .

DIÂMETRO ( $\mu\text{m}$ )	CORRENTE DE CORROSÃO (nA)	DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO ( $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ )
36	0,13	12,68
43	0,14	9,62
50	0,10	5,18
60	0,05	1,69
89	0,25	4,06
119	0,30	2,71
160	0,63	3,13
236	0,63	1,44
550	2,47	1,04
1000	4,50	0,57