

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO-CARBONO ABNT  
1006 EM MEIO ETANÓLICO NA PRESENÇA DE CAFEÍNA**

Dissertação de Mestrado

Letícia Guerreiro da Trindade

Porto Alegre, Agosto de 2008.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Letícia Guerreiro da Trindade  
Química Industrial

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO-CARBONO ABNT  
1006 EM MEIO ETANÓLICO NA PRESENÇA DE CAFEÍNA**

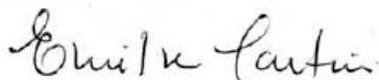
Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves  
Orientador

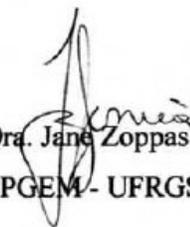
Porto Alegre, Agosto de 2008.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 08/2006 e 07/2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Reinaldo Simões Gonçalves. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

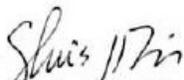
**Comissão Examinadora:**



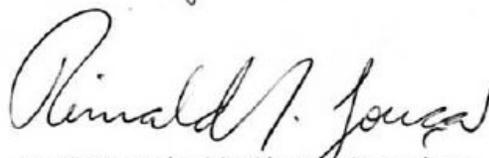
Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini  
IQ - UFRGS



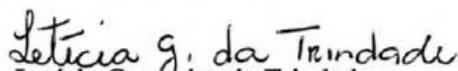
Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira  
PPGEM - UFRGS



Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias  
IQ - UFRGS



Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves  
Orientador

  
Leticia Guerreiro da Trindade

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Reinaldo Simões Gonçalves, pela orientação, pelo auxílio, disponibilidade de tempo e material.

Ao programa de pós-graduação em química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela oportunidade de execução deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

A banca examinadora, em especial a Profa. Emilse Maria Agostini Martini.

Aos colegas e amigos do laboratório de eletroquímica, em especial a Viviane Dalmoro pela amizade e pelos esclarecimentos prestados e, a Katiúscia Machado Nobre pela amizade.

De um modo especial aos meus pais, pessoas que sempre foram exemplos de coragem, amor, determinação e perseverança.

A minha irmã e a minha prima Laura, pelo imenso apoio, incentivo, paciência e amor.

## **LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA DISSERTAÇÃO**

-Trindade, L. G; Nobre, K. M; Gonçalves, R. S., Evidências da viabilidade do uso da cafeína como inibidora sobre os processos de corrosão do aço carbono, XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Águas de Lindóia, 2007.

-Trindade, L. G; Nobre, K. M; Gonçalves, R. S., Caracterização da ação inibidora da cafeína nos processos corrosivos em meio etanólico: I-Estudos com aço carbono ABNT 1005, 30° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007.

-Corrosio Science, Evidence of caffeine adsorption on low-carbon steel surface in ethanol, submetido.

-Química Nova, Uso da cafeína como inibidora de corrosão em ambiente etanólico, em preparação.

## Sumário

Agradecimentos.....	IV
Lista de trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na Dissertação.....	V
Lista de Figuras.....	IX
Lista de Tabelas.....	XV
Lista de Símbolos.....	XVII
Resumo.....	XVIII
Abstract.....	XIX
1–Introdução.....	1
2–Revisão Bibliográfica.....	5
2.1–Mecanismos de dissolução e deposição do ferro.....	5
2.2–Processos corrosivos em meio etanólico.....	7
2.3–Inibidores naturais e inibidores que são ambientalmente aceitáveis.....	10
2.4–Estudos anteriores com a cafeína.....	15
3–Parte Experimental.....	18
3.1–Eletrodo de Trabalho.....	18
3.2–Eletrodo Auxiliar.....	19
3.3–Eletrodo de Referência.....	19
3.4–Tratamento prévio dos eletrodos.....	19
3.5–Soluções.....	19
3.6–Instrumental.....	20
3.7–Metodologia.....	20
3.7.1–Variáveis Exploradas.....	20
3.7.2–Ensaio de perda de massa.....	21
3.7.3–Voltametria Cíclica.....	22
3.7.4–Curvas de polarização.....	23
3.7.5–Cronoamperometria.....	23
3.7.6–Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	24
4–Resultados e Discussão.....	26

4.1–Caracterização do comportamento eletroquímico do metal no meio etanólico.....	26
4.1.1–Efeito da presença de água.....	27
4.1.2–Efeito da presença de quantidades controladas cloreto no meio com perclorato..	29
4.1.3–Efeito da presença de ácido acético.....	30
4.2–Efeito da presença da cafeína.....	31
4.2.1–Ensaio de perda de massa.....	31
4.2.1.1–Ensaio de perda de massa não acelerados em etanol p.a.....	32
4.2.1.2–Ensaio de perda de massa acelerada em etanol p.a.....	33
4.2.2–Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	35
4.2.2.1–Estudos com ácido acético.....	39
4.3–Determinação dos parâmetros que afetam os processos de adsorção.....	42
4.3.1–Voltametria cíclica.....	42
4.3.1.1–Determinação do potencial de adsorção ( $E_{ads}$ ).....	42
4.3.1.1.1–Estudos com LiCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	42
4.3.1.1.2–Estudo com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	44
4.3.1.2–Determinação do tempo de adsorção.....	46
4.3.1.2.1–Estudos com LiCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	46
4.3.1.2.2–Estudos com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	47
4.3.1.3–Efeito da concentração de cafeína.....	48
4.3.1.3.1–Estudos com LiCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	48
4.3.1.3.2–Estudos com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	49
4.3.1.4–Efeito da adição de contaminantes.....	51
4.3.1.4.1–Efeito da presença de água.....	51
4.3.1.4.1.1–Estudos com LiCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	51
4.3.1.4.1.2–Estudos com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	52
4.3.1.5–Estudos com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	53
4.3.1.5.1–Efeito da adição de ácido acético.....	53
4.3.1.5.2–Efeito da adição de quantidades controladas de cloreto.....	54
4.3.2–Curvas de Tafel.....	54
4.3.2.1–Estudos com etanol p.a. com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> .....	55

4.3.2.2–Estudos com Etanol p.a. com LiCl 0,10mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	58
4.3.2.3- Curvas de polarização – Estudos com adição de contaminantes.....	60
4.3.2.3.1–Adição de 4% de água (v/v) – Estudos com cloreto de lítio.....	60
4.3.2.3.1.1–Adição de 4% de água (v/v) – Estudos com perclorato de lítio.....	62
4.3.2.3.2–Adição de ácido acético – Estudos com perclorato de lítio.....	64
4.3.2.3.3–Adição de cloreto em quantidades controladas – estudos.....	65
com perclorato de lítio	
4.3.3–Cronoamperometria.....	66
4.3.3.1–Estudos com LiCl 0,10 molL <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	66
4.3.3.2–Estudos com LiClO <sub>4</sub> 0,10 molL <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.....	67
4.3.3.3–Estudos com adição de água.....	68
4.3.3.3.1–Estudos com LiCl como eletrólito suporte.....	68
4.3.3.3.2–Estudos com LiClO <sub>4</sub> como eletrólito suporte.....	69
4.3.3.4–Estudos com LiClO <sub>4</sub> como eletrólito suporte.....	70
com adição controlada de cloreto.	
4.3.3.5–Estudos com LiClO <sub>4</sub> como eletrólito suporte.....	71
com adição de ácido acético	
5–Conclusões.....	75
6–Referências Bibliográficas.....	78

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Fórmula estrutural da cafeína (1,3,7-trimetilxantina).....19
- Figura 2: Experimento de cronoamperometria: a) forma de onda do.....24  
sinal de excitação e b) resposta do sistema para este tipo de excitação.
- Figura 3: Curva ciclovoltagemétrica obtida para o eletrodo de aço-carbono,.....26  
em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ .
- Figura 4: Curva ciclovoltagemétrica obtida para o eletrodo de aço-carbono,.....26  
em etanol p.a. com  $\text{LiCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , registradas a  $20 \text{ mV/s}$ .
- Figura 5: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono,.....27  
em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $10 \text{ mV/s}$ ; a) em etanol  
p.a. e, b) em etanol p.a. com adição de 4 % de água (v/v).
- Figura 6: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono,.....28  
em etanol p.a. com  $\text{LiCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem água. e,  
b) com adição de 4 % de água (v/v).
- Figura 7: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono,.....29  
em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem adição de cloreto,  
b) com adição de 100 ppm de cloreto, c) com adição de 500 ppm de cloreto e,  
d) com adição de 1000 ppm de cloreto.
- Figura 8: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono,.....30  
em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem ácido acético,  
b) com adição de 10 ppm de ácido acético e, c) com adição de 50 ppm de ácido acético.

Figura 9: Diagrama de Nyquist para o aço-carbono em etanol p.a.....	36
com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a) na ausência e, b) na presença de cafeína $30,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .	
Figura 10: Isoterma de adsorção de Langmuir da cafeína.....	39
sobre a superfície do aço-carbono em etanol p.a., com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , determinada por EIE.	
Figura 11: Diagrama de Nyquist para o aço-carbono em etanol.....	40
com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , contaminado com 50 ppm de ácido acético a) na ausência, b) na presença de cafeína $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e, c) na presença de cafeína $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ .	
Figura 12: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo.....	43
de aço-carbono, em etanol p.a. com $\text{LiCl}$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , registradas a $20 \text{ mV/s}$ . a) na ausência e, b) na presença de cafeína $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ .	
Figura 13: Variação dos valores de $\Delta j$ determinados a partir.....	44
dos voltamogramas no potencial de $-0,10 \text{ V}$ em função do potencial de adsorção.	
Figura 14: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo.....	45
de aço-carbono, em etanol com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de, registradas a $10 \text{ mV/s}$ ; a) na ausência e, b) na presença de cafeína $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ .	
Figura 15: Variação dos valores de $\Delta j$ determinados.....	45
a partir dos voltamogramas no potencial de $-0,10 \text{ V}$ em função do potencial de adsorção.	
Figura 16: Efeito do tempo de adsorção sobre os valores.....	46
de $\Delta j$ para a cafeína sobre o eletrodo de aço-carbono em etanol, com $\text{LiCl}$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.	
Figura 17: Efeito do tempo de adsorção para a cafeína sobre.....	47
o eletrodo de aço-carbono em etanol p.a., com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.	

Figura 18: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo.....	48
de aço-carbono, em etanol com LiCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> , registradas a 20 mV/s; a) na ausência, b) na presença de cafeína 10,0 mmol L <sup>-1</sup> e, c) na presença de cafeína 20,0 mmol L <sup>-1</sup> .	
Figura 19: Variação de Δj em função da concentração.....	49
de cafeína adicionada no meio etanólico contendo LiCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> .	
Figura 20: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo.....	50
de aço-carbono, em etanol com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> , registradas a 10 mV/s; a) na ausência, b) na presença de cafeína 10,0 mmol L <sup>-1</sup> e, c) na presença de cafeína 20,0 mmol L <sup>-1</sup> .	
Figura 21: Variação de Δj em função da concentração.....	50
de cafeína adicionada no meio etanólico contendo LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito.	
Figura 22: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo.....	51
de aço-carbono, em etanol com LiCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> contaminado com 4 % de água(v/v), registradas a 20 mV/s; a) na ausência, b) na presença de cafeína 0,10mmol L <sup>-1</sup> e, c) na presença de cafeína 1,0 mmol L <sup>-1</sup> .	
Figura 23: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo.....	52
de aço-carbono, em etanol com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> , contaminado com 4 % de água (v/v), registradas a 10 mV/s; a) na ausência, b) na presença de cafeína 10,0 mmol L <sup>-1</sup> e, c) na presença de cafeína 20,0 mmol L <sup>-1</sup> .	
Figura 24: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo.....	53
de aço-carbono, em etanol p.a. com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> registradas a 20 mV/s; a) sem ácido acético, b) com adição de 50 ppm de ácido acético e, c) com adição de 50 ppm de ácido acético e cafeína 0,50 mmol L <sup>-1</sup> .	

Figura 25: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo.....54  
de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem  
cloreto, b) com adição de  $1000 \text{ ppm}$  de cloreto, c) com adição de  $1000 \text{ ppm}$  de cloreto e  
cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Figura 26: Curvas de Tafel para o aço-carbono em etanol p.a.....55  
com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte,  $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ ; a) na ausência e, b) na  
presença de cafeína  $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Figura 27: Isoterma de adsorção de Langmuir.....57  
da cafeína sobre a superfície do aço-carbono em etanol p.a. contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 28: Curvas de Tafel para o aço-carbono em etanol p.a.....58  
com  $\text{LiCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte,  $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ ; a) na ausência e, b) na  
presença de cafeína  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Figura 29: Isoterma de adsorção de Langmuir da adsorção.....60  
da cafeína sobre a superfície do aço-carbono em etanol p.a. contendo  $\text{LiCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 30: Curvas de Tafel obtida para o eletrodo de aço-carbono,.....61  
em etanol p.a., com  $\text{LiCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, contaminado com  $4 \%$  de  
água (v/v), registradas a  $1,0 \text{ mV/s}$ , a) na ausência e, b) na presença de cafeína  $0,50$   
 $\text{mmol L}^{-1}$ .

Figura 31: Curvas de Tafel obtida para o eletrodo de aço-carbono.....63  
em etanol p.a. com perclorato de lítio como eletrólito suporte, contaminado com  $4 \%$  de  
água (v/v), registradas a  $1,0 \text{ mV/s}$ ; a) na ausência e, b) na presença de cafeína  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Figura 32: Curvas de Tafel obtida para o eletrodo.....65  
de aço-carbono em etanol p.a. com perclorato de lítio como eletrólito suporte, registradas a 1,0mV/s, contaminada com 50ppm de ácido acético; a) na ausência e, b) na presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup>

Figura 33: Curvas de Tafel obtida para o eletrodo de.....66  
aço-carbono em etanol p.a. com perclorato de lítio como eletrólito suporte, contaminada com 1000 ppm de cloreto, registradas a 1,0mV/s; a) na ausência e, b) na presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup>.

Figura 34: Curvas cronoamperométricas obtidas para o eletrodo de.....67  
aço-carbono, em etanol com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, com o valor de potencial fixo em -0,10 V por 600 segundos, a) na ausência, b) na presença de cafeína 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e c) na presença de cafeína 10,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Figura 35: Curvas cronoamperométricas obtidas para o.....68  
eletrodo de aço-carbono, em etanol com LiClO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, em um potencial fixo de 0,30 V por 600 segundos, a) na ausência, b) na presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup> e c) na presença de cafeína 10,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Figura 36: Curvas cronoamperométricas obtidas para o.....69  
eletrodo de aço-carbono, em etanol com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, e adição de 4 % de água (v/v), com o valor de potencial fixo em -0,10 V por 600 segundos; a) ausência, b) na presença de cafeína 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e, c) na presença de cafeína 10,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Figura 37: Curvas cronoamperométricas obtidas para o.....70  
eletrodo de aço-carbono, em etanol com LiClO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, e adição de 4 % de água (v/v), com o valor de potencial fixo em 0,30 V por 600 segundos: a) ausência, b) na presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup> e, c) na presença de cafeína 10,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Figura 38: Curvas cronoamperométricas obtidas para o.....71  
eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$ ,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e adição de 1000 ppm de  
cloreto, com o valor de potencial fixo em  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos, a) na ausência, b) na  
presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Figura 39: Curvas cronoamperométricas obtidas para o.....72  
eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , e adição de 50 ppm de ácido  
acético, com o valor de potencial fixo em  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos; a) na ausência, b) na  
presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

## LISTA DE TABELAS

Tabela I–Composição química média da chapa de aço carbono.....	18
Tabela II–Valores de perda de massa por unidade de área e..... de eficiência de proteção ( $\eta$ ), para os ensaios de corrosão por longo tempo de imersão, para o aço-carbono em etanol p.a., na presença e ausência de cafeína, sem adição de eletrólito suporte.	33
Tabela III–Valores de perda de massa por unidade de área e..... de eficiência de proteção ( $\eta$ ), para os ensaios de corrosão acelerados sob polarização anódica no potencial de 0,00 V (Ag/AgCl), para o aço-carbono em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte na presença de cafeína.	34
Tabela IV–Valores de perda de massa por unidade de área e..... de eficiência de proteção ( $\eta$ ), para os ensaios de corrosão acelerados sob polarização anódica no potencial de 0,00 V (Ag/AgCl), para o aço-carbono em etanol p.a. com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte, na presença de cafeína.	35
Tabela V–Parâmetros de impedância para a corrosão..... do aço-carbono em etanol p.a. na ausência e na presença de cafeína com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> de como eletrólito suporte.	37
Tabela VI–Parâmetros de impedância para a corrosão..... do aço-carbono em etanol p.a. na ausência e na presença de cafeína, contaminado com 50 ppm de ácido acético e com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte.	41
Tabela VII–Parâmetros de Tafel e a correspondente eficiência..... de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com LiClO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> como eletrólito suporte, na ausência e na presença de cafeína.	56

Tabela VIII–Parâmetros de polarização e correspondente.....59  
eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>  
como eletrólito suporte, na ausência e na presença de cafeína.

Tabela IX–Parâmetros de polarização e a correspondente.....62  
eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>  
como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), na ausência e na presença de  
cafeína.

Tabela X–Parâmetros de polarização e correspondente.....64  
eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com LiClO<sub>4</sub> 0,10 mol  
L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), na ausência e na presença  
de cafeína.

Tabela XI–Tabela comparativa das cargas de.....73  
oxidação obtidas através das curvas cronoamperométricas, com LiCl como eletrólito  
suporte.

Tabela XII–Tabela comparativa das cargas de.....74  
oxidação obtidas através das curvas cronoamperométricas, com LiClO<sub>4</sub> como eletrólito  
suporte.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{IN}$	-Concentração de inibidor
$C$	-Concentração
$E_{ads}$	-Potencial de adsorção
$t_{ads}$	-Tempo de adsorção
$I$	-Corrente
$t$	-Tempo
$E$	-Potencial
$E_i$	-Potencial inicial
$E_f$	-Potencial final
$E_{corr}$	-Potencial de corrosão
$\Delta m/A$	-Variação de massa por unidade de área exposta
$\eta$	-Eficiência de proteção
EIE	-Espectroscopia de impedância eletroquímica
$R_{tc}$	-Resistência a transferência de carga
$C_{dl}$	-Capacitância da dupla camada
$\theta$	-Fração da superfície coberta pelas moléculas adsorvidas
EI	-Eficiência de inibição da corrosão
$j$	-Densidade de corrente
$\Delta j$	-Decréscimo da densidade de corrente
$I_{corr}$	-Densidades de correntes de corrosão
$v$	-Velocidade de varredura de potencial
$K$	-Constante de equilíbrio
$\Delta G_{ads}^{\circ}$	-Variação da energia livre de adsorção de Gibbs
pH	-Potencial hidrogeniônico
ppm	-Partes por milhão

## RESUMO

### COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO-CARBONO ABNT 1006 EM MEIO ETANÓLICO NA PRESENÇA DE CAFEÍNA

Neste trabalho foi investigado o efeito inibidor da cafeína nos processos corrosivos do aço-carbono em etanol p.a., utilizando como eletrólito suporte LiCl ou LiClO<sub>4</sub>. Avaliou-se também o efeito inibidor do composto sobre o comportamento do metal em soluções mais agressivas, com adição de água, cloreto e ácido acético, na presença e na ausência de cafeína. As propriedades inibidoras da cafeína foram avaliadas por ensaios de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica, curvas de Tafel e cronoamperometria. As curvas de Tafel mostraram tratar-se de um inibido anódico. As diferentes técnicas utilizadas tiveram um resultado similar, mostrando que a cafeína é um bom inibidor para o aço-carbono em etanol, inclusive quando se aumenta a agressividade do meio, com adição de contaminantes. As medidas mostraram que o primeiro passo da interação entre a cafeína e a superfície do metal é através do processo de adsorção. Os valores encontrados para a variação da energia livre de adsorção de Gibbs sugerem um processo de adsorção químico e espontâneo. Em alguns casos constatou-se a diminuição da eficiência de proteção para valores de concentrações maiores de cafeína. Este resultado foi relacionado ao efeito quelante do composto. Alguns dos métodos utilizados mostraram que, mesmo no meio onde se simulou a presença de ácido acético como contaminante, a cafeína participa no sentido de melhorar a eficiência de inibição. A presença de cloreto, analisado como contaminante, também não impediu a cafeína de atuar como inibidora dos processos corrosivos do metal.

## ABSTRACT

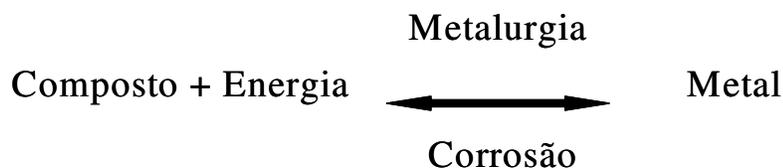
### ELECTROCHEMISTRY BEHAVIOR OF LOW-CARBON STEEL ABNT 1006 IN ETHANOLIC MEDIUM IN THE PRESENCE OF CAFFEINE

In this work it was determined the inhibitory effect of caffeine on the corrosion processes of low-carbon steel in pure ethanol, using Lithium chloride or Lithium perchlorate as supporting electrolyte. More aggressive solutions containing water, chloride and acetic acid were tested also in absence and in the presence of caffeine. The inhibitory ability of caffeine was confirmed by weight loss experiments; cyclic voltammetry; polarization curves; chronoamperometric tests and electrochemical impedance spectroscopy studies. It is presented experimental evidences by Tafel curves that caffeine has an ability to block anodic charge transfer reactions on the electrode surface. Despite of the different methodologies used it was unequivocal the conclusion that caffeine may be considered an excellent corrosion inhibitor for the low-carbon steel in ethanol even at more aggressive conditions. It was unequivocal from the measurements to conclude that the first step of the interaction between the electrode surface and caffeine started with the adsorption process. The values of free adsorption Gibbs energy determined suggest a chemical and spontaneous process. However, in some experiments it was clear the chelating effect of the caffeine. The addition of acetic acid as contaminant it was observed a kind of synergism between caffeine and acetate anion. The inhibitory effect of the caffeine was visible even in the presence of a controlled amount of chloride as contaminant.

## 1-INTRODUÇÃO

O termo “corrosão” pode ser definido como a reação do metal com os elementos de um determinado meio, na qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, a superfície metálica perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o produto de corrosão formado torna-se extremamente pobre em termos destas propriedades <sup>(1)</sup>.

Considerações de ordem termodinâmica explicam a relativa facilidade com que ocorre a deterioração dos metais não nobres. Sabe-se que a obtenção de um metal faz-se às custas de uma grande quantidade de energia fornecida pelos processos metalúrgicos como mostra a expressão <sup>(2)</sup>:



A maioria dos metais é encontrada na natureza na forma combinada, como minerais, e reduzidos ao estado metálico pela introdução de energia suficiente para o processo. Logo após a redução, o metal tende a reverter para um estado não metálico <sup>(1)</sup>.

Mesmo que a termodinâmica faça uma previsão da possibilidade de uma determinada reação ocorrer espontaneamente, ela nada diz a respeito da velocidade com que tal reação vai ocorrer. É exatamente esse fator, ou seja, a velocidade com que ocorre a maior parte dos processos de corrosão, que permite utilizar metais na vida diária.

Uma vez obtido o metal, sendo esse posto em contato com o meio ambiente, forma-se um sistema termodinamicamente instável, pois os metais, de um modo geral, possuem grande afinidade pelo oxigênio, enxofre e água, reagindo com eles, liberando energia e retornando, algumas vezes, ao seu estado inicial.

De todos os metais, o ferro é o mais utilizado. Como é muito abundante e de fácil obtenção através de seus minérios, o ferro se tornou indispensável para a manufatura de qualquer material.

A importância de se estudar os fenômenos de corrosão reside nos fatos de que os problemas causados por ela são frequentes e ocorrem em várias atividades, como por exemplo, na indústria química, petrolífera, petroquímica, da construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, marítimo, nos sistemas de telecomunicação, na odontologia e na medicina <sup>(2)</sup>. Outros fatores importantes que justificam os estudos relativos à corrosão são o econômico e o da conservação das reservas minerais.

No que diz respeito aos métodos de controle e prevenção da corrosão podem ser citados como mais utilizados: o uso de metais e ligas resistentes à corrosão, modificação do projeto, especificação e processo construtivo, modificação do meio corrosivo, uso de inibidores, uso de revestimentos, entre outros <sup>(3)</sup>.

Em muitos casos, é mais econômico modificar o meio corrosivo do que o metal, principalmente quando se tem pouco volume de solução e em sistemas fechados. Em particular, nesses casos, a adição de inibidores permite associar a eficiência de proteção ao baixo custo do método <sup>(2)</sup>.

Os inibidores de corrosão atuam diretamente sobre as reações catódicas e/ou anódicas, diminuindo a velocidade de corrosão do metal no meio agressivo.

Os inibidores de corrosão podem ser classificados de diferentes maneiras <sup>(2,3)</sup>:

a) quanto ao mecanismo de ação:

- oxidantes
- não oxidantes
- anódicos
- catódicos
- de adsorção

b) quanto à composição

- orgânicos
- inorgânicos

c) quanto à forma de aplicação

- solução
- dispersão
- volátil

Os inibidores classificados como de adsorção controlam a velocidade de corrosão, influenciando tanto as reações anódicas, como as catódicas <sup>(3)</sup>. Nesse grupo, estão incluídas as substâncias orgânicas, que se adsorvem na superfície metálica, formando uma película e inibindo as reações eletroquímicas.

As camadas delgadas, formadas pelos inibidores de corrosão e que protegem o metal do meio agressivo, são afetadas por diversos fatores, entre os quais velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado para o tratamento, temperatura do sistema, tipo de substrato. Estudos anteriores mostraram que as condições ideais que favorecem a adsorção da substância orgânica e, conseqüentemente, aumentam a sua eficiência de proteção, dependem do potencial aplicado ao eletrodo ( $E_{ads}$ ), do tempo necessário para se atingir o máximo de recobrimento ( $t_{ads}$ ) e da pureza do inibidor.

Presentemente existe uma preocupação ambiental no sentido de minimizar danos ao ambiente ou utilizar produtos não tóxicos e compatíveis com o meio ambiente evitando impactos e passivos ambientais. Daí a necessidade de criar tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão.

A pesquisa por novos compostos mais aceitáveis do ponto de vista ambiental, levaram a estudos de inibidores como heptanoato de sódio <sup>(4)</sup> derivados da ftalazina <sup>(5)</sup> derivados imidazólicos não tóxicos <sup>(6)</sup> e do ácido ascórbico <sup>(7)</sup>.

A cafeína atua como a maior parte dos inibidores orgânicos não tóxicos, por formação de uma camada adsorvida sobre uma superfície do metal <sup>(8)</sup> o que pode ser comprovado por estudos anteriores da ação inibidora da cafeína nos processos corrosivos do cobre <sup>(9)</sup>.

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos por diferentes metodologias eletroquímicas como medida do potencial de circuito aberto (PCA), medidas potenciodinâmicas (Voltametria Cíclica e Curvas de Polarização), medidas de perda de massa acelerada e por longo tempo de imersão e medidas de impedância eletroquímica, com os quais se obteve evidências da atuação da cafeína como inibidor de corrosão do aço-carbono em meio etanólico.

A escolha do eletrodo de trabalho baseou-se na aplicabilidade do aço-carbono nas mais variadas atividades como constituinte principal de praticamente todas as estruturas metálicas.

O meio etanólico foi escolhido por se tratar de um combustível não fóssil, cujo uso tende a se expandir em todo o mundo. O armazenamento e transporte desse combustível são feitos, normalmente, em recipientes confeccionados com metais de baixo custo (aço-carbono), porém pouco resistentes à ação corrosiva do meio. A adição de inibidores de adsorção tende a favorecer o tempo de vida útil destes metais.

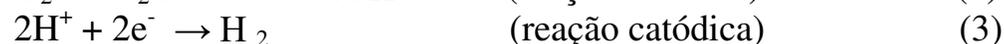
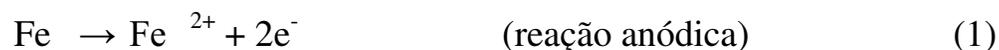
## 2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1-MECANISMOS DE DISSOLUÇÃO E DEPOSIÇÃO DO FERRO

Os estudos relacionados à corrosão objetivam caracterizar e, quando possível, controlar os processos envolvidos no desgaste de peças metálicas em contato com diferentes meios.

Segundo Sculli <sup>(10)</sup>, o meio que contém água pode provocar diferentes formas de corrosão. No entanto, todas estas se baseiam fundamentalmente em reações anódicas e catódicas que ocorrem simultaneamente sobre a superfície do metal, isto é, o mecanismo que envolve as reações eletroquímicas é o mesmo.

Os processos eletroquímicos envolvendo o ferro, em meio aquoso ácido, citados por Fontana e Greene envolvem as seguintes reações <sup>(11)</sup>:

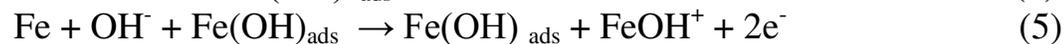


De acordo com os autores <sup>(11)</sup>, a velocidade de uma reação eletroquímica é limitada por vários fatores químicos ou físicos e pode ser polarizada ou retardada por estes. A polarização por ativação refere-se aos processos eletroquímicos que podem ser controlados pela seqüência de reações na interface metal-solução. A polarização por concentração refere-se às reações eletroquímicas que são controladas pela difusão de alguma espécie eletroativa no eletrólito.

A maioria dos trabalhos experimentais publicados procura enquadrar o comportamento do ferro em diferentes eletrólitos no modelo proposto por Heusler <sup>(12)</sup> ou no proposto por Bockris <sup>(13)</sup>.

Heusler <sup>(12)</sup> propôs um mecanismo para explicar a resposta transitória de um ânodo de ferro em meio ácido observada sob condições galvanostáticas e que depois ele próprio confirmou por meio de medidas potencioestáticas.

A primeira etapa seria a adsorção e posteriormente a descarga de hidroxilas na superfície do ânodo para formar o catalisador  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ :





Sob condições estacionárias a velocidade da reação global é a da etapa (5).

Deve-se observar que a espécie  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$  não é consumida (por isso o nome catalítico) e que a velocidade da reação é proporcional a concentração de  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ .

Bockris, Drazic e Despic <sup>(13)</sup> discutiram a cinética envolvida na reação de deposição e dissolução do eletrodo de ferro em diferentes meios, com base em dados levantados a partir de medidas de transientes galvanostáticos. Os autores consideraram o fato da velocidade de deposição e/ou dissolução do ferro em soluções ácidas ser uma função do pH. Os resultados experimentais obtidos foram explicados em função de dois caminhos para a reação anódica:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Onde e.d.r. é a etapa determinante da reação.

Em outro trabalho, os mesmos autores <sup>(14)</sup> determinaram, por medidas potenciostáticas e galvanostáticas, que impurezas contidas no ferro não provocam nenhuma alteração no mecanismo e na cinética das reações no eletrodo. Entretanto, no ferro puro, a velocidade de desprendimento de hidrogênio é bem menor (reação catódica).

O mecanismo da dissolução anódica do ferro, pode ocorrer de duas maneiras, dependendo da subestrutura do sólido <sup>(15)</sup>: pelo mecanismo de reações não catalisadas proposto por Bockris <sup>(13)</sup> ou através do mecanismo proposto por Heusler <sup>(12)</sup>, envolvendo reações catalisadas, que dependem da atividade superficial do sólido.

Mecanismo da reação de dissolução do ferro proposto por Hilbert, Miyoshi, Eickorn e Lorenz envolve as seguintes etapas <sup>(15)</sup>:

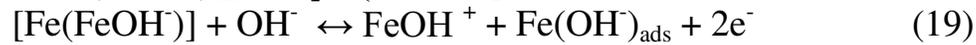
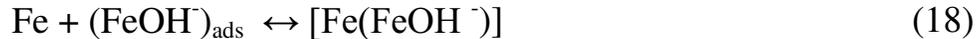




Mecanismo catalisado:



Mecanismo não-catalisado:



Os mesmos autores, em outros trabalhos <sup>(16)</sup>, observaram que a reação de deposição catódica do ferro em soluções ácidas segue mecanismos diferentes, dependendo do pH. Em pH<2,8, os dados cinéticos mostram que o mecanismo seguido corresponde ao não catalisado, enquanto que em pH>2,8 ocorre o catalisado.

Outro trabalho <sup>(17-18)</sup> confirma, por medidas de impedância faradaica, que a dissolução do ferro na zona ativa ocorre em dois estágios eletroquímicos ligados pela espécie  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ .

Mais tarde Lorenz e colaboradores <sup>(19-21)</sup> confirmaram a presença da espécie  $[\text{Fe}(\text{OH})_n]_{\text{ads}}$  (n=1,2,3) em soluções que apresentavam concentrações diferentes de oxigênio na faixa de pH entre 3 e 6.

## 2.2-PROCESSOS CORROSIVOS EM MEIO ETANÓLICO

A crise provocada pelos elevados custos do petróleo originou a necessidade da utilização do etanol como combustível nos motores à combustão interna, em substituição à gasolina. Devido a sua natureza, o etanol apresenta alguns aspectos de corrosão diferentes dos apresentados pela gasolina.

No Brasil, o uso de etanol como combustível em veículos automotores, principalmente a partir de 1975 com o Pró-álcool (Programa Nacional do Álcool), despertou grande interesse no estudo da resistência à corrosão dos materiais em contato com esse meio, como motores a álcool, sistemas de transporte e de armazenamento desse combustível. Trabalhos publicados na década de 80 revelaram que a corrosão dos diversos

metais e ligas está relacionada com as impurezas provenientes do processo de fabricação do etanol combustível, tais como água, cloreto, ácido acético, sulfato, aldeído e de éster.

D'Alkaine, Rúvolo Filho e Bulhões <sup>(22)</sup> utilizaram técnicas potencioestáticas e galvanostáticas, para analisar o comportamento do aço 1020 em etanol 96 %. Pelas técnicas utilizadas observaram que o aço 1020 em soluções etanólicas pode apresentar ataque localizado e a importância desse ataque depende das condições de preparação superficial e também, que a corrente de redução do oxigênio sobre o aço 1020 em etanol foi muito alta devendo ser esta a causa fundamental dos processos de corrosão em etanol até potenciais de -1100 mV. Após esse potencial até -2000 mV a única reação importante demonstrou ser a da reação de hidrogênio.

Carbonel e Sathler <sup>(23)</sup> estudaram a influência da concentração de íons cloreto em soluções alcoólicas sobre a corrosão do aço-carbono, na presença e na ausência de água e na presença e na ausência de oxigênio, à temperatura ambiente. Em álcool p.a. com adições de cloreto não foi observada corrosão evidente, por outro lado, com adição de 6% de água e com adições de cloreto, o aço corrói e a corrosão aumenta com a concentração de cloreto e do tempo de imersão. Em etanol p.a. na ausência de oxigênio não foi observada corrosão e isso se deve à ausência de agentes agressivos ao meio. A presença de oxigênio em soluções alcoólicas resulta no aumento da corrosão do aço, que é mais acentuada quando se tem simultaneamente água e cloreto no álcool.

Englert e Muller <sup>(24)</sup> utilizaram como inibidores do aço-carbono do tipo AISI-1020 em etanol, trietanolamina e um aditivo comercial ("Proal", marca registrada da Bardahl). Os resultados obtidos por curvas de polarização anódica e catódica não mostraram qualquer inibição importante com a adição de inibidor comercial. Porém, com a adição de trietanolamina há uma fraca inibição, que desaparece com a agitação do meio.

Gonçalves e Coradini <sup>(25)</sup> estudaram os processos de corrosão que ocorrem sobre o aço-carbono em soluções de etanol, utilizando álcool propargílico como inibidor. A eficiência do inibidor foi avaliada por medidas de condutividade elétrica da solução, variando-se a quantidade de água, a concentração de ácido acético e a concentração de álcool propargílico. Os resultados mostraram que a condutividade elétrica da solução muda proporcionalmente com as espécies de Fe(II) ou Fe(III) que são formadas durante o processo de corrosão. Esta mudança depende da concentração de água e de ácido acético no

meio. Os produtos de corrosão são formados, diminuindo os valores da condutividade da solução. Isto pode ser considerado como uma evidencia de que espécies iônicas estão desaparecendo com estes compostos. O álcool propargílico mostrou-se eficiente como inibidor neste meio, porém sua eficiência de proteção depende da concentração de ácido acético no meio.

Gonçalves, Coradini e Olivera <sup>(26)</sup> estudaram o efeito inibidor do íon acetato na corrosão do aço-carbono em etanol hidratado, através de medidas da condutividade da solução, medidas potenciodinâmicas e por perda de massa. Os resultados experimentais mostraram que a taxa de perda de massa diminui proporcionalmente com o aumento da concentração de água em  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido acético. Um efeito similar foi observado nas medidas de condutância das soluções. Voltamogramas cíclicos indicaram que a interação depende da concentração de íons acetato. A carga relacionada com a oxidação anódica do eletrodo diminui com o aumento da concentração do íon acetato, e o potencial de corrosão desloca-se para valores mais anódicos, indicando que um processo anódico é inibido. Todas essas considerações levam a conclusão de que o íon acetato adsorvido é a espécie mais provável envolvida no processo da inibição da corrosão do aço-carbono.

Gonçalves e Olivera <sup>(27)</sup> pesquisaram a eficiência de proteção do furfural nos processos corrosivos do aço-carbono em meio etanólico. Os parâmetros estudados foram: concentração de furfural, concentração de ácido acético, potenciais de adsorção e concentração de oxigênio. Pelos resultados obtidos chegou-se a conclusão de que a eficiência de inibição do furfural depende da concentração do inibidor. Medidas de perda de massa mostraram que com  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  do inibidor obtém-se a melhor eficiência de inibição, chegando a 90 % de proteção. Em um meio mais agressivo, com adição de ácido acético  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , a presença de furfural diminui a corrosão do metal em 90 %. O processo de formação do filme na superfície do metal não é instantâneo, dependendo do potencial aplicado no eletrodo. As densidades de corrente, catódica e anódica, diminuem com o aumento da concentração de furfural. Em solução aerada, somente a densidade de corrente anódica diminui com a presença do inibidor. Isto pode ser relacionado com a influência do oxigênio na formação do filme na superfície metálica.

Pelos trabalhos citados acima, observa-se que após 1993, não houve ou não foram encontrados trabalhos, que tivessem como objetivo o estudo do aço-carbono em meio etanólico.

### **2.3-INIBIDORES NATURAIS E INIBIDORES QUE SÃO AMBIENTALMENTE ACEITÁVEIS**

Uma das formas de tentar controlar a corrosão é via adição de inibidores, que são substâncias que, quando adicionadas a um meio corrosivo em pequenas quantidades, provocam um decréscimo na taxa de corrosão do metal ou liga. Funcionam por adsorção dos íons ou moléculas sobre a superfície do metal, reduzindo a taxa de corrosão por<sup>(28)</sup>,

- Aumentando ou diminuindo a reação anódica e/ou catódica;
- Diminuindo a taxa de difusão de reagentes para a superfície do metal;
- Diminuindo a resistência elétrica da superfície do metal;

Inibidores são freqüentemente fáceis de se aplicar e tem como vantagem a aplicação in-situ sem causar perturbações significativas para o processo. Contudo, existem várias considerações para se escolher um inibidor:

- Custo do inibidor, às vezes pode ser muito alto quando o material envolvido é caro ou quando se necessita de uma grande quantidade;
- Toxicidade, o inibidor pode causar danos sobre os seres humanos ou outras espécies vivas;
- Disponibilidade, o inibidor pode tornar-se caro, se a sua disponibilidade no mercado for baixa;
- Ecologicamente aceitável.

Atualmente, devido ao aumento da consciência ambiental e da necessidade de desenvolver processos ecológicos, tem aumentado a pesquisa das propriedades inibidoras de produtos naturais originados de plantas e de produtos sintéticos ambientalmente aceitáveis.

A pesquisa com inibidores naturais tem aumentado, pois, além de serem produtos ecologicamente aceitáveis, são oriundos de fontes renováveis, baratos e prontamente disponíveis.

Praticamente são inexistentes trabalhos em que se utilizam inibidores de corrosão em meio etanólico. Sendo que a maioria dos trabalhos fazem referência à utilização de inibidores orgânicos em meio aquoso, contendo ou não alguma das impurezas encontradas no etanol combustível, sendo o metal de interesse o aço-carbono.

Oguzie <sup>(29)</sup> estudou o efeito inibidor do extrato de *occimum viridis* na corrosão do aço-carbono em HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> utilizando técnica gasométrica. Os resultados mostraram que a taxa de corrosão diminui na presença do extrato e que quanto maior a concentração de *occimum viridis*, maior é a eficiência de proteção. Porém, aumentando-se a temperatura de 30°C para 60°C, a eficiência de proteção diminui. A eficiência de inibição ficou acima de 90% para ambos os ácidos a 30°C.

Gunasekaran e Chauhan <sup>(30)</sup> estudaram a inibição da corrosão do aço-carbono exposto a 20, 50 e 88% de ácido fosfórico, com diferentes concentrações do extrato de *Zenthoxylum-alatum* (planta da família das dicotiledôneas). Através do método de perda de massa, curvas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e análise da superfície, observaram que a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do extrato da planta, e que a eficiência de proteção é maior no meio que contém 88 % de ácido fosfórico, neste caso chegando a 98 % de eficiência de inibição.

El-Etre e Abdallah <sup>(31)</sup> estudaram a ação inibidora de diferentes concentrações do mel natural na corrosão do aço-carbono em contato com água com alta salinidade. A eficiência de inibição foi calculada usando medidas de perda de massa e a técnica de polarização potencioestática. A eficiência de proteção aumenta com o aumento da concentração de mel, que variou de 100 ppm a 400 ppm, chegando a 87% com 400 ppm de mel.

Orubite e Oforika <sup>(32)</sup> estudaram a inibição da corrosão no aço carbono por extrato de folhas de *Nypa fruticans Wurmb* em soluções de seis diferentes concentrações de ácido clorídrico. Perda de massa e a técnica de redução de hidrogênio foram usadas para verificar a eficiência desse extrato. Verificaram que com o aumento da concentração do extrato aumentava-se a eficiência de inibição e, com aumento da temperatura, aumentava-se a perda de massa, a maior eficiência encontrada foi de 75 % a 30 °C.

Bouyanzer, Hammouti e Majidi <sup>(33)</sup> pesquisaram a ação inibidora de um óleo extraído da menta *Pennyroyal* na corrosão do aço em soluções de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. As curvas de polarização mostraram que a adição da substância natural diminui somente as correntes catódicas. Há maior diminuição da corrente com o aumento da concentração do inibidor, ficando a eficiência de inibição em 78 %. Conseqüentemente, o óleo é um bom inibidor e atua essencialmente como um inibidor catódico. Estudos de impedância eletroquímica confirmaram os resultados obtidos com as curvas de polarização, mostrando que o valor da resistência a transferência de carga ( $R_p$ ) aumenta com o aumento da concentração do inibidor, aumentando também a eficiência de proteção, chegando a 72 %.

Okafor, Osabor e Ebenso <sup>(34)</sup> estudaram a eficiência de proteção do extrato das sementes de *Garcinia Kola* para o aço em solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,0 mol L<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas usando técnica gasométrica. A taxa de corrosão do aço nesse meio diminui significativamente na presença do extrato, sendo que quanto maior for a concentração do inibidor e menor a temperatura, maior a inibição. A melhor eficiência de inibição foi de 85 % a 30 °C com uma concentração de inibidor de 2,0 g L<sup>-1</sup>. A menor eficiência devido ao aumento da temperatura foi atribuída ao fato de que moléculas fitoquímicas são fisicamente adsorvidas na superfície do metal, e um aumento na temperatura resulta na dessorção delas.

Chauhan e Gunasekaran <sup>(35)</sup> estudaram as propriedades inibidoras do extrato alcoólico de *Zenthoxylum alatum* (planta da família das dicotiledôneas), variando a concentração do extrato de 100 a 2800 ppm, para o aço-carbono em soluções de 5 e 15 % de HCl. Ensaios de perda de massa para soluções com HCl 5 % mostraram que a taxa de corrosão diminui com aumento da concentração do extrato, e na temperatura de 30 °C, porém, a 80 °C, a eficiência de proteção máxima encontrada foi de 89 % em solução contendo 2800 ppm do extrato. Isto mostra que o extrato da planta é capaz de reduzir a taxa de corrosão do aço em temperaturas entre 30-80 °C em HCl 5 %. Já para soluções com HCl 15 %, aumentando-se a temperatura, aumenta-se a taxa de corrosão e diminui-se a eficiência de inibição. A eficiência de corrosão para o aço em HCl 15 % contendo 2800 ppm do extrato nas temperaturas de 60 e 80 °C são de 75 % e 45 %, respectivamente. Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) realizados a 30 °C mostraram que com aumento da concentração do inibidor há um aumento da resistência em

baixas frequências e também um aumento da eficiência de inibição, para ambos os meios, com HCl 5 % e 15 %.

Martinez e Stern <sup>(36)</sup> estudaram a corrosão do aço em soluções de ácido sulfúrico com e sem adição de varias concentrações de mimosa tanino em diferentes temperaturas. As medidas de perda de massa mostraram que a taxa de corrosão diminui com aumento da concentração de inibidor e aumenta com o aumento da temperatura.

El-Etre, Abdallah e El-Tantawy <sup>(37)</sup> estudaram a inibição da corrosão do aço pelo extrato de *lawsonia* (henna) em soluções neutras e alcalinas utilizando a técnica de polarização. Por esta técnica observou-se que, aumentando a concentração do inibidor, aumentava-se a eficiência de inibição independentemente do meio, porém o extrato mostrou-se mais eficiente em soluções ácidas. Em HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> com 800 ppm de inibidor obteve 96 % de eficiência, diminuindo a eficiência com aumento do pH. No entanto em NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> com 800 ppm de inibidor obteve apenas 70 % de eficiência. Os valores das correntes catódicas e anódicas das curvas de Tafel mudaram sensivelmente com adição do extrato, mostrando que o extrato atua em ambas as reações catódica e anódica, podendo-se concluir que o extrato de *lawsonia* atua como um inibidor misto.

Raja e Sethuraman <sup>(38)</sup> pesquisaram a inibição da corrosão do aço em ácido sulfúrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> pelo sulfato de atropina. Pelas curvas de polarização observaram que com aumento da concentração do inibidor aumentava-se a eficiência de inibição, e que com adição de 2,40 10<sup>4</sup> mol L<sup>-1</sup> de sulfato de atropina obteve-se uma eficiência de inibição de 92 %. As curvas de polarização evidenciaram que o sulfato de atropina atua como um inibidor misto. Das medidas de impedância obteve-se o valor da resistência de transferência de carga ( $R_p$ ), o qual aumenta com o aumento da concentração de inibidor, indicando um aumento da inibição da corrosão, e o máximo da eficiência de inibição 92 % foi obtido com o máximo da concentração do inibidor. A diminuição nos valores da capacitância da dupla camada ( $C_{dl}$ ) pode ser devido à adsorção do inibidor na superfície do metal conduzindo a formação de um filme insolúvel da solução ácida. A análise dos espectros de infravermelho (IR) mostram que a inibição da corrosão é devido à formação de um complexo entre inibidor e o aço.

Wang, Liu e Xin <sup>(39)</sup> investigaram o efeito inibidor de alguns derivados de mercapto-triazol na corrosão do aço em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Medidas de perda de massa

mostraram pelo valor da eficiência de inibição qual dos quatro compostos estudados era mais eficiente. Com base nesta informação o que obteve melhor desempenho, fenil mercapto-triazol, foi escolhido para realizar medidas de polarização. Essas mostraram que com aumento da concentração do inibidor há um aumento na eficiência de inibição, sendo que a maior eficiência, 97,5 %, foi obtida com adição de 0,40 g L<sup>-1</sup> de inibidor. Observou-se que os valores das correntes anódicas e catódicas foram alterados com adição do inibidor indicando tratar-se de um inibidor misto. Medidas de impedância (EIE) mostraram que o valor da resistência de transferência de carga (R<sub>p</sub>) aumenta com o aumento da concentração do inibidor, indicando um aumento da eficiência da inibição da corrosão. Os diagramas de impedância (EIE) obtidos tem uma aparência quase semicircular, indicando que um processo de transferência de carga controla a corrosão do aço. A diminuição do valor da capacitância da dupla camada (C<sub>dl</sub>) pode ser devido à adsorção do inibidor na superfície do metal conduzindo para a formação de um filme barreira insolúvel.

Lebrini, Lagrenée, Vezin, Gengembre e Bentiss <sup>(40)</sup> estudaram uma nova classe de derivados de tiadiazol, como possíveis inibidores de corrosão para o aço em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Os estudos de perda de massa mostraram que com aumento da concentração de inibidor há um aumento na eficiência de proteção e que o inibidor 1,3,4-tiadiazol tem uma maior eficiência. Estudos de polarização mostraram que os inibidores testados são do tipo de inibidor misto e que a eficiência aumenta com aumento da concentração de inibidor. A eficiência de inibição calculada através das medidas de impedância mostra a mesma tendência das medidas de polarização e perda de massa.

Lebrini, Traisnel, Lagrenée, Mernari, e Bentiss <sup>(41)</sup> estudaram a inibição da corrosão do aço em HClO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> a 30 °C por 3,5-bis(n-piridil)-4-amino-1,2,4-triazóis (n-PAT, n=2,3 e 4). As propriedades inibidoras aumentam com aumento da concentração do inibidor de acordo com a seguinte ordem: 3-PAT>4-PAT>2-PAT, sendo de 95, 92 e 65 % respectivamente. A habilidade das moléculas do inibidor de se adsorverem na superfície do metal varia com a posição do átomo de nitrogênio no substituinte piridíneo. Os resultados obtidos com as medidas de perda de massa e de impedância estão em concordância. A adsorção do n-PAT é descrita pelo modelo da isoterma de Langmuir.

El-Naggar <sup>(42)</sup> estudou a inibição da corrosão de quatro compostos de drogas de sulfa na corrosão do aço em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Estes compostos foram escolhidos por serem

de baixo custo e não perigosos do ponto de vista ambiental para a proteção de metais contra corrosão. Medidas de polarização galvanostática mostraram que os compostos reduzem a corrosão e se comportam como um tipo de inibidor misto com efeitos predominantemente catódicos. Esses inibidores apresentaram maior eficiência com aumento da concentração do inibidor. Os resultados experimentais mostraram que o mecanismo para ação desses compostos é devido principalmente a adsorção.

## 2.4-ESTUDOS ANTERIORES COM A CAFEÍNA

A cafeína, o terceiro alcalóide associado às Guerras do Ópio, também é uma droga psicoativa, mas pode ser adquirida sem restrições praticamente em qualquer lugar do mundo, e o seu consumo é tão livre que bebidas incrementadas com quantidades extras de cafeína são fabricadas e anunciadas como tal. É encontrada naturalmente em grãos de café, folhas de chá e em menor medida, na semente do fruto do cacaueteiro. Também pode ser encontrada na noz-de-cola e outras fontes vegetais, sobretudo na América do Sul, como folhas de mate, sementes de guaraná e casca de *yoco*.

A cafeína, poderoso estimulante do sistema nervoso central, é uma das drogas mais estudadas no mundo. Usada medicinalmente para aliviar e prevenir a asma, tratar enxaquecas, aumentar a pressão sanguínea, como diurético e para um grande número de outras afecções.

Mas a cafeína é tóxica em grandes concentrações. Estima-se que uma dose de cerca de 10 g ingerida oralmente por um adulto de estrutura mediana seria fatal. Como o conteúdo de uma xícara de café varia entre 80 e 180 mg, dependendo do método de preparo, seria preciso tomar algo em torno de 55 a 125 xícaras ao mesmo tempo para receber uma dose letal. É obvio que o envenenamento por cafeína é extremamente improvável, senão impossível<sup>(43)</sup>.

Em contraste com os inúmeros estudos na área médica, há poucos trabalhos publicados utilizando a cafeína como inibidor de corrosão, entre eles:

Saba, Brown e Omanovic<sup>(44)</sup> estudaram o comportamento interativo da cafeína na superfície do eletrodo de platina. A solução de cafeína era dissolvida em solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> de fosfato (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> dissolvido em água deionizada com adição de 0,10 mol L<sup>-1</sup> de

hidróxido de sódio, para ajustar o pH da solução em 7). Estudos com Voltametria cíclica e modelação de polarização com espectroscopia de infravermelho reflexão-adsorção (PM-IRRAS) mostraram que a densidade de carga da superfície resultante da adsorção da cafeína e a oxidação para teofilina é diretamente proporcional a quantidade de cafeína adsorvida. A comparação entre os resultados experimentais e teóricos revelaram que a baixas temperaturas, uma monocamada de moléculas adsorvidas é formada em uma orientação fixa na superfície da platina. Com o aumento da temperatura, alterações conformacionais ocorreram, resultando na inclinação de moléculas adsorvidas e isso permitiu que uma grande quantidade de cafeína seja adsorvida na superfície em altas temperaturas. Os processos de adsorção foram modelados usando a isoterma de adsorção de Langmuir. Com o valor calculado da energia de Gibbs ( $-57,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) concluiu-se que a cafeína tem uma alta afinidade pela superfície da platina. Este estudo é importante para o desenvolvimento de métodos eletroquímicos para oxidação da cafeína para produzir teofilina e teobromina, drogas farmacologicamente importantes, descafeinização de bebidas que contêm cafeína, e possível tratamento de águas residuais que contenham cafeína.

Fallavena, Antonow e Gonçalves <sup>(9)</sup> estudaram a cafeína como inibidor para o cobre em soluções aquosas com nitrato de potássio como eletrólito suporte. Alguns experimentos foram repetidos na ausência e na presença de cloreto como íon agressivo. A influência do eletrólito suporte foi verificada com alguns experimentos com perclorato de potássio. A interação entre o composto orgânico e a superfície do metal foi primeiramente caracterizada por medidas de potencial de circuito aberto. A capacidade de inibição da cafeína foi confirmada por voltametria cíclica, cronoamperometria, curvas de polarização e experimentos de perda de massa induzida. Pelos métodos eletroquímicos empregados concluiu-se que a interação entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo ocorre independentemente do potencial do eletrodo. Contudo, o máximo de interação foi observado em 0,0 V (Ag/AgCl) em soluções aeradas, e  $-0,25 \text{ V}$  (Ag/AgCl) em soluções desaeradas. Correntes anódicas nos estudos de voltametria cíclica diminuíram consideravelmente com a presença da cafeína e esse efeito foi observado em soluções com cloreto de potássio dissolvido em soluções com outros eletrólitos suportes. Experimentos de cronoamperometria e curvas de polarização foram conclusivos para provar a capacidade inibidora da cafeína na corrosão do cobre.

Grosser, Nobre e Gonçalves <sup>(45)</sup> pesquisaram a ação inibidora da cafeína nos processos corrosivos do zinco em etanol. Os resultados a partir dos ensaios envolvendo diferentes técnicas eletroquímicas foram conclusivos no que diz respeito à interação entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo. A interação entre a cafeína e a superfície do zinco envolve um processo de adsorção que desloca o potencial de corrosão do metal para valores mais positivos. Além disso, diminui o processo de eletrooxidação do zinco. Os valores das correntes anódicas diminuíram na presença do inibidor, mesmo o meio estando aerado e na presença de grande quantidade de cloreto.

### 3-PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1-ELETRODO DE TRABALHO

Os corpos de prova foram cortados em peças retangulares a partir de uma chapa de aço-carbono ABNT 1006 sem qualquer tratamento térmico, cortados de forma retangular com dimensões aproximadas (1,0 x 0,5 x 0,1) cm. Estes foram conectados (sem solda) a um fio de cobre. A área aproximada em cada ensaio foi delimitada a lápis.

Um dos fatores que tem influência significativa sobre a velocidade de corrosão dos metais é sua composição química <sup>(3)</sup>. Por este motivo, é importante o conhecimento de todos os elementos químicos que compõem o metal.

A composição química média encontrada na análise das amostras, conforme resultados de análise fornecidos pelo LAMEF, através do método quantitativo de Espectroscopia de Emissão Óptica, é apresentada na Tabela I.

**Tabela I** - Composição química média da chapa de aço-carbono

Composição Química (% em massa)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
Média	0,06	<0,005	0,31	0,0104	0,0114	<0,001	<0,005	0,0051	0,0332
	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	B
Média	<0,001	<0,001	0,0034	<0,001	<0,001	<0,001	<0,002	<0,001	<0,0001

\* A média é de três análises

### 3.2-ELETRODO AUXILIAR

O eletrodo auxiliar era um fio de platina conectado a um fio de cobre, o qual permitia o contato elétrico.

### 3.3-ELETRODO DE REFERÊNCIA

Como eletrodo de referência utilizou-se o prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em KCl saturado, cuja diferença de potencial em relação ao eletrodo de hidrogênio é 0,1989V (25°C).

### 3.4-TRATAMENTO PRÉVIO DOS ELETRODOS

Antes de cada experimento os eletrodos de trabalho eram previamente polidos com lixas 600 e 1200, desengraxados com uma mistura de solventes (acetona-clorofórmio) e secos. Então eram imersos em ácido sulfúrico 0,10 mol L<sup>-1</sup> com a finalidade de retirar toda a camada de óxido (decapagem), água deionizada e álcool, tendo cada uma destas etapas um tempo máximo de imersão de 30 segundos.

### 3.5-SOLUÇÕES

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) utilizada era da Acros-Organics, com 98,5 % de pureza. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1. As soluções de trabalho utilizadas foram preparadas a partir do etanol p.a. da Nuclear, perclorato de lítio anidro p.a. da Vetec, como eletrólito suporte na concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Nos experimentos onde houve contaminação com água, usou-se água deionizada. No caso dos contaminantes cloreto de sódio e ácido acético glacial, utilizou-se os reagentes puros das marcas VETEC e Synth, respectivamente. Nenhum reagente sofreu qualquer processo de purificação.

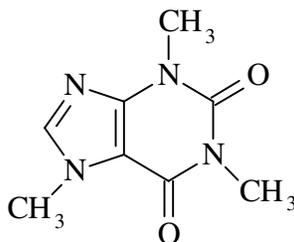


Figura 1: Fórmula estrutural da cafeína (1,3,7-trimetilxantina)

### **3.6-INSTRUMENTAL**

As medidas potenciodinâmicas foram feitas no potenciostato Autolab modelo PGSTAT30. As medidas de perda de massa foram realizadas utilizando-se uma balança analítica Sartorius modelo BL2105. A perda de massa foi induzida por polarização anódica (0,00 V), utilizando o bipotenciostato EG&G da PAR modelo 366. Foi utilizada uma célula eletroquímica era de vidro para três eletrodos.

### **3.7-METODOLOGIA**

O monitoramento da interação do eletrodo de aço-carbono com a cafeína em soluções de etanol (p.a.) foi observado por diferentes técnicas tais como: ensaios de perda de massa acelerada e por longo tempo de imersão; voltametria cíclica; curvas de polarização; cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os ensaios de perda de massa foram feitos em triplicata sem desarejamento e os resultados apresentados representam uma média dos valores.

Para os ensaios eletroquímicos, foram feitos no mínimo em quadruplicata e os dados apresentados representam o melhor resultado (definido como o mais reprodutível) do número total de ensaios feitos.

#### **3.7.1-Variáveis exploradas**

A metodologia eletroquímica envolveu a utilização da voltametria cíclica, curvas de polarização, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica, onde foram exploradas as seguintes variáveis:

a) Voltametria cíclica:

1. Efeito do potencial de adsorção ( $E_{ads}$ );
2. Efeito do tempo de adsorção ( $t_{ads}$ );
3. Efeito da concentração de inibidor,  $C_{IN}$ ;
4. Efeito da presença de contaminantes: água, ácido acético e cloreto.

b)Curvas de polarização:

- 1.Efeito da concentração de inibidor,  $C_{IN}$ ;
2. Efeito da presença de contaminantes: água, ácido acético e cloreto.

c)Cronoamperometria:

- 1.Efeito da concentração de inibidor,  $C_{IN}$ ;
2. Efeito da presença de contaminantes: água, ácido acético e cloreto.

d)Espectroscopia de impedância eletroquímica:

- 1.Efeito da concentração de inibidor,  $C_{IN}$ ;
2. Efeito da presença de contaminantes: ácido acético.

A análise conjunta destas variáveis possibilitou um conhecimento detalhado do composto orgânico com referência a sua aplicação como inibidor de corrosão no metal estudado.

### **3.7.2- Ensaio de perda de massa**

Esses ensaios tiveram por objetivo comparar a eficiência de proteção do inibidor utilizado, quanto à diminuição da velocidade de corrosão do aço-carbono, em diferentes condições agressivas.

A taxa de corrosão do aço-carbono foi acompanhada pesando o corpo de prova em intervalos de 30 minutos para perda de massa acelerada e, 22 ou 44 dias para ensaios não acelerados.

Os corpos de prova sofreram uma ativação química, de modo a se obter uma maior reprodutibilidade dos valores de perda de massa, conforme descrito anteriormente. Após eram lavados com água, etanol, acetona, secos com ar quente, pesados e imersos em seguida na solução.

Nos ensaios de perda de massa acelerada o corpo de prova era preso a um fio de cobre, e nos ensaios de perda de massa por longo tempo de imersão os corpos de prova eram presos por um fio de nylon. A área nos ensaios de perda de massa por longo tempo de

imersão era a área total da plaquinha, já nos ensaios acelerados a área imersa foi delimitada a lápis. A massa total de cada plaquinha era em torno de 3,0 gramas.

### 3.7.3-Voltametria cíclica

Esta técnica eletroquímica é uma extensão da técnica polarográfica, onde o potencial do eletrodo de trabalho é controlado externamente e variado a uma velocidade constante<sup>(46)</sup>.

O método da varredura triangular de potencial aplica-se às reações que são parcialmente controladas por difusão e é muito útil no estudo da adsorção de intermediários eletroquímicos ativos, ou seja, espécies que podem ser formadas na superfície dos metais ou removidas por etapas que envolvem transferência de carga. Essa técnica tem sido usada amplamente para estudos de adsorção e formação de intermediários adsorvidos sobre eletrodos de metais nobres<sup>(47)</sup>, sendo o gás carbônico, os hidrocarbonetos em geral e os álcoois o alvo de muitos estudos<sup>(48-49)</sup>. Este método também pode ser aplicado a sistemas que exijam altas ou baixas velocidades de varredura para estudos de adsorção de substâncias orgânicas sobre metais, com a finalidade de inibir os processos de oxidação do metal. A voltametria cíclica foi aplicada com sucesso em estudos de corrosão e determinação da eficiência de proteção de inibidores<sup>(50-51)</sup>.

Pela comparação dos voltamogramas (curvas I(E)) obtidos sob as mesmas condições de trabalho, é possível determinar-se o potencial ótimo de adsorção, avaliar se a adsorção é física ou química e se houve dessorção ou readsorção. Além disso, pode-se otimizar o processo de adsorção do composto sobre a superfície do metal e analisar a eficiência de proteção do inibidor, tanto na região onde o metal está catodicamente protegido como na faixa ativa de sua dissolução. Neste trabalho, programou-se uma varredura de potencial variando-se do potencial inicial mais catódico (mais negativo) em direção ao potencial mais anódico (mais positivo).

Antes de cada experimento, o eletrodo foi ciclado dez vezes e a cada registro, foi aplicado um programa de potencial, de modo a partir de uma superfície reproduzível. Feito isso, deixava-se o sistema por um determinado tempo, fixado como tempo de adsorção ( $t_{ads}$ ) sendo polarizado no potencial inicial de trabalho e imediatamente após, iniciava-se o

experimento. Todos os ensaios de voltametria cíclica foram feitos sob condições estáticas e, sem a retirada do oxigênio dissolvido no etanol.

O sinal registrado representa os processos de transferência de carga que ocorrem através da superfície do eletrodo durante a varredura de potencial. Foram feitos ensaios na ausência e na presença da cafeína.

### **3.7.4-Curvas de polarização**

Os métodos para determinar a velocidade de corrosão de um metal a partir dos dados de polarização são conhecidos há muito tempo <sup>(52-53)</sup>. As curvas de polarização potencioestática, quando aplicadas a estudos de corrosão, objetivam a obtenção de dados cinéticos das reações envolvidas nesse processo. Vários métodos foram desenvolvidos com base na teoria desenvolvida por Wagner e Taud <sup>(52)</sup>, mas, sem dúvida, o de maior importância e aplicabilidade foi desenvolvido por Stern e Geary <sup>(53)</sup>, que utiliza a parte linear das curvas de polarização para determinar a corrente e, conseqüentemente, a velocidade de corrosão dos metais.

O dado cinético mais importante obtido a partir desse método refere-se à velocidade de corrosão, determinada pelas curvas de polarização anódica e catódica <sup>(54-55)</sup>.

As curvas de polarização foram obtidas após a aplicação de uma pré-ativação, decapagem, (idêntico às técnicas anteriores) e de um programa de potencial ao eletrodo (idêntico às técnicas anteriores), para obter uma melhor reprodutibilidade dos dados. Estas foram obtidas fazendo-se a leitura das correntes durante a aplicação de um programa de potencial, em um intervalo que compreendia processos catódicos e anódicos, a uma velocidade de varredura de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ .

### **3.7.5-Cronoamperometria**

Cronoamperometria é um método onde se faz o potencial do eletrodo mudar instantaneamente de um valor inicial  $E_i$  para um valor final  $E_f$ , monitorando-se o transiente  $i-t$ , que resulta à medida que o sistema relaxa ao estado estacionário. Em cronoamperometria o transiente  $i-t$  é registrado diretamente e analisado em sua forma. Na

Figura 2 é mostrado a forma do sinal de excitação e a resposta do sistema eletroquímico a este tipo de excitação.

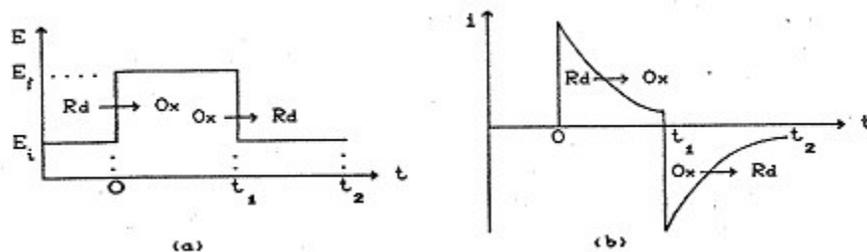


Figura 2: Experimento de cronoamperometria: a) forma de onda do sinal de excitação e, b) resposta do sistema para este tipo de excitação.

Técnicas de salto de potencial não são muito eficientes para investigação do mecanismo de reações químicas homogêneas na superfície do eletrodo. Por outro lado, se o mecanismo é conhecido, esta técnica oferece um método simples para obter dados quantitativos. O método tem vantagem sobre a voltametria cíclica naqueles estudos que são experimentalmente mais simples<sup>(56)</sup>.

Nesta técnica deve-se ter o cuidado de escolher os potenciais entre os quais será realizado o salto. O potencial inicial deve ser suficientemente negativo para que nenhuma reação ocorra e que exista em solução e no eletrodo somente as espécies reduzidas. Por outro lado, o potencial final deve ser suficientemente positivo para que a reação de oxidação do metal seja máxima. Nos nossos experimentos a área sob a curva corrente x tempo, que representa a carga associada ao processo oxidativo do metal, foi utilizada como parâmetro de comparação para a avaliação da capacidade inibidora da cafeína, após a sua adsorção na superfície do metal.

### 3.7.6-Espectroscopia de impedância eletroquímica

Impedância eletroquímica é um método no qual se aplica um salto de potencial alternado com diferentes valores de frequência. Esta apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes<sup>(57)</sup>:

a) Utilização de sinais de pequena amplitude que não perturbam as propriedades do eletrodo;

b) Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;

c) A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada ou do sistema eletródico podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente resistências de polarização; o declive de Tafel tem que ser determinado por um outro método.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica envolve a aplicação de uma pequena perturbação de potencial e/ou de corrente a um sistema eletroquímico.

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. Assim, se uma onda senoidal de potencial dada por

$$E = A \text{ sen } \omega t \quad (21)$$

é sobreposta à polarização de um sistema em um ponto dado pelas coordenadas (E,I), a corrente resultante também terá uma forma senoidal com o valor dado por

$$I = A (\text{sen } \omega t + \Phi) \quad (22)$$

onde A é a amplitude da onda,  $\omega$  a freqüência angular e  $\Phi$  é o ângulo de diferença de fase entre as ondas de potencial e de corrente. A relação entre o potencial aplicado e a corrente resultante é denominada impedância senoidal definida por<sup>(57)</sup>

$$Z = E/I \quad (23)$$

Medidas de impedância que apresentem diferenças de fase e amplitude entre o sinal aplicado e o sinal de resposta permitem a análise de processos na superfície do eletrodo relacionados a fenômenos de difusão, adsorção, cinética da dupla camada, reações homogêneas acopladas, entre outros.

Os experimentos foram realizados no potencial de circuito aberto após 30 minutos de imersão em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito suporte, com uma amplitude de 10 mV e freqüências entre 20 kHz e 0,01 Hz.

## 4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1-CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO METAL NO MEIO ETANÓLICO

Esta caracterização foi feita exclusivamente com a técnica da voltametria cíclica com o objetivo de determinar os processos catódicos e anódicos envolvidos no comportamento eletroquímico do metal, nesse meio. A estratégia adotada neste item foi planejada no sentido de se verificar o efeito de espécies que normalmente são consideradas contaminantes do meio etanólico, sobre o comportamento eletroquímico do metal. Nesse sentido foram explorados os seguintes efeitos: a) efeito da presença de água; b) efeito da presença de cloreto e c) efeito da presença de ácido acético.

As Figuras 3 e 4 apresentam o efeito da escolha do eletrólito suporte sobre o comportamento eletroquímico do aço-carbono em etanol (p.a.). Nela são apresentados, comparativamente, os voltamogramas cíclicos do eletrodo de aço-carbono em etanol contendo cloreto de lítio e perclorato de lítio, respectivamente. Nelas são apresentados também o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), retirado da curva quando a densidade de corrente é igual a zero.

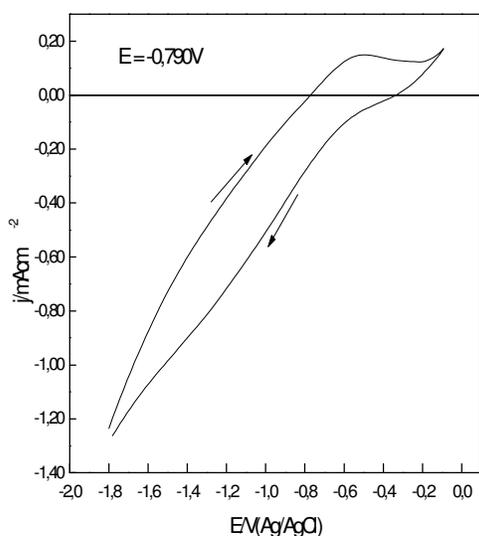


Figura 3: Curva ciclovoltamétrica obtida para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, registrada a 20 mV/s.

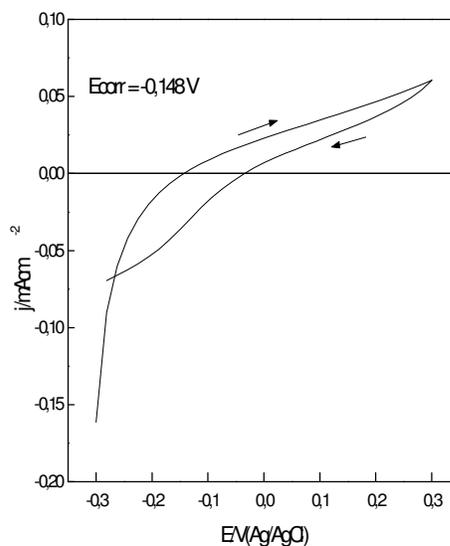


Figura 4: Curva ciclovoltamétrica obtida para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com LiClO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> registrada a 20 mV/s.

Uma primeira diferença notável que se destaca comparando-se os dois meios, refere-se ao intervalo de potencial. No meio mais agressivo (Fig. 3), observam-se correntes catódicas na faixa de potencial catódico e correntes anódicas que se iniciam em  $E = -0,790$  V (potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ ), enquanto que em um meio menos agressivo (Fig. 4) este processo se inicia apenas em  $E_{\text{corr}} = -0,148$  V. Em solução contendo LiCl  $0,10$  mol  $L^{-1}$  como eletrólito suporte, a agressividade do meio sobre o metal aumenta significativamente, visto que as correntes anódicas chegam a ser duas vezes maiores. Esse aumento de agressividade pode ser atribuído a grande presença de cloreto no meio, proveniente do eletrólito suporte.

#### 4.1.1-Efeito da presença de água

As Figuras 5 e 6 apresentam o efeito da adição de 4 % de água (v/v) sobre o comportamento eletroquímico do aço-carbono em etanol (p.a.). Nelas são apresentados, comparativamente, os voltamogramas cíclicos do eletrodo de aço-carbono em etanol contendo cloreto de lítio e perclorato de lítio, respectivamente.

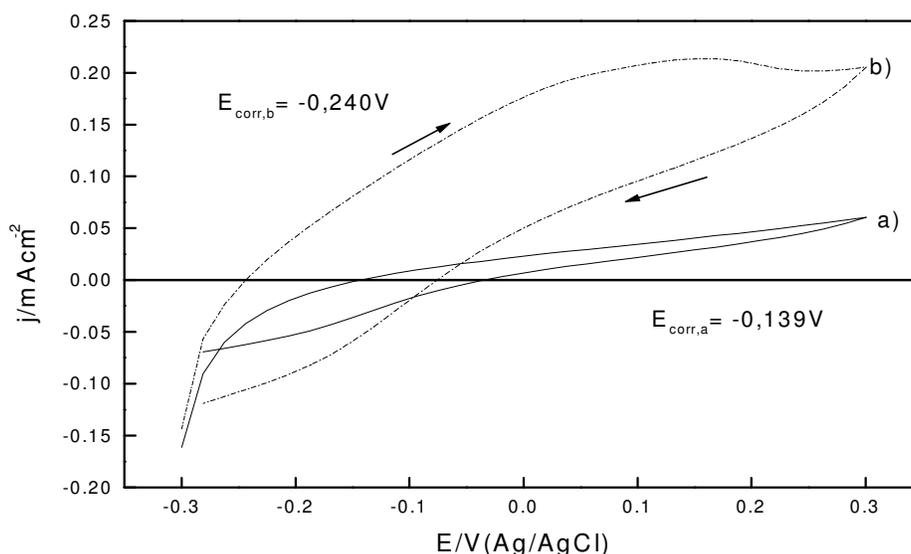


Figura 5: Curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10$  mol  $L^{-1}$ , registradas a  $10$  mV/s; a) em etanol p.a. e, b) em etanol p.a. com adição de 4 % de água (v/v).

Na Figura 5 a primeira diferença que se destaca, é que há um aumento da agressividade do meio pela adição desta quantidade de água, não só pelo deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) que passa de  $-0,139$  V para  $-0,240$  V, como também pelo aumento das correntes anódicas.

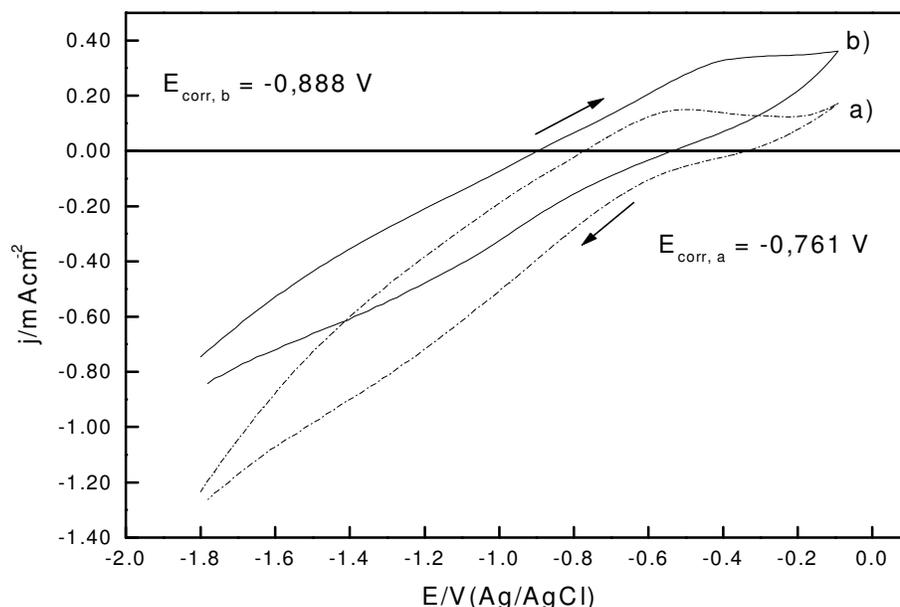


Figura 6: Curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem água e, b) com adição de  $4 \%$  de água (v/v).

Na Figura 6 a primeira diferença que também se destaca, é que há um aumento da agressividade do meio pela adição desta quantidade de água, não só pelo deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) que passa de  $-0,761$  V para  $-0,888$  V, como também pelo aumento das correntes anódicas. O efeito da adição de água já foi analisado por Souza e Sathler <sup>(58)</sup> através de medidas de perda de massa e do potencial do eletrodo. Eles analisaram o comportamento do ferro em soluções de etanol contendo  $6$ ,  $20$  e  $50 \%$  de água respectivamente. Os resultados mostraram que o potencial do eletrodo diminui com aumento da concentração de água, enquanto que a perda de massa aumenta.

#### 4.1.2-Efeito da presença de quantidades controladas de cloreto no meio com perclorato

A Figura 7 apresenta o efeito da adição de cloreto sobre o comportamento eletroquímico do aço-carbono em etanol (p.a.). Nela são apresentados, comparativamente, os voltamogramas cíclicos do eletrodo de aço-carbono em etanol contendo perclorato de lítio como eletrólito suporte, na ausência e na presença de quantidades crescentes de cloreto.

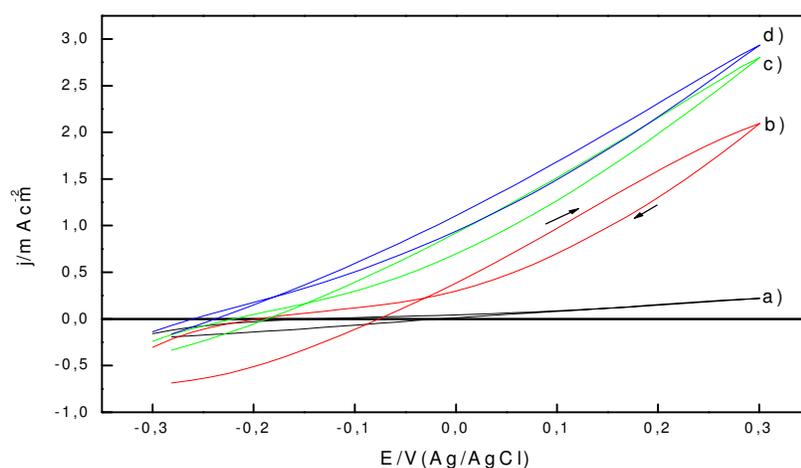


Figura 7: Curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem adição de cloreto. b) com adição de  $100 \text{ ppm}$  de cloreto, c) com adição de  $500 \text{ ppm}$  de cloreto e, d) com adição de  $1000 \text{ ppm}$  de cloreto.

Pela análise da figura observa-se que o aumento da concentração de cloreto aumenta significativamente as correntes anódicas, bem como afeta o potencial de corrosão deslocando para valores mais negativos. Nos experimentos realizados não foi encontrada corrosão localizada, porém encontrou-se corrosão por pites. Este resultado está de acordo com o encontrado na literatura <sup>(58-59)</sup> tendo sido atribuído, inclusive, a capacidade de corrosão localizada dessa espécie.

O efeito da presença de cloreto no meio não foi estudado utilizando-se o  $\text{LiCl}$  como eletrólito suporte pois, a adição desse ao meio já contribui com aproximadamente  $3550 \text{ ppm}$  de cloreto.

### 4.1.3-Efeito da presença de ácido acético

A presença deste contaminante foi escolhida em função da possibilidade da ocorrência da reação de oxidação do etanol. A Figura 8 apresenta o efeito da adição de ácido acético sobre o comportamento eletroquímico do aço-carbono em etanol p.a.. Nela são apresentados, comparativamente, os voltamogramas cíclicos do eletrodo de aço-carbono em etanol contendo perclorato de lítio como eletrólito suporte na ausência e na presença de quantidades crescentes de ácido acético glacial.

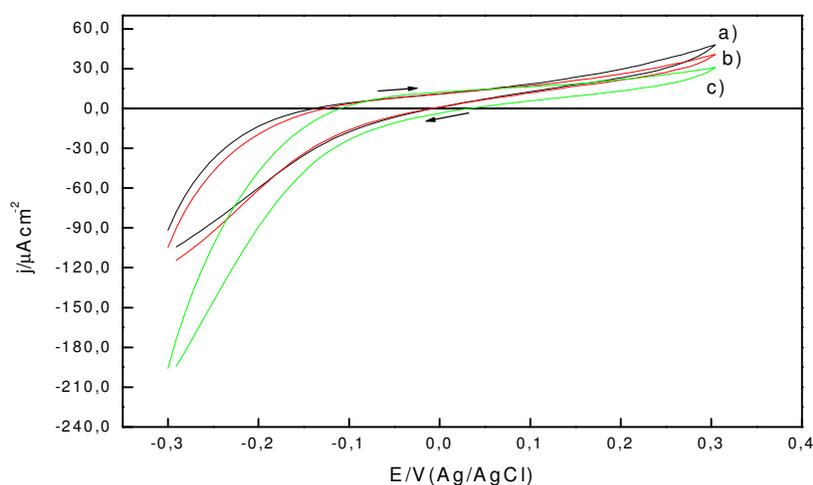


Figura 8: Curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem ácido acético, b) com adição de 10 ppm de ácido acético e c) com adição de 50 ppm de ácido acético.

Pela análise da figura observa-se que com a adição de ácido acético o potencial de corrosão varia muito pouco, e que com o aumento da concentração de ácido acético há uma redução nas correntes anódicas. Este efeito inibidor do ácido acético foi observado por Gonçalves, Coradini e Olivera <sup>(26)</sup> em meio etanólico contendo ácido acético  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

## 4.2-EFEITO DA PRESENÇA DE CAFEÍNA

### Caracterização dos processos interativos

#### 4.2.1-Ensaio de perda de massa

Conforme discutido anteriormente os ensaios de perda de massa envolveram o acompanhamento, por pesagens sucessivas da variação da massa do corpo de prova, em tempos pré-determinados. Os resultados são expressos na forma:

$$\Delta m/A = (m_i - m_t) / A \quad (24)$$

onde:

$\Delta m/A$  = variação relativa da perda de massa

$m_i$  = massa inicial do corpo de prova

$m_t$  = massa do corpo de prova no tempo t

A = área geométrica do corpo de prova

A eficiência de proteção ( $\eta$ ), na presença de cafeína, foi calculada a partir da relação<sup>(60)</sup>:

$$\eta = [1 - (\Delta m/A)_{(CFN)} / (\Delta m/A)_{(branco)}] \times 100 \quad (25)$$

onde:

$(\Delta m/A)_{(CFN)}$  é a variação da massa do corpo de prova na presença do inibidor

$(\Delta m/A)_{(branco)}$  é a variação da massa do corpo de prova na ausência do inibidor.

O aparecimento de alguns pites visíveis sobre a superfície do corpo de prova após os ensaios de perda de massa caracterizaram o processo de corrosão localizada, no entanto a presença do inibidor no meio agressivo reduziu este tipo de ataque permitindo uma análise comparativa das variações de perda de massa nas condições estudadas

#### 4.2.1.1- Ensaios de perda de massa não acelerados em etanol p.a.

A estratégia adotada nos ensaios de perda de massa convencional consistiu em adotar dois períodos de tempo de contato entre o metal e o meio agressivo durante 22 e 44 dias, na ausência e na presença de cafeína e na ausência e na presença de água. Neste caso, nenhum eletrólito suporte foi adicionado ao etanol (p.a.).

Antes de cada experimento os corpos de prova, com dimensões aproximadas de (2,5 x 2,0 x 0,1) cm, eram polidos, imersos no ácido sulfúrico 0,10 mol L<sup>-1</sup>, tratados com água deionizada e álcool, tendo cada uma destas etapas de imersão 30 segundos de duração, e, posteriormente secos com ar quente. Então eram amarrados com fio de nylon, pesados e mergulhados em número de três, em um único recipiente com 50 ml de solução. Ao final do ensaio os corpos de prova foram imersos no álcool, água, ácido sulfúrico 0,10 mol L<sup>-1</sup>, álcool, tendo cada uma destas etapas a duração de 30 segundos, desengraxados com uma mistura de solvente acetona/clorofórmio, secos e pesados.

A Tabela II apresenta os dados referentes à variação de massa por unidade de área ( $\Delta m/A$ ) do corpo de prova exposto ao meio etanólico contendo água e/ou cafeína. O efeito inibidor é analisado quanto à eficiência de proteção ( $\eta$ ) calculada como definida anteriormente.

**Tabela II:** Valores de perda de massa por unidade de área e de eficiência de proteção ( $\eta$ ), para os ensaios de corrosão por longo tempo de imersão, para o aço-carbono em etanol p.a., na presença e ausência de cafeína, sem adição de eletrólito suporte.

$C_{CFN}(\text{mmol L}^{-1})$	Pureza do álcool	22 dias		44 dias	
		$\Delta m/A(\text{gcm}^{-2})$	$\eta(\%)$	$\Delta m/A(\text{gcm}^{-2})$	$\eta(\%)$
0	Puro	$1,0 \times 10^{-3}$	---	$1,1 \times 10^{-4}$	---
	4% de H <sub>2</sub> O	$4,4 \times 10^{-4}$	---	$4,3 \times 10^{-3}$	---
0,10	Puro	$2,4 \times 10^{-4}$	76	0	100
	4% de H <sub>2</sub> O	$1,2 \times 10^{-4}$	72	$8,8 \times 10^{-6}$	99
0,50	Puro	$1,2 \times 10^{-4}$	88	0	100
	4% de H <sub>2</sub> O	$8,1 \times 10^{-5}$	82	$2,7 \times 10^{-5}$	99

Pela análise dos dados da Tabela II observa-se que, para tempos curtos, uma concentração maior de cafeína ofereceu uma maior eficiência de proteção. O decréscimo da perda de massa para tempos mais longos pode ser atribuído a quatro possibilidades:

- Formação de um composto quelato entre a cafeína e os íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, impossibilitando a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , tornando a solução menos agressiva;
- Formação de óxidos-hidróxidos de ferro, em tempos longos de imersão, que formam uma camada passivante sobre a superfície metálica;
- Produtos originários da decomposição da cafeína, que atuariam de maneira mais eficiente no processo de inibição da corrosão do metal;
- O ataque localizado nos experimentos sem a cafeína pode estar afetando os resultados de eficiência de proteção.

#### 4.2.1.2-Ensaio de perda de massa acelerada em etanol p.a.

A estratégia de utilizar ensaios acelerados se justifica pela baixa agressividade do meio, o que acarretaria ensaios longos de perda de massa. A polarização do eletrodo de

trabalho em um potencial onde os processos corrosivos são intensificados reduz sensivelmente o tempo de avaliação da eficiência do inibidor.

Antes de cada experimento o corpo de prova sofreu o tratamento mecânico e químico conforme discutido anteriormente. Com um fio de cobre fez-se o contato elétrico, mergulhava-se o eletrodo em aproximadamente 40 ml de solução, utilizando-se como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl e como auxiliar um fio de platina. O experimento foi realizado no potencial de oxidação do metal 0,0 V (veja Figura 3), tendo a duração de 30 minutos. Após este tempo, o eletrodo era imerso no álcool, água, ácido sulfúrico 0,10 mol L<sup>-1</sup> e álcool, tendo cada uma destas etapas a duração de 30 segundos, desengraxado com uma mistura de solventes acetona/clorofórmio, seco e pesado. Cada ensaio foi realizado três vezes, trocando-se a solução a cada novo experimento.

A Tabela III apresenta os dados comparativos da variação de massa por unidade de área exposta ( $\Delta m/A$ ) dos corpos de prova, em função da presença ou ausência de água e /ou cafeína. Nela também são apresentados os valores da eficiência de proteção ( $\eta$ ) calculados conforme a equação 24.

**Tabela III:** Valores de perda de massa por unidade de área e de eficiência de proteção ( $\eta$ ), para os ensaios de corrosão acelerados sob polarização anódica no potencial de 0,00V (Ag/AgCl), para o aço-carbono em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte na presença de cafeína.

$C_{CFN}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	Pureza do álcool	$\Delta m/A$ (gcm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)
0	Puro	5,2x10 <sup>-4</sup>	---
	4% de H <sub>2</sub> O	4,9x10 <sup>-4</sup>	---
0,10	Puro	1,8x10 <sup>-4</sup>	65
	4% de H <sub>2</sub> O	1,9x10 <sup>-4</sup>	61
0,50	Puro	3,4x10 <sup>-4</sup>	35
	4% de H <sub>2</sub> O	3,8x10 <sup>-4</sup>	23

Pelos dados apresentados observa-se uma melhor eficiência de proteção quando a concentração do composto é da ordem de 0,10 mmol L<sup>-1</sup>, chegando a 65 % em etanol e

61 % em etanol contaminado com água, mesmo na presença de uma grande quantidade de cloreto dissolvido no meio. A diminuição da eficiência de proteção para valores maiores de cafeína pode estar relacionada ao efeito quelante do composto <sup>(8)</sup>.

Porém ao se repetir estes experimentos utilizando-se como eletrólito suporte o perclorato de lítio, tem-se uma melhor eficiência de proteção que se manifesta proporcional à concentração de cafeína, conforme se observa na Tabela IV.

**Tabela IV:** Valores de perda de massa por unidade de área e de eficiência de proteção ( $\eta$ ), para os ensaios de corrosão acelerados sob polarização anódica no potencial de 0,00 V (Ag/AgCl), para o aço-carbono em etanol p.a.com LiClO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, na presença de cafeína.

C <sub>CFN</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	Pureza do álcool	$\Delta m/A(\text{gcm}^{-2})$	$\eta(\%)$
0	Puro	$1,0 \times 10^{-4}$	---
	4% de H <sub>2</sub> O	$1,9 \times 10^{-4}$	---
0,10	Puro	$2,7 \times 10^{-5}$	73
	4% de H <sub>2</sub> O	$8,0 \times 10^{-5}$	58
0,50	Puro	$1,4 \times 10^{-5}$	86
	4% de H <sub>2</sub> O	$7,6 \times 10^{-5}$	60

Esta diferença na eficiência de proteção pode estar associada à menor agressividade do meio, visto que o ânion perclorato não é tão agressivo quanto o cloreto. Porém cabe destacar que neste meio não se observaram sinais de corrosão localizada e, que mesmo na presença de água o inibidor bloqueou em 60 % o processo de perda de massa do metal.

#### 4.2.2-Espectroscopia de impedância eletroquímica

A mesma estratégia com relação as variáveis estudadas, foi adotada neste segmento, ou seja, procurou-se determinar o efeito da presença de cafeína em diferentes ambientes etanólicos. Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitos no potencial de circuito aberto após 30 minutos de imersão em etanol p.a. na ausência e na presença de cafeína, com adição de eletrólito suporte, com uma amplitude de 10 mV e

freqüências entre 20 kHz e 0,01 Hz. Os dados obtidos referem-se a determinação do efeito da inclusão da cafeína na estrutura do óxido que se forma durante o tempo de imersão. Os diagramas de impedância plotados em Nyquist, mostrados na Figura 9.

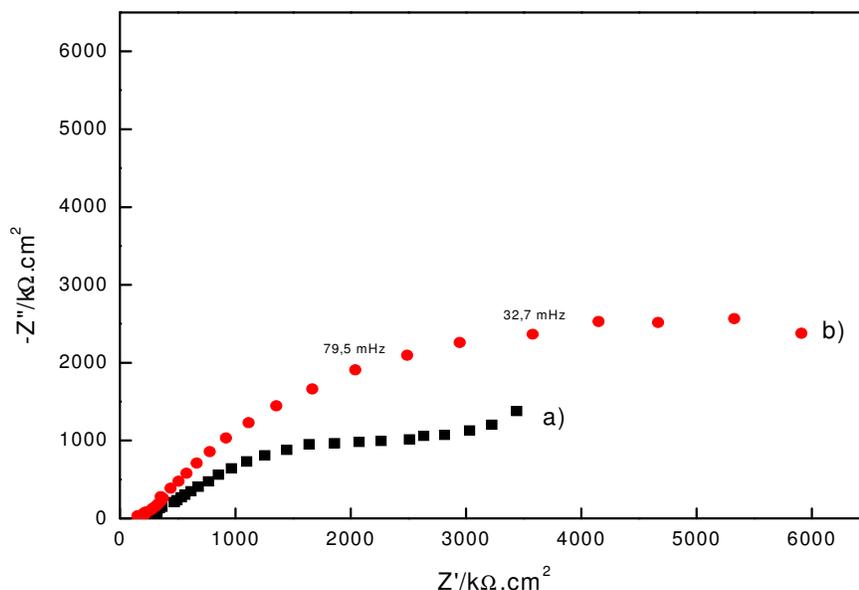


Figura 9: Diagrama de Nyquist para o aço-carbono em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10\text{mol L}^{-1}$ ; a) na ausência e, b) na presença de cafeína  $30,0\text{ mmol L}^{-1}$ .

Pelos diagramas observa-se o um comportamento distinto na ausência e na presença do inibidor, o diâmetro do semicírculo aumenta com adição do inibidor em comparação com o branco. Isto significa que a taxa de corrosão diminui na presença da concentração de inibidor testada. Conclui-se portanto que o inibidor está sendo incorporado na estrutura do óxido.

Os principais dados obtidos a partir destes diagramas referem-se a resistência a transferência de carga  $R_p$ , obtido da diferença entre a impedância da baixa e de alta freqüência <sup>(61)</sup> e, a capacitância da dupla camada  $C_{dl}$ . Os dados de  $R_p$  foram utilizados para se determinar os valores da capacitância da dupla camada  $C_{dl}$ , bem como os valores de eficiência de proteção (EI%) de acordo com as equações abaixo <sup>(62)</sup>:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_p \omega} \quad (26)$$

onde  $\omega=2\pi f_{max}$ ;  $f_{max}$  refere-se a frequência máxima da parte imaginária.

$$EI \% = \left(1 - \frac{R_{p, \text{branco}}}{R_{p, \text{inib}}}\right) \times 100 \quad (27)$$

onde  $R_{p, \text{inib}}$  é o valor da resistência de transferência de carga na presença do inibidor e  $R_{p, \text{branco}}$  é o valor da mesma na ausência do inibidor.

Verificou-se que a resistência à transferência de carga,  $R_p$ , aumenta com o aumento da concentração de cafeína. Por outro lado, os valores da capacitância da dupla camada,  $C_{dl}$ , diminuem com o aumento da concentração da cafeína, a diminuição dos valores de  $C_{dl}$  pode ser devido à adsorção do inibidor na superfície do metal <sup>(61, 63-65)</sup>, como pode ser observado na Tabela V.

**Tabela V:** Parâmetros de impedância para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. na ausência e na presença de cafeína com  $\text{LiClO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

$C_{\text{cafeína}}$ (mmol $\text{L}^{-1}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI*(%)
0	4,21	85,8	-
5,0	5,33	67,9	21
10,0	6,81	53,1	38
20,0	7,66	47,2	45
30,0	8,26	43,7	49

\*EI = eficiência de inibição

A diminuição dos valores da  $C_{dl}$  e o aumento nos valores da  $R_p$  podem ser devido à troca gradual das moléculas de água ou etanol pela adsorção de moléculas da cafeína na superfície do metal <sup>(66- 69)</sup>. Como mostrado na tabela, a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração de cafeína. Para um tempo de imersão de 30 minutos o valor da eficiência de inibição ficou em torno de 49 %.

Levando-se em consideração que a capacitância da dupla camada é proporcional a superfície não coberta pelo inibidor, a fração da superfície coberta pelas moléculas adsorvidas foi determinada de acordo com a equação 26:

$$\theta = \left(1 - \frac{C_{dl}^i}{C_{dl}^o}\right) \quad (28)$$

onde  $C_{dl}^o$  é a capacitância da dupla camada medida na ausência de inibidor e,  $C_{dl}^i$  na presença <sup>(70)</sup>.

A relação linear entre  $C/\theta$  versus a concentração de inibidor  $C$ , representa uma isoterma de adsorção <sup>(71)</sup>.

A isoterma de adsorção foi calculada utilizando-se a equação:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (29)$$

onde  $K$  é a constante de equilíbrio do processo que permite determinar a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G_{ads}^o$ , pela equação:

$$K = \frac{1}{17.13} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^o}{RT}\right) \quad (30)$$

onde 17,13 é a concentração de etanol em solução em  $\text{mol L}^{-1}$ .

A relação entre  $C/\theta$  e  $C$  (concentração do inibidor) é mostrada na Figura 10.

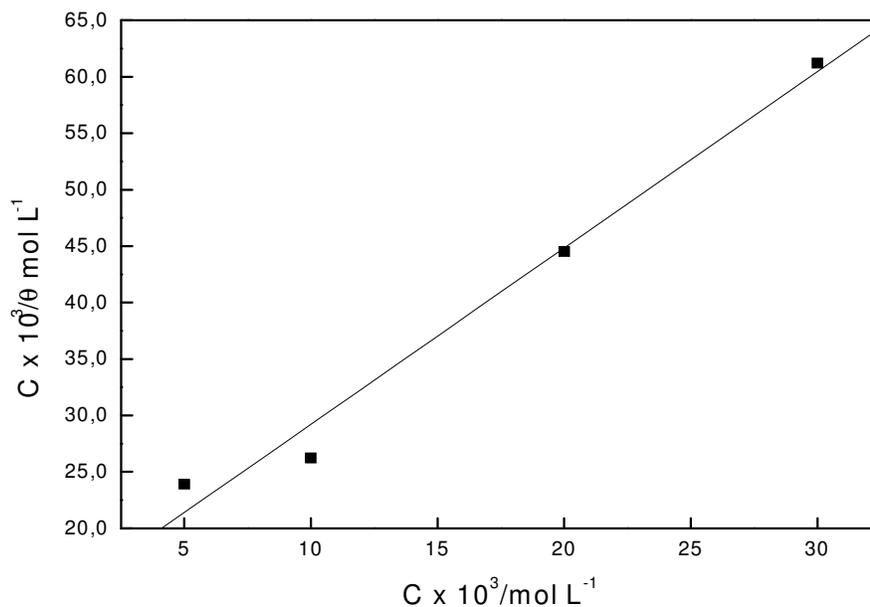


Figura 10: Isoterma de adsorção Langmuir da cafeína sobre a superfície do aço-carbono em etanol p.a., com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , determinada por EIE.

O gráfico  $C/\theta$  versus  $C$  mostra uma linha reta, provando que a adsorção da cafeína no meio etanólico sobre a superfície do aço-carbono obedece a isoterma de adsorção de Langmuir.

O cálculo da constante de equilíbrio  $K$  da reação de adsorção foi de 73,4 com o qual obteve-se um  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -17,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O valor negativo sugere um processo de adsorção espontâneo<sup>(72-74)</sup>. A adição de um eletrólito suporte no meio permitiu visualizar melhor a participação da cafeína no processo de crescimento do óxido.

#### 4.2.2.1-Estudos com ácido acético

A Figura 11 mostra os diagramas de impedância plotados em Nyquist realizados no potencial de circuito aberto após 30 minutos de imersão em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, contaminado com 50 ppm de ácido acético, com uma amplitude de 10 mV e frequências entre 20 kHz e 0,01 Hz.

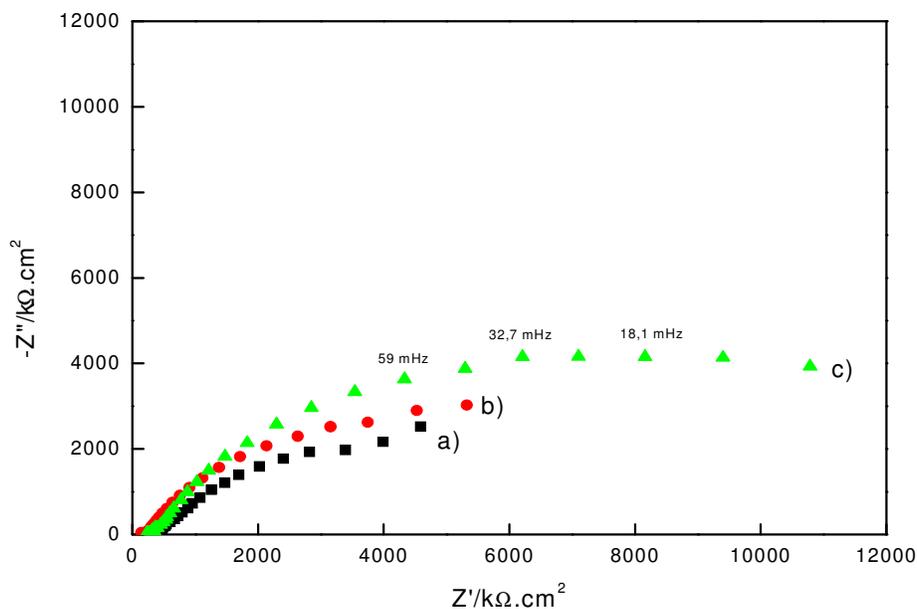


Figura 11: Diagrama de Nyquist para o aço-carbono em etanol (p.a.), com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  contaminado com 50 ppm de ácido acético; a) na ausência, b) na presença de cafeína  $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Pelos diagramas observa-se o um comportamento distinto na ausência e na presença do inibidor. Os diagramas de impedância obtidos não são semicírculos perfeitos, isto pode ser atribuído a frequência de dispersão <sup>(75-77)</sup>.

A Tabela VI apresenta os parâmetros de impedância para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. na ausência e na presença de cafeína com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, contaminado com ácido acético.

**Tabela VI:** Parâmetros de impedância para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. na ausência e na presença de cafeína, contaminado com 50 ppm de ácido acético e com  $\text{LiClO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

$C_{\text{cafeína}}$ (mmol $\text{L}^{-1}$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	EI*(%)
0	6,7	97,7	-
0,10	6,7	97,4	0,3
0,20	8,3	78,6	20
0,40	12,1	29,9	45
0,50	14,7	33,1	55

\*EI = eficiência de inibição

Pelos dados de impedância da tabela VI, calculados a partir das equações anteriores, observa-se que o valor da resistência a transferência de carga,  $R_p$ , aumenta com o aumento da concentração de cafeína, isto se reflete no aumento na eficiência de inibição da corrosão (EI). A diminuição dos valores da capacitância da dupla camada,  $C_{dl}$ , pode ser devido à adsorção do composto na superfície do metal<sup>(66-69)</sup>.

Partindo-se da mesma estratégia discutida anteriormente, procurou-se determinar os parâmetros termodinâmicos associados ao processo de adsorção da cafeína neste meio. Plotando-se o gráfico  $C/\theta$  versus  $C$  obteve-se uma linha reta, por  $C$  em esta linha não obedece a isoterma de Langmuir. Este efeito pode estar relacionado com a presença do ânion acetato, que contribui para a diminuição dos processos corrosivos.

## 4.3-DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS QUE AFETAM OS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

### 4.3.1-Voltametria cíclica

#### 4.3.1.1-Determinação do potencial de adsorção ( $E_{ads}$ )

A adsorção de uma substância orgânica sobre a superfície de um metal depende de alguns fatores, como a natureza da superfície metálica, o potencial eletroquímico na interface metal-solução, a composição química da solução e a estrutura química da molécula que se adsorve<sup>(48, 78-81)</sup>.

A determinação de um potencial em que o inibidor tem uma maior adsorção é importante para obter uma melhor caracterização da interação entre a cafeína e o metal, principalmente se essa interfere durante a formação do filme na superfície da peça metálica. Para determinar o potencial ótimo de adsorção da cafeína variou-se o potencial inicial ( $E_i$ ) de varredura. Conforme descrito anteriormente, nestes ensaios os voltamogramas iniciavam no potencial catódico e variavam em direção ao potencial anódico. Nesse potencial inicial o eletrodo permanece polarizado por um tempo determinado ( $t_{ads}$ ), onde ocorre a adsorção do inibidor sobre a superfície do eletrodo.

O potencial inicial imposto ao eletrodo de trabalho foi fixado em 60 segundos. Em seguida, o voltamograma era registrado na ausência e, comparativamente, na presença de cafeína. Nesse sentido, procurou-se acompanhar o decréscimo da densidade de corrente  $\Delta j = (j_{branco} - j_{CFN})$  na condição mais agressiva, ou seja, no potencial mais anódico, em função do potencial inicial aplicado ( $\Delta j \times E_{ads}$ ). A quantidade de cafeína foi mantida constante e no menor valor para evitar o efeito da saturação do eletrodo.

#### 4.3.1.1.1- Estudos com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte

A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo de aço-carbono em etanol p.a. contendo LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença de cafeína 0,10 mM.

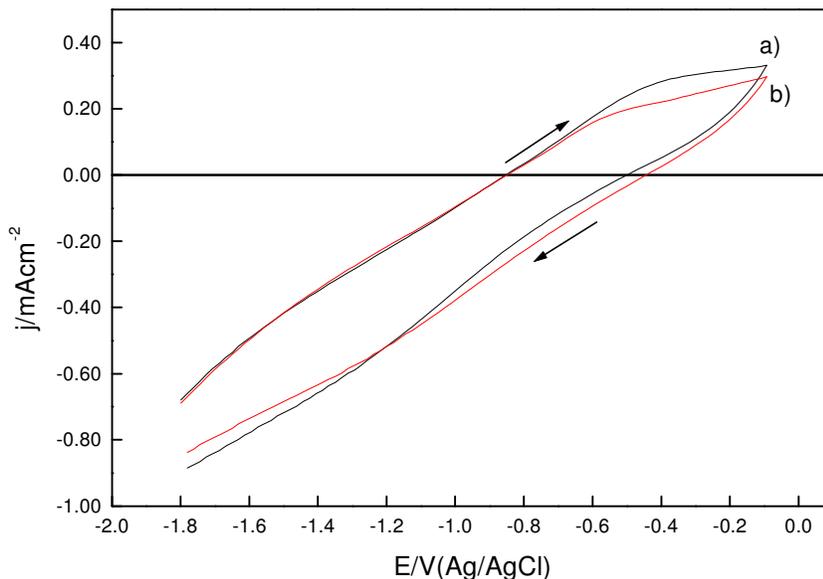


Figura 12: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, registradas a 20 mV/s; a) na ausência e, b) na presença de cafeína 0,10 mmol L<sup>-1</sup>.

Na Figura 12 observa-se que: a) o potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , não se desloca, provavelmente devido à baixa concentração de cafeína; b) ocorrem pequenas reduções nas densidades de correntes catódicas e, c) ocorrem reduções das correntes anódicas, a partir de  $-0,80$  V, ficando visível em  $-0,10$  V. Essas reduções confrontadas na forma de  $\Delta j = (j_{\text{branco}} - j_{\text{CFN}})$  versus potencial permitiu identificar o melhor potencial de adsorção.

A Figura 13 apresenta as variações de  $\Delta j = (j_{\text{branco}} - j_{\text{CFN}})$  obtidas no potencial mais anódico  $E = -0,10$  V em função dos potenciais de adsorção para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a., utilizando LiCl como eletrólito suporte.

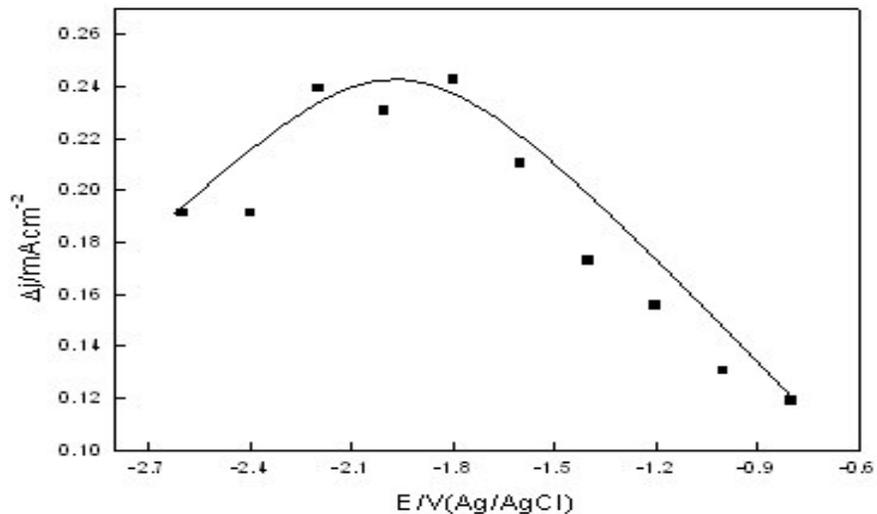


Figura 13: Variação dos valores de  $\Delta j$  determinados a partir dos voltamogramas, no potencial de  $-0,10$  V, em função do potencial de adsorção.

Na Figura 13, observa-se que existe uma faixa de potencial onde se observam os maiores decréscimos de corrente, sendo significativo no potencial de  $-1,80$  V para este meio.

#### 4.3.1.1.2- Estudo com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte

A mesma estratégia descrita anteriormente foi aplicada sobre o sistema, onde se utilizou o  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte.

A Figura 14 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo de aço-carbono na ausência e na presença de cafeína.

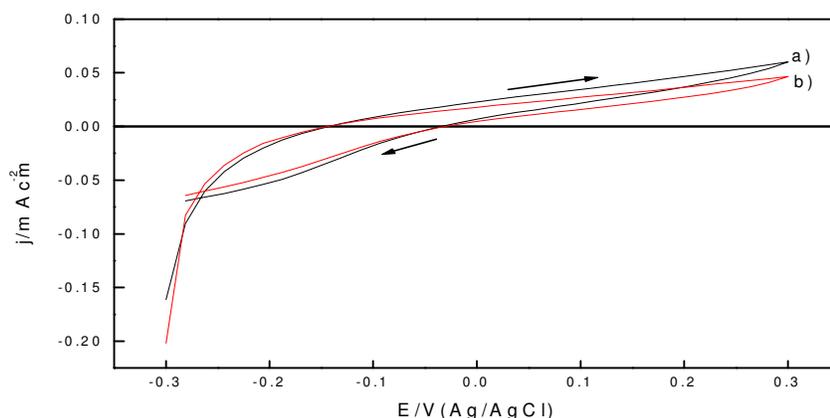


Figura 14: Curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , registradas a  $10 \text{ mV/s}$ ; a) na ausência e b) na presença de cafeína  $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Na Figura 14 observa-se que também o potencial de corrosão não sofreu qualquer deslocamento, porém houve reduções mais significativas nos valores das correntes anódicas. No entanto, a adsorção da cafeína ocorreu em potenciais mais anódicos conforme se observa na Figura 15.

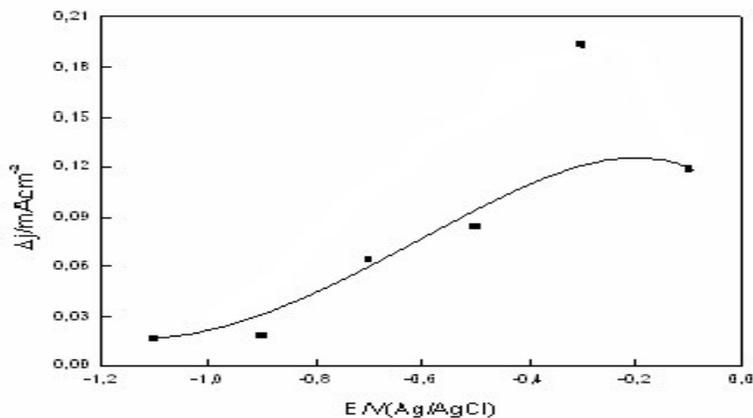


Figura 15: Variação dos valores de  $\Delta j$  determinados a partir dos voltamogramas, no potencial de  $-0,10 \text{ V}$ , em função do potencial de adsorção.

O melhor efeito sobre  $\Delta j$  foi observado no valor do potencial de adsorção de  $-0,30 \text{ V}$ . Esta diferença de potencial de adsorção quando comparado com o meio anterior

está relacionado diretamente com o meio. Pois, quando se utiliza LiCl como eletrólito suporte, a grande quantidade de cloreto presente no meio favorece a corrosão do metal, enquanto que ao utilizar-se LiClO<sub>4</sub> temos uma maior proteção sobre a superfície metálica já que este se adsorve sobre ela.

#### 4.3.1.2-Determinação do tempo de adsorção

Determinado o potencial ótimo de adsorção ( $E_{ads}$ ), partiu-se para determinação do tempo de adsorção ( $t_{ads}$ ). Este é o tempo necessário para a cafeína recobrir a maior parte da superfície do eletrodo de aço-carbono. Após a aplicação de um programa de potencial, polarizou-se o eletrodo no potencial ótimo de adsorção, em vários tempos, fazendo-se o registro dos voltamogramas em cada um deles, na ausência e na presença de cafeína 0,10 mmol L<sup>-1</sup>, com velocidade de varredura de 20mV/s. O recobrimento do eletrodo se manifestou nos valores de  $\Delta j$ .

##### 4.3.1.2.1-Estudos com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte

A Figura 16 apresenta um estudo do efeito tempo de adsorção sobre os valores de  $\Delta j$  para o eletrodo de aço carbono em etanol, utilizando cloreto de lítio como eletrólito suporte.

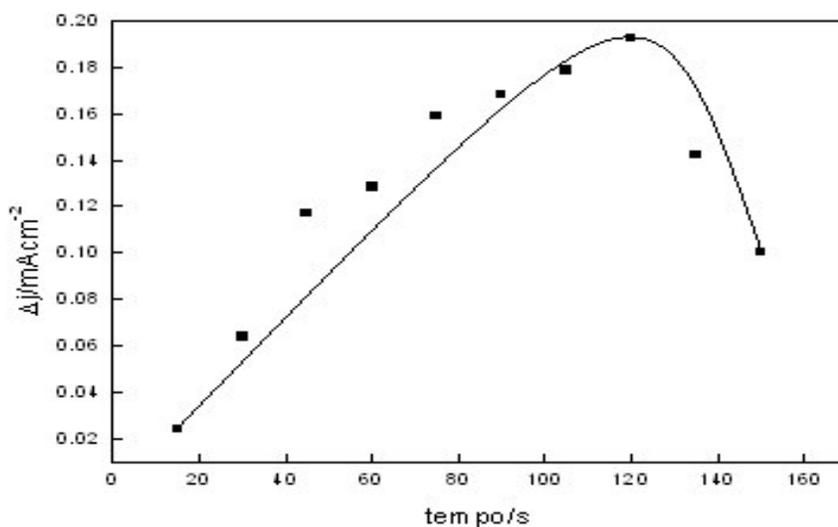


Figura 16: Efeito do tempo de adsorção sobre os valores de  $\Delta j$  para a cafeína sobre o eletrodo de aço-carbono em etanol, com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte.

Observa-se que o melhor tempo de adsorção é de 120 segundos. O perfil da curva sugere que em tempos maiores os valores de  $\Delta j$  diminuem devido ao processo de desorção da cafeína da superfície do eletrodo. A partir dessas observações, o tempo de adsorção ótimo onde ocorre a maior adsorção da cafeína, nas soluções de etanol p.a., foi fixado em 120 segundos.

#### 4.3.1.2.2- Estudos com $\text{LiClO}_4$ 0,10 mol $\text{L}^{-1}$ como eletrólito suporte

A Figura 17 apresenta um estudo do melhor tempo de adsorção para o eletrodo de aço carbono em etanol, utilizando perclorato de lítio como eletrólito suporte.

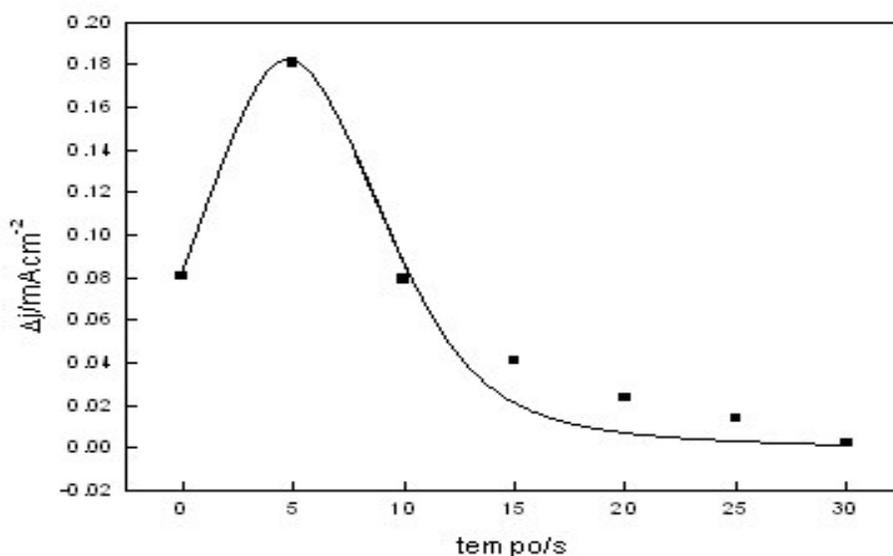


Figura 17: Efeito do tempo de adsorção para a cafeína sobre o eletrodo de aço-carbono em etanol p.a., com  $\text{LiClO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

Observa-se que o melhor tempo de adsorção é 5 segundos. A partir dessas observações, o tempo de adsorção ótimo onde ocorre a maior adsorção da cafeína, nas soluções de etanol p.a., foi fixado em 5 segundos.

A diferença de comportamento, com a mudança de eletrólito suporte, pode estar associada à baixa agressividade do meio, bem como ao efeito de desorção da cafeína com o tempo de polarização. Grandes tempos de polarização favorecem o ânion perclorato na competição com a cafeína pela superfície metálica.

### 4.3.1.3-Efeito da concentração de cafeína

#### 4.3.1.3.1- Estudos com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte

A Figura 18 apresenta curvas ciclovoltagemétricas para o eletrodo de aço carbono em etanol, com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, na ausência e presença de inibidor. Utilizou-se o potencial ótimo de adsorção e o tempo ótimo de adsorção, previamente determinados.

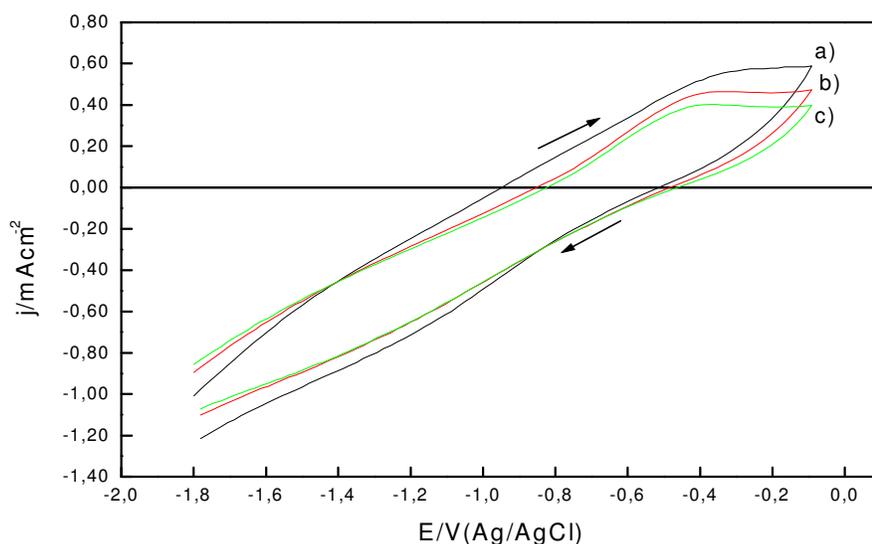


Figura 18: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol (p.a.) com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, registradas a 20mV/s; a) na ausência, b) na presença de cafeína 10,0 mmol L<sup>-1</sup> e, c) na presença de cafeína 20,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Observa-se que com o aumento da concentração de cafeína o potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , é deslocado para valores mais positivos, assim como há uma diminuição das correntes associadas ao processo de oxidação do eletrodo.

Essa diminuição proporcional nas correntes anódicas com a concentração pode ser observada na Figura 19.

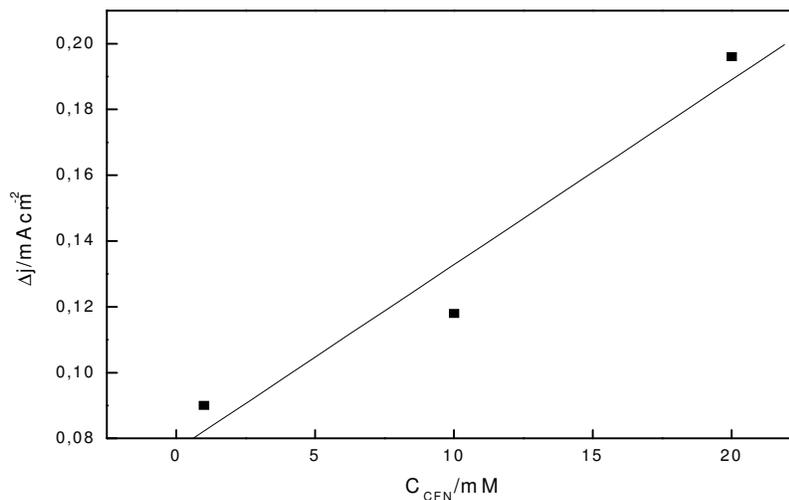


Figura 19: Variação de  $\Delta j$  em função da concentração de cafeína adicionada no meio etanólico contendo  $\text{LiCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

Concentrações maiores de cafeína foram testadas e observou-se que após a concentração de  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de inibidor presente no meio, o decréscimo das correntes anódicas não é proporcional a quantidade de cafeína. A partir desta concentração, essa proporção passa a ser constante, independente do aumento da quantidade de cafeína no meio. Este comportamento sugere que a partir desta concentração a superfície do eletrodo está saturada em relação à cafeína adsorvida.

#### 4.3.1.3.2- Estudos com $\text{LiClO}_4 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte

A Figura 20 apresenta as curvas ciclovoltagemétricas para o eletrodo de aço carbono em etanol, com  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte, na ausência e presença de inibidor. Utilizou-se o potencial ótimo de adsorção e o tempo ótimo de adsorção, previamente determinados.

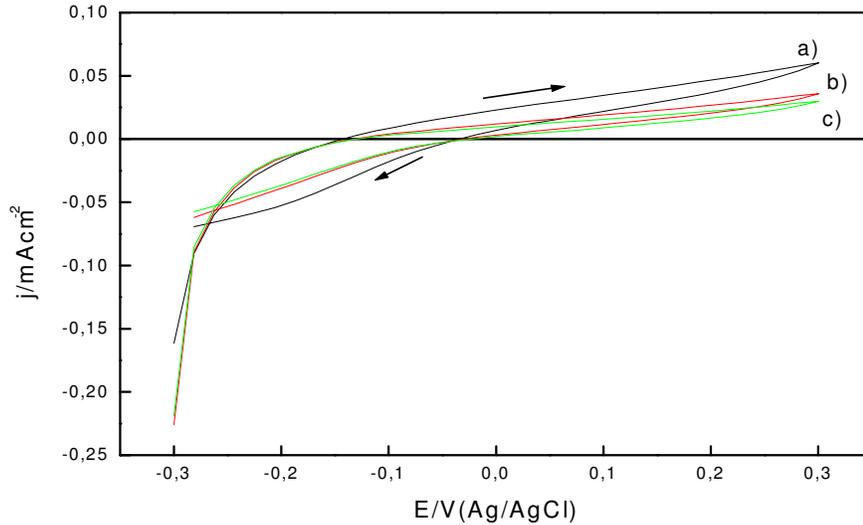


Figura 20: Curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , registradas a  $10 \text{ mV/s}$ ; a) na ausência, b) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Observa-se que com o aumento da concentração de cafeína o potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , é deslocado para valores mais positivos, assim como há uma diminuição das correntes associadas ao processo de oxidação do eletrodo. Essa diminuição proporcional nas correntes anódicas com a concentração de inibidor pode ser observada na Figura 21.

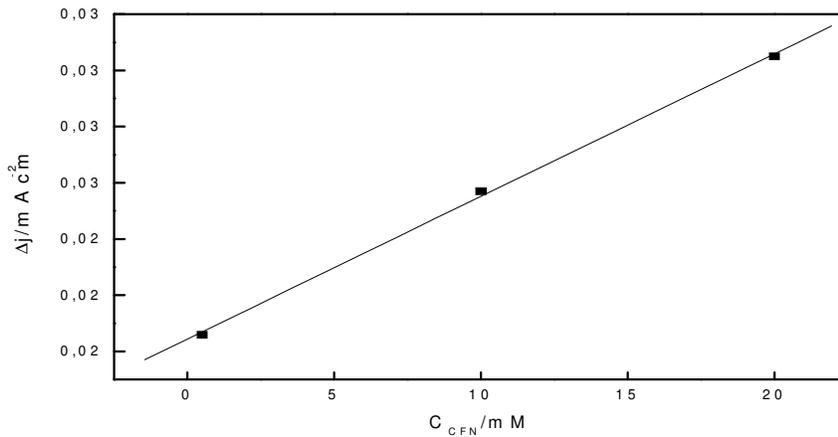


Figura 21: Variação de  $\Delta j$  em função da concentração de cafeína adicionada no meio etanólico contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

Concentrações maiores de cafeína foram testadas e, observou-se que após a concentração de  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de inibidor presente no meio, o decréscimo das correntes anódicas também não é proporcional a quantidade de cafeína. A partir desta concentração, os valores de  $\Delta j$  passam a ser constantes independentes do aumento da quantidade de cafeína no meio.

#### 4.3.1.4-Efeito da adição de contaminantes

O estudo da adição de contaminantes é importante, pois, estes são contaminantes naturais do álcool, e uma das preocupações é determinar até que ponto a cafeína consegue atuar como inibidora da agressividade dos mesmos sobre o metal.

##### 4.3.1.4.1-Efeito da presença de água

###### 4.3.1.4.1.1- Estudos com $\text{LiCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte

A Figura 22 apresenta curvas ciclovoltamétricas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol, com LiCl como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), na presença de duas concentrações de cafeína.

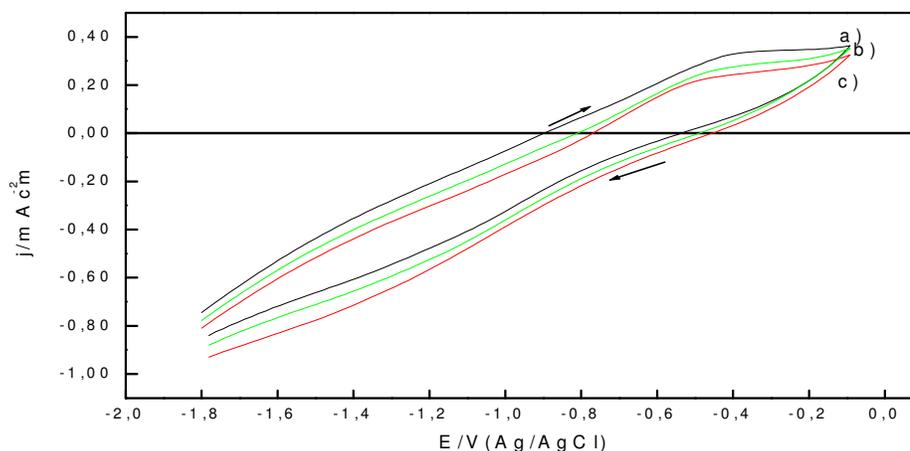


Figura 22: Curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol (p.a.) com  $\text{LiCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  contaminado com 4 % de água (v/v), registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) na ausência, b) na presença de cafeína  $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Observa-se que com o aumento da concentração do inibidor há uma pequena redução nas correntes anódicas, mesmo em um meio mais agressivo, e o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos. Conforme se observa, a presença da água no meio não interfere no processo de adsorção da cafeína sobre o eletrodo. Os corpos de provas após estes ensaios apresentaram corrosão por pites.

#### 4.3.1.4.1.2- Estudos com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte

A Figura 23 apresenta as curvas ciclovoltagemétricas para o eletrodo de aço carbono, em etanol, com  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), na presença de duas concentrações de cafeína.

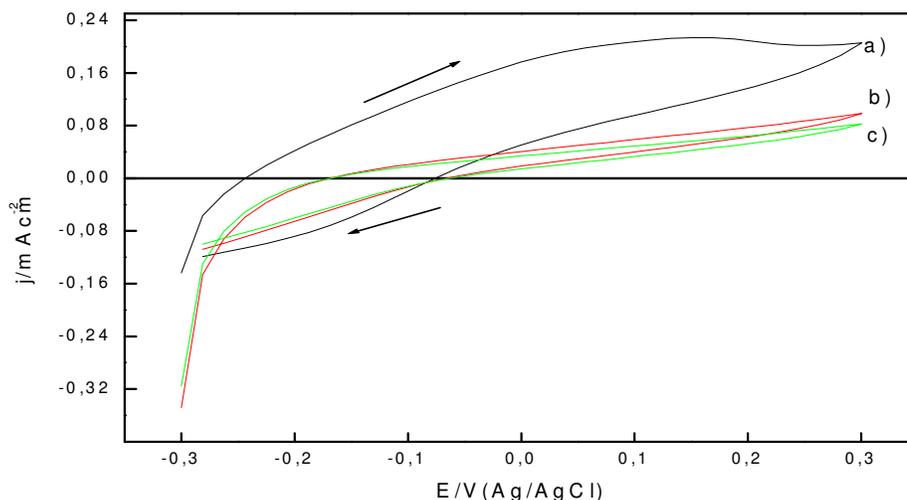


Figura 23: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , contaminado com 4 % de água (v/v), registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) na ausência, b) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Observa-se que com o aumento da concentração do inibidor há uma redução nas correntes anódicas e catódicas. Porém o aumento subsequente da concentração de cafeína não afetou significativamente o comportamento do eletrodo. Este efeito sugere que já na presença de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de cafeína, a superfície do eletrodo está praticamente saturada em relação a espécie adsorvida. Da mesma forma, cabe destacar que a presença de água não interferiu na interação do composto orgânico com a superfície do eletrodo.

### 4.3.1.5 – Estudos com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte

#### 4.3.1.5.1-Efeito da adição de ácido acético

A Figura 24 apresenta as curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, na ausência e na presença de ácido acético e, na ausência e na presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

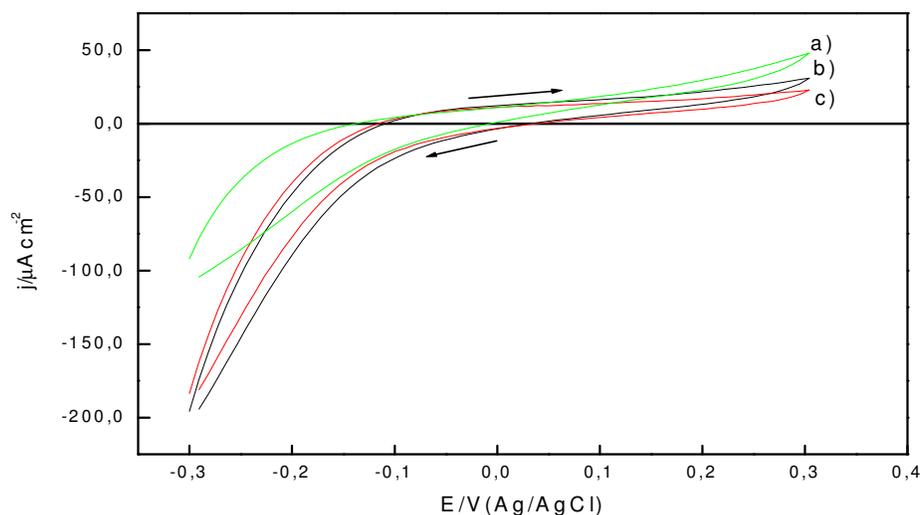


Figura 24: Curvas ciclovoltagemétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem ácido acético, b) com adição de  $50 \text{ ppm}$  de ácido acético e, c) com adição de  $50 \text{ ppm}$  de ácido acético e cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Na Figura 24 observa-se que com a adição de ácido acético o potencial de corrosão varia muito pouco, e que com a adição de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  juntamente com  $50 \text{ ppm}$  de ácido acético há uma maior redução nas correntes anódicas. Este efeito sugere que pode estar ocorrendo uma espécie de sinergismo entre o anion acetato e a cafeína, no sentido de proteção contra a corrosão.

#### 4.3.1.5.2-Efeito da adição de quantidade controlada de cloreto

A Figura 25 apresenta curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, na ausência e na presença de cloreto e, na ausência e na presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

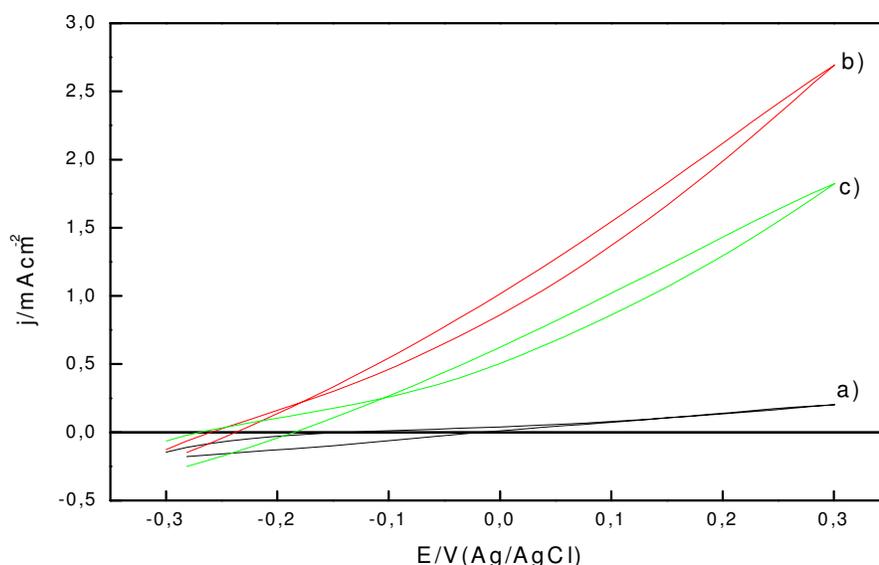


Figura 25: Curvas ciclovoltamétricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  registradas a  $20 \text{ mV/s}$ ; a) sem cloreto, b) com adição de  $1000 \text{ ppm}$  de cloreto e, c) com adição de  $1000 \text{ ppm}$  de cloreto e cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Pela análise da Figura 25 observa-se que com adição de cloreto o potencial de corrosão é deslocado para valores mais negativos, há um aumento nas correntes anódicas, porém com adição de  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  de cafeína, as correntes anódicas diminuem. É evidente a confirmação da participação da ação inibidora da cafeína, mesmo na presença desta quantidade de cloreto.

#### 4.3.2-Curvas de Tafel

A polarização linear em baixas velocidades de varredura pode caracterizar um processo quase-estacionário. Esta estratégia permite avaliar a influência da presença de cafeína tanto na região de potencial onde se manifestam os processos redutivos como na

região de eletrooxidação do metal. A energia de adsorção da cafeína sobre a superfície do aço-carbono foi determinada por extrapolação anódica e catódica das curvas de Tafel. Esses dados foram calculados dos valores da corrente de corrosão.

#### 4.3.2.1-Estudos com etanol p.a. com $\text{LiClO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$

As curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono em etanol p.a. feitas a uma velocidade de  $1,0 \text{ mV/s}$ , na ausência e na presença de cafeína são mostradas na Figura 26.

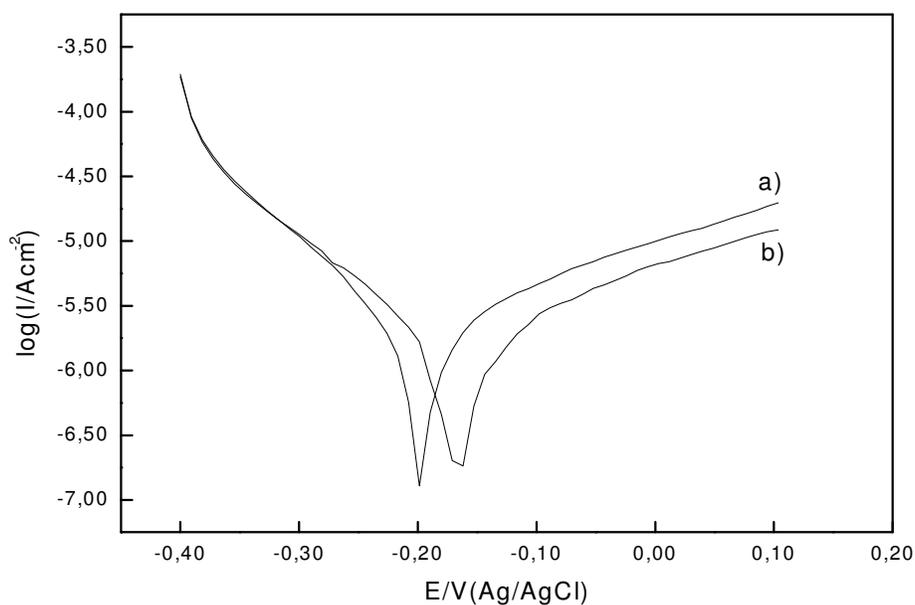


Figura 26: Curvas de Tafel para o aço-carbono em etanol p.a., com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte,  $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ ; a) na ausência e, b) na presença de cafeína  $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Pela figura observa-se o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais anódicos na presença desta pequena quantidade de cafeína. O deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos e a sobreposição das correntes catódicas na ausência e na presença do inibidor evidenciaram, claramente, a atuação do inibidor nos processos anódicos.

A ação inibidora ficou evidente pela redução das correntes anódicas observadas num amplo intervalo de potencial, apesar da concentração muito baixa de inibidor.

Uma melhor visualização da ação inibidora é apresentada, comparativamente, em três concentrações de cafeína utilizando todos os parâmetros possíveis de serem extraídos das curvas de Tafel. A Tabela VII apresenta os parâmetros de polarização e a correspondente eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com LiClO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, na ausência e na presença de três concentrações de cafeína. A eficiência de inibição, E.I., foi calculada com a equação:

$$E.I. = \theta \times 100 \quad (31)$$

Seguindo a teoria de que a ação inibidora pode ser atribuída à adsorção do composto orgânico sobre a superfície do metal, a fração de superfície coberta pelas moléculas adsorvidas foi determinada por:

$$\theta = \left( 1 - \frac{I_{\text{corr}}^{\text{cf}}}{I_{\text{corr}}^{\text{o}}} \right) \quad (32)$$

onde  $I_{\text{corr}}^{\text{o}}$  and  $I_{\text{corr}}^{\text{cf}}$  são a corrente sem inibidor e com inibidor, obtidas dos parâmetros de Tafel.

**Tabela VII:** Parâmetros de Tafel e a correspondente eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a., com LiClO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, na ausência e na presença de cafeína.

$C_{\text{caféina}}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	EI* (%)
0	-194	571	-
0,10	-178	252	56
0,20	-168	205	64
0,30	-162	208	63

\*EI = eficiência de inibição

Como se observa na Tabela VII, o valor das correntes anódicas ( $I_{\text{corr}}$ ), diminuem na presença da cafeína. O potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , é deslocado para valores mais positivos na presença do inibidor. A eficiência de inibição aumenta com aumento da concentração de cafeína, chegando a 64 % com uma concentração de  $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$  de inibidor. Esses valores obtidos foram aplicados na equação 29, tendo por objetivo a determinação da energia livre de adsorção da cafeína, por esta metodologia.

A Figura 27 mostra isoterma de adsorção de Langmuir da adsorção da cafeína sobre a superfície do aço-carbono em etanol p.a. contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte.

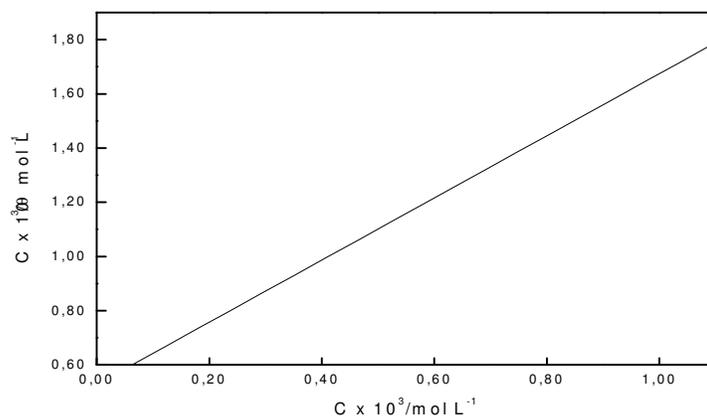


Figura 27: Isoterma de adsorção de Langmuir para cafeína sobre a superfície do aço-carbono em etanol p.a. contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

A correlação linear ( $R = 0,90352$ ) mostra que a cafeína é adsorvida sobre a superfície do aço-carbono de acordo com a isoterma de Langmuir<sup>(37)</sup> (veja equações 32 e 29).

O cálculo da constante de equilíbrio  $K$  da reação de adsorção foi de 1893,9 com o qual obteve-se um  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -25,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O valor negativo sugere que a cafeína é adsorvida espontânea e quimicamente sobre a superfície do metal.



#### 4.3.2.2-Estudos com etanol p.a. com LiCl 0,10mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte

As curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono em etanol p.a. feitas a uma velocidade de 1,0 mV/s, na ausência e na presença de cafeína são mostradas na Figura 28.

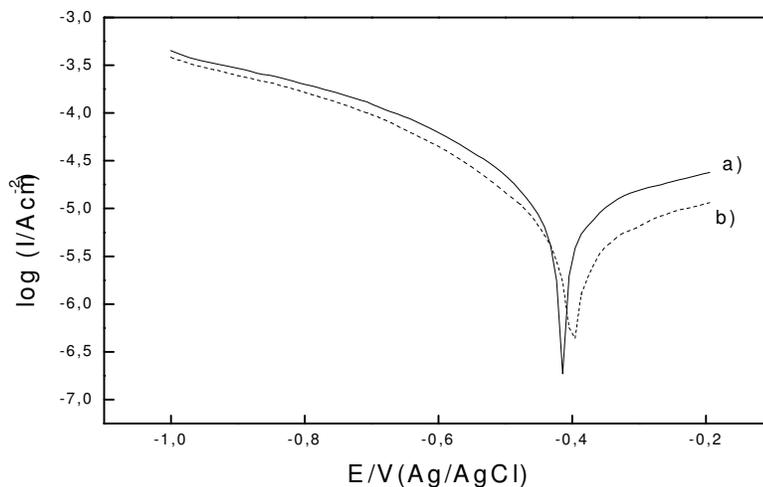


Figura 28: Curvas de Tafel para o aço-carbono em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte,  $v = 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ ; a) na ausência e, b) na presença de cafeína 5,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Comparativamente ao meio anterior (veja figura 26), o potencial de corrosão determinado por esta técnica é cerca de 200 mV mais catódico na ausência de inibidor. Isto confirma a maior agressividade do meio sobre o metal. No entanto, a presença de cafeína foi suficiente para deslocar o potencial corrosão para valores mais anódicos e diminuir as densidades de correntes anódicas em um amplo intervalo de potencial. Os parâmetros de Tafel também foram determinados neste meio. A Tabela VIII apresenta os parâmetros de Tafel a partir das curvas de polarização e, a correspondente eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, na ausência e na presença de cafeína.

**Tabela VIII:** Parâmetros de polarização e correspondente eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, na ausência e na presença de cafeína.

$C_{\text{cafeína}} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (mV)}$	$I_{\text{corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	$EI^* \text{ (\%)}$
0	-408	891	-
0,5	-403	665	25
1,0	-372	644	28
5,0	-367	472	47

\*EI = eficiência de inibição

Como se observa na Tabela VIII, o potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , é deslocado para valores mais positivos, e a corrente,  $I_{\text{corr}}$ , diminui na presença do inibidor. A eficiência de inibição aumenta com aumento da concentração de cafeína, chegando a quase 47 % com uma concentração de 5,0 mmol L<sup>-1</sup> de inibidor.

Seguindo a mesma estratégia descrita anteriormente, procurou-se determinar a energia livre de adsorção da cafeína sobre a superfície deste metal aplicando as equações 29, 30 e 32.

A Figura 29 mostra a isoterma de adsorção de Langmuir da cafeína sobre a superfície do aço-carbono em etanol p.a. contendo LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte.

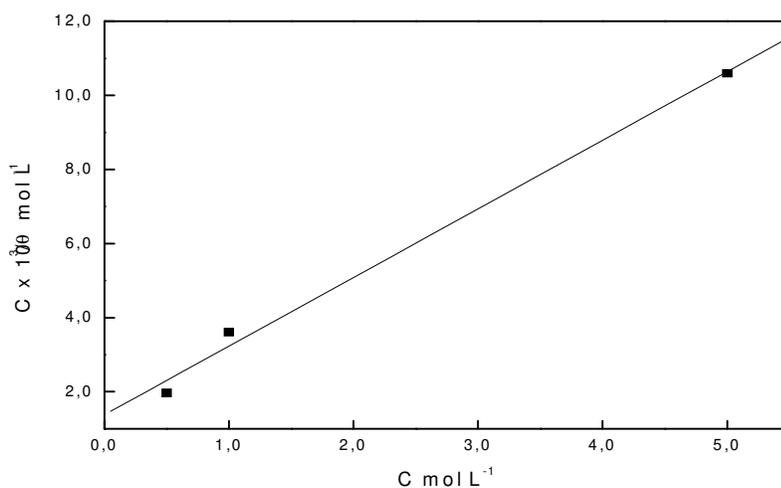


Figura 29: Isoterma de adsorção de Langmuir para cafeína sobre a superfície do aço-carbono em etanol p.a. contendo LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

O cálculo da constante de equilíbrio  $K$  da reação de adsorção foi de 724,6 com o qual obteve-se um  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O valor negativo também sugere que a cafeína é adsorvida espontânea e quimicamente sobre a superfície do metal.

#### 4.3.2.3- Curvas de polarização – Estudos com adição de contaminantes

##### 4.3.2.3.1-Adição de 4% de água (v/v) – Estudos com cloreto de lítio

A Figura 30 apresenta as curvas de Tafel para o eletrodo de aço-carbono em etanol p.a., com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), na ausência e presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup>.

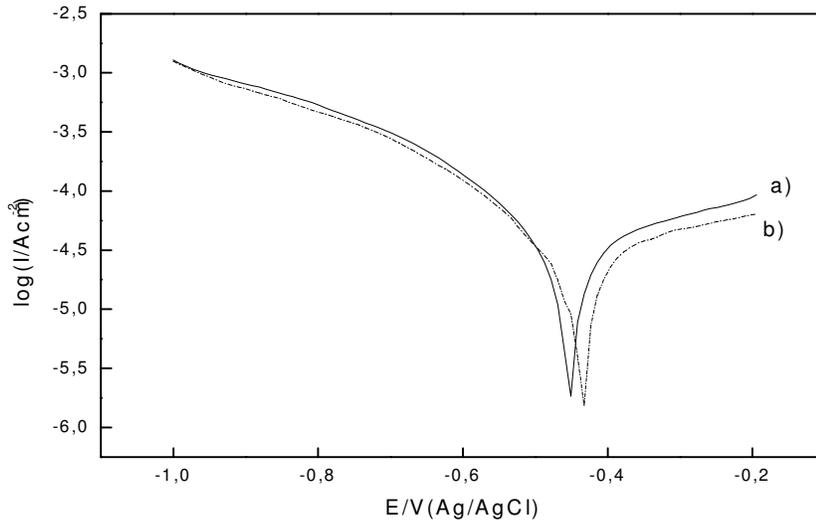


Figura 30: Curvas de Tafel obtida para o eletrodo de aço-carbono, em etanol p.a., com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), registradas a 1,0 mV/s, a) na ausência e, b) na presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup>.

O reflexo do aumento da agressividade do meio, pela adição de água e sem a presença de cafeína, pode ser visualizado pelo deslocamento do potencial de corrosão do metal de aproximadamente 50 mV para valores mais negativos, quando comparado na ausência de água (veja Figura 28).

Apesar do aumento da agressividade, ainda se observa o efeito inibidor da cafeína pelo deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos com a adição do inibidor e uma pequena redução das correntes anódicas. Os parâmetros de Tafel são apresentados na tabela IX.

**Tabela IX:** Parâmetros de polarização e a correspondente eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), na ausência e na presença de cafeína.

$C_{\text{cafeína}} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{corr}} \text{ (mV)}$	$I_{\text{corr}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	$EI^* \text{ (\%)}$
0	-485	17,2	-
0,5	-483	12,9	25
1,0	-465	7,8	55
5,0	-457	9,5	45

\*EI = eficiência de inibição

Pela tabela observa-se que ocorre o deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) para valores mais positivos, uma diminuição das densidades de correntes de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e, conseqüentemente um aumento da eficiência de inibição, com o aumento da concentração de inibidor. Os dados apresentados sugerem ou uma saturação da superfície do eletrodo, ou um ataque quelante da cafeína, tendo em vista a diminuição da eficiência de inibição.

#### 4.3.2.3.1.1-Adição de 4% de água (v/v) – Estudos com perclorato de lítio

A Figura 31 apresenta as curvas de Tafel para o eletrodo de aço-carbono em etanol, utilizando perclorato de lítio como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), na ausência e presença de cafeína 1,0 mmol L<sup>-1</sup>.

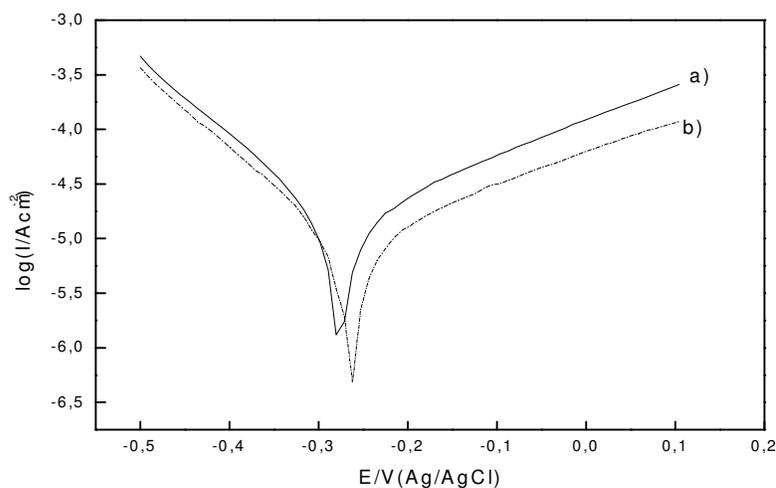


Figura 31: Curvas de Tafel obtida para o eletrodo de aço-carbono em etanol p.a. com perclorato de lítio  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), registradas a  $1,0 \text{ mV/s}$ ; a) na ausência e, b) na presença de cafeína  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Ao se comparar os resultados obtidos sem água (veja Figura 26) com os resultados obtidos pela adição de 4 % de água, observa-se um aumento da agressividade do meio pelo deslocamento do potencial de corrosão em quase 100 mV para valores mais negativos, sem a presença de cafeína.

Neste meio observa-se que com a adição do inibidor, há um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos e redução das correntes catódicas e anódicas.

Da mesma forma que nos meios anteriores, os parâmetros de Tafel também foram obtidos e, são apresentados na tabela X.

**Tabela X:** Parâmetros de polarização e correspondente eficiência de inibição para a corrosão do aço-carbono em etanol p.a. com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, contaminado com 4 % de água (v/v), na ausência e na presença de cafeína.

$C_{\text{cafeína}} (\text{mmol L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	EI* (%)
0	-282	5,6	-
0,1	-274	3,8	33
0,5	-272	3,2	44
1,0	-267	2,6	53

\*EI = eficiência de inibição

Pela tabela observa-se que ocorre o deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) para valores mais positivos, uma diminuição das densidades de correntes de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e, conseqüentemente um aumento da eficiência de inibição, com o aumento da concentração de inibidor.

#### 4.3.2.3.2- Adição de ácido acético – Estudos com perclorato de lítio

A Figura 32 apresenta as curvas de Tafel para o eletrodo de aço-carbono em etanol p.a., utilizando perclorato de lítio como eletrólito suporte, contaminado com 50 ppm de ácido acético, na ausência e presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ . O efeito inibidor é analisado quanto á eficiência de proteção calculada como definida anteriormente.

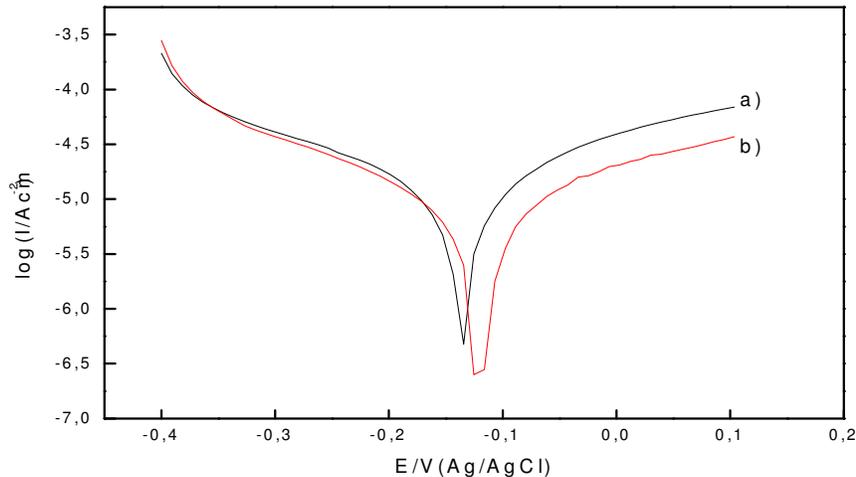


Figura 32: Curvas de Tafel obtida para o eletrodo de aço-carbono em etanol p.a. com perclorato de lítio como eletrólito suporte, registradas a 1,0 mV/s, contaminada com 50 ppm de ácido acético; a) na ausência e, b) na presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup>.

Um efeito importante de se salientar refere-se ao deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, sem a adição do inibidor, porém ao se adicionar o ácido acético (veja Figura 26). Este efeito caracteriza uma atuação inibidora do ânion acetato sobre os processos corrosivos do metal, já descrito na literatura<sup>(26)</sup>. Coerentemente, pela análise da figura observa-se que o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos e há uma redução das correntes anódicas com a presença da cafeína, ficando a eficiência de inibição em torno de 47 % para cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2.3.3- Adição de cloreto em quantidades controladas – estudos com perclorato de lítio

A Figura 33 apresenta as curvas de Tafel para o eletrodo de aço-carbono em etanol p.a., utilizando perclorato de lítio como eletrólito suporte, contaminado com 1000 ppm de cloreto, na ausência e presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup>. O efeito inibidor é analisado quanto à eficiência de proteção calculada com a equação descrita anteriormente.

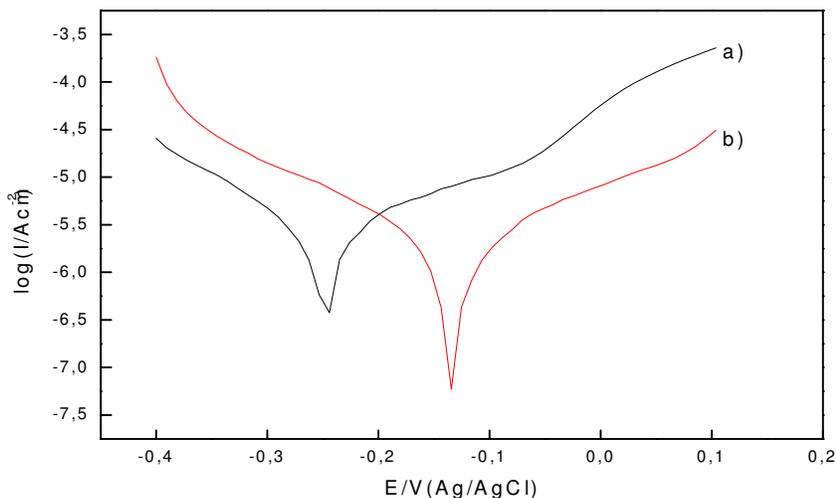


Figura 33: Curvas de Tafel obtida para o eletrodo de aço-carbono em etanol p.a. com perclorato de lítio como eletrólito suporte, contaminada com 1000 ppm de cloreto, registradas a 1,0 mV/s; a) na ausência e, b) na presença de cafeína 0,50 mmol L<sup>-1</sup>.

Pela análise da Figura 33 observa-se que o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos e há uma significativa redução das correntes anódicas, ficando a eficiência de inibição em torno de 71 %, para uma concentração de cafeína de 0,50 mmol L<sup>-1</sup>, mesmo nessa concentração de cloreto.

### 4.3.3-Cronoamperometria

#### 4.3.3.1-Estudos com LiCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte

A Figura 34 apresenta as curvas cronoamperométricas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol, com LiCl como eletrólito suporte, na presença de diferentes concentrações de cafeína, e realizadas em um potencial anódico fixo de -0,10 V por 600 segundos. Estas curvas foram registradas após a adsorção da cafeína no potencial ótimo de -1,80 V durante 120 segundos.

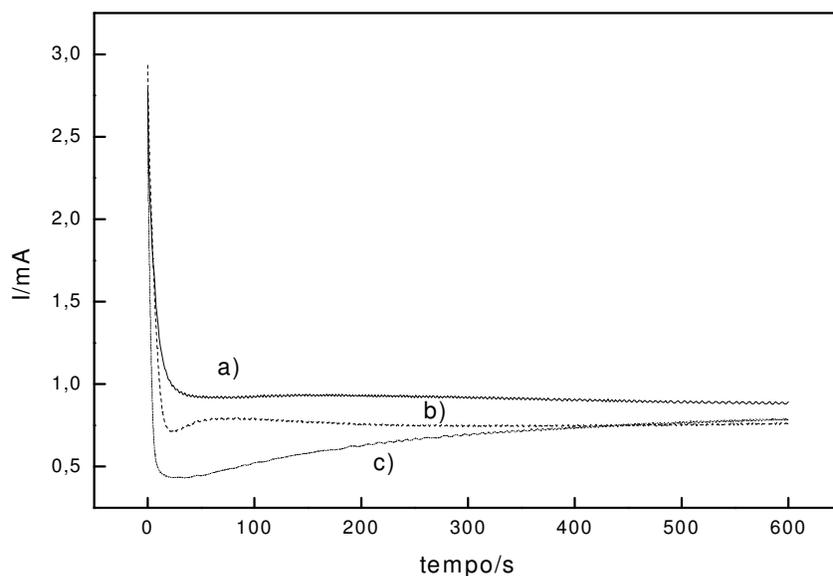


Figura 34: Curvas cronoamperométricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , com o valor de potencial fixo em  $-0,10 \text{ V}$  por 600 segundos, a) na ausência, b) na presença de cafeína  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$

Observa-se que com o aumento da concentração do inibidor, há uma redução nas correntes associadas ao processo de oxidação do eletrodo, ou seja, a carga associada à oxidação resultante da integração da área abaixo das curvas, diminui na presença do inibidor. É importante destacar que mesmo em um potencial agressivo (veja Figura 12), a cafeína conseguiu manter o efeito inibidor durante todo o tempo do ensaio.

#### 4.3.3.2- Estudos com $\text{LiClO}_4 \text{ } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte

A Figura 35 apresenta curvas cronoamperométricas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol, com  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte, na presença de diferentes concentrações de cafeína, e realizadas em um potencial fixo de  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos, após a adsorção da cafeína no potencial ótimo ( $-0,30 \text{ V}$ ) durante 5 segundos.

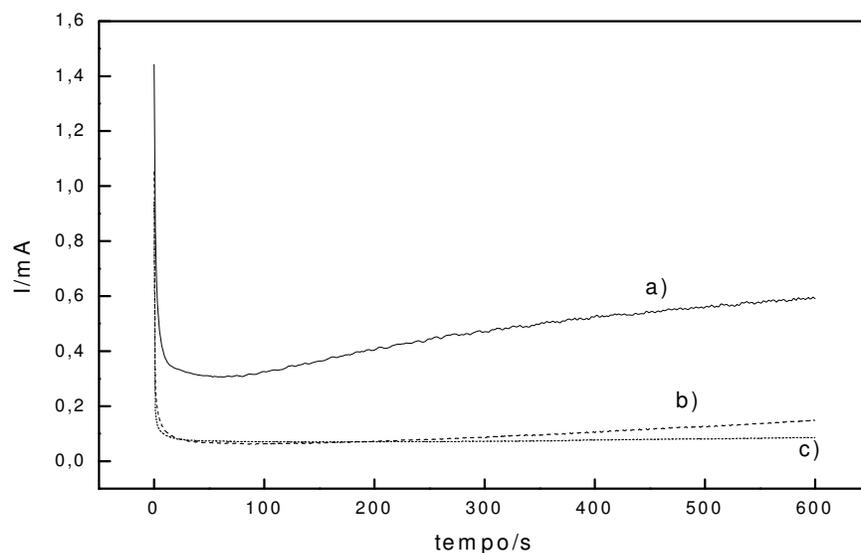


Figura 35: Curvas cronoamperométricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , em um potencial fixo de  $0,30 \text{ V}$  por  $600$  segundos; a) na ausência, b) na presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Observa-se que com o aumento da concentração do inibidor, há uma redução nas correntes associadas ao processo de oxidação do eletrodo, ou seja, a carga associada à oxidação diminui na presença do inibidor. Cabe destacar que a presença de cafeína na concentração de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  quase inibiu totalmente o processo de corrosão do metal neste potencial extremamente agressivo (veja Figura 14)

#### 4.3.3.3- Estudos com adição de água

##### 4.3.3.3.1- Estudos com LiCl como eletrólito suporte

A Figura 36 apresenta as curvas cronoamperométricas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol, com LiCl como eletrólito suporte, na presença de diferentes concentrações de cafeína, e com adição de  $4 \%$  de água, realizadas em um potencial anódico fixo de  $-0,10 \text{ V}$  por  $600$  segundos. Estas curvas foram registradas após a adsorção da cafeína no potencial ótimo de  $-1,80 \text{ V}$  durante  $120$  segundos.

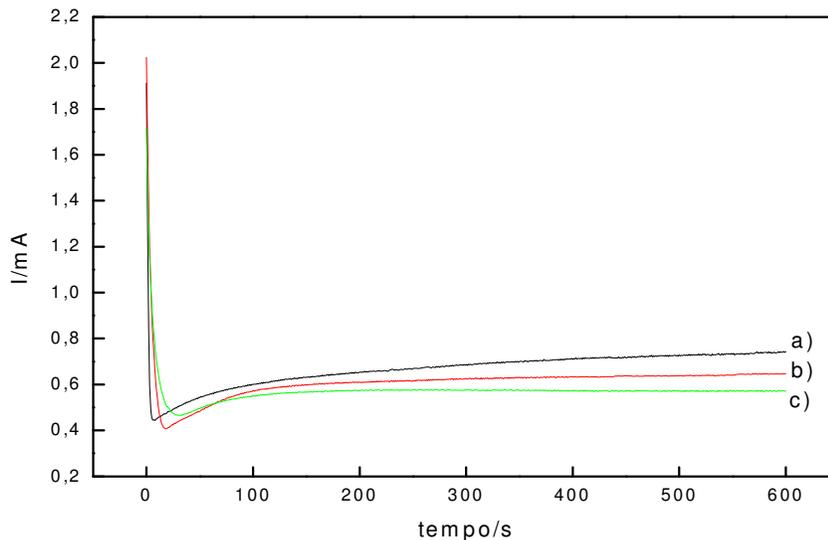


Figura 36: Curvas cronoamperométricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , e adição de 4 % de água (v/v), com o valor de potencial fixo em  $-0,10 \text{ V}$  por 600 segundos; a) ausência, b) na presença de cafeína  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Observam-se reduções das cargas associadas à oxidação do metal, na presença de cafeína. Porém cabe destacar que, devido à presença desta quantidade de água e a uma grande quantidade de cloreto, o processo de crescimento do óxido não pode ser totalmente inibido durante o tempo do experimento. Uma possível explicação refere-se à competição entre a molécula de cafeína e a molécula de água pelo sítio de adsorção.

#### 4.3.3.3.2-Estudos com $\text{LiClO}_4$ como eletrólito suporte

A Figura 37 apresenta curvas cronoamperométricas para o eletrodo de aço carbono, em etanol, com  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte, na presença de diferentes concentrações de cafeína, e com adição de 4 % de água, realizadas em um potencial fixo de  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos, após a adsorção da cafeína no potencial ótimo ( $-0,30 \text{ V}$ ) durante 5 segundos.

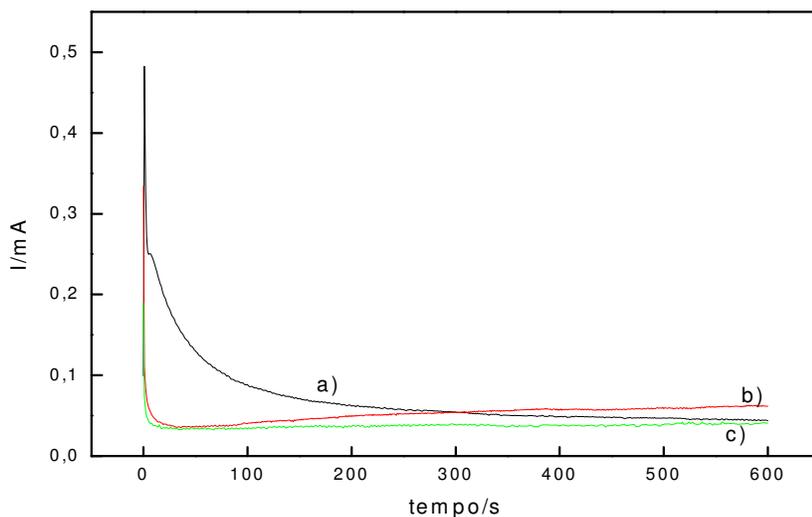


Figura 37: Curvas cronoamperométricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , e adição de 4 % de água (v/v), com o valor de potencial fixo em  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos; a) ausência, b) na presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Neste meio também se observam reduções das cargas associadas à oxidação do metal, na presença de cafeína nos primeiros 200 segundos. Porém cabe destacar que, devido à presença desta quantidade de água, o processo de crescimento do óxido não pode ser totalmente inibido durante o tempo do experimento. Uma possível explicação refere-se à competição entre a molécula de cafeína e a molécula de água pelo sítio de adsorção.

#### 4.3.3.4- Estudos com $\text{LiClO}_4$ como eletrólito suporte com adição controlada de cloreto

A Figura 38 apresenta as curvas cronoamperométricas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol, com  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte, na presença de diferentes concentrações de cafeína, e com adição de 1000 ppm de cloreto, realizadas em um potencial fixo de  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos, após a adsorção da cafeína no potencial ótimo de  $-0,30 \text{ V}$  durante 5 segundos.

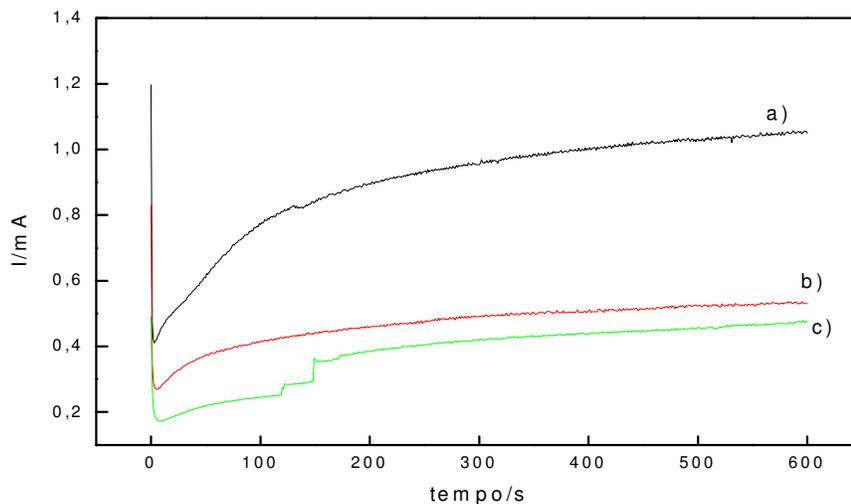


Figura 38: Curvas cronoamperométricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$ ,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e adição de 1000 ppm de cloreto, com o valor de potencial fixo em  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos; a) na ausência, b) na presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Observa-se que com o aumento da concentração do inibidor, há uma redução nas correntes associadas ao processo de oxidação do eletrodo, ou seja, a carga associada à oxidação diminui na presença do inibidor. Cabe destacar que a presença de cafeína na concentração de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  inibiu significativamente o processo de corrosão do metal neste meio.

#### 4.3.3.5- Estudos com $\text{LiClO}_4$ como eletrólito suporte com adição de ácido acético

A Figura 39 apresenta curvas cronoamperométricas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol, com  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte, na presença de diferentes concentrações de cafeína, e com adição de 50 ppm de ácido acético, realizadas em um potencial fixo de  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos, após a adsorção da cafeína no potencial ótimo ( $-0,30 \text{ V}$ ) durante 5 segundos.

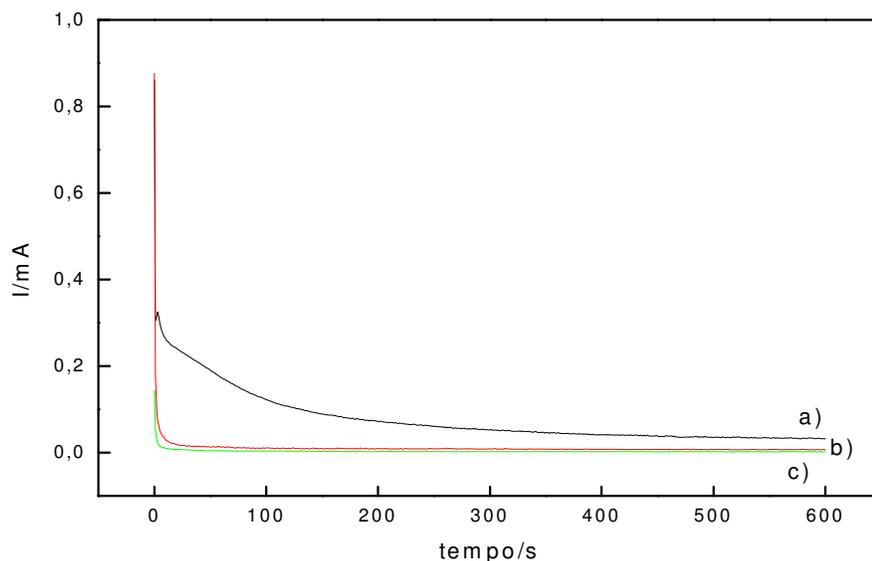


Figura 39: Curvas cronoamperométricas obtidas para o eletrodo de aço-carbono, em etanol com  $\text{LiClO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , e adição de 50 ppm de ácido acético, com o valor de potencial fixo em  $0,30 \text{ V}$  por 600 segundos; a) na ausência, b) na presença de cafeína  $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$  e, c) na presença de cafeína  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Observa-se que com adição do inibidor, há uma redução nas correntes associadas ao processo de oxidação do eletrodo, ou seja, a carga associada à oxidação diminui na presença do inibidor. Cabe destacar que a presença de cafeína na concentração de  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  inibiu totalmente o processo de corrosão do metal neste meio.

Os dados obtidos por esta técnica foram tabelados de modo a se visualizar comparativamente os meios. Nesse sentido, foram confrontados os resultados obtidos nos respectivos potenciais de oxidação, em função das variáveis que as afetam, na ausência e na presença de cafeína, conforme mostram as tabelas XI e XII.

A Tabela XI apresenta as cargas de oxidação obtidas através das curvas cronoamperométricas com  $\text{LiCl}$  como eletrólito suporte e a respectiva eficiência de proteção.



**Tabela XI:** Tabela comparativa das cargas de oxidação obtidas através das curvas cronoamperométricas, com LiCl como eletrólito suporte.

	$Q_{LiCl}^{ox} / mC$				
			EL(%)		EL(%)
$C_{CFN} = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$	0	5,0	—	10,0	—
<b>etanol p.a.</b>	<b>559</b>	<b>466</b>	<b>17</b>	<b>401</b>	<b>28</b>
$C_{\text{água}} = 4 \%$	<b>400</b>	<b>367</b>	<b>8,5</b>	<b>342</b>	<b>15</b>

\*EI = eficiência de inibição

A eficiência de inibição foi calculada com a seguinte equação:

$$E.I.(%) = \left( 1 - \frac{Q^{cf}}{Q^o} \right) \times 100 \quad (33)$$

onde  $Q^{cf}$  é a carga de oxidação na presença do inibidor e  $Q^o$  é a carga de oxidação na ausência do inibidor.

Observa-se que em etanol p.a. a eficiência de proteção aumenta com o aumento da concentração de cafeína, chegando a 28 % na presença de 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de cafeína. Com adição de 4 % de água no meio a eficiência de inibição aumenta de 8,5 % com 5,0 mmol L<sup>-1</sup> para quase 15 % com 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, mostrando que mais uma vez a cafeína se mostra eficiente mesmo em um meio agressivo.

A Tabela XII apresenta as cargas de oxidação obtidas através das curvas cronoamperométricas com LiClO<sub>4</sub> como eletrólito suporte e a respectiva eficiência de proteção.

**Tabela XII:** Tabela comparativa das cargas de oxidação obtidas através das curvas cronoamperométricas, com LiClO<sub>4</sub> como eletrólito suporte.

	$Q_{LiClO_4}^{Ox} / mC$				
			E.I.(%)	E.I.(%)	
$C_{CFNV} \text{ mmol L}^{-1}$	<b>0</b>	<b>0,50</b>	-----	<b>10,0</b>	-----
<b>etanol p.a.</b>	<b>277</b>	<b>58</b>	<b>79</b>	<b>45</b>	<b>83</b>
$C_{\text{água}} = 4 \%$	<b>42</b>	<b>31</b>	<b>26</b>	<b>23</b>	<b>47</b>
$C_{HAc} = 50 \text{ ppm}$	<b>47</b>	<b>6,5</b>	<b>86</b>	<b>2,0</b>	<b>96</b>
$C_{Cl^-} = 1000 \text{ ppm}$	<b>543</b>	<b>228</b>	<b>58</b>	<b>229</b>	<b>58</b>

\*EI = eficiência de inibição

Observa-se que em etanol p.a. a eficiência chega a 83 % com a adição de 10,0 mmol L<sup>-1</sup>, contaminando-se o meio com 4 % de água, obtém-se uma eficiência de 26 % com apenas 0,50 mmol L<sup>-1</sup> de inibidor, chegando a 47 % com adição de 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de cafeína. No meio com adição de 50 ppm de ácido acético há um aumento da eficiência de proteção comparando-se com etanol p.a., esse aumento é atribuído ao sinergismo da cafeína e do ânion acetato favorecendo a proteção do metal, porém, no meio contaminado com 1000 ppm de cloreto a eficiência de proteção é de 58 % para ambas as concentrações de cafeína estudadas.

## 5-CONCLUSÕES

As principais conclusões que se pode chegar dos estudos da ação inibidora da cafeína, composto natural e abundante na natureza e com características ambientalmente aceitáveis sobre os processos de corrosão do aço-carbono em soluções de etanol (p.a.) foram abordadas em duas etapas; quanto à caracterização da agressividade do meio sobre o metal e quanto à performance da cafeína nessas condições:

### *Caracterização da agressividade do meio*

Em etanol p.a contendo LiCl como eletrólito suporte a agressividade do meio aumenta em relação ao etanol sem o sal, deslocando o potencial para valores mais negativos e com aumento das correntes anódicas, devido à presença de grande quantidade de cloreto neste meio (aprox. 3550 ppm). Estudos simulando a presença de contaminantes normalmente presentes no etanol também foram testados com relação ao aumento da agressividade do meio sobre o metal. A presença de água no meio torna o meio mais agressivo tanto com LiCl como com LiClO<sub>4</sub>. A presença de quantidades controladas de cloreto (100, 500 e 1000 ppm) no meio etanólico com LiClO<sub>4</sub> como eletrólito suporte mostra que o aumento da concentração de cloreto aumenta significativamente as correntes anódicas, bem como afeta o potencial de corrosão, que é deslocando para valores mais negativos. Porém com a adição de quantidades controladas de ácido acético (10 e 50 ppm), o potencial de corrosão permanece quase inalterado, entretanto há uma redução das correntes anódicas, atribuídas à atuação do ânion acetato como inibidor de corrosão do aço-carbono neste meio.

### *Caracterização da cafeína como inibidora*

a) Ensaios de perda de massa por longo tempo de imersão mostraram que a eficiência de proteção aumenta com a concentração da cafeína e, também, com o aumento do tempo de imersão, sendo quase a mesma para as duas concentrações de cafeína estudadas tanto para um meio sem, como para o meio com adição de água.

b) Ensaios de perda de massa acelerados apresentaram uma melhor eficiência de proteção, com LiCl como eletrólito suporte, quando a concentração do composto é da ordem de 0,10 mmol L<sup>-1</sup>, tanto para o meio sem, como para o com água. A diminuição da eficiência de proteção para valores de concentrações maiores de cafeína esta relacionada ao efeito quelante do composto. Porém ao se utilizar LiClO<sub>4</sub> como eletrólito suporte,

observou-se que a eficiência de proteção é proporcional à concentração de cafeína, independentemente da presença de água no meio. Esta diferença na eficiência de proteção pode estar associada à menor agressividade do meio, visto que o ânion perclorato não é tão agressivo quanto o cloreto.

c) Espectroscopia de impedância eletroquímica realizada apenas utilizando-se  $\text{LiClO}_4$  como eletrólito suporte em etanol, observa-se que a resistência à polarização aumenta significativamente. Este é proporcional à concentração de cafeína dissolvida. Com relação à capacitância da dupla camada, observa-se uma diminuição dos valores à medida que aumenta a concentração de cafeína. Estes efeitos confirmam a inclusão da cafeína na estrutura do óxido formado. Estes resultados também foram observados na presença de ácido acético como contaminante do meio. A partir das informações obtidas por esta metodologia, observou-se que a adsorção da cafeína obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos obtidos, como a variação da energia livre de adsorção de Gibbs, confirmaram tratar-se de um processo espontâneo. Os resultados na presença de quantidades controladas de cloreto e de água e, onde se utilizou o  $\text{LiCl}$  como eletrólito suporte, não foram conclusivos por esta técnica.

d) A voltametria cíclica mostrou que com a adição de cafeína tanto em etanol puro como em etanol contaminado (com água, cloreto ou ácido acético), o perfil das curvas potenciodinâmicas varia. As correntes anódicas são reduzidas, sendo esta redução proporcional à concentração de cafeína. Ficou evidente, também, que a interação entre o composto orgânico e a superfície do aço-carbono depende do potencial imposto. Neste caso, encontrou-se um potencial ótimo de adsorção para cada eletrólito. A dependência do tempo de espera no potencial inicial ( $E_{\text{ads}}$ ) sobre a diminuição dos valores de correntes anódicas também ficou inequivocamente comprovada. Concluiu-se, portanto, que o recobrimento da superfície do metal pela cafeína depende do tempo de adsorção.

e) Pelas curvas de polarização (curvas de Tafel) observou-se que o potencial de corrosão é deslocado para valores mais anódicos quando na presença de cafeína, em todos os meios. Este efeito caracteriza a inibição dos processos anódicos que estejam ocorrendo sobre a superfície do metal, quando na presença do composto. A análise dos dados nos diferentes meios estudados mostrou que a eficiência de proteção é dependente da concentração de cafeína exceto para o meio com  $\text{LiCl}$  como eletrólito suporte, contaminado

com 4 % de água (v/v). Os parâmetros de Tafel confirmaram o processo de adsorção, como a etapa inicial de interação entre o composto e a superfície do metal, concordando com uma isoterma de Langmuir. Comprovou-se se tratar de um processo espontâneo, com uma adsorção química.

f) A cronoamperometria mostrou que para todos os meios estudados há uma redução nas correntes associadas ao processo de oxidação do eletrodo, com a adição do inibidor, ou seja, a carga associada à oxidação, obtida pela integração da área abaixo das curvas corrente x tempo, diminui na presença do inibidor. Este fato caracteriza uma atuação importante da cafeína, pois a inibição dos processos corrosivos está sendo feita em um potencial inapropriado para uma efetiva adsorção do composto. A presença de pequena quantidade de cafeína é suficiente para uma disputa quantitativa com a molécula de água, pelo sítio de adsorção. É importante salientar que em todos os meios estudados (cruzando-se eletrólitos e contaminantes) observou-se este efeito.

Portanto, as técnicas eletroquímicas experimentais utilizadas, foram conclusivas quanto à ação inibidora da cafeína sobre os processos corrosivos do aço-carbono em etanol (p.a.). A adição de pequenas quantidades desse composto orgânico diminuem as correntes associadas aos processos de oxidação do metal neste meio, apesar da presença do oxigênio dissolvido, da adição de contaminantes, bem como da presença de significativa quantidade de cloreto.

## 6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-Ramanathan, L.V., Corrosão e seu controle, São Paulo, Hemus, 1990.
- 2-Gentil, V., Corrosão, Ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1982.
- 3-Furtado, P., Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas. Imprensa Universitária da UFMG, Belo Horizonte, 1981.
- 4-Rocca, E.; Bertrand, G.; Rapin, C.; e, J. C., J. Electroanal. Chem., 2001, 503, 133-140.
- 5-El-Maksoud, A., S.A., Electrochimica Acta, 2000, 449, 4205-4212.
- 6-Stupnisek-Lisac, E.; Gazivoda, A.; Madzarac, M., Electrochimica Acta, 2002, 47, 4189-4194.
- 7-Gonçalves, R. S.; Mello, L. D., Corrosion Science, 2001, 43,457-470.
- 8-Putilova, I. N. & Barannik, V. P., “Metallic Corrosion Inhibitors”, Pergamon, Oxford, 1960.
- 9-Fallavena, T.; Antonow, M.; Gonçalves, R.S., Applied Surface Science, 2006, 253, 566-571.
- 10-Sculli, J.C., Fundamentals of corrosion, 2ºEd., Oxford, Pergamon Press, 1974.
- 11-Fontana, M., Corrosion Engineering, Ed. McGraw-Hill, New York, 1987.
- 12-Heusler, K.E., J. Electrochem. Soc., 1965, 112(2), 124-131.
- 13-Bockris, J. O’M.; Drazic, D.; Despic, R.A., Electrochimica Acta, 1961, 4, 325-361.

- 14-Bockris, J. O'M.; Drazic, D., *Electrochimica Acta*, 1962, 7, 293-313.
- 15-Hilbert, F.; Miyoshi, Y.; Eickorn, G.; Lorenz, W.J., *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, 118, 1919-1926.
- 16-Hilbert, F.; Miyoshi, Y.; Eickorn, G.; Lorenz, W.J., *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, 118, 1927-1935.
- 17-Epelboin, I.; Keddam, M., *Electrochimica Acta*, 1972, 17, 177-186.
- 18-Epelboin, I.; Keddam, M.; Takenovit, H., *Electrochimica Acta*, 1975, 20, 313-916.
- 19-Harrison, J.; Lorenz, W.J., *Electrochimica Acta*, 1977, 22, 205-207.
- 20-Bessone, J.; Karakaya, L.; Lorenz, W.J., *Electrochimica Acta*, 1977, 22, 1147-1154.
- 21-Lorber, P.; Lorenz, W.J., *Electrochimica Acta*, 1980, 25, 375-381.
- 22-D'alkaine, C.V.; Rúvolo Filho, A.; Bulhões, L.O.S., 7° Senacor-ABRACO, Rio de Janeiro, 1980, 159-168.
- 23-Carbonel, N.; Sathler, L., 9° Senacor-ABRACO, Rio de Janeiro, 1980, 184-199.
- 24-Englert, G.; Muller, I.L., 8° Senacor-ABRACO, Rio de Janeiro, 1981, 70-76.
- 25-Gonçalves, R.S.; Coradini, N.M., *Ciência e Natura*, 1993, 15, 45-56.
- 26-Gonçalves, R.S.; Coradini, N.M.; Olivera, W.X., *Corrosion Science*, 1992, 33, 1667-1675.
- 27-Gonçalves, R.S.; Olivera, W.X., *J. Braz. Chem. Soc.*, 1992, 3, 92-94.

- 28-Raja, P.B.; Sethuraman, M.G., *Materials Letters*, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.04.079.
- 29-Oguzie, E.E., *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99, 441-446.
- 30-Gunasekaran, G.; Chauhan, L.R., *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 4387-4395.
- 31-El-Etre, A.Y.; Abdallah, M., *Corrosion Science*, 2000, 42, 731-738.
- 32-Orubite, K.O.; Oforka, N.C., *Materials Letters*, 2004, 58, 1769-1772.
- 33-Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L., *Materials Letters*, 2006, 60, 2840-2843.
- 34-Okafor, P.C.; Osabor, V.I.; Ebenso, E.E., *Pigment & Resin Technology*, 2007, 36/5, 299-305.
- 35-Chauhan, L.R.; Gunasekaran, G., *Corrosion Science* 2007, 49, 1143-1161.
- 36-Martinez, S.; Stern, I., *Applied Surface Science*, 2002, 199, 83-89.
- 37-El-Etre, A.Y.; Abdallah, M.; El-Tantawy, Z.E., *Corrosion Science*, 2005, 47, 385-395.
- 38-Raja, P.B.; Sethuraman, M.G., *Materials Letters*, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.09.032.
- 39-Wang, H.L.; Liu, R.B.; Xin, J., *Corrosion Science*, 2004, 46, 2455-2466.
- 40-Lebrini, M.; Lagrenée, M.; Vezin, H.; Gengembre, L.; Bentiss, F., *Corrosion Science*, 2005, 47, 485-505.

- 41-Lebrini, M.; Traisnel, M.; Lagrenée, M.; Mernari, B.; Bentiss, F., *Corrosion Science*, 2008, 50, 473-479.
- 42-El-Naggar, M.M, *Corrosion Science*, 2007, 49, 2226-2236.
- 43-Le Couteur, P.; Burreson, J., *Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história*, Rio de Janeiro, Jorge Zahar Ed., 2006.
- 44-Saba, P.; Brown, W.A.; Omanovic, S., *Materials Chemistry and Physics*, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.12.045.
- 45-Grosser, F.N.; Nobre, K.; Gonçalves, R.S, XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Electroanalítica, São Paulo, 2007.
- 46-Arvia, A.J.; Marschoff, C.M, *Electrocatalisis: Tópicos especiales*, La Plata, Fecit, 1982.
- 47-Besson, J.; Guitton, J., *Voltamétrie a Variation Linéaire ou Triangulaire (simple ou Cyclique) de tension*. In: *Manipulationa de Électrochimie: Introduction á la cinétique électrochimique*. Paris, Masson et Cie., éditeurs, 1972.
- 48-Damaskin, B.B.; Petrii, O.A.; Batrakov, V., *Adsorption of Organic Compounds on electrodes*, N.Y., Plenum Press, 1971.
- 49-Arvia, A.J.; Giordano, M.C., *Electrocatalisis: Aspectos basicos y sus aplicaciones*, La Plata, Fecic, 1981.
- 50-Spinelli, A., *Comportamento Eletroquímico do Álcool Propargílico sobre o Eletrodo de Aço-Carbono ABNT 1006 em Meio Ácido Sulfúrico Diluído*, Dissertação de Mestrado, UFSM, 1988.
- 51-Lorenz, W.J; Mansfeld, F., *Corrosion Science*, 1981, 21(9), 647.

- 52-Wagner, C.; Traud, W.; Z. Elektrochemie, 1938, 44(7), 391-402.
- 53-Stern, M.; Geary, A.L., Journal of the Electrochemical Society, 1957, 104(1), 56-63.
- 54-Makrides, A.C., Corrosion, 1962, 18, 338-349.
- 55-Greene, N.D.; Corrosion, 1962, 18, 136-142.
- 56-Pletcher, P., Chem. Soc. Ver., 1975, 4, 471.
- 57-Wolyneć, S., Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, Ed. USP, São Paulo, 2003.
- 58-Souza, J.C; Sathler, L., 13° SENACOR-ABRACO, 1986, Rio de Janeiro, 228-235
- 59-Tanaka, D.K.; Ritter, J.J; Kruger, J., 10° SENACOR-ABRACO, 1983, Rio de Janeiro, 154-161
- 60-Giacomini, N.P.; Gonçalves, R.S., Anais da Associação Brasileira de Química, São Paulo, 1997, 46 (4), 269-275.
- 61-Amar, H.; Benzakour, J.; Derja, A.; Villemín, D.; Moreau, B.; Braisaz, T., Applied Surface Science, 2006, 252, 6162-6172.
- 62-Tebbjí, K.; Bouabdellah, I.; Aouniti, A.; Hammouti, B.; Oudda, H.; Benkaddour, M.; Ramdani, A., Materials Letters, 2007, 61, 799-804.
- 63-Ravichandran, R.; Rajendran, N., Applied Surface Science, 2005, 239, 182-192.
- 64-Chetouani, A.; Aouniti, A.; Hammouti, B.; Benchat, N.; Benhadda, S.; Kertit, S., Corrosion Science, 2003, 45, 1675-1684.

- 65-Khaled, K.F., *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 3484-3492.
- 66-Tebbji, K.; Hammouti, B.; Oudda, H.; Ramdani, A.; Benkadour, M., *Applied Surface Science*, 2005, 252, 1378-1385.
- 67-Liu, X.; Chen, S.; Ma, H.; Liu, G.; Shen, L., *Applied Surface Science*, 2006, 253, 814-820.
- 68-Bentiss, F.; Langree, M.; Traisnel, M.; Hornez, J.C., *Corrosion Science*, 1999, 41, 789-803.
- 69-Lebrini, M.; Langr nee, M.; Traisnel, M.; Gengembre, L.; Vezin, H.; Bentiss, F., *Applied Surface Science*, 2007, 253, 9267-9276.
- 70-Gyorik, G. L; M sz ros, G.; Lengyel, B.; Lendvay, G., *Electrochemical and quantum chemical studies on the formation of protective films by alkynols on iron Corrosion. Science*, 2003, 45, 1685-1702.
- 71-El-Etre, A. Y.; Abdallah, M ; El-Tantawy, Z. E., *Corrosion. Science*, 2005, 47, 385-395.
- 72-Tebbji, K.; Oudda, H.; Hammouti, B.; Benkaddour, M., *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 2005, 259, 143-149.
- 73-Quraishi, M.A.; Danish, J., *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78, 608-613.
- 74-Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagr nee, M.; Traisnel, M.; Elfarouk, A.; Vezin, H., *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 6865-6872.
- 75-Mihit, M.; Issami, S.; Bouklah, M.; Bazzi, L.; Hammouti, B.; Addi, E.; Salghi, R.; Kertit, S., *Applied Surface Science*, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.04.009.

- 76-Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagrenée, M., *Corrosion Science*, 2005, 47, 2915-2931.
- 77-Benali, O.; Larabi, L.; Traisnel, M.; Gengembre, L.; Harek, Y., *Applied Surface Science*, 2007, 253, 6130-6139.
- 78-Abdallah, M.; El-Etre, A.Y.; Soliman, M.G.; Mabrouk, E.M., *Anti-corrosion Methods and Materials*, 2006, 53/2, 118-123.
- 79-Küstü, C.; Emregül, K.C., Atakol, O., *Corrosion Science*, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.02.002.
- 80-Achary, G.; Sachin, H.P.; Naik, Y.A.; Venkatesha, T.V., *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 107, 44-50.
- 81-Solmaz, R.; Kardas, G.; Yazici, B.; Erbil, M., *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 2008, 312, 7-17.