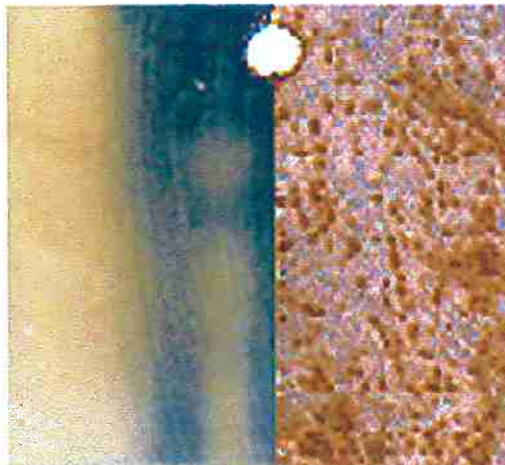


TRABALHO DE FORMATURA 1999

PMT- 594

RELATÓRIO FINAL

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO DOCE EM
MEIOS ALCOÓLICOS.**



Aluno: Heryck Pepe Duarte nº USP: 1 045 920

Orientador: Prof. Dr. Stephan Woly nec

Co – Orientador: Dra. Isolda Costa

Data da Entrega: 06/12/99

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1	ETANOL E METANOL.....	5
2.2	ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO COMBUSTÍVEL (AEHC).	8
3	MATERIAIS, MEIOS DE ENSAIO E MÉTODOS.....	10
3.1	MATERIAL.....	10
3.2	MEIOS DE ENSAIO.....	11
3.3	MÉTODOS.	14
4	RESULTADOS.	19
4.1	ÁLCOOL COMBUSTÍVEL.	20
4.2	ÁLCOOL ETÍLICO.....	21
4.3	ÁLCOOL METÍLICO	38
5	DISCUSSÃO.....	50
5.1	ENSAIO DE PERDA DE MASSA.	50
5.2	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	51
6	CONCLUSÕES.....	55
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A corrosão em meios de solventes orgânicos vem sendo amplamente estudada devido ao aumento do uso de soluções não aquosas nos processos industriais^[1]. Mais especificamente no Brasil na década de 80, a comunidade científica se ocupou em desenvolver pesquisas em meios alcoólicos, principalmente devido à implantação do plano de desenvolvimento do carro movido a álcool.

O problema da poluição pelos gases emitidos por veículos movidos a gasolina é altamente preocupante em cidades que possuem uma grande frota de veículos automotivos. Por esta razão, em países como os EUA, principalmente no estado da Califórnia, tem havido grande interesse na pesquisa do comportamento de materiais para componentes automotivos em meios alcoólicos, especificamente o metanol. No Brasil, como já mencionado, ocorreu uma grande concentração de esforços no sentido de se solucionar os problemas de corrosão causados pelo álcool combustível na década de 80^[4,5,7-9]. Apesar dos problemas tecnológicos de corrosão nos veículos a álcool terem sido solucionados em consequência destes esforços, existe ainda campo para pesquisa, principalmente no sentido de se aprofundar o conhecimento sobre os mecanismos de corrosão e sobre os efeitos de impurezas presentes no combustível.

A literatura sobre a resistência à corrosão de ferro e ligas à base de ferro em meios alcoólicos é bastante vasta^[3,10-22]. Grande parte desta literatura se refere ao efeito do teor de água no álcool sobre o comportamento de corrosão-passivação^[10-18]. A água é a impureza mais importante em meios orgânicos e sua remoção para níveis de ppm é muito difícil. Sua presença no meio orgânico pode levar à formação de uma película de óxido na superfície, dependendo do teor de água da solução. Outras impurezas, como cloreto e sulfato, podem afetar a resistência à corrosão dos metais/ligas em meios alcoólicos. O objetivo deste trabalho foi o de investigar a resistência à corrosão de um aço carbono em meios alcoólicos (metanol, etanol e álcool combustível), com também avaliar o efeito de diversos contaminantes do álcool combustível (cloreto, sulfato e ácido).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1 ETANOL E METANOL.

Ligas resistentes à corrosão em meios orgânicos vêm sendo empregadas nos últimos anos^[2]. Contudo, os avanços nessa área têm sido quase que unicamente devido a experimentos que indicam qual o material mais adequado para se trabalhar no meio em questão. Como exemplo de ligas empregadas com a finalidade de serem mais resistentes à corrosão, podemos citar as ligas de níquel e a base de níquel, empregadas amplamente quando existe um meio orgânico agressivo, como no caso do metanol^[2]. Alguns componentes do carro a álcool brasileiro são niquelados^[4, 5] com a finalidade de resistir ao meio, no caso o álcool combustível carburante. Podemos então dizer que os problemas de corrosão em meios orgânicos são solucionados, quase que exclusivamente, via seleção de materiais^[4, 5]. Quase todo conhecimento da área é qualitativo uma vez que o mecanismo das reações de corrosão nesses meios é ainda um assunto em aberto. Além disso, a maior parte dos estudos realizados não têm levado em consideração a presença de traços de impurezas nos solventes orgânicos^[2]. Essas contaminações introduzem uma grande complexidade no estudo. A origem de tais impurezas é bastante diverso, começando na própria fabricação, passando pelo transporte e terminando no armazenamento, sendo portanto muito difícil de ser definida e eliminada.

Um exemplo da influência destas pequenas contaminações é o 1:4 dioxane ($C_4H_8O_2$)^[23] que sem contaminantes é praticamente inócuo ao aço inoxidável 304, porém na presença de traços de água e íon cloreto causa um severo ataque nesse mesmo aço^[2]. Outro caso foi documentado por Farina et al^[14]. Esses autores observaram que a presença do ácido sulfúrico no meio alcoólico (metanol +0,1 M $LiClO_4$ + 1% água), mesmo em baixas concentrações (10^{-3} M), impede a passivação do ferro, verificando-se a passivação no mesmo meio sem o H_2SO_4 .

A participação de contaminantes do álcool na corrosão foi comprovada pela caracterização dos produtos de corrosão formados, como por exemplo, a presença de cloretos nos produtos de corrosão da liga Al-3Cu exposta ao metanol + CCl_4 ^[21]. Outro exemplo foram é a presença de compostos sulfurados, particularmente sulfeto, nos produtos de corrosão do zamak^[4] e do zinco^[8], expostos a álcool etílico hidratado combustível.

Portanto, o principal problema da corrosividade em meios alcoólicos está na presença de contaminantes, já que o álcool puro tem uma baixa corrosividade^[1,3]. É importante considerar quais as impurezas existentes no solvente que podem afetar algumas das propriedades do meio como: condutividade e constante de dissociação^[1]. A impureza mais importante nesses meios é a água^[1], que causa uma grande mudança na solvatação dos íons e na constante de dissociação dos eletrólitos. Existem controvérsias na literatura quanto ao efeito da concentração da água na resistência à corrosão do ferro em metanol. Mansfeld^[11] observou a passivação do ferro em metanol com teores de água superiores a 10%, enquanto que Butler e Mereer^[12] verificaram um aumento na taxa de corrosão do ferro com o aumento no teor de água, até um máximo em teores de cerca de 65%.

Por esse motivo, os estudos na área de corrosão em álcoois, em geral, têm sido orientados no sentido de investigar a influência da água no mecanismo de passivação^[3]. No caso do aço em metanol contendo água os dados da literatura são contraditórios. Segundo Tanaka e Wolyne^[3], dependendo da natureza do metal e das substâncias presentes no meio, a água pode agir como agente agressivo ou até mesmo como passivador.

Os mesmos autores^[3] constataram que a maioria dos pesquisadores que estudaram a corrosão em metanol e etanol pelo método eletroquímico utilizaram eletrólitos de suporte, uma vez que a condutividade elétrica dos meios orgânicos é bastante baixa. Devido à baixa condutividade, os ensaios

eletroquímicos apresentam problemas quanto à elevada queda ôhmica entre o material ensaiado e o eletrodo de referência. Este problema pode ser diminuído pelo uso de um capilar de Luggin, porém não eliminado. Com o objetivo de aumentar a condutividade do meio alcoólico, alguns pesquisadores adicionaram substâncias, tais como ácido clorídrico^[12] e perclorato de lítio^[13]. Segundo Farina et al^[14], como o perclorato é um íon simétrico de baixa densidade de carga, a tendência deste íon de ser adsorvido na superfície do eletrodo e a sua tendência a complexar devem se desprezíveis. Entretanto, Johnson et al^[20] acreditam que eletrólito suporte à base de perclorato contamina o álcool, através de sua reação química com o próprio álcool, gerando íons cloreto. Nessas condições, a corrosão por pite pode ser atribuída à ação dos cloretos na camada passiva, provocando a sua quebra^{[1][3]}. Tanaka e Wolyne^[3] atribuem essas discrepâncias de comportamento à adição de tais eletrólitos suporte.

A pesquisa bibliográfica realizada por Tanaka e Wolyne^[3] indicou que a literatura^[8,9] também apresenta resultados contraditórios quanto à morfologia do ataque do aço carbono em presença do álcool etílico hidratado combustível. Enquanto Wanderley et al^[8] observaram corrosão generalizada naquele aço, corrosão por pite foi constatada por Vianna e Rehim^[9]. Além disso, observou-se também discrepâncias quanto à natureza dos produtos de corrosão de materiais expostos ao álcool etílico hidratado de mesma procedência. Tanaka e Wolyne^[3] acreditam que a constatação da corrosão por pite pelos pesquisadores que utilizaram ácido clorídrico^[13] ou perclorato^[14] como eletrólito suporte, deveu-se à contaminação do meio corrosivo com cloreto. Segundo aqueles autores^[3], a presença de eletrólito suporte pode ter sido uma das causas para as diferentes observações indicadas na literatura.

De um modo geral, o aço carbono se passiva tanto no metanol como no etanol para baixos teores de água^[3], porém esse comportamento pode ser alterado, como já foi mencionado anteriormente, devido à presença de contaminantes no meio. Quanto maior a estabilidade da camada passiva junto à

superfície do corpo-de-prova, melhor será a proteção que essa fina película oferece à corrosão. Portanto, nesses meios a presença de água em baixos teores provoca uma maior estabilidade da camada passiva.

O efeito da aeração sobre a taxa de corrosão parece ser um outro aspecto onde não há concordância na literatura. Enquanto Carbonel e Sathler^[17] observaram um aumento na taxa de corrosão do aço carbono com a aeração do meio (etanol com 6% de água), Englert e Müller^[22] verificaram que a corrosão daquele aço em etanol + 10^{-2} M de acetato de sódio era menor em meio aerado.

A extensa literatura existente permite concluir que não existe concordância entre os diversos autores sobre vários aspectos importantes, tais como, tipo de ataque, natureza dos produtos de corrosão, efeito da aeração. Existe concordância quanto à influência da água no comportamento de corrosão, mas não quanto a ação de seus teores quando relacionados ao comportamento. Porém, há concordância no fato da presença de substâncias (impurezas) no combustível terem influência significativa no comportamento da corrosão.

2.2 ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO COMBUSTÍVEL (AEHC).

O nosso intuito ao introduzir na pesquisa o AEHC foi o de observar como se desenvolve a corrosão em um meio orgânico bastante comum no nosso dia-a-dia. Vale lembrar que embora o destino do Pró-Álcool seja incerto, temos ainda uma parcela significativa de veículos movidos a AEHC em uso no país.

Os primeiros veículos movidos a AEHC a transitar no Brasil eram simples conversões do veículo à gasolina^[3,4]. Porém com o tempo ficou claro que o álcool era bastante corrosivo à maioria dos componentes normalmente utilizados nos veículos à gasolina^[3,4]. Com isso passaram a ser pesquisadas soluções para o problema.

Segundo Tanaka e Wolyne^[3], Wolyne^[4] e Kajimoto e Wolyne^[5] os estudos de corrosão durante, à década de 80, concentraram-se em verificar a

agressividade do AEHC aos materiais metálicos e revestimentos utilizados nos veículos automotores nacionais. Especificamente os metais mais estudados foram: aços carbono e inoxidável, alumínio, chumbo, revestimentos a base de zinco e níquel^[4,5], dentre outros. Esses estudos, segundo os primeiros autores^[3], apresentaram resultados bastantes discrepantes e isso, provavelmente, se deveu à grande heterogeneidade, no que toca a presença de contaminantes, encontrada no AEHC comercializado nos postos de venda de combustível.

Como indica a literatura^[4, 5], o maior problema relacionado à corrosão nos primeiros veículos a álcool, fabricados no início da década passada, era a corrosão de componentes do circuito de alimentação. Tal problema foi sanado com a seleção de materiais mais resistentes à corrosão. Como exemplo, podemos citar o caso do carburador (componente hoje em desuso), o qual passou a ser fabricado em zamak revestido com níquel químico^[4]. Com isso contornou-se o problema do desgaste corrosivo. Tal avanço também solucionou o problema de produtos de corrosão, arrastados pelo fluxo de combustível, os quais se acumulavam em orifícios calibrados do motor, acarretando um maior consumo de combustível, fruto da desregulagem do motor.

Wolyne^[4] e Kajimoto e Wolyne^[5] apresentaram em seus trabalhos os seguintes caminhos para a solução do problema apresentado pelos primeiros carros movidos a AEHC: seleção de novos materiais, emprego de inibidores de corrosão e tratamento do álcool no sentido de o tornar não corrosivo.

Dessas opções apenas a primeira foi posta em prática^[4, 5]. As demais foram praticamente abandonadas. Primeiro, devido à difícil padronização da composição do álcool, já que existem vários distribuidores do AEHC. Segundo, devido à já referida dificuldade de se estudar o comportamento de soluções orgânicas contendo impurezas. Finalmente, porque a seleção de materiais apropriados solucionou o problema de um modo satisfatório^[4,5].

3 MATERIAIS, MEIOS DE ENSAIO E MÉTODOS.

3.1 MATERIAL.

O material investigado consistiu de um aço doce, cuja composição química elementar é dada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço doce.

Elemento	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cu	Al	Sn	Fe
% (peso)	0,058	0,012	0,24	0,012	0,011	0,02	0,03	0,046	0,013	Balanço

Microestrutura

A microestrutura inicial da liga foi caracterizada por microscopia óptica, após preparação da superfície por técnicas metalográficas de polimento e ataque, como mostra a figura 1.

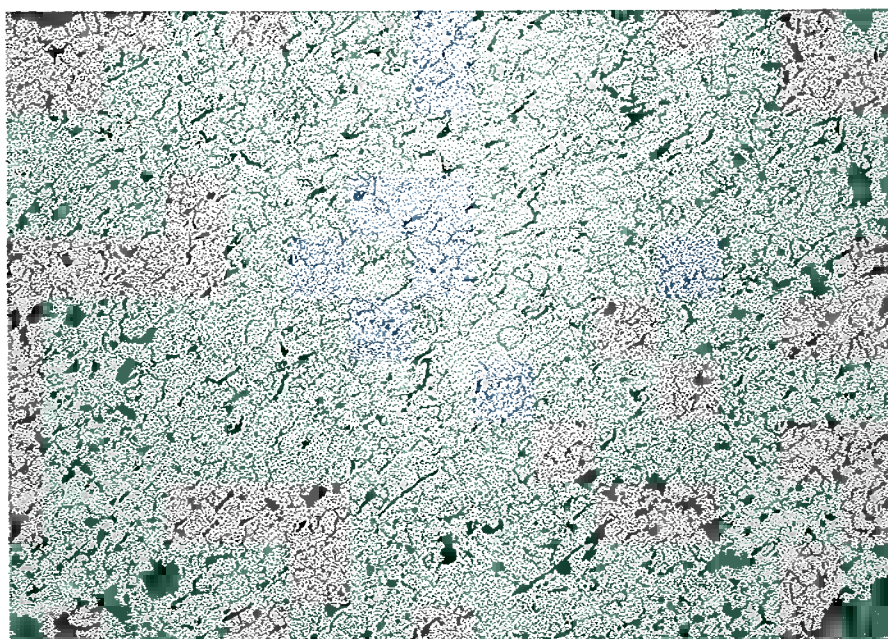


Figura 1. Microestrutura do aço doce investigado. Grãos de ferrita e algumas áreas de perlita. Micrografia obtida por microscopia óptica. Aumento 200 x. Ataque Nital.

A figura 1 revela que o aço utilizado possuía uma microestrutura onde predominava a fase ferrita, embora sejam observadas pequenas regiões de perlita. Essa é uma microestrutura típica de um aço recozido.

3.2 MEIOS DE ENSAIO.

Os meios utilizados na investigação da resistência à corrosão do aço doce foram:

- 1) Metanol e etanol puros,
- 2) Metanol e etanol com adições de cloreto de lítio (1 mM),
- 3) Metanol e etanol com adições de ácido sulfúrico (1 mM),
- 4) Metanol e etanol com adições de sulfato de sódio (1 mM).
- 5) Álcool combustível comercial.

Foram utilizados os álcoois etanol (álcool etílico) e metanol (álcool metílico) de dois fornecedores (MALLINCKRODT®) e (NUCLEAR®). A razão para o uso do álcool de dois fornecedores é que o primeiro destes (MALLINCKRODT®) era importado, tornando-se com o tempo economicamente inviável para o projeto. Como alguns resultados com este álcool já haviam sido obtidos, estes serão apresentados neste relatório. Os meios utilizados foram analisados e os resultados são apresentados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Análise química do álcool combustível comercial.

Parâmetros	Acidez Total	Teor de gasolina	Cloreto	Sulfato	Chumbo	Ferro
Unidades	mgKOH/g	-----	%	%	ppm	ppm
Álcool Combustível	0,01	Ausente	<10,00	<10,00	<0,21	1,20

Tabela 3. Análises químicas dos álcoois etílico P.A., das marcas Nuclear® e Mallinckrodt®.

	Parâmetros	Acidez Total	Água (Karl Fisher)	Cloreto	Sulfato	Chumbo	Ferro
	Unidades	mgKOH/g	mg/L	ppm	ppm	ppm	ppm
Etanol P.A.	Nuclear	0,01	9.842,00	<10,00	<10,00	<0,21	<1,25
	Mallinckrodt	0,02	13.534,00	<10,00	10,00	<0,21	2,50

A análise química dos dois álcoois P.A. utilizados mostrou características superiores (menor teor de água e menor acidez) para o álcool etílico obtido no mercado nacional, da marca (NUCLEAR®), conforme indica a tabela 5. A

principal vantagem, todavia, do álcool obtido no mercado nacional, foi a de ser bem mais econômico.

As características de condutividade e pH destes meios foram medidas e estas são apresentadas nas tabelas 4 a 6.

Tabela 4. Dados de condutividade e pH referentes aos álcoois da marca MALLINCKRODT®.

ETANOL			METANOL		
Adições	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Adições	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	pH
Cl^-	83,0	7,50	Cl^-	193,0	8,43
SO_4^{2-}	1,59	7,03	SO_4^{2-}	3,19	8,30
Ácido	15,02	2,34	Ácido	29,42	2,57
Puro	0,31	7,60	Puro	1,22	7,85

Tabela 5. Dados de condutividade e pH referentes aos álcoois da marca NUCLEAR®.

ETANOL			METANOL		
Adições	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Adições	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	pH
Cl^-	30,27	7,26	Cl^-	94,10	8,06
SO_4^{2-}	1,21	7,07	SO_4^{2-}	3,71	8,06
Ácido	7,30	2,62	Ácido	23,53	2,24
Puro	1,07	7,30	Puro	3,78	8,09

Tabela 6. Dados de condutividade e pH referentes ao álcool combustível.

ÁLCOOL COMBUSTÍVEL		
Adições	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	pH
Puro	1,24	7,00

Nas tabelas 4 a 6 vê-se que todos os meios apresentaram condutividades muito baixas, da ordem de 10^{-6} S/cm. Esses valores baixos de condutividade mostram que nos ensaios eletroquímicos ficam envolvidas elevadas quedas ôhmicas. Devido a essa elevada queda ôhmica foi utilizado, para medidas de potencial, um eletrômetro de alta impedância visando a obtenção de medidas mais confiáveis. Também é notado nas tabelas 4 a 6 que todos os meios, com exceção daqueles nos quais adicionou-se ácido sulfúrico, apresentavam pH próximo ao neutro.

3.3 MÉTODOS.

Os métodos utilizados até o presente neste estudo da resistência à corrosão do aço doce foram:

- (1) Ensaio gravimétrico;
- (2) Avaliação da corrosão por pite;
- (3) Análise química do meio após exposição das amostras ;
- (4) Ensaio de polarização potenciodinâmica;
- (5) Medidas de potencial de corrosão versus tempo de exposição.

- (1) Ensaio gravimétrico.

Foram utilizados dois procedimentos distintos na realização dos ensaios gravimétricos. O primeiro com a utilização de uma solução de decapagem (solução de Clarke), a qual tinha a função de remover o produto de corrosão aderente. No segundo procedimento a solução de decapagem não foi utilizada. Tal metodologia foi empregada para verificar se a influência da solução de decapagem era relevante.

Preparação das amostras.

As amostras de aço doce foram cortadas para ambos os ensaios gravimétricos com área de aproximadamente 25 cm² (1 dos lados). Um furo foi usinado próximo a uma das extremidades, para suspensão das amostras durante imersão no meio alcoólico. A superfície das amostras foi lixada com papel de carboneto de silício, sucessivamente até grana 1000, com visto na figura 2. Em seguida, a superfície de exposição das amostras ao meio de ensaio foi medida. Posteriormente, as amostras foram desengraxadas, enxaguadas, secas e mantidas em dissecador sobre sílica gel, por pelo menos três dias. O objetivo deste período de estocagem foi o de produzir uma película de óxido sobre a superfície. Antes da imersão na solução de ensaio as amostras foram pesadas em balança digital, a qual tinha uma precisão de $\pm 5 \mu\text{g}$. Para cada meio foram

ensaiadas três amostras, de maneira a se verificar a variação nos resultados obtidos.



Figura 2. Aspecto inicial de um dos corpos de prova utilizados nos ensaios gravimétricos.

Arranjo experimental

O mesmo arranjo experimental, o qual será descrito posteriormente, foi utilizado para os dois procedimentos, com a finalidade de reproduzir as condições de ensaio em todos experimentos.

Após preparadas, as amostras foram imersas em cubas de vidro contendo aproximadamente 2 L (figura 3 (a) e (b)) do meio em questão. Visando verificar a consistência dos dados obtidos, em cada cuba foram colocados três corpos de prova com a finalidade de verificar a reprodutibilidade do ensaio, através da comparação entre amostras imersas numa mesma solução, expostas às mesmas condições de temperatura, pH, concentração de íons Fe^{2+} , e demais fatores que possam alterar o comportamento do material no meio.

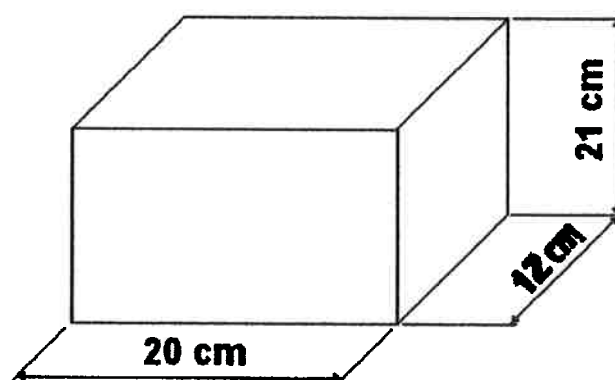
Procedimento experimental.

No primeiro procedimento, as amostras foram retiradas dos meios de ensaio após períodos pré-determinados de 2, 5, 9, 14, 19, 27, 30, 35, 40, 47 e 59 dias. Após serem retiradas do meio, foram enxaguadas em água deionizada, e os produtos de corrosão não aderentes removidos com uma escova de cerdas macias. Subsequentemente, as amostras foram imersas em solução de Clarke por um minuto, para remoção dos produtos de corrosão, sendo em seguida

lavadas com água deionizada, secas e pesadas. O procedimento de imersão na solução de remoção dos produtos de corrosão por tempos de um minuto, lavagem, secagem e pesagem foi continuado até um peso constante ser obtido. Finalmente, as amostras eram re-imersas na solução de ensaio até o término do ensaio. O procedimento de remoção dos produtos de corrosão foi realizado segundo a norma ASTM G1-72.



(a)



(b)

Figura 3. (a) Arranjo experimental do ensaio gravimétrico. (b) Dimensões das cubas.

No segundo procedimento, as amostras foram retiradas dos meios de ensaio após períodos pré-determinados de 5, 9, 14, 21 e 28 dias. Após serem retiradas do meio as amostras foram apenas secas em estufa, sendo pesadas e novamente imersas nos meios de ensaio.

(2) Avaliação da corrosão por pite

Nas amostras que apresentaram corrosão por pite, a avaliação foi realizada por meio de contagem do número de pites, determinando-se a densidade de pites por unidade de área.

(3) Análise da solução por espectroscopia de absorção atômica

A técnica de absorção atômica foi empregada para determinar o teor de elementos, do aço testado, dissolvidos em algumas das soluções de ensaio.

(4) Ensaio de polarização potenciodinâmica

Arranjo experimental

O arranjo experimental dos ensaios de polarização do aço doce nas soluções de ensaio consistiu de um sistema de 3 eletrodos, a saber, eletrodo de trabalho (E.T.) (amostra), contra-eletródo (C.E.) de platina, e eletrodo de referência (E.R.), de calomelano saturado. Inicialmente, utilizou-se uma ponte salina, idêntica a da figura 4, para conectar o eletrodo de referência ao eletrodo de trabalho. Foram utilizados cerca de 700 ml de meio de ensaio. A ponte salina foi inicialmente conectada ao eletrodo de referência através de um reservatório com cerca de 500 ml de sulfato de sódio de concentração 0,5 M. Como este arranjo experimental mostrou-se inconveniente, introduzindo elevada queda ôhmica, ele foi substituído por um arranjo no qual o eletrodo de referência foi imerso diretamente no meio de ensaio.

Procedimento experimental

O procedimento experimental utilizado foi o seguinte:

Após decorrido um dia de imersão do eletrodo de trabalho no eletrólito, foi estabelecida uma espera inicial até que o potencial variasse menos que 3 mV/s. Após o período de estabilização, o potencial do eletrodo de trabalho foi varrido a uma taxa de 1,0 mV/s. A faixa de potencial varrido foi desde o potencial de corrosão até um potencial de 1500 mV (E.C.S.), nas curvas de polarização anódica, e desde o potencial de corrosão (E_{corr}) até -500 mV vs. E_{corr} nas curvas de polarização catódica. Como todos os meios apresentaram alta resistividade, foi utilizada a compensação de queda ômica em todos experimentos.

(5) Medidas de potencial de corrosão (E_{corr}) versus tempo de imersão.

Para as medidas de potencial de corrosão foi empregada uma ponte salina como a da figura 4 (cujo método de preparo será descrito à posteriori). A ponte salina foi fabricada com tubo de vidro dobrado em uma forma retangular e com uma das extremidades consistindo de uma ponta afinada. Este tubo de vidro foi então preenchido com solução ágar-ágar contendo 5 % (peso) de sulfato de sódio. O ágar foi preparado dissolvendo-se cerca de 4 g de ágar e 5 g de sulfato de sódio em 100 ml de água deionizada. Em seguida a solução foi aquecida. Usando uma seringa, a solução foi então injetada continuamente no tubo até esta vedar a extremidade afinada. Antes do uso, a ponte salina foi deixada esfriar. A solução de sulfato de sódio foi utilizada ao invés da solução de cloreto de potássio para evitar que os íons de cloreto difundindo para a solução afetassem as características de corrosão.

No início de cada ensaio a ponte salina foi testada. Isto foi feito medindo-se o potencial de um eletrodo em solução 3,5 % (peso) de cloreto de sódio, inicialmente usando a ponte de ágar-ágar e então imergindo o eletrodo de calomelano saturado diretamente no eletrólito. Uma diferença de potencial de menos de 5 mV entre as duas leituras é aceitável.

Arranjo experimental.

O arranjo experimental adotado é mostrado na figura 4. Foram utilizados para as medidas de potencial em função do tempo de exposição um eletrômetro Keithley 6517, cuja impedância de entrada é superior a $2 \times 10^{14} \Omega$, um microcomputador e uma célula. O eletrodo de referência utilizado para as medidas efetuadas com o eletrodo de aço doce foi o de calomelano saturado (ECS). O potencial foi medido imediatamente após imersão e a cada 15 minutos por um período de cerca de 60 horas

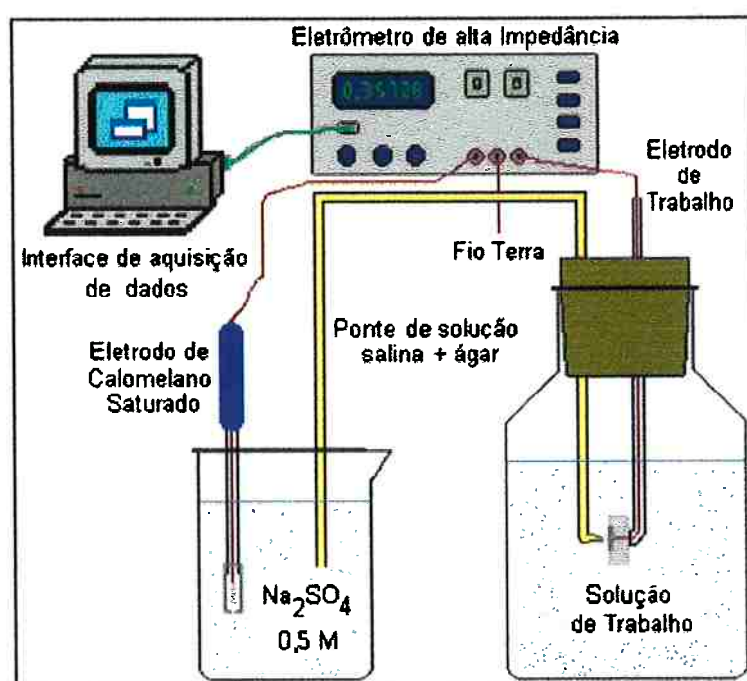


Figura 4. Arranjo experimental utilizado nas medidas de (E_{com}) vs. tempo de imersão.

4 RESULTADOS.

4.1 ÁLCOOL COMBUSTÍVEL.

A figura 5 mostra a variação do potencial de corrosão em função do tempo de imersão do aço doce em meio de álcool combustível.

Observa-se na figura 5 que o potencial de corrosão (E_{corr}) do aço doce testado assumiu valores positivos, da ordem de 70 mV (ECS), no início do ensaio. Este potencial deslocou-se para valores mais positivos, apresentando oscilações durante todo o período de medida.

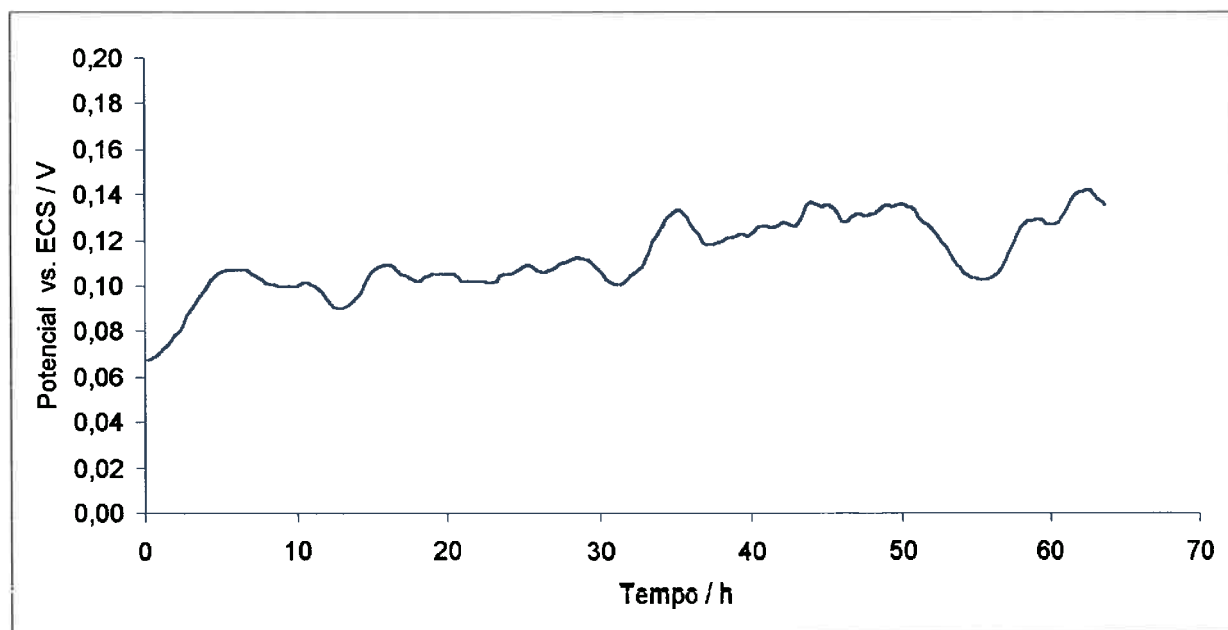


Figura 5. Potencial de corrosão vs. tempo de exposição do aço em álcool combustível.

Avaliação da corrosão por pite.

Através de inspeção visual dos corpos-de-prova (figura 6), foi possível constatar que as amostras sofreram ataque intenso de corrosão por pite. Deste modo, foi avaliada a densidade média de pites, que foi da ordem de 98 /cm².

Após 59 dias de imersão do aço no meio combustível, uma alíquota foi removida e enviada para análise química por absorção atômica. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Resultados da análise por absorção atômica do álcool combustível.

Elemento analisado	Concentração ($\mu\text{g} / \text{mL}$)
Manganês	0,10
Ferro	< 0,5

Os resultados da análise química (tabela 7) mostraram que os principais elementos de liga do aço estudado, (Fe e Mn), encontravam-se presentes ou em teores não detectáveis (ferro), ou em teores muito baixos (manganês), no álcool combustível após 59 dias de imersão.

A figura 6 mostra o aspecto de um dos corpos-de-prova após uma semana de imersão no álcool combustível.

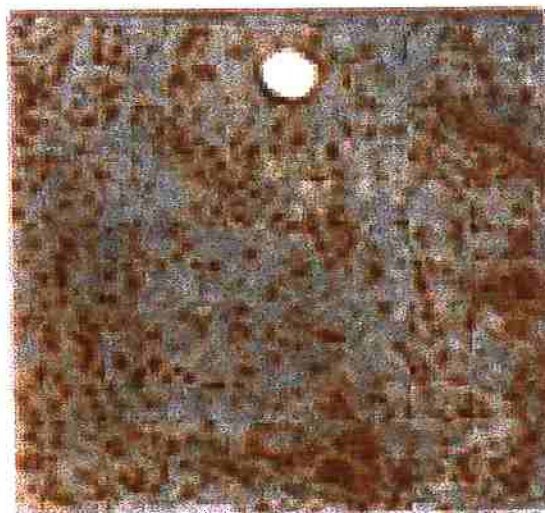


Figura 6. Aspecto da amostra de aço após uma semana de imersão no Álcool Combustível. Notar o severo ataque na forma de numerosos pites. O produto de corrosão mostra uma tendência a se depositar na forma de tubérculos, selando os pites.

Por análise visual notou-se que os produtos de corrosão tinham tendência a se depositar no próprio pite na forma de tubérculos. Com essa deposição o pite chegava a ser completamente obstruído.

A figura 7 mostra um pite fotografado com auxílio do MEV após a remoção dos produtos de corrosão com a utilização da solução de decapagem.

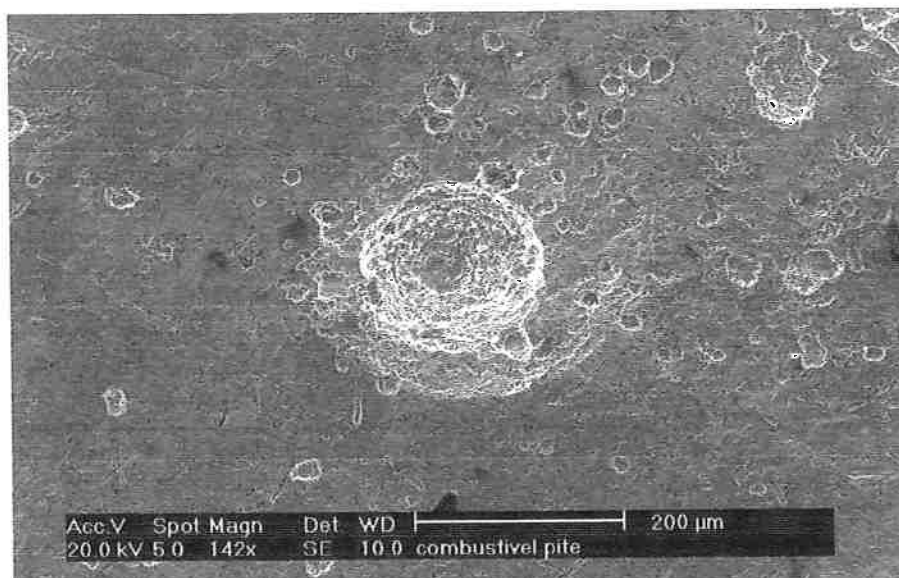


Figura 7. Aspecto de um pite fotografado com auxílio do MEV. Notar a tendência dos pites serem largos e com pouca profundidade. A região nas redondezas dos pites mostra-se pouco atacada.

4.2 ÁLCOOL ETÍLICO.

*Álcool etílico **MALLINCKRODT®** puro (sem adições).*

A figura 8 mostra a variação do potencial de corrosão do aço doce em meio de álcool etílico puro (sem adições), da marca **MALLINCKRODT®**.

Observa-se na figura 8 que a amostra de aço ao ser imersa no álcool etílico sem adições, **MALLINCKRODT®**, assumiu um potencial positivo de aproximadamente 10 mV(ECS). Com o decorrer do tempo, as medidas mostraram a evolução para potenciais mais nobres. Na mesma figura nota-se que após decorridas cerca de 3 horas de imersão nesse meio, o potencial se manteve relativamente estável, em aproximadamente 170 mV(ECS).

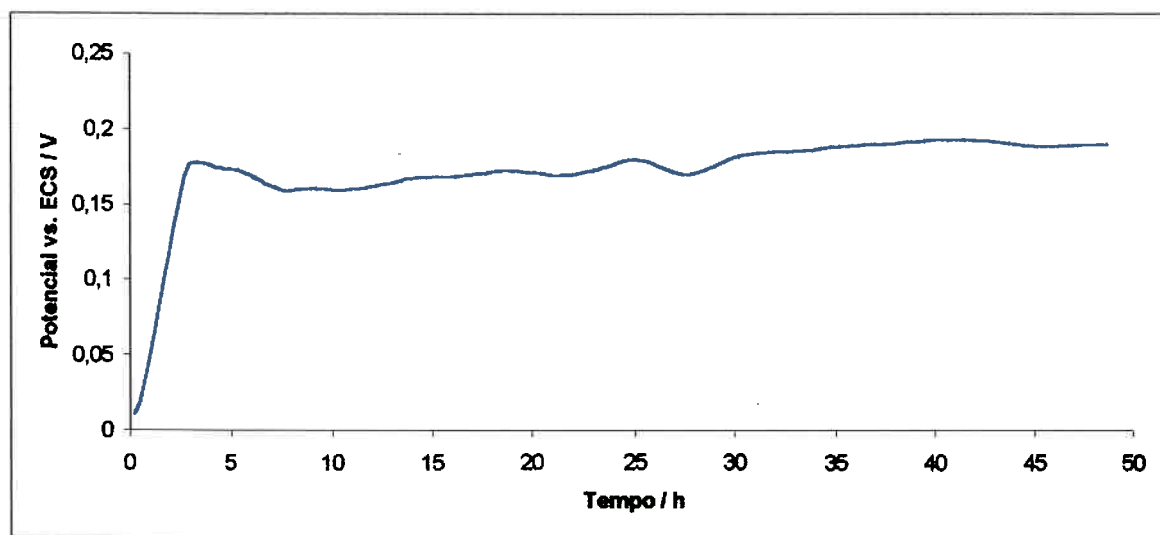


Figura 8. Potencial de corrosão vs. tempo de imersão do aço ao álcool etílico MALLINCKRODT® sem adições.

Uma vez que o aço não apresentou corrosão localizada neste meio, foi realizado o ensaio gravimétrico com a utilização da solução de Clarke para a remoção dos produtos de corrosão, cujo resultado é apresentado nas figuras 9 e 10.

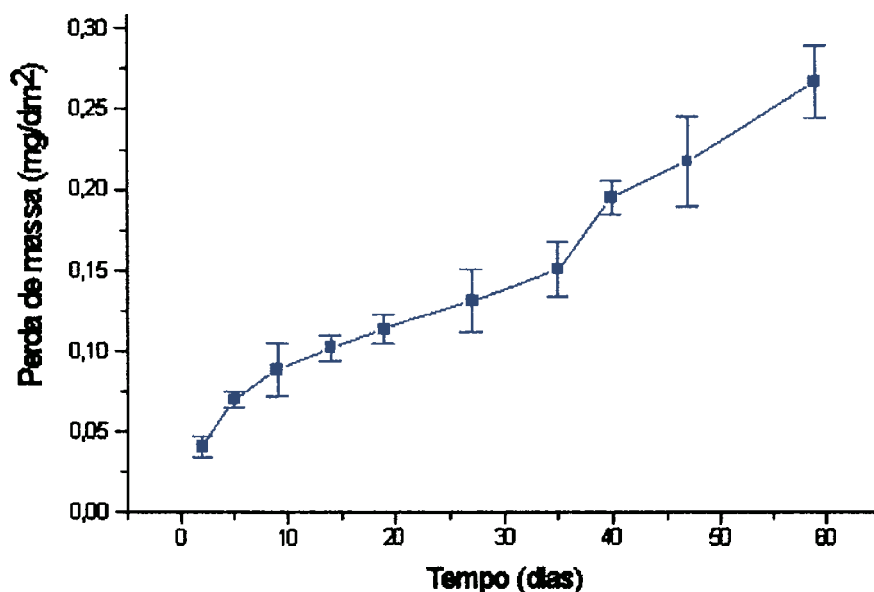


Figura 9. Curva de perda de massa do aço imerso em álcool etílico sem adições (MALLINCKRODT®) com a utilização da solução de Clarke.

Com o auxílio da figura 9 (perda de massa do aço no meio em questão), foram calculadas as taxas de corrosão e as correntes de corrosão do aço

exposto a este meio. Como num certo instante a taxa de corrosão é o valor da derivada da curva naquele instante, o cálculo das taxas de corrosão foi feito através do levantamento de tangentes aos pontos experimentais medindo-se o declive destas. As densidades de corrente de corrosão foram obtidas com o uso da seguinte equação:

$$i = z \times F \times V_{corr}$$

Onde:

$i \rightarrow$ Densidade de corrente (A/cm^2),

$z \rightarrow$ N° de elétrons envolvidos na reação,

$F \rightarrow$ Constante de Faraday ($F=96485,3415 \text{ C.mol}^{-1}$),

$V_{corr} \rightarrow$ Velocidade de corrosão ($\text{mols}/(\text{s.cm}^2)$).

Tal procedimento de obtenção das taxas e correntes de corrosão foi repetido sempre que possível.

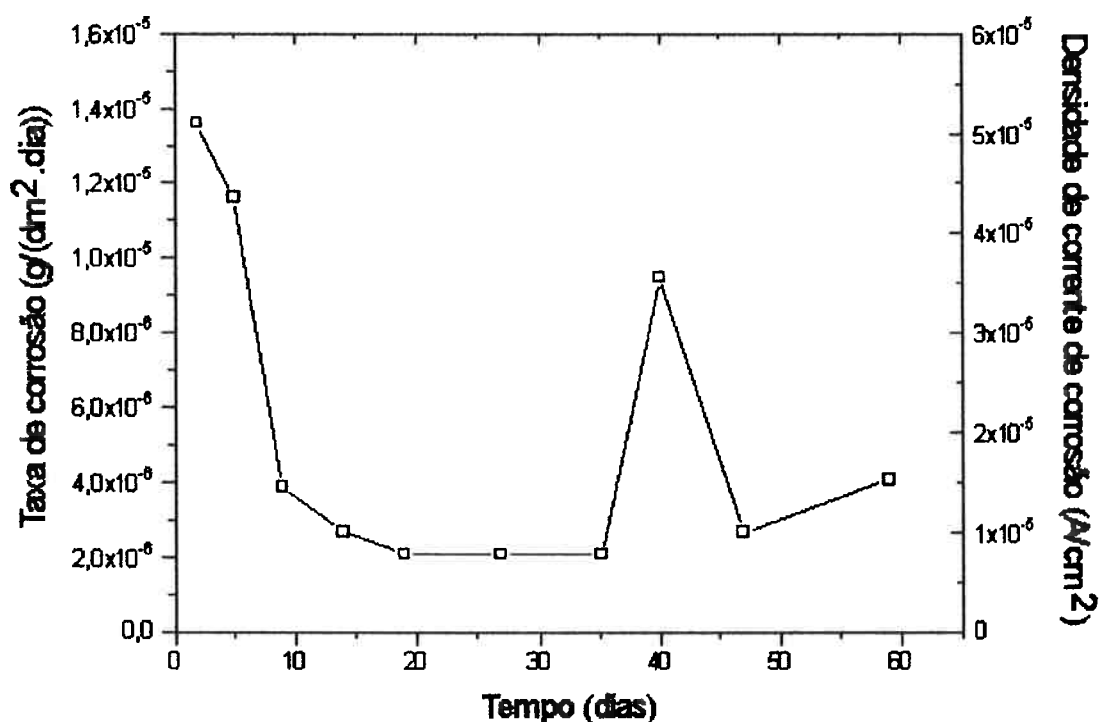


Figura 10. Curva da taxa de corrosão e da corrente de corrosão do aço obtidas a partir da perda de massa no álcool etílico (MALLINCKRODT®).

A taxa de corrosão no álcool etílico (figura 9) nos primeiros dias de ensaio foi da ordem de $14 \mu\text{g}/(\text{dm}^2.\text{dia})$. Esta taxa equivale a uma densidade de corrente de $5,0 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, como pode ser visto na figura 10. Com o tempo de ensaio a taxa de corrosão diminui e se estabiliza após 10 dias de ensaio, em torno de $2 \times 10^{-6} \text{ mg}/(\text{dm}^2.\text{dia})$ ou cerca de $10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$. Estranhamente, a medida realizada após 40 dias apresentou um aumento de perda de massa mais acentuado do que o esperado, provocando um repentino aumento na taxa de corrosão (vide figura 10). O aumento de perda de massa entre o 40º e o 45º dia voltou a variar de forma similar ao observado antes do 35º, levando a taxa de corrosão a valores próximos dos anteriores (cerca de $3 \mu\text{g}/(\text{dm}^2.\text{dia})$).

A Figura 11 mostra o aspecto de um dos corpos-de-prova que fora imerso durante 7 dias no álcool etílico puro (MALLINCKRODT®). Nota-se que a corrosão se deu de maneira uniforme e com pouca intensidade.

Após 59 dias de imersão foi retirada alíquota do meio de ensaio e esta foi analisada por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados desta análise estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Resultados da análise por absorção atômica do álcool etílico puro após 59 dias de imersão.

Elemento analisado	Concentração ($\mu\text{g} / \text{mL}$)
Manganês	0,05
Ferro	< 0,5

Os resultados da análise do álcool etílico após 59 dias de imersão do aço, também mostraram que os principais elementos de liga do aço, ou não estavam presentes em quantidades detectáveis (Fe), ou estavam presentes em teores muito baixos (Mn), no meio.

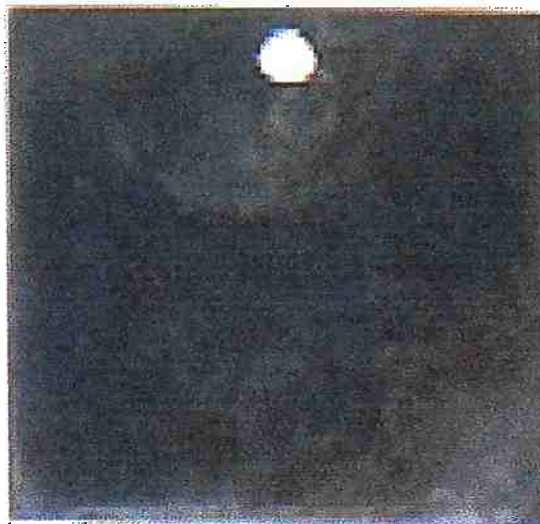


Figura 11. Aspecto do corpo de prova de aço após 7 dias de imersão no álcool etílico puro (MALLINCKRODT®). Notar que a corrosão, pouco intensa, se deu de maneira uniforme.

*Álcool etílico **NUCLEAR**® sem adições.*

Medidas de potencial de corrosão em função do tempo de imersão foram também realizadas para o aço imerso em álcool etílico (marca NUCLEAR) puro (sem adições), e estas são apresentadas na figura 12.

Na figura 12 vê-se que o potencial assumiu valores positivos, da ordem de 95 mV (ECS), desde o início do ensaio. Com o decorrer do tempo de imersão o potencial deslocou-se para valores ainda mais positivos. Nesta mesma figura, observa-se que após cerca de 25 horas de imersão, o potencial se manteve relativamente estável em aproximadamente 150 mV(ECS). Após aproximadamente 28 horas e 42 horas de ensaio, pequenas quedas no potencial, logo seguidas por sua recuperação, foram observadas.

Uma vez que não se observou corrosão localizada do aço neste meio, foi realizado o ensaio gravimétrico, tanto com o uso da solução de Clarke como sem a sua utilização. Tal pratica foi realizada para verificar se a solução utilizada para remover os produtos de corrosão não estava influenciando os resultados dos

ensaios gravimétricos. Os resultados são apresentados nas figuras 13 e 15 respectivamente.

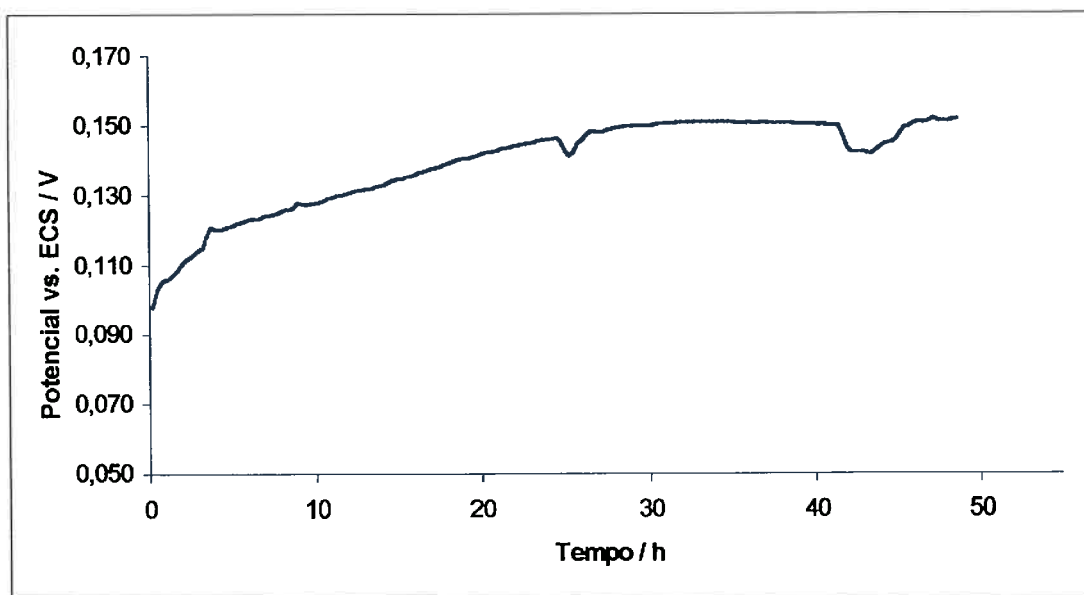


Figura 12. Potencial de corrosão vs. tempo de imersão do aço em álcool etílico (NUCLEAR®) sem adições.

A análise das figuras 13 e 14 indica uma taxa de corrosão da ordem de $7 \mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{dia})$ e uma corrente de corrosão de $2,5 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, nos primeiros dias de ensaio. Com o decorrer do ensaio ocorre uma queda na densidade de corrente até cerca de 40 dias de imersão (figura 14), onde ela se estabilizou em $4,8 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$. Para períodos maiores, até cerca de 60 dias de imersão, esta densidade de corrente sofreu um pequeno aumento para valores da ordem de $5,5 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$.

Pelas figuras 15 e 16 nota-se que a perda de massa sem a utilização da solução de Clarke foi bastante reduzida. A taxa de corrosão foi de $1,0 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, que equivale a uma densidade de corrente de $2,5 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, no início do ensaio. Com o decorrer do tempo, vê-se na figura 16 uma queda na densidade de corrente até 14 dias, onde ela se estabiliza em $1,6 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$. As barras de erro presentes na figura 15 são bastante grandes, o que é de se esperar já que

os valores de perda de massa medidos são bem inferiores aos do ensaio com a solução de Clarke.

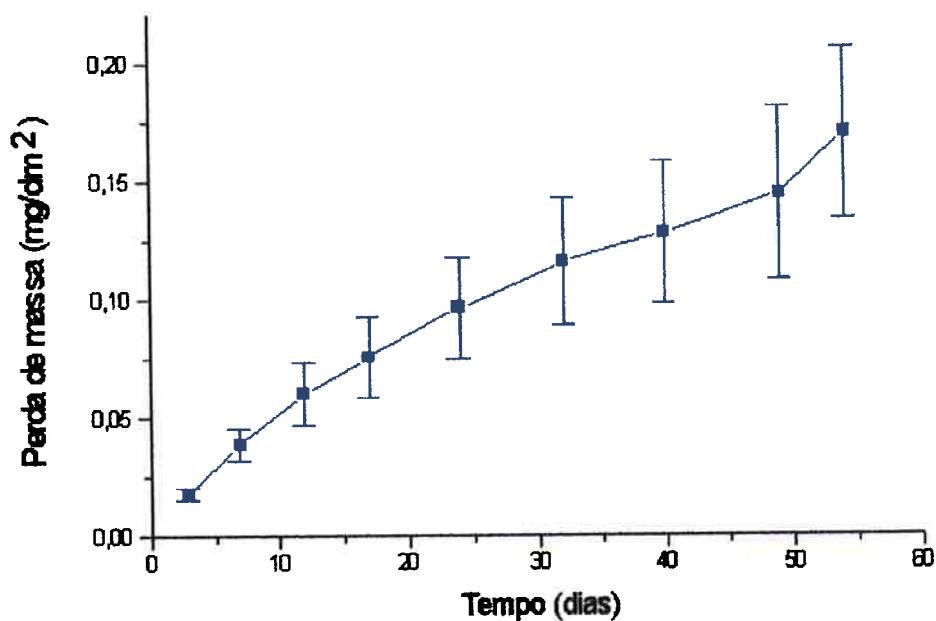


Figura 13. Curva de perda de massa do aço em álcool etílico sem adições (NUCLEAR®) com a utilização da solução de Clarke.

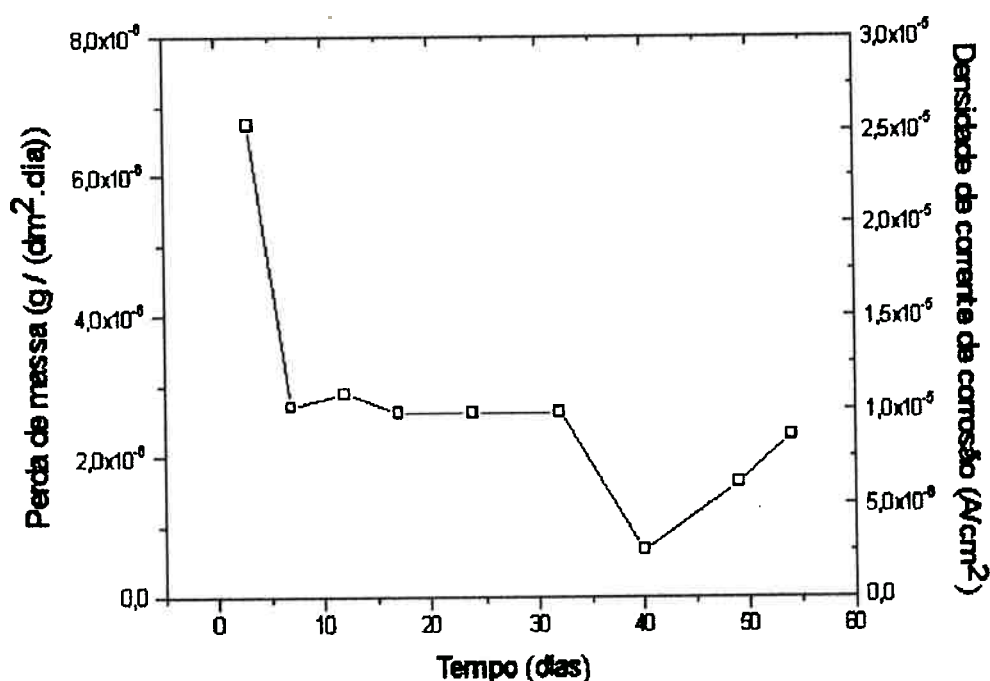


Figura 14. Taxa e corrente de corrosão do etanol (NUCLEAR®) obtidas no ensaio com o uso da solução de Clarke.

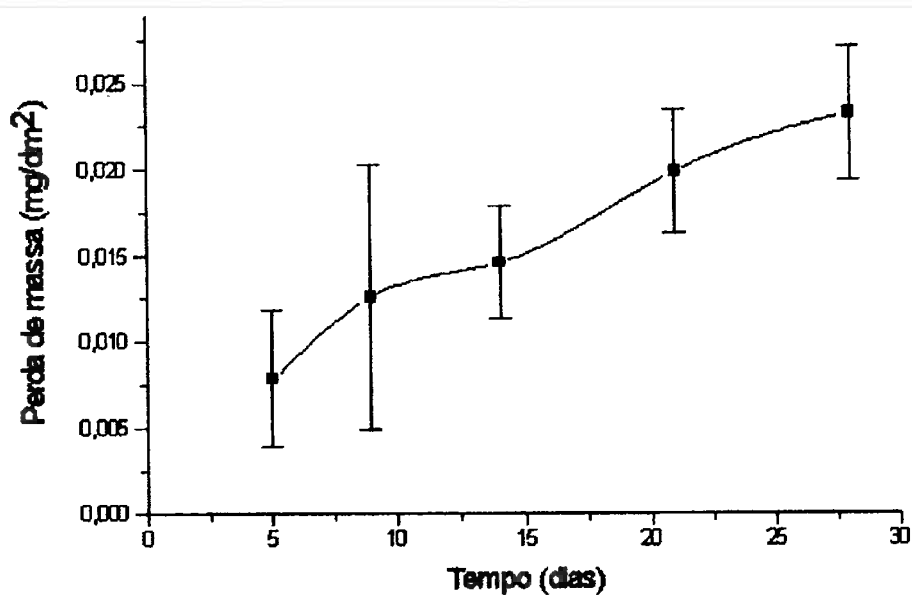


Figura 15. Curva de perda de massa do aço em álcool etílico sem adições (NUCLEAR®) sem a utilização da solução de Clarke.

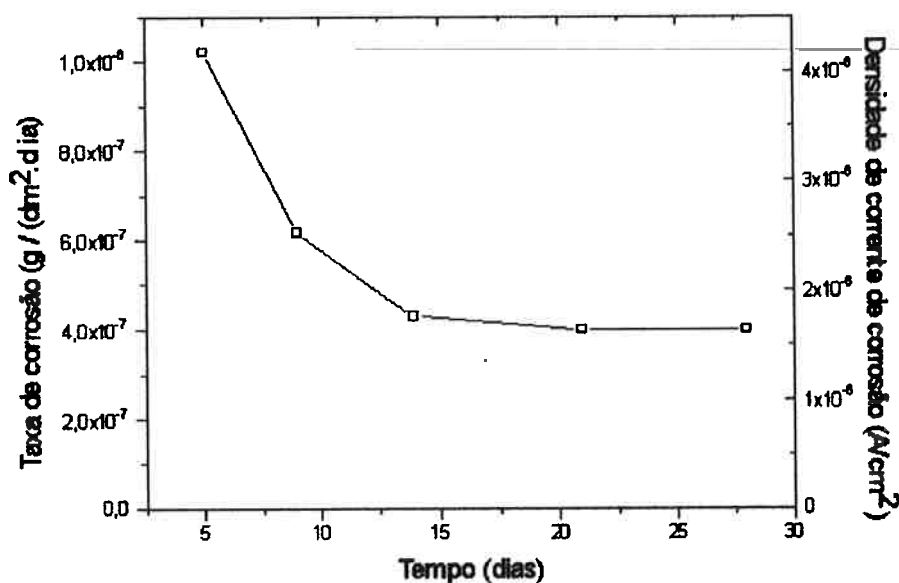


Figura 16. Taxa e corrente de corrosão do etanol (NUCLEAR®) obtidas no ensaio sem o uso da solução de Clarke.

Tanto no caso do ensaio gravimétrico sem o uso da solução de Clarke, como com o uso desta, as amostras conservaram seu brilho até o fim do ensaio. No caso onde a solução de Clarke não foi utilizada, apareceram pequenas

manchas apenas nas vizinhanças dos furos por onde as amostras ficavam suspensas como visto na figura 17.

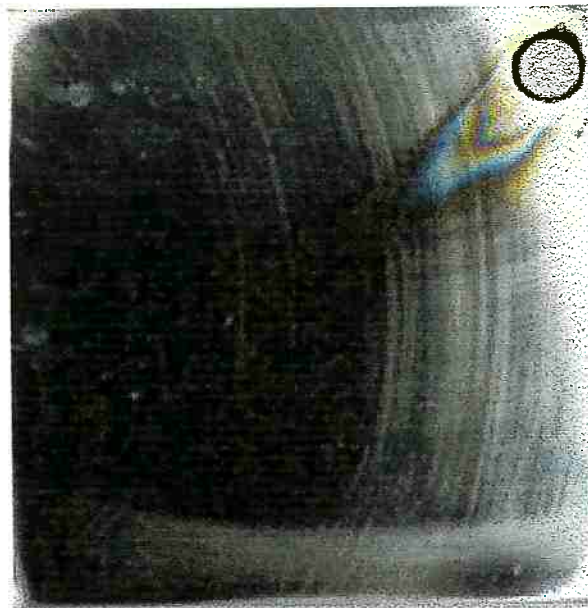


Figura 17. Aspecto de um dos corpo-de-prova (ensaio gravimétrico sem utilização do Clarke) imerso no álcool etílico puro (NUCLEAR®) durante 20 dias. Notar que a amostra quase não sofreu ataque nesse meio.

A curva de polarização anódica do aço doce no álcool etílico (NUCLEAR®) é apresentada na figura 18. Esta curva apresenta o aspecto típico de polarização numa região ativa, inclusive com trecho linear característico de um comportamento de Tafel, cujo declive anódico se mostrou da ordem de 770 mV por década. Na mesma figura nota-se que o potencial de corrosão difere em aproximadamente 150 mV do obtido no ensaio E_{corr} x tempo (figura 11). Esta figura mostra uma baixa taxa de corrosão no potencial de corrosão, da ordem de $2,15 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Sobreensões anódicas, todavia, causaram o aumento contínuo na densidade de corrente.

As curvas catódicas do aço doce no álcool etílico (NUCLEAR®) são apresentadas na figura 19 (a) e (b).

A análise da figura 19 (a) revela a razoável reprodutibilidade dos ensaios. É possível notar a existência de trechos paralelos que vão de - 75 mV a - 250

mV. Nessa região o declive catódico deu da ordem de 160 mV por década. Na ampliação do trecho de 0 a -150 mV (figura 19 (b)), vemos que ocorre uma grande oscilação da densidade de corrente em potenciais de 0 a -30 mV. Na mesma figura nota-se que a densidade de corrente de corrosão, obtida por extrapolação das retas de Tafel, deslocou-se para valores maiores (de $2,5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ a $7,5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), quando comparada àquela obtida via curva anódica ($2,15 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$).

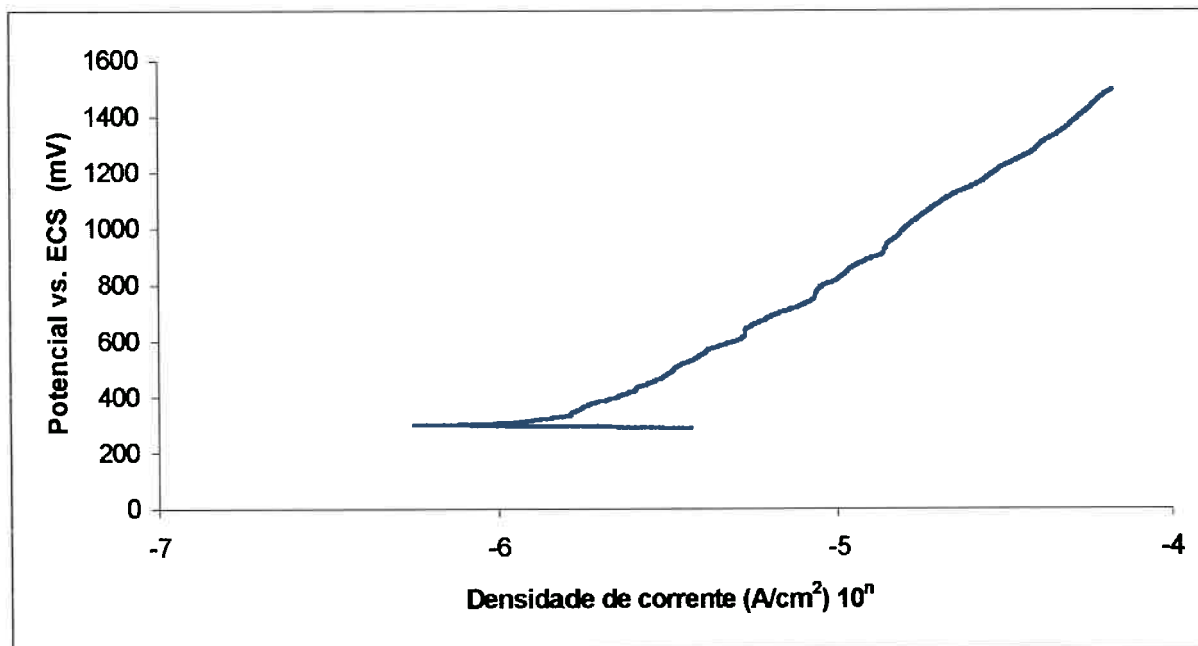


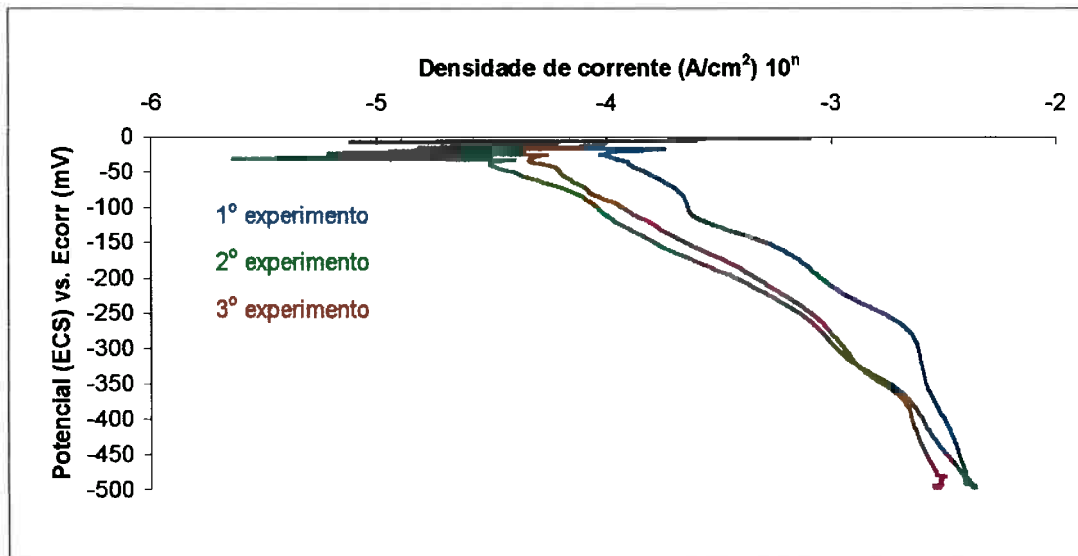
Figura 18. Curva anódica de polarização potenciodinâmica do aço no álcool etílico (marca NUCLEAR®) sem adições.

Efeito da adição de cloreto

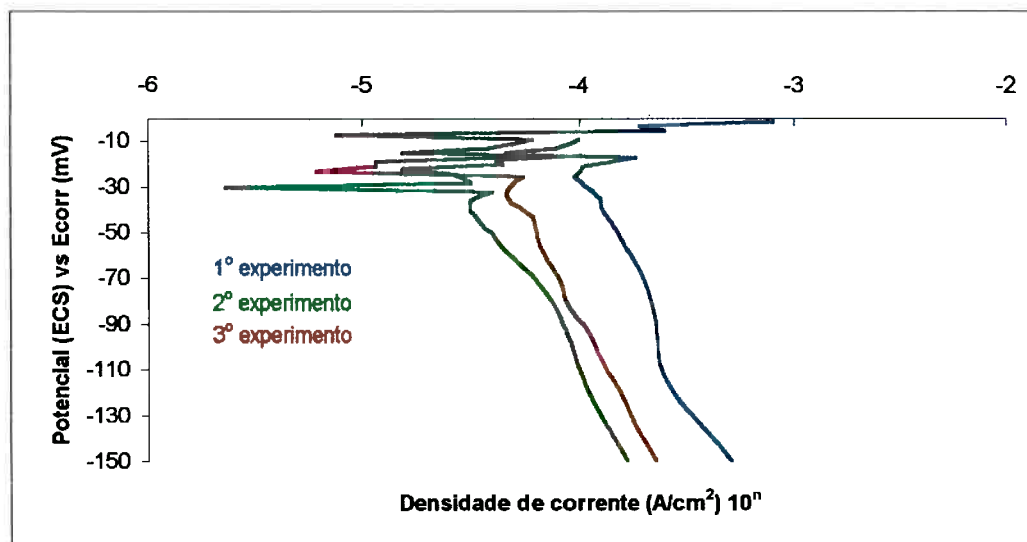
A figura 20 mostra a variação do potencial de corrosão em função do tempo de imersão no meio de álcool etílico com 1 mM de cloreto comparativamente ao álcool etílico sem adições.

A figura 20 mostra que o potencial de corrosão do aço no meio de álcool etílico com baixos teores de cloreto (1 mM) assumiu um valor inicial da ordem de 90 mV (ECS). Este deslocou-se para valores mais positivos com o tempo de imersão mesmo com a presença de baixos teores de cloreto. Este potencial

apresentou oscilações durante a maior parte do tempo de imersão, apresentando um valor médio da ordem de 140 mV (ECS) após cerca de 30 horas de ensaio. Vemos também que a adição de cloreto deslocou a curva de aproximadamente 20 mV no sentido de potenciais menos nobres, comparativamente ao caso do etanol sem adições. Neste meio, o tipo de corrosão observada foi corrosão por pite. Todavia, a densidade de pites foi de 37 pites/cm², bem inferior à observada no aço imerso em meio de álcool combustível.



(a)



(b)

Figura 19. (a) Curvas catódicas de polarização potenciodinâmica do aço no álcool etílico (marca NUCLEAR®) sem adições. (b) Ampliação da mesma curva.

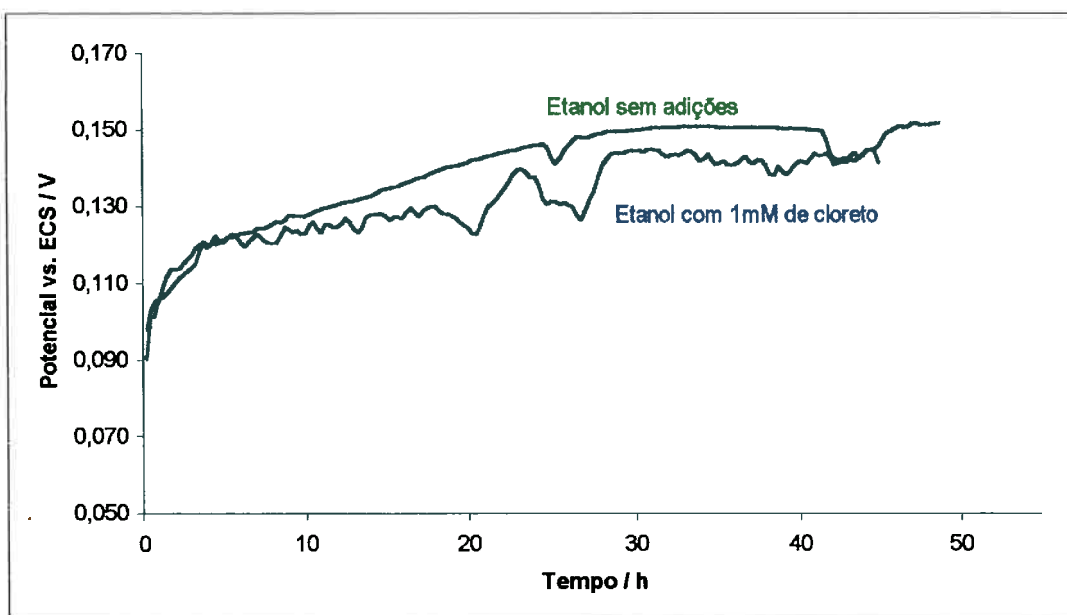


Figura 20. Potencial de corrosão vs. tempo de imersão do aço em álcool etílico puro e com adições de cloreto (1 mM).

A curva de polarização anódica do aço neste meio é apresentada na figura 21, juntamente com a curva de polarização do aço no álcool etílico sem adições.

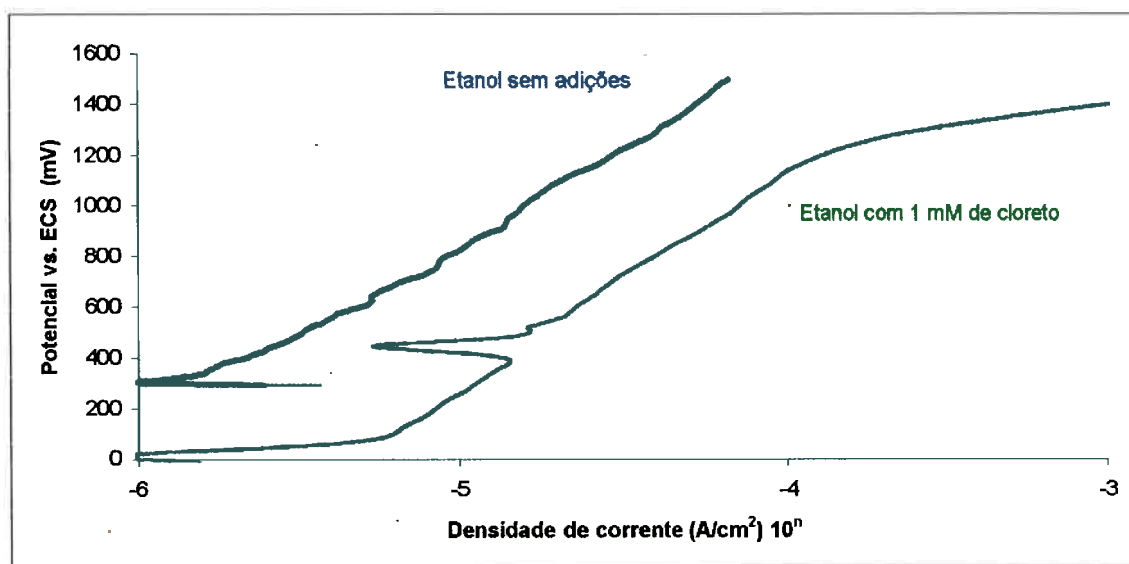


Figura 21. Curva de polarização anódica do aço em meio de álcool etílico e em álcool etílico + cloreto.

A curva de polarização do etanol com adições de cloreto (figura 21) apresenta o aspecto típico de polarização numa região ativa, inclusive com trecho linear característico de um comportamento de Tafel, cujo declive anódico se mostrou da ordem de 866 mV por década, valor este bem próximo do observado no caso do etanol sem adições (770 mV por década). Na mesma figura nota-se que a adição de cloreto ao álcool etílico causou uma diminuição no potencial de corrosão, da ordem de 300 mV (diferentemente do que havia sido notado na figura 20, onde notou-se uma queda de apenas 20 mV no potencial), e um aumento nos valores da densidade de corrente anódica, quando comparado com o etanol sem adições. No potencial de corrosão do aço nos dois meios, verificou-se que a taxa de corrosão era baixa, da ordem de $2,15 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, no etanol puro e $6,38 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ no etanol com adições de cloreto. A densidade de corrente anódica aumentou continuamente com a sobretensão, mesmo para baixas sobretensões anódicas. Na sobretensão de 400 mV a curva de polarização no etanol com cloreto apresenta um pico anômalo, onde ocorre uma diminuição da corrente anódica seguida por uma volta a tendência de crescimento anterior em aproximadamente 500 mV. Nota-se também que a curva anódica do meio em questão por volta de 1200 mV apresenta um aumento brusco de corrente.

Efeito da adição de sulfato

A tentativa de adição de sulfato ao álcool etílico (**NUCLEAR®**), mostrou que este é praticamente insolúvel no álcool etílico, mesmo em baixas concentrações (1 mM). Esta observação foi também sugerida pela muito baixa variação na condutividade do álcool após a adição de sulfato (tabela 5).

As medidas de E_{corr} do aço doce em função do tempo de imersão, apresentadas na figura 22, mostram que os valores destes potenciais em meio de álcool etílico, sem e com adição de sulfato, foram da mesma ordem. Além disso, o deslocamento do potencial com o tempo foi similar nos dois meios, observando-se que após cerca de 20 horas de imersão, os valores de potencial no meio com sulfato foram ligeiramente mais positivos.

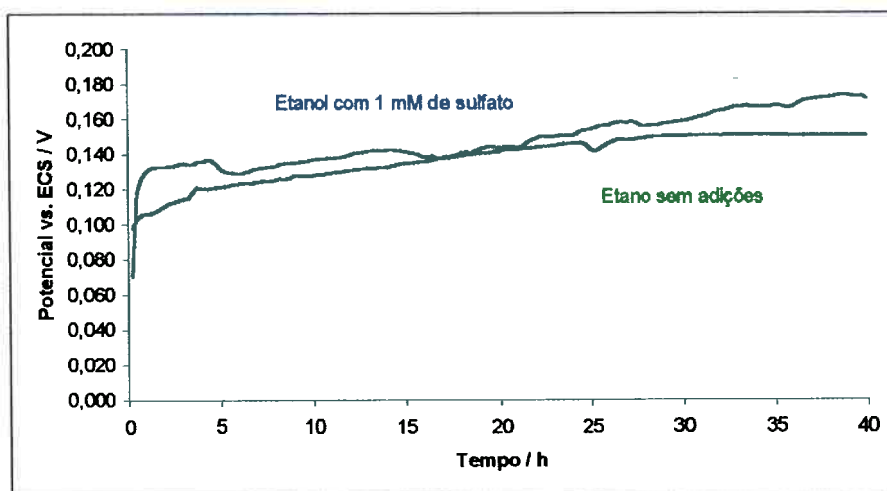


Figura 22. Ecorr vs. tempo de imersão do aço em álcool etílico (NUCLEAR®) com adição de sulfato.

Uma vez que não se observou corrosão localizada no meio alcoólico após adição de sulfato, realizou-se o ensaio gravimétrico neste meio. Este ensaio produziu valores de perda de massa muito similares aos obtidos no meio de álcool etílico sem adições, conforme mostra a figura 23.

Na figura 23 verifica-se que a perda de massa do meio com sulfato mostrou valores realmente muito próximos aos obtidos no meio de etanol puro, ainda mais levando-se em consideração as barras de erros.

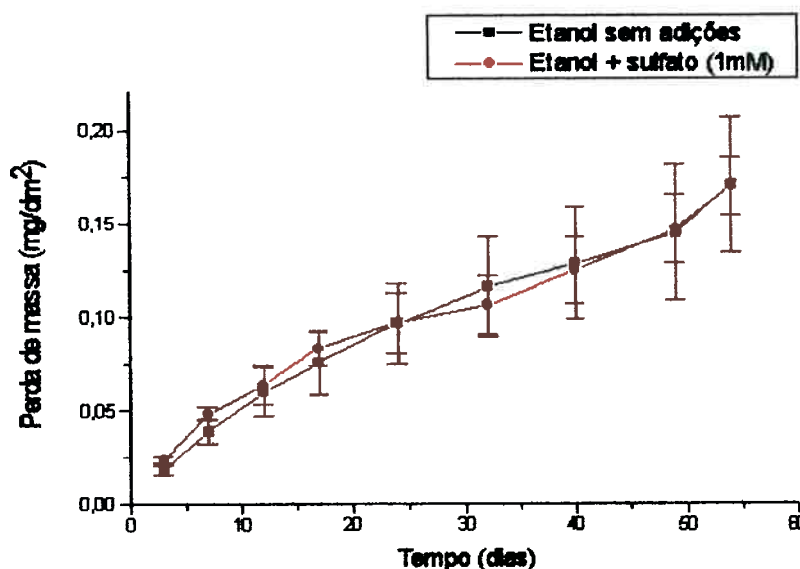


Figura 23. Resultados de perda de massa do aço em meio de etanol puro e etanol com adição de sulfato (NUCLEAR®).

Efeito da adição de ácido

O efeito da adição de ácido (1 mM) ao álcool etílico pode ser observado na figura 24, que mostra o potencial de corrosão do aço no meio de álcool etílico com adição de 1mM de ácido comparado-a ao etanol puro.

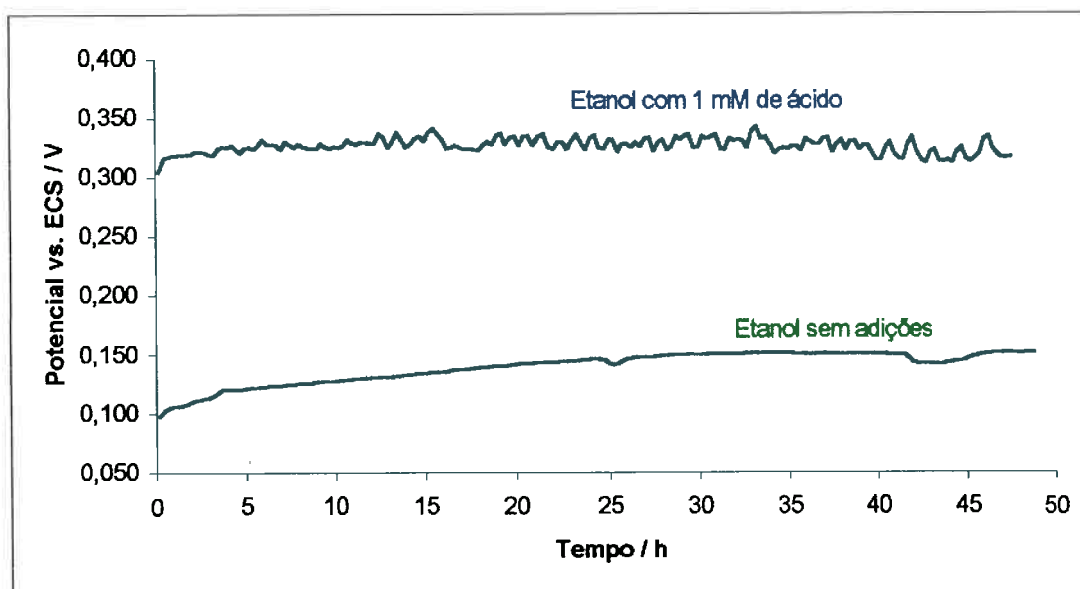


Figura 24. Potencial de corrosão vs. tempo de imersão do aço em álcool etílico (NUCLEAR®) puro e com adições de ácido (1mM).

Observa-se na figura 24 que desde o início da imersão, o potencial de corrosão, do meio que continha ácido, mostrou valores altamente positivos quando comparados ao etanol sem adições. No meio que continha ácido, o potencial medido foi aproximadamente 290 mV(ECS) contra 95 mV(ECS) do meio sem adições. O potencial do meio em questão deslocou-se para cerca de 320 mV (ECS) já nas primeiras horas de ensaio, e passou a oscilar entre 310 mV(ECS) e 350 mV(ECS), durante todo o período de ensaio (cerca de 50 horas). Uma vez que o potencial de corrosão do aço doce estudado em álcool etílico sem adições, foi da ordem de 150 mV(ECS), nota-se que a adição de ácido resultou no deslocamento do potencial de corrosão por cerca de 160 a 200 mV.

Corrosão localizada não foi observada neste meio e, portanto, foi realizado o ensaio gravimétrico, cujos resultados encontram-se na figura 25. As taxas de corrosão nesse meio estão na figura 26. As taxas mostraram valores de

perda de massa superiores aos observados nos meios anteriores, variando de cerca de $12 \mu\text{g}/(\text{dm}^2.\text{dia})$ após 3 dias de imersão, caindo para $4 \mu\text{g}/(\text{dm}^2.\text{dia})$ onde manteve-se constante por aproximadamente 22 dias. Após isso ela subiu violentamente para $6 \mu\text{g}/(\text{dm}^2.\text{dia})$ após 17 dias, e após isso nota-se um aumento para $14 \mu\text{g}/(\text{dm}^2.\text{dia})$ após 32 dias de ensaio. A taxa de corrosão aumentou para $180 \mu\text{g}/(\text{dm}^2.\text{dia})$ após 59 dias de ensaio. A figura 26 mostra também as taxas de corrosão convertidas em densidade de corrente de corrosão.

Comparando-se as taxas de corrosão do aço no meio de álcool etílico puro nas mesmas condições (figura 14) e com adição de ácido (figura 26), nota-se que estas são cerca de 2 vezes maiores no meio alcoólico acidificado.

As curvas de polarização anódica, obtidas potenciodinamicamente, para o aço após 3 horas e após um dia de imersão em meio de álcool etílico com adição de ácido, são apresentadas na figura 27.

A figura 27 mostra o efeito do tempo de imersão no comportamento do aço no meio em questão. As duas curvas mostram que o metal encontrava-se polarizado na região ativa. Após 3 horas de imersão o potencial de corrosão estava em cerca de -200 mV (ECS) e a densidade de corrente de corrosão foi estimada em valores da ordem de $4,6 \times 10^{-5} (\text{A}/\text{cm}^2)$. Após 1 dia de imersão, o potencial de corrosão apresentava-se bem mais positivo, da ordem de 200 mV (ECS), e a taxa de corrosão foi reduzida significativamente ($6,5 \times 10^{-6}$) em relação à observada após 3 horas de imersão. Observou-se após 1 dia de imersão, uma transição ativa-passiva do aço, em potenciais da ordem de 250 mV (ECS). A redução na densidade de corrente na região de transição não ocorre repentinamente, prolongando-se por uma faixa de potenciais de 250 até 500 mV (ECS). No ensaio realizado após um dia de imersão no meio nota-se, a partir de uma polarização de aproximadamente 600 mV (ECS), um aumento abrupto na densidade de corrente. O trecho final de ambas curvas (a partir de 1200 mV ECS) mostram um comportamento muito semelhante, guardada as diferenças na densidade de corrente.

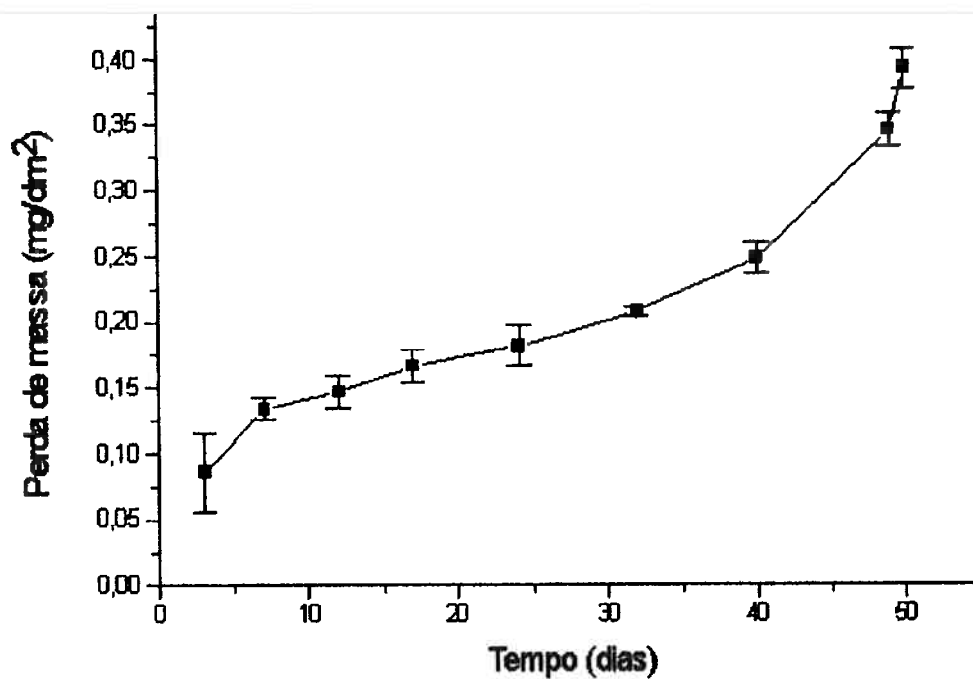


Figura 25. Curva de perda de massa do aço em álcool etílico 1 mM em ácido (NUCLEAR®).

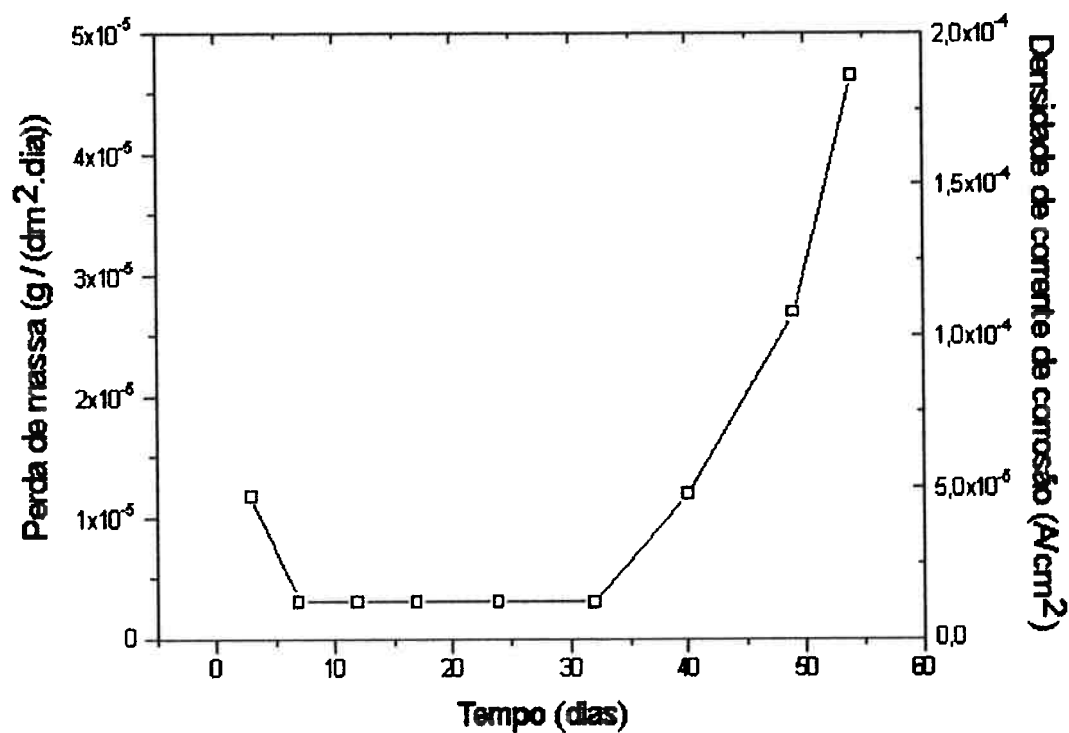


Figura 26. Taxa de corrosão e corrente de corrosão do aço em álcool etílico 1 mM em ácido (NUCLEAR®).

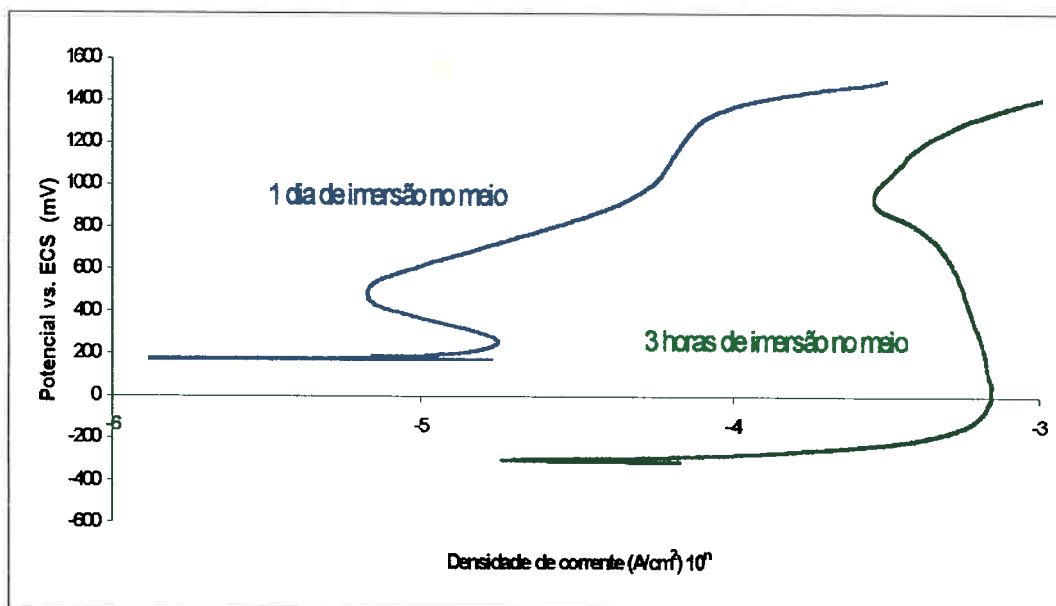


Figura 27. Curvas de polarização do aço em álcool etílico (NUCLEAR®) 1 mM em ácido em diferentes tempos de imersão.

4.3 ÁLCOOL METÍLICO

Álcool metílico (MALLINCKRODT®) sem adições.

A figura 28 mostra a variação do potencial de corrosão do aço imerso em meio de álcool metílico **MALLINCKRODT®** (sem adições) com o tempo, em comparação ao álcool metílico do mesmo fabricante. Observa-se que a amostra de aço ao ser imersa neste meio, assumiu um potencial de aproximadamente -15 mV(ECS). Este potencial deslocou-se com o tempo de imersão para potenciais mais nobres. Na mesma figura nota-se que após decorridas cerca de 50 horas, o potencial ainda apresentava uma fraca tendência de deslocamento para potenciais mais positivos, mostrando uma lenta estabilização do potencial do aço neste meio, quando comparada com o meio de álcool etílico puro. Observar que em meio de álcool etílico puro, o tempo de estabilização de E_{corr} foi da ordem de 3 horas.

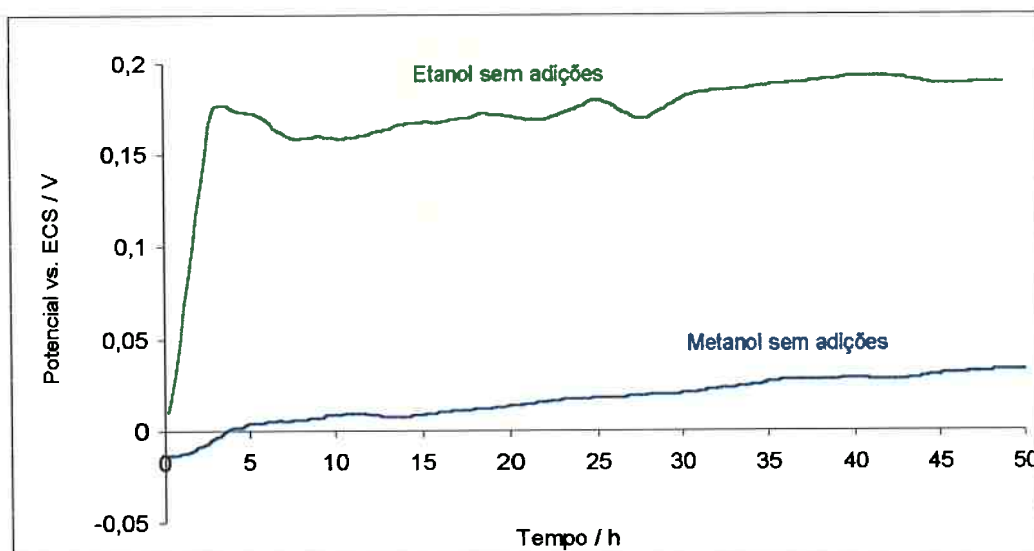


Figura 28. Potencial de corrosão versus tempo de exposição do aço em álcool metílico (MALLINCKRODT®) sem adições.

O resultado do ensaio gravimétrico do aço neste meio está mostrado na figura 29 conjuntamente aos do etanol da mesma marca. A análise da perda de massa no metanol mostrou valores equivalentes aos obtidos para a perda de massa no meio de álcool etílico, dos primeiros dias de ensaio até cerca de 35 dias de ensaio. Após 35 dias de ensaio, vemos que no metanol a perda de massa manteve-se aproximadamente constante enquanto que no etanol ela apresentou um salto em 35 dias de ensaio.

A taxa e a corrente de corrosão diminuíram com o tempo (como pode ser visto na figura 30, passando de cerca de $15 \mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{dia})$, após 2 dias de ensaio, para cerca de $3 \mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{dia})$, após aproximadamente 15 dias de ensaio, mantendo-se aproximadamente nesse valor até o fim do ensaio. Como visto na mesma figura, as correntes de corrosão mantiveram-se durante todo ensaio na ordem de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Por inspeção visual, notou-se que a corrosão nesse meio foi pouco severa, ocorrendo apenas o manchamento da superfície, como ilustra a figura 31, para o aço após 7 dias de imersão.

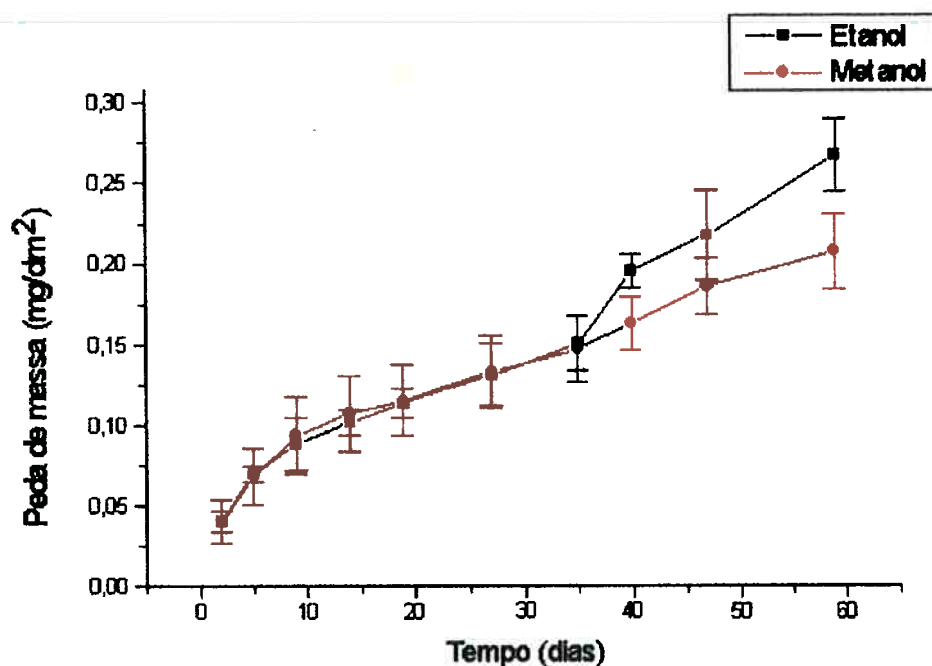


Figura 29. Perda de massa do aço nos meios de metanol e etanol (MALLINCKRODT®).

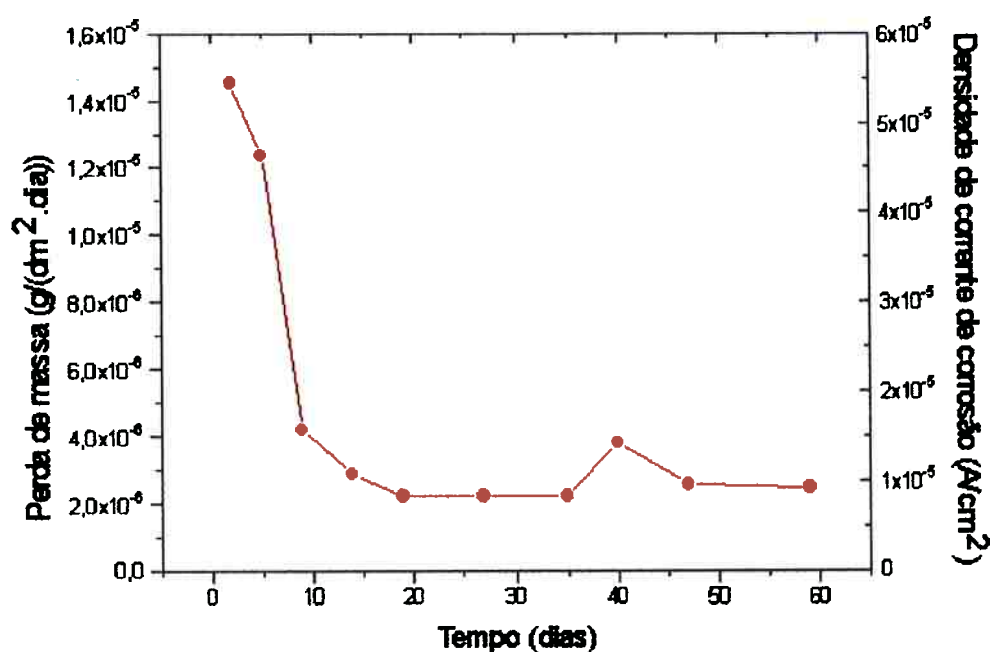


Figura 30. Taxa e densidade de corrente de corrosão do aço no metanol (MALLINCKRODT®).

Álcool metílico **NUCLEAR®** sem adições.

Medidas de potencial de corrosão em função do tempo de imersão foram também realizadas para o aço imerso em álcool metílico (marca NUCLEAR) puro

(sem adições), e estas são apresentadas na figura 32 juntamente com a curva do álcool etílico sem adições da mesma marca.

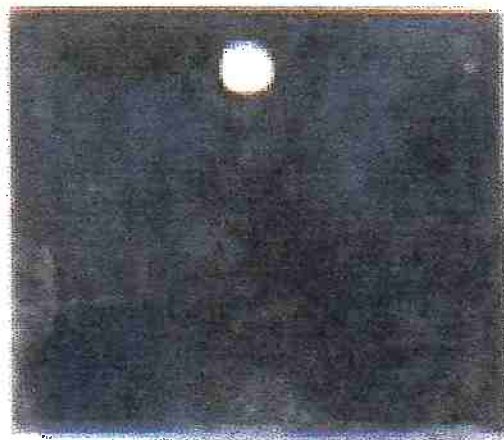


Figura 31. Aspecto do corpo de prova de aço após 7 dias de imersão no álcool metílico (MALLINCKRODT®).

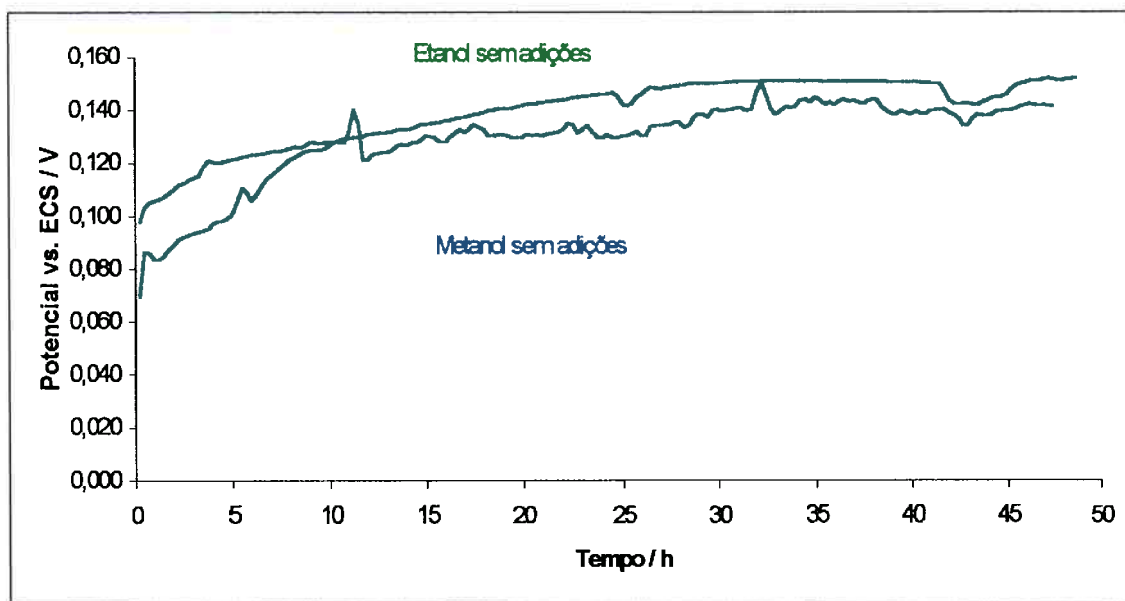


Figura 32. Potencial de corrosão vs. tempo de imersão do aço em álcool metílico e etílico (NUCLEAR®) sem adições.

Na figura 32 vê-se que o potencial assumiu valores positivos, da ordem de 60 mV (ECS), desde o início do ensaio. Com o decorrer do tempo de imersão

o potencial deslocou-se para valores ainda mais positivos. Nesta mesma figura, observa-se que após cerca de 15 horas de imersão, o potencial se manteve relativamente estável em aproximadamente 135 mV(ECS). Comparativamente ao etanol sem adições, o metanol apresentou uma menor estabilidade e um potencial menos nobre.

Como corrosão localizada não foi detectada nesse meio, foi realizado o ensaio gravimétrico sem a utilização da solução de Clarke. Os resultados desse ensaio estão expostos na figura 33, juntamente com os obtidos no meio de etanol nas mesmas circunstâncias.

Na figura 33 nota-se que as perdas de massa foram bastante equivalentes nos dois meios. Se levarmos as barras de erro em consideração, vemos que até o valor para 14 dias (único ponto onde os valores não se sobrepõem) mostra-se com grande concordância tanto no metanol como no etanol. Com isso temos que as taxas e correntes de corrosão são idênticas ao caso do etanol nuclear sem o uso do Clarke (figura 16)

Os corpos-de-prova mantiveram seu aspecto especular até o fim do ensaio, como pode ser visto na figura 34. Não foi detectado quaisquer tipos de manchas nas amostras até o fim do ensaio.

As curvas de polarização anódica do aço doce nos álcoois metílico e etílico (**NUCLEAR®**) são apresentadas na figura 35. A curva do metanol apresenta o aspecto típico de polarização numa região ativa, inclusive com trecho linear característico de um comportamento de Tafel, cujo declive anódico se mostrou da ordem de 347 mV por década. Esta figura mostra uma baixa taxa de corrosão no potencial de corrosão, da ordem de $2,6 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. Como no caso do etanol sem adições, baixas sobretensões anódicas, todavia, causaram o aumento contínuo na densidade de corrente. Comparativamente ao etanol, a taxa de corrosão mostrou-se duas ordens de grandeza inferior, nota-se também que o potencial de corrosão do metanol ficou aproximadamente em -80 mV,

mostrando-se realmente inferior ao do etanol, como notado na figura 32, embora tal valor não coincida com o observado na figura 32.

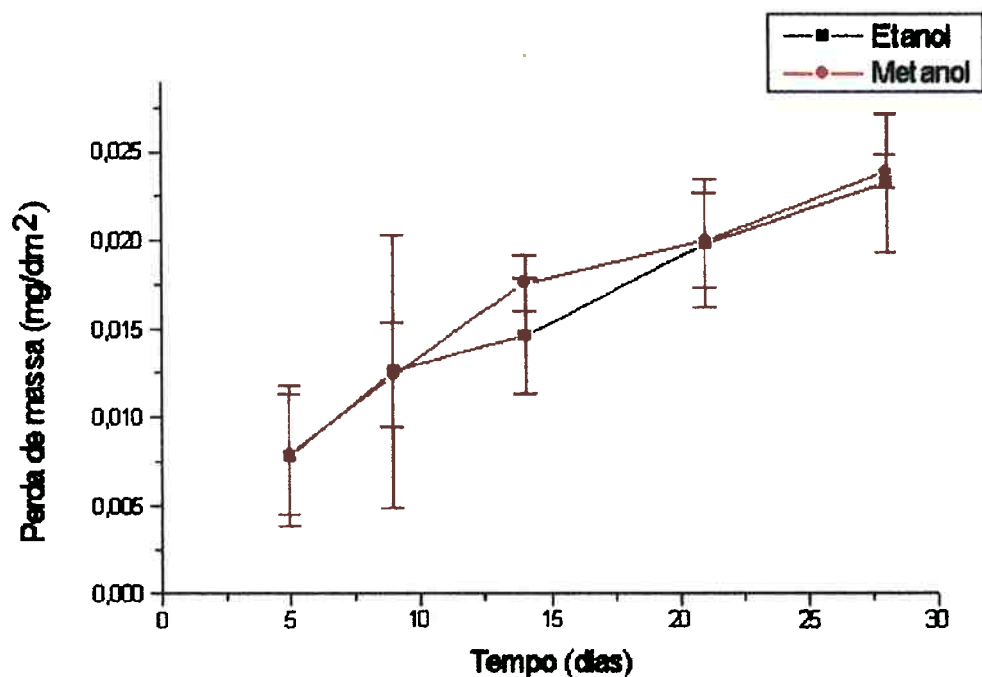


Figura 33. Perda de massa nos álcoois metílico e etílico (NUCLEAR®) puros sem a utilização da solução de Clarke. Notar a grande semelhança dos valores da perda de massa em ambos os casos.



Figura 34. Aspecto de um dos corpos-de-prova utilizados no ensaio gravimétrico no metanol (NUCLEAR®) sem a utilização da solução de Clarke. Notar que a amostra quase não foi atacada pelo meio em questão.

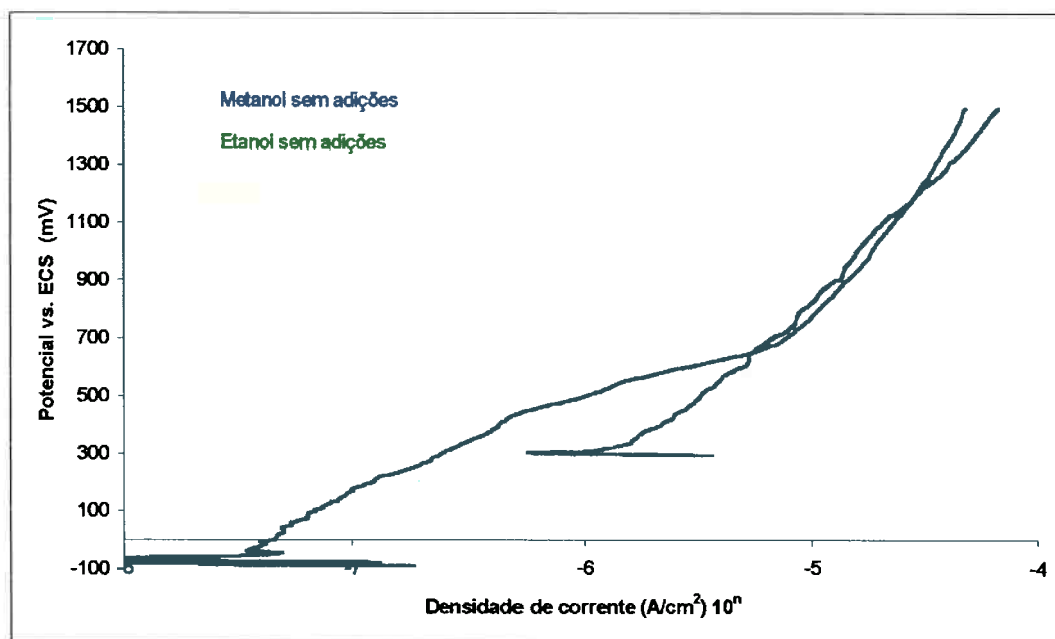
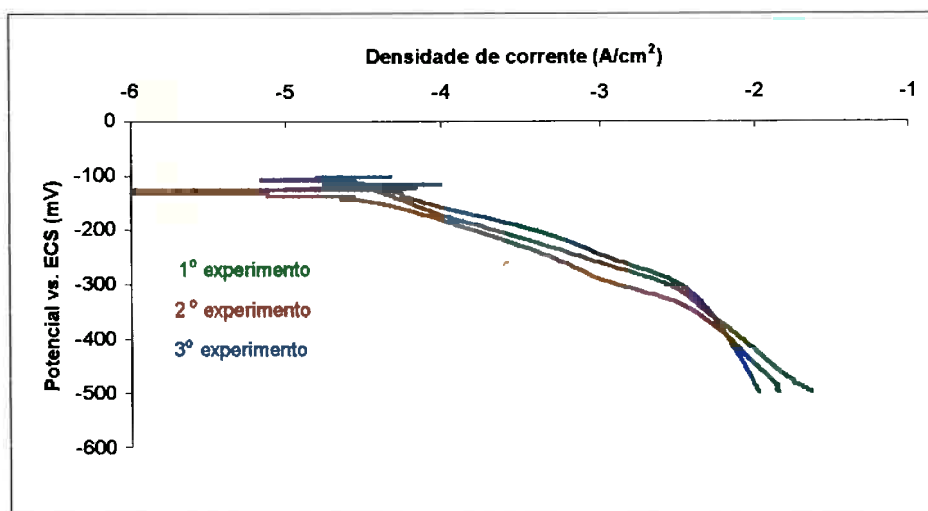


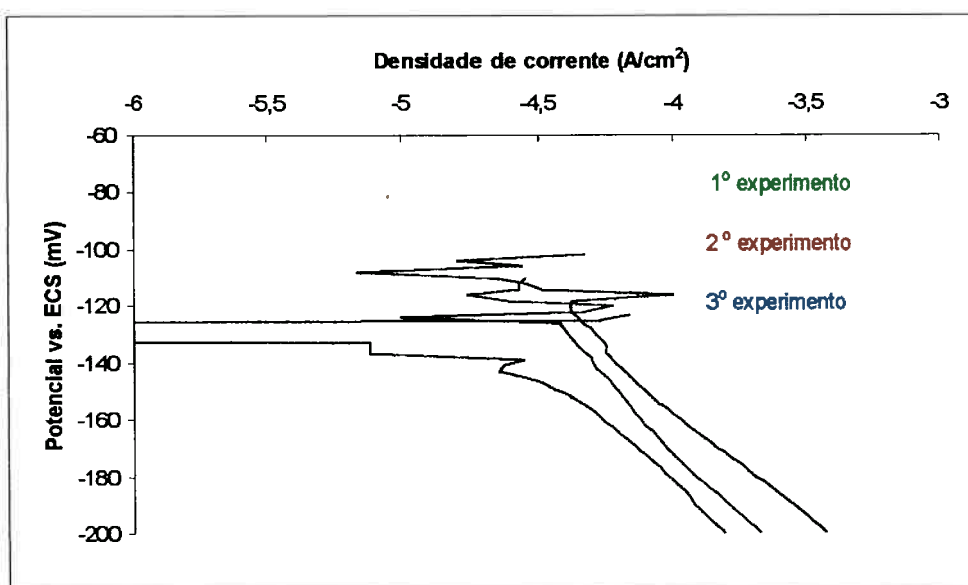
Figura 35. Curva anódica de polarização potenciodinâmica do aço nos álcoois metílico e etílico (marca NUCLEAR®) sem adições.

As curvas catódicas do aço doce no álcool metílico (NUCLEAR®) são apresentadas na figura 36.

A análise da figura 36 (a) revela a razoável reprodutibilidade dos ensaios, como havia sido notado no caso do etanol da mesma marca (figura 19). Como no caso do etanol, nota-se na figura 36 que no trecho de -150 a -300 mV (ECS) as curvas mostram a mesma inclinação. Essa faixa de potenciais se assemelha com a vista no etanol sem adições (-75 a -250 mV). Nessa região o declive catódico deu da ordem de 90 mV por década. Na ampliação do trecho de -60 a -200 mV (figura 36 (b)), vemos que ocorre uma grande oscilação da densidade de corrente. A partir de 300 mV (ECS) vemos um comportamento anormal das curvas. Verifica-se também que o potencial de corrosão encontra-se na casa de -100 mV. Na mesma figura nota-se que a densidade de corrente de corrosão deslocou-se para valores maiores (de $2,7 \times 10^{-5}$ a $6,7 \times 10^{-5}$ A/cm²), quando comparada a obtida via curva anódica ($2,6 \times 10^{-8}$ A/cm²).



(a)



(b)

Figura 36. (a) Curvas catódicas de polarização potenciodinâmica do aço no álcool metílico (marca NUCLEAR®) sem adições. (b) Ampliação da mesma curva.

Efeito da adição de cloreto

A figura 37 mostra a variação do potencial de corrosão em função do tempo de imersão no meio de álcool metílico com 1 mM de cloreto comparativamente ao álcool metílico sem adições.

A figura 37 mostra que o potencial de corrosão do aço no meio de álcool metílico com baixos teores de cloreto (1 mM) assumiu um valor inicial da ordem

de 10 mV (ECS). Este deslocou-se para valores mais positivos com o tempo de imersão mesmo em presença de baixos teores de cloreto. Este potencial apresentou oscilações durante a maior parte do tempo de imersão. Embora seja notada ainda uma fraca tendência de ascensão, os potenciais apresentaram uma relativa estabilidade em valores médios da ordem de 60 mV (ECS) após cerca de 18 horas de ensaio. Vemos também que a adição de cloreto deslocou a curva de aproximadamente 75 mV no sentido de potenciais menos nobres, comparativamente ao caso do metanol sem adições.

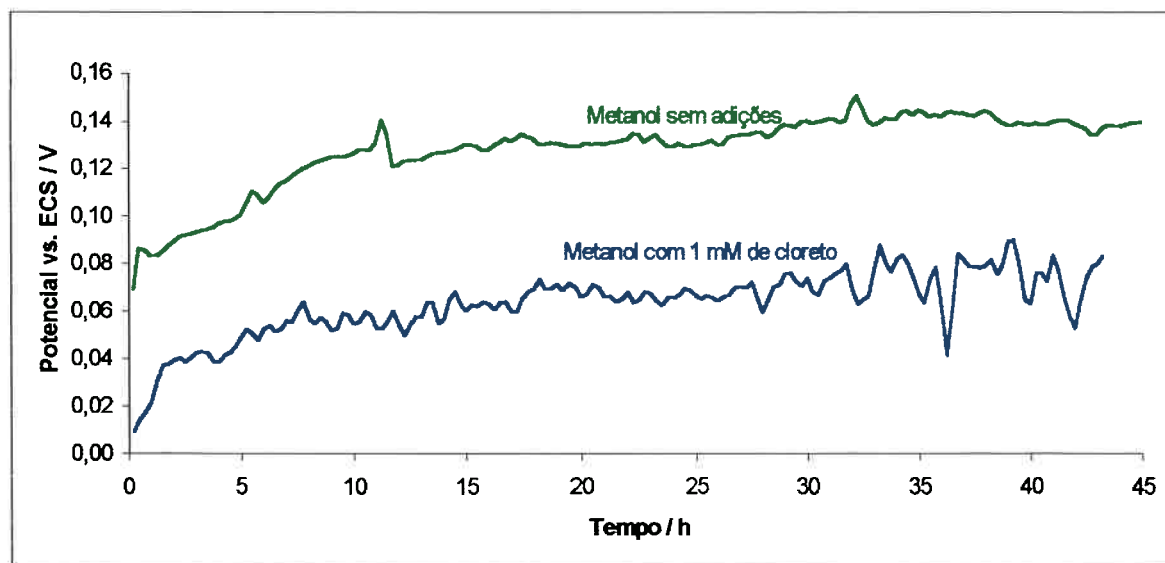


Figura 37. Potencial de corrosão vs. tempo de imersão do aço em álcool metílico puro e com adições de cloreto (1 mM).

A curva de polarização anódica do aço neste meio é apresentada na figura 38, juntamente com a curva de polarização do aço no álcool metílico sem adições.

A curva de polarização anódica do aço em álcool metílico com cloreto apresenta o aspecto típico de polarização numa região ativa, inclusive com trecho linear característico de um comportamento de Tafel, cujo declive anódico se mostrou da ordem de 308 mV por década, valor este bem próximo ao do metanol sem adições (347 mV por década). A figura 38 mostra ainda que a adição de cloreto ao álcool metílico causou uma queda no potencial de corrosão

de 20 mV, o qual passou de -80 para -100 mV. Já a densidade de corrente de corrosão sofreu aumento de uma ordem de grandeza passando para $1,9 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. A densidade de corrente anódica deu um salto a partir de 100 mV de sobretensão. Verifica-se que a densidade de corrente aumentou até 10^{-2} A/cm^2 na parte final da curva, onde atingiu o fundo de escala do aparelho.

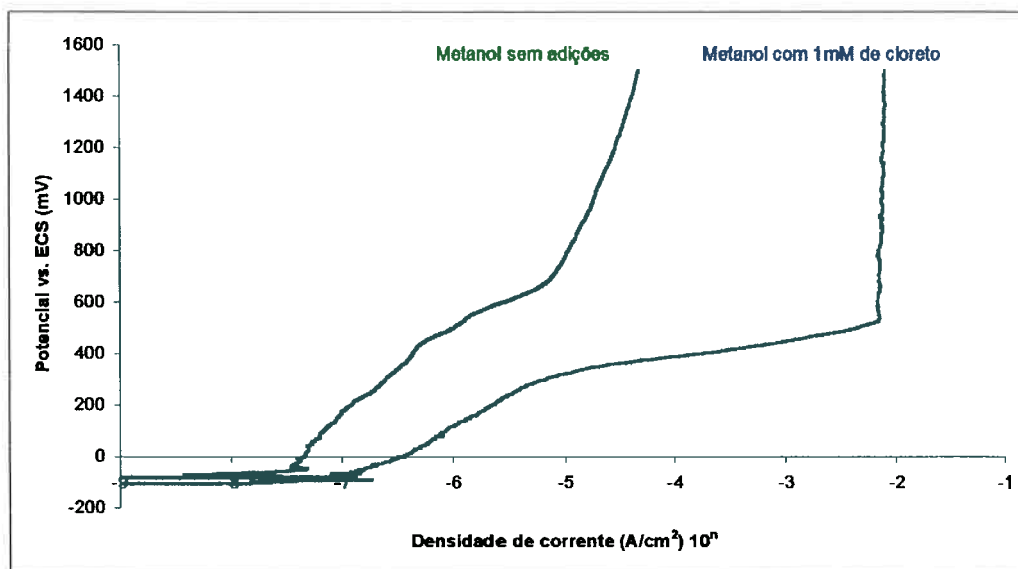


Figura 38. Curva de polarização anódica do aço em meio de álcool metílico e em álcool metílico + cloreto.

Foi realizado ensaio gravimétrico neste meio. A adição de cloreto, mesmo em baixos teores (1mM), ocasionou o aparecimento de pites no aço.. A evolução da densidade de pites foi acompanhada através de inspeções periódicas dos corpos-de-prova, estando os resultados apresentados na figura 39.

A figura 39 mostra que a densidade de pites nessas condições de ensaio (sem o uso do Clarke) foi bem menor que nos demais casos (álcool combustível e o etanol 1 mM em cloreto) em que a solução de decapagem foi utilizada. A densidade de pites após 28 dias de ensaio chegou a apenas 2 pites por cm^2 , enquanto em álcool combustível foi de 98 pites por cm^2 , com 59 dias de ensaio, e nas amostras expostas ao etanol com cloreto (1 mM) foi de 37 pites por cm^2 ,

decorridos 54 dias de ensaio. Nota-se na figura 39 que a densidade de pites mostra uma tendência a se estabilizar após decorridos 21 dias de ensaio.

A análise visual dos corpos de prova revela que as amostras só sofreram corrosão na região dos pites, ficando o restante da superfície brilhante. Notou-se também que os produtos de corrosão, em geral, ficavam aderidos ao próprio pite, na forma de tubérculos chegando a fecha-los na maior parte dos casos. A figura 40 mostra o aspecto de um dos corpos-de-prova expostos ao meio em questão.

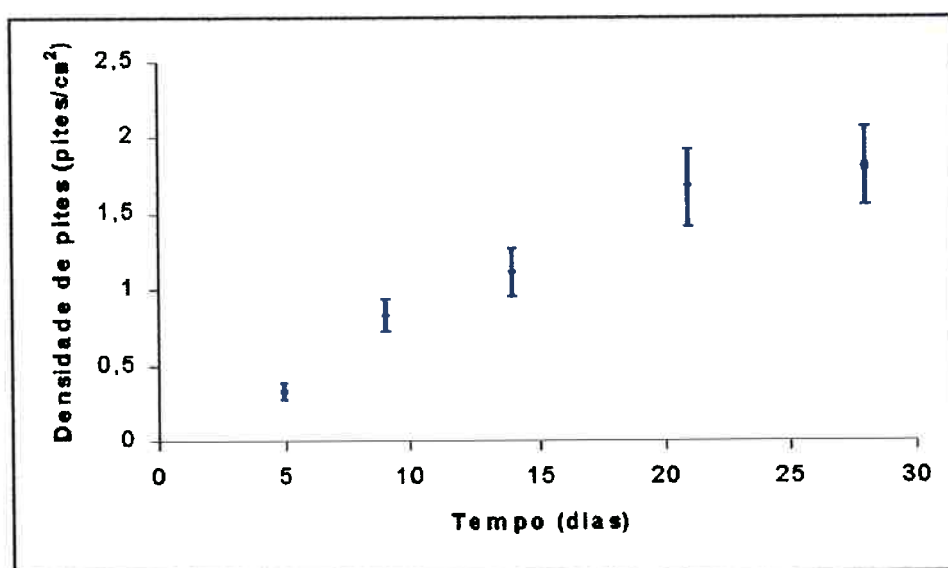


Figura 39. Densidade de pites do aço em metanol NUCLEAR® (1mM) em cloreto.

Efeito da adição de ácido

O efeito da adição de ácido (1 mM) ao álcool metílico pode ser observado na figura 41, que mostra a variação do potencial de corrosão do aço no meio de álcool metílico com adição de 1mM de ácido, comparado-a com aquela do metanol puro.

Observa-se na figura 41 que no início da imersão, o potencial de corrosão, do meio que continha ácido, mostrou valores negativos. O potencial medido foi aproximadamente -112 mV(ECS) contra 60 mV(ECS) do meio sem

adições. O potencial do meio de metanol mais ácido deslocou-se para cerca de -40 mV (ECS) já nas primeiras horas de ensaio se estabilizando. Uma vez que o potencial de corrosão do aço doce estudado em álcool metílico sem adições, foi da ordem de 135 mV(ECS), nota-se que a adição de ácido resultou numa diminuição do potencial de corrosão em cerca de 175 mV.



Figura 40. Aspecto do corpo-de-prova após 20 dias de imersão no metanol (NUCLEAR®) com 1 mM de cloreto. Notar que a amostra conservou seu brilho nas regiões vizinhas aos pites. O produto de corrosão tende a se depositar no interior do pite na forma de tubérculos.

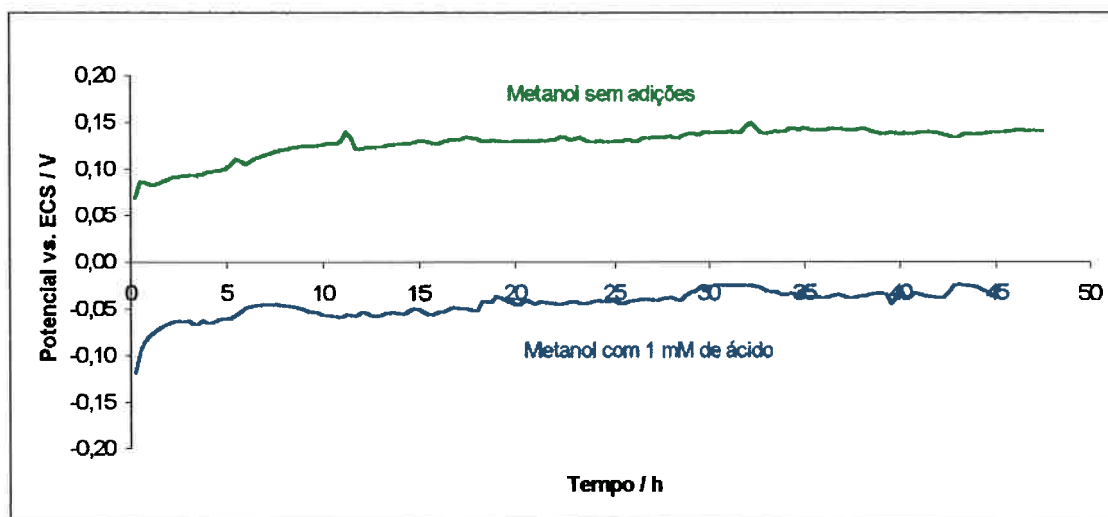


Figura 41. Potencial de corrosão vs. tempo de imersão do aço em álcool metílico (NUCLEAR®) puro e com adições de ácido (1mM).

5 DISCUSSÃO.

5.1 ENSAIO DE PERDA DE MASSA.

Comparando-se os resultados dos ensaios gravimétricos efetuados com o uso da solução de Clarke, com os que a solução não foi utilizada, nota-se que a utilização da solução de decapagem provocou um aumento de uma ordem de grandeza na densidade de corrente de corrosão, a qual passou de $1,0 \times 10^{-5}$ A/cm² (com a utilização do Clarke) para 2×10^{-6} A/cm² (sem a utilização do Clarke). Apesar da solução de Clarke conter inibidores de corrosão, ela deve ter provocado uma dissolução do ferro, a qual aparentemente é maior que a provocada pelo próprio álcool. Essa solução deve também ser a responsável pelo comportamento anormal observado nas taxas e correntes de corrosão (figuras 10, 14, 22 e 26), onde após certo tempo de ensaio a taxa de corrosão voltava a crescer sem motivos aparentes.

Nota-se que só obtivemos corrosão por pite nos meios que continham cloretos (álcool combustível, etanol e metanol com adição 1 mM de cloreto). Nota-se também que a densidade de pites por unidade de área foi maior nos casos onde a solução de decapagem era utilizada: álcool combustível (98 pites/cm²) e etanol com cloreto (37 pites/cm²), quando comparada ao caso onde o Clarke não foi utilizado: metanol com cloreto (2 pites/cm²). Novamente aqui a discrepância nos resultados, provavelmente, deve-se a utilização do Clarke, uma vez que aparentemente não há motivos para uma diferença tão grande da densidade de pites, sobretudo no caso da comparação do etanol com o metanol.

Outro fato que chamou atenção foi o notado na tabela 7, na qual o teor de manganês foi da mesma ordem de grandeza do encontrado para o ferro em solução no álcool combustível. Isto indica que os pites no aço exposto a este meio podem ter sido causados pela dissolução preferencial das inclusões de sulfeto de manganês presentes no aço. Como as inclusões são regiões de descontinuidades onde a película passiva é menos protetora, podendo a

corrosão nuclear nestas regiões. Com isto temos a presença de um par galvânico entre a matriz e as inclusões. Este par em contato com o meio, pode dar continuidade à corrosão, levando à corrosão localizada nestas regiões, e posteriormente, à formação de pites de corrosão. Esta hipótese é apoiada pelo fato do teor de Mn no álcool etílico puro (MALLINCKRODT®) ter sido a metade do detectado no álcool combustível (tabela 8), o que seria esperado, uma vez que não se observou a ocorrência de corrosão localizada do aço neste meio.

As figuras 6, 7 e 40 mostram o aspecto dos pites observados nesses meios. Em todos os meios que se observou a corrosão localizada, notou-se que o produto de corrosão depositou-se na forma de tubérculos, o que é uma característica desse tipo de corrosão em meios alcóolicos. O pite na figura 7, fotografado com o auxílio do MEV, mostra que as regiões ao redor do pite foram pouco atacadas. Portanto a presença desse tipo de corrosão poderia indicar a ocorrência de passivação do aço nesses meios. Os pites todavia só foram observados em períodos mais longos de ensaio.

5.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O comportamento eletroquímico dos metais em meios alcóolicos ainda não foi bem estabelecido, de modo que a interpretação dos resultados se torna extremamente difícil. Não se tem idéia clara sobre as reações catódicas envolvidas nem sobre os respectivos potenciais de equilíbrio, inclusive da própria reação de dissolução do metal.

O fato do teor de água influenciar significativamente a corrosão, levando a formação de uma película de óxido na superfície do metal^[10-18], sugere que a pouca água existente nas soluções trabalhadas poderia não ser suficiente para formar uma barreira efetivamente resistente à reação eletroquímica. A discussão

que se fará a seguir se baseará na suposição da água ser um possível passivante nesses meios.

Potencial de corrosão.

As medidas de potencial de corrosão feitas com o eletrômetro diferiram bastante das obtidas no potenciostato. Podemos sugerir duas explicações para tal discrepância: a primeira e, provavelmente, a mais coerente é o fato de num meio de elevada resistividade não existir um potencial de corrosão, pois, com a elevada queda ômica o potencial de corrosão pode assumir qualquer valor entre o potencial catódico e o anódico^[24]. O segundo motivo seria o fato do potenciostato não ter uma impedância de entrada suficientemente elevada para não interferir nas medidas.

Nas medidas de potencial x tempo, dos meios que continham cloreto (álcool combustível, metanol e etanol), observou-se uma certa instabilidade do potencial. Este comportamento pode ter sido causado tanto pela presença de impurezas no álcool combustível e dos cloretos nos demais meios, como também pela nucleação dos pites, a qual causa um aumento na densidade de corrente e uma queda no potencial. Somando-se isso ao fato do produto de corrosão depositar-se no pite fechando-o, tal fenômeno tende a diminuir a densidade de corrente e aumentar o potencial. Com isso explica-se a oscilação no potencial notada nos meios que continham cloreto e no álcool combustível.

Os elevados valores de potencial, observados imediatamente após imersão do aço em todos meios alcoólicos, indicam que um óxido protetor (provavelmente formado durante o tempo de estocagem no dissecador) já estaria presente na superfície do aço desde o início da imersão. A tendência de evolução do potencial para valores mais positivos, durante o tempo de medida, notada também em todos ensaios de potencial de corrosão versus tempo de imersão, sugere o crescimento da película na superfície do aço, a qual dificultaria a dissolução do metal.

Curvas de polarização.

Meios sem adições.

Nos meios sem adições (etanol e metanol), notou-se um comportamento típico de um metal na região ativa (figuras 18 e 35). O declive de Tafel mostrou-se muito elevado), quando comparados aos declives de meios aquosos, que estão na faixa de 59 mV por década. Isso, provavelmente, deve ser uma característica peculiar do meio alcoólico. Esses altos declives podem ainda sugerir que a suposta película na superfície da amostra seria parcialmente permeável, apenas dificultando a reação eletroquímica e a dissolução do metal, sendo, portanto, a intensidade de corrente dependente do potencial. O que não seria esperado se esta película fosse realmente protetora.

Pelas densidades de corrente de corrosão, obtidas tanto pelo ensaio de perda de massa, sem a utilização do Clarke (figura 16), como via polarização (figuras 18 e 35), vemos que o aço encontra-se com baixas densidades de corrente nestes meios (da ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Esse comportamento possivelmente se deve ao fato das curvas catódicas e anódicas nesses meios encontrarem-se numa configuração tal que propicie essas baixas densidades de corrente. Essa constatação concorda com o comportamento notado na análise visual dos corpos de prova (figuras 11, 17, 31 e 34), uma vez que as amostras conservavam um aspecto especular por um longo período (mais de cinco dias) nesses meios.

Já as curvas catódicas tanto no etanol como no metanol mostraram que as reações catódicas provavelmente se tratam de curvas altamente polarizadas. Ainda nas curvas catódicas do etanol e do metanol puros, foram detectadas oscilações nas regiões de baixas sobretensões catódicas. Essas flutuações possivelmente se devem a uma decapagem catódica (caso realmente tenhamos uma película na superfície). Esta pode ser a razão do aumento da densidade de corrente de corrosão observada nesses casos.

Meios com adição de cloretos.

As maiores taxas de corrosão e os menores potenciais de corrosão, nos meios onde havia presença de cloreto (metanol, etanol e álcool combustível), indicam que este poderia causar a diminuição na resistência do óxido preexistente nos corpos-de-prova, mesmo quando presente em baixos teores. Tal comportamento é bem estabelecido na literatura^[13,17] e a presença de pites nestes meios (notados na realização dos ensaios gravimétricos) apoiam a hipótese dos cloretos estarem interferindo no comportamento da possível película.

Meios com adição de ácido.

O comportamento observado na polarização no etanol com adições de ácido (figura 27) sugere o crescimento de uma película em uma larga faixa de potenciais. Pois, após 1 dia de imersão, uma transição ativa-passiva do aço, em potenciais da ordem de 250 mV (ECS) foi observada. A redução na densidade de corrente na região de transição não ocorre repentinamente, prolongando-se por uma faixa de potenciais de 250 até 500 mV (ECS).

Já no que se refere aos potenciais de corrosão, vemos que a adição de ácido provocou comportamentos opostos no etanol em relação ao metanol. No etanol a adição de ácido provocou uma subida do potencial de corrosão (figura 24), enquanto que no metanol o potencial de corrosão foi deslocado para valores negativos (figura 41). No caso do etanol acidificado, a curva catódica do hidrogênio foi deslocada no sentido de potenciais maiores devido a queda do pH e, além disso, devemos ter também uma despolarização da reação catódica. Essas hipóteses explicariam o fato do potencial de corrosão, juntamente com a densidade de corrosão, subirem. No caso do metanol acidificado, temos novamente tudo o que foi explicado anteriormente, porém neste caso a queda do pH pode ter dado condições da película de óxido preexistente se dissolver. Este fenômeno provocaria uma despolarização da reação catódica, o que explicaria a diminuição do potencial de corrosão.

6 — CONCLUSÕES.

O aço doce testado apresentou elevada resistência à corrosão nos meios alcólicos puros, metanol e etanol, sem adições de possíveis contaminantes. A adição de cloreto ao álcool puro resultou no aparecimento de corrosão por pite, como já seria esperado. Corrosão por pite foi também observada no aço em meio de álcool combustível. A obtenção de potenciais mais nobres e bem mais estáveis no meio de etanol puro de ambos fabricantes, em relação ao álcool combustível, sugere que as impurezas no álcool combustível (principalmente os cloretos) podem ter sido as responsáveis pela instabilidade da possível película na superfície das amostras e pela formação de pites.

A adição de ácido ao meio alcoólico, causou aumento nas taxas de corrosão. Sulfato mostrou-se pouco solúvel nos meios alcólicos puros (etanol e metanol), e portanto não teve efeito significativo no comportamento de corrosão.

Devido ao fato da eletroquímica do meio orgânico não ser bem conhecida, não foi possível detectar quais são as reações catódicas e anódicas envolvidas no fenômeno de corrosão. O que dificultou a interpretação dos ensaios eletroquímicos.

Os resultados dos ensaios realizados com o aço doce em meio de: álcool combustível, metanol e etanol com adições de cloretos, permitiram observar a formação de corrosão por pite, o que tradicionalmente indicaria a ocorrência da passivação do aço nas regiões vizinhas aos pites. Porém um comportamento passivo não foi detectado nas curvas de polarização. Portanto embora tenhamos detectado densidades correntes muito baixas (10^{-6} A/cm^2) não podemos afirmar nada sobre a passividade dos meios.

Os resultados obtidos sem o uso do Clarke mostraram-se mais coerentes, quando comparados aos dos demais ensaios. Por exemplo, no caso do etanol sem adições (NUCLEAR®) a densidade de corrente de corrosão

calculada com auxílio da curva de polarização foi da mesma ordem de grandeza ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) da calculada via ensaio gravimétrico sem Clarke. Vale também ressaltar que o fato dos resultados dos ensaios gravimétricos do etanol e do metanol, tanto sem o uso da solução de decapagem como com seu uso, terem se mostrado muito semelhantes mostra a reprodutibilidade dos ensaios .

Em ensaios, como os de corrosão atmosférica dos aços, onde a solução de Clarke é largamente empregada, a dissolução do metal é desprezível com relação à corrosão; no presente caso ela é maior que a corrosão. Portanto, a utilização do Clarke trouxe problemas, fazendo que a densidade de corrente aumentasse uma ordem de grandeza. Tal fato indica que o Clarke estava retirando material não oxidado do corpo-de-prova, tornando a sua utilização não recomendável na avaliação da corrosão em meios alcoólicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CAPOBIANCO, G., VENTI, P. e BELLUCCI, F. "Influence of water content on corrosion of iron and stainless steels in organic solvents". **Br. Corr. J.**, 25 (2): p. 133-35, Feb., 1990.
- [2] PATY, B. B. e SINGH, D. D. N. "Solvents' role on HCl – induced corrosion of mild steel: its control by propargyl alcohol and metal cations". **Corr. Sci.**, 48 (6): p. 442-46, June, 1992.
- [3] TANAKA, D. K. e WOLYNEC, S. "Corrosão de metais pelos álcoois: revisão bibliográfica". **IN: Simpósio Nacional de Corrosão na Produção e Utilização do Álcool, 3.**, Rio de Janeiro, 7-9 Dez. 1983. Anais. Rio de Janeiro, Ass. Bras. Corrosão, 1983. pp. 1-38.
- [4] WOLYNEC, S. "Corrosão em veículos a álcool: problemas e soluções". **IN: SEMINÁRIO Nacional de Corrosão, 10.**, Rio de Janeiro, 16-20 Maio 1983. Anais. Rio de Janeiro, Ass. Bras. Corrosão, 1983. pp. 17-31.
- [5] KAJIMOTO, Z. P. e WOLYNEC, S. "Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos metálicos em álcool carburante". **IN: ENCONTRO Brasileiro de tratamento de superfície – EBRATS'93, 3.**, São Paulo, 3-6 Out. 1983. Anais. São Paulo, Ass. Bras. Tecnol. Galv. e Tratam. Superfície, 1983. pp. 263-83.
- [6] BRAGA, P. F. Jr., CONEJO, J. G. L., VERAS, M. S. Jr., PORTO, M. F. A., NUCCI, N. L. R., JULIANO, N. M. A. e EIGER, S. "Introdução à engenharia ambiental" Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, 1994. pp. 2-4, 53-74.

- [7] TANAKA, D. K. e WOLYNEC, S. “Exame da corrosão em motor e nos circuitos de alimentação e de descarga de veículos movidos a álcool carburante”. IN: Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão, 12-14 maio 1982, Rio de Janeiro, RJ, p.166.
- [8] WANDERLEY, V. G. et alii. “A corrosividade de alguns materiais metálicos em álcool combustível e em gasolina tipo C – efeito de inibidor de corrosão. IN: Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão, 12-14 maio 1982, Rio de Janeiro, RJ, p. 369.
- [9] VIANNA, R. O. e REHIM, H. A. A. A. “Compatibilidade do álcool etílico hidratado carburante com diferentes metais”. IN: Anais do 10º Seminário Nacional de Corrosão, 16-20 maio 1983, Rio de Janeiro, RJ, p. 86.
- [10] TANAKA, D. K. “Corrosão do aço carbono pelo etanol”, São Paulo, EPUSP, 1984. 170 p. (Tese de doutorado).
- [11] MANSFELD, F. “Passivity and pitting of Al, Ni, Ti and stainless steel in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ”. J. Electrochemical Soc., **120**, (2), 1973, p.188.
- [12] BUTLER, G., MEREER, A.D. “Corrosion of some aluminium casting alloys and cast iron in uninhibited alcohol/water coolant”. Br. Corr. J., **12**, (3), 1977, p. 163.
- [13] MANSFELD, F. “The effect of passivity and pitting of methanol and hydrogen chloride”. J. Electrochemical Soc., **118**, (9), 1971, p. 1412.

- [14] FARINA, C.A., FAITA, G., OLIVIANI, F. "Electrochemical behaviour of iron in methanol and dimethylformamide solutions". Corr. Sci., **18**, 1978, p. 465.
- [15] PERSIANTSEVA, V.P., ROZENFEL'D, I.L. ZORINA, V.E., ENIKEEV, E.Kh., CHURAEVA, M.I. "Corrosion of aluminum, copper and steel in aqueous ethanol". Prot. Met., **15**, (3), 1979, p. 245.
- [16] VIGODORVICH, V.J., TSYGANKOVA, L.E., FILIPOVA, N.V. "Anodic behavior of steel 18N 10T in 1N aqueous-alcoholic solutions of hydrogen chloride". Prot. Met., **10**, (4), 1974, p. 394.
- [17] CARBONEL, N., SATHLER, L. "Influência de íons cloreto em soluções alcoólicas sobre a corrosão do aço carbono". IN: Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão, 12-14 maio 1982, Rio de Janeiro, RJ, p.184.
- [18] OLIVEIRA, M.F., SATHLER, L. "MIRANDA, L.R. "Influência da concentração de água sobre as características eletroquímicas do aço AISI 1010 em soluções de álcool etílico". IN: Anais do 7º Seminário Nacional de Corrosão, 11-13 junho 1980, Rio de Janeiro, RJ, p.104.
- [19] WEXLER, S.B., et al. "Estudo da corrosividade do aço carbono em álcool etílico hidratado; influência da presença de ácido acético". IN: Anais do 8º Seminário Nacional de Corrosão, 10-12 junho 1981, Rio de Janeiro, RJ, p. 217
- [20] JOHNSON, J.W., et al. "The anodic dissolution of beryllium in non-aqueous solutions", Corr. Sci., **17**, 1977, p. 813.

- [21] VORSTER, S.W. "Corrosion of Al alloys in CH₃OH + CCl₄", Corr. Sci., **9**, 1989, p. 801.
- [22] ENGLERT, G., MULLER, I.L. "Corrosão de aço 1020 em meio alcoólico, adicionado de inibidores". IN: Anais do 8º Seminário Nacional de Corrosão, 10-12 junho 1981, Rio de Janeiro, RJ, p.70.
- [23] "Organic, inorganic, organometallic and electronic grade research chemicals, puratronics, ultrapure chemicals, pure metals, alloys, research grade gases and analytical standards". IN: Alfa Catalog 1983-84, Massachusetts, June 1983. pp. 252.
- [24] WOLYNEC, S. "Corrosão e proteção dos materiais". IN: **Apostila da disciplina PMT-514.**, São Paulo, Março 1994. Capítulo 4, pp. 4.6.