

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR**

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO TIPO ABNT 304 EM ETANOL  
DERIVADO DA GLICERINA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**OSMAR DOS REIS ANTUNES JUNIOR**

**Guarapuava-PR**

**2013**

**OSMAR DOS REIS ANTUNES JUNIOR**

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO  
ABNT 304 EM ETANOL DERIVADO DA GLICERINA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Eletroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof(a). Dr(a). Cynthia Beatriz Fürstenberger  
Orientadora

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
Co – orientador

Guarapuava-PR

2013

**OSMAR DOS REIS ANTUNES JUNIOR**

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO  
ABNT 304 EM ETANOL DERIVADO DA GLICERINA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Eletroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 07 de Março de 2013

Prof(a). Dr(a). Sandra Regina Masetto Antunes – UEPG

Prof(a). Dr(a). Andressa Galli – UNICENTRO

Prof(a). Dr(a). Cynthia Beatriz Fürstenberger  
Orientadora

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
Co – orientador

Guarapuava-PR

2013

**À minha família, em especial aos meus pais Osmar Dos Reis Antunes e Marlise Wiebbelling Antunes, a minha irmã Camila Dos Reis Antunes, e a minha namorada, Emilli Antônio; dedico este trabalho.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à DEUS e a Nossa Senhora Aparecida pela vida e por sua forte presença, no qual sem a confiança e fé não seria possível a execução deste trabalho.

Aos meus pais Osmar Dos Reis Antunes e Marlise Wiebbelling Antunes e a minha irmã Camila Dos Reis Antunes; com muito amor e paciência, por todo o apoio e compreensão durante a execução deste trabalho e por tudo que me ensinaram, que mesmo longe sempre estiveram presentes, mostrando que a distância traz consigo ainda mais a união de laços familiares.

A minha namorada Emilli Antônio pelo apoio, carinho, companheirismo, estando sempre ao meu lado e se tornando tão especial durante esta jornada.

Agradeço a professora Cynthia Beatriz Fürstenberger e ao professor Paulo Rogério Pinto Rodrigues, pela orientação e oportunidade de trabalhar em seu laboratório, por todo o conhecimento repassado e principalmente amizade e paciência.

A Rebeca, pela disponibilidade em explicar e auxiliar nos procedimentos de fermentação.

A todos os professores da UNICENTRO que contribuíram para minha formação.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica da UNICENTRO, principalmente a Aline Viomar, André Galina e o Marcelo pelas ajudas durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos que me acompanharam no desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão a bolsa de estudo.

À todos, meus sinceros MUITO OBRIGADO!

## Sumário

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	i
LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE TABELAS .....	v
RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1. Fontes de energia: Produção de Bioetanol.....	4
3.2. Fermentação pela Escherichia Coli.....	8
3.3. Comportamento eletroquímico em meio aquoso de ácido sulfúrico .....	9
3.4. Corrosão em meio de etanol.....	9
3.5. Composição Química dos Aços .....	11
3.5.1. Aço Carbono .....	12
3.5.2. Aços liga .....	12
3.5.3. Aços Inoxidáveis.....	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
4.1. Local do Experimento.....	18
4.2. Ensaio da fermentação alcoólica.....	18
4.3. Determinação do teor alcoólico pelo método alcométrico .....	20
4.4. Ensaio de perda de massa.....	21
4.5. Microscopia óptica.....	21
4.6. Medidas de condutividade .....	22
4.7. Ensaio eletroquímico.....	23
4.7.1. Potencial de Circuito Aberto ( $E_{CA}$ ).....	23
4.7.2. Polarização potenciodinâmica anódica (PPA) e catódica (PPC) .....	24
4.7.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	24
4.8. Célula Eletroquímica.....	25
4.9. Preparação dos corpos de prova de aço inoxidável austenítico 304.....	21

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1. Obtenção de Etanol.....	27
5.1.1. Produção de Etanol em meio de Dextrose.....	27
5.1.2. Produção de etanol em meio de peptona.....	29
ra peptona.....	29
5.1.3. Produção de Etanol em meio de triptose.....	31
5.1.4. Produção de Etanol em meio de lactose.....	33
5.2. Perda de massa.....	35
5.3. Microscopia Óptica.....	35
5.4. Condutividade elétrica.....	41
5.5. Medidas de potencial de circuito aberto.....	45
5.6. Curvas de Polarização Potenciodinâmica.....	47
5.6.1. Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas.....	49
5.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas catódicas.....	52
5.7. Eficiência do etanol em minimizar ou catalisar a inibição de oxidação do aço inoxidável 304 em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	52
5.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	57
6. CONCLUSÃO.....	63
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	64
8. REFERÊNCIAS.....	65

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

E	Potencial
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão
j	Densidade de corrente
$E_{\text{CA}}$	Potencial de circuito aberto
$\eta$	Sobretensão
mV	Milivolts
$\mu\text{S}$	Micro Siemens
$\Omega$	Ohm
$\Lambda$	Condutividade
$\Theta$	Eficiência Inibidora ou catalítica
min	Minutos
s	Segundos
$\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$	Eletrodo de sulfato mercuroso
PPA	Polarização potenciodinâmica anódica
PPC	Polarização potenciodinâmica catódica
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
MO	Microscopia óptica
CE	Contra eletrodo
ER	Eletrodo de referência
EW	Eletrodo de trabalho
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal.....	5
Figura 2. Fórmula bioquímica da Fermentação anaeróbica do glicerol em uma <i>E. coli</i> ...	7
Figura 3. Microscópica eletrônica da bactéria <i>E. coli</i> . ....	8
Figura 4. Corrosão uniforme e generalizada. ....	15
Figura 5. Corrosão pite. ....	15
Figura 6. Corrosão Intergranular . ....	16
Figura 7. Corrosão Alveolar. ....	16
Figura 8. Corrosão em Frestas. ....	17
Figura 9. Fotografia do destilador em operação Lab. Microbiologia – UNICENTRO..	20
Figura 10. Esquema ilustrativo dos ensaios de perda de massa. ....	21
Figura 11. Representação esquemática da condutividade. ....	22
Figura 12. Curva do potencial de circuito aberto. ....	23
Figura 13. Representação esquemática do sistema espectroscópico de impedância eletroquímica. ....	24
Figura 14. Representação esquemática de um de diagrama tipo Nyquist de EIE. ....	25
Figura 15. Esquema ilustrativo da célula eletroquímica.....	26
Figura 16. Superfície de resposta seguindo o modelo estatístico 2FI para a produção de etanol em meio de Dextrose.....	28
Figura 17. Superfície de resposta seguindo o modelo estatístico 2 FI para produção de etanol em meio de Peptona.....	30
Figura 18. Superfície de resposta seguindo o modelo estatístico 2 FI para produção de etanol por meio de Triptose.....	32
Figura 19. Superfície de resposta seguindo o modelo estatístico 2 FI para produção de etanol por meio de Lactose.....	34
Figura 20. Micrografia das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 (a) sem sofrer ataque (b) imersa em $H_2SO_4$ 2 mol $L^{-1}$ .....	36
Figura 20. Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em $H_2SO_4$ 2 mol $L^{-1}$ , (C) com 0,5 % e (D) 1,0 % de etanol. Aumento 100 X.....	37
Figura 20. Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em $H_2SO_4$ 2 mol $L^{-1}$ , (E) com 2,5 % e (F) 5,0 % de etanol. Aumento 100 X.....	38
Figura 20. Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em	

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> , (G) com 7,5 % e (H) 10 % de etanol. Aumento 100 X. ....	39
Figura 20. Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> com (I) 20 % de etanol. Aumento 100 X. ....	40
Figura 21. Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol.L <sup>-1</sup> , (A) sem e (B) com 0,5 % de etanol.....	41
Figura 21. Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol.L <sup>-1</sup> , (C) com 1,0 %; (D) 2,5%; (E) 5,0% de etanol.....	42
Figura 21. Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol.L <sup>-1</sup> , (F) 7,5 %; (G) 10,0 %; (H) 20 % de etanol. ....	43
Figura 22. Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> , (A) sem, (B) com 0,5%, (C) 1%, (D) 2,5%, (E) 5%, (F) 7,5% de etanol.....	46
Figura 22. Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> (G) 10%, (H) 20% de etanol.....	47
Figura 23. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (A 1) e catódica (A 2) para o aço inoxidável 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença de 0,5 % etanol. ....	47
Figura 23. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (B 1 – E 1) e catódica (B 2 – E 2) para o aço inoxidável 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença de etanol a diferentes concentrações (B - E). ....	48
Figura 23. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (F 1 e G 1) e catódica (F 2 e G 2) para o aço inoxidável 304 imerso em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença de 10 e 20 % v/v etanol. ....	49
Figura 24. Microscopias ópticas da superfície do eletrodo de aço austenítico 304: Sem tratamento térmico com aumento de (A) 100 X e (B) 200 X e tratado termicamente com aumento de (C) 100 X e (D) 200 X. ....	50
Figura 25. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 304 tratado ou não termicamente, imersos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> .....	51
Figura 26. Classificação das isotermas de adsorção segundo Brunauer.....	54
Figura 27. Verificação do comportamento de adsorção para o etanol na interfase metal/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> , η = + 0,06 V.....	54
Figura 28. Verificação do comportamento de adsorção para o etanol na interfase metal/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol L <sup>-1</sup> , η = - 0,07 V.....	56
Figura 29. Verificação do comportamento de adsorção para o etanol na interfase metal/	

$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ , $\eta = -0,25$ V. ....	57
Figura 30. Diagramas tipo Nyquist (A) 0,5%, (B) 1% de etanol para o aço inoxidável 304 imerso em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ sem e com etanol, realizados em uma faixa de frequência de 10kHz a 1 mHz e com potencial perturbação de $\pm 10$ mV. ....	58
Figura 30. Diagramas tipo Nyquist (C) 2,5%, (D) 5% de etanol para o aço inoxidável 304 imerso em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ sem e com etanol, realizados em uma faixa de frequência de 10kHz a 1 mHz e com potencial perturbação de $\pm 10$ mV. ....	59
Figura 30. Diagramas tipo Nyquist (E) 7,5%, (F) 10% de etanol para o aço inoxidável 304 imerso em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ sem e com etanol, realizados em uma faixa de frequência de 10kHz a 1 mHz e com potencial perturbação de $\pm 10$ mV. ....	60
Figura 30. Diagramas tipo Nyquist (G) 20% de etanol para o aço inoxidável 304 imerso em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ sem e com etanol, realizados em uma faixa de frequência de 10 kHz a 1 mHz e com potencial perturbação de $\pm 10$ mV. ....	61
Figura 31. Diagramas de ângulo de fase Bode no $E_{\text{corr}}$ para o aço inoxidável 304 em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 mol $\text{L}^{-1}$ com 20% de etanol. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais aços inoxidáveis austeníticos e suas aplicações.....	14
Tabela 2. Planejamento genérico para fermentação de 50 mL de glicerol bruto. ....	19
Tabela 3. Tabela com os reagentes utilizados neste trabalho. ....	20
Tabela 4. Média de etanol da destilação de <i>E. Coli</i> certificada com ATCC e meio de cultura dextrose.....	27
Tabela 5. Valores dos efeitos e do p-valor, das variáveis e interações propostas pelo modelo estatístico 2FI, para a produção de etanol em meio de cultura de Dextrose.....	28
Tabela 6. Média de etanol da destilação de <i>E. Coli</i> certificada com ATCC e meio de cultura peptona. ....	29
Tabela 7. Valores dos efeitos e do p-valor, das variáveis e interações propostas pelo modelo estatístico 2FI, para a produção de etanol em meio de cultura de peptona. ....	30
Tabela 8. Média de etanol da destilação de <i>E. Coli</i> certificada com ATCC e meio de cultura triptose. ....	31
Tabela 9. Valores dos efeitos e do p-valor, das variáveis e interações propostas pelo modelo estatístico 2FI, para a produção de etanol em meio de cultura de triptose. ....	32
Tabela 10. Média de etanol da destilação de <i>E. Coli</i> certificada com ATCC e meio de cultura lactose. ....	33
Tabela 11. Valores dos efeitos e do p-valor, das variáveis e interações propostas pelo modelo estatístico 2FI, para a produção de etanol em meio de cultura de triptose. ....	34
Tabela 12. Valores dos potenciais de corrosão obtidos nos ensaios de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável austenítico 304 na presença e ausência de etanol (ETOH) em meio de $H_2SO_4$ 2 mol $L^{-1}$ . ....	45
Tabela 13. Eficiência Inibidora ou catalítica de polarização na região anódica em $\eta = +0,06$ V para o aço 304, em meio de $H_2SO_4$ 2 mol $L^{-1}$ , na presença de etanol.....	53
Tabela 14. Eficiência Inibidora de polarização na região catódica em $\eta = -0,07$ V para o aço 304, em meio de $H_2SO_4$ 2 mol $L^{-1}$ , na presença de etanol. ....	55
Tabela 15. Eficiência Inibidora de polarização na região catódica em $\eta = -0,25$ V para o aço 304, em meio de $H_2SO_4$ 2 mol $L^{-1}$ , na presença de etanol. ....	56

## RESUMO

Osmar Dos Reis Antunes Junior. Estudo da corrosão do aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304 em etanol derivado da Glicerina.

O principal coproduto obtido na síntese do biodiesel é o glicerol. Empregando microorganismos na decomposição do glicerol, pode-se um biocombustível de segunda geração, o etanol. Este álcool pode ser utilizado como um inibidor de corrosão para ligas ferrosas. O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , na ausência e presença de 0,5%, 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10 e 20% de etanol v/v. O etanol foi produzido pela fermentação microbiológica do glicerol por *Escherichia coli* em meio de cultura dextrose, peptona, triptose e lactose. As técnicas eletroquímicas para estudos de corrosão empregadas foram: ensaios de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica anódica (PPA) e catódica e (PPC) condutividade elétrica e Microscopia Óptica (MO). O meio que operou como um acelerador mais eficiente na conversão da glicerina foi à lactose. Os resultados referentes aos ensaios de  $E_{CA}$  demonstraram que o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) do aço inoxidável 304 em meio ácido com e sem etanol foram em média  $851 \pm 2$  mV /  $\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$ . As curvas de PPA do aço inoxidável 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  indicaram que quando a concentração de álcool aumenta a velocidade de oxidação diminui. Nestes ensaios foram observados dois picos na região ativa do metal em aproximadamente -0,730 e -0,780 mV /  $\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$ , na presença de 1,0%, 2,5%, 7,5% a 20% de etanol. As curvas PPC indicaram valores menores de densidade de corrente obtidos para amostras imersas em meio de 1, 5, a 20% de etanol caracterizando um efeito inibidor catódico. Os diagramas de EIE apresentaram duas curvas capacitivas, tanto para o sistema na ausência quanto na presença de etanol, possivelmente o primeiro arco associado aos processos de transferência de carga e o segundo adsorção do etanol no substrato, sugere uma adsorção física. A condutividade elétrica permitiu prever a ordem da reação para oxidação do aço inoxidável 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Foi possível observar degraus na superfície indicando uma inibição do etanol no ataque do aço inoxidável 304 e uma corrosão preferencialmente generalizada com corrosão acentuada entre os grãos.

**Palavras-Chave:** inibidor, catálise, biodiesel, biocombustível, *Escherichia coli*

## ABSTRACT

Osmar Dos Reis Antunes Junior. Study of corrosion of austenitic stainless steel AISI 304 on ethanol derived from Glycerin.

The main byproduct of the biodiesel obtained in the synthesis is glycerol. Employing microorganisms in the decomposition of glycerol, obtains a second-generation biofuel, ethanol. This alcohol can be used as a corrosion inhibitor for ferrous alloys. The objective of this work was to study the electrochemical behavior of 304 stainless steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  in the absence and presence of 0,5%; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10 and 20% ethanol v / v. Ethanol was produced by microbiological fermentation of glycerol by *Escherichia coli* in culture medium dextrose, peptone, tryptose, lactose. The electrochemical techniques were employed: testing open circuit potential ( $E_{CA}$ ), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), anodic polarization (PPA) and cathode and (PPC) electrical conductivity and optical microscopy (MO). The medium which operated more efficiently as a catalyst in the conversion of glycerol was lactose. The results of the tests demonstrated that  $E_{CA}$  corrosion potential ( $E_{corr}$ ) of 304 stainless steel in an acid medium with and without ethanol were averaged  $851 \pm 2 \text{ mV} / \text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$ . The curves of PPA 304 stainless steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  indicated that when the alcohol concentration increases the rate of oxidation decreases. In these tests two peaks were observed in the active region of the metal at about -0,730 and -0,780  $\text{mV} / \text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$ . in the presence of 1.0%, 2.5%, 7.5% to 20% of ethanol. The curves indicated PPS lower values of current density obtained for samples immersed in medium 1, 5, and 20% ethanol inhibitory effect characterizing a cathode. EIS diagrams presented capacitive two curves both for the system in the absence or presence of ethanol, possibly the arc associated to the first charge transfer and the second adsorption of ethanol on the substrate, suggests a physical adsorption. The electrical conductivity allowed to predict the order of reaction for the oxidation of 304 stainless steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . It was observed stepped surface indicating an inhibition of the ethanol in attack of 304 stainless steel and a corrosion generalized preferably with high corrosion between the grains.

**Keywords:** inhibitor, catalysis, biodiesel, biofuel, *Escherichia coli*.

## 1. INTRODUÇÃO

Na busca por fontes alternativas de energia e processos sustentáveis visando à redução da poluição ambiental e o aquecimento global do planeta, tem-se estimulado o mercado mundial de combustíveis limpos. Os biocombustíveis, como o biodiesel, representam uma alternativa renovável e ambientalmente segura aos combustíveis fósseis. Sua produção encontra-se em crescimento acelerado, e como consequência, a quantidade de subprodutos gerados de sua produção. O glicerol é um subproduto obtido durante a síntese do biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Uma alternativa para utilização do glicerol é a sua conversão em produto de grande utilidade, tal como etanol. A transformação do glicerol por processos biotecnológicos pode ser uma escolha viável, uma vez que existe uma grande necessidade de buscas alternativas para sua utilização, evitando que se torne um problema no futuro devido sua acumulação [1, 2].

Nas transformações do glicerol em etanol através do processo fermentativo utilizando a bactéria *Escherichia Coli*. A *E. Coli* é uma bactéria que pertence à família das Enterobacteriaceae com metabolismo aeróbico e anaeróbico facultativo, seu habitat natural é o lúmen intestinal dos seres humanos e de outros animais de sangue quente. Trata-se de um dos poucos seres vivos capaz de metabolizar uma ampla variedade de substâncias como carboidratos, proteínas e aminoácidos, lipídios e ácidos orgânicos[3]. Na obtenção do etanol após a fermentação verificou-se a corrosão metálica e meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  na sua interação química com aço inoxidável 304. Pois o uso de combustíveis derivados de petróleo e de biocombustíveis em máquinas e equipamentos implica no seu contato com os diversos materiais metálicos constituintes dos sistemas veiculares, de transporte, de armazenamento, etc. Esse contato ocasiona, frequentemente, a corrosão metálica, que pode ser definida como a transformação de um material metálico pela sua interação eletroquímica em um determinado meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia [4].

A elevada resistência à corrosão é uma das características dos aços inoxidáveis, implicando na minimização dos custos de manutenção, pois a substituição de peças deterioradas torna-se menos frequente, sendo necessário apenas fazer a limpeza das superfícies metálicas [5, 6].

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas capazes de suportar por mais tempo o ataque químico quando comparadas às ligas comuns. A sua contribuição está nos mais variados ramos da indústria, pois estes possuem uma característica peculiar que os diferem dos outros tipos de aços, são mais resistentes a ambientes corrosivos. Sendo assim, torna-se grande sua utilização onde a resistência à corrosão é uma solicitação importante. Podemos destacar os aços inoxidáveis austeníticos são os que apresentam melhor soldabilidade e melhor resistência à corrosão quando comparado com as outras classes de aços inoxidáveis justificando assim sua aplicação onde há exigências quanto a essas propriedades como na indústria química, petroquímica, nuclear, etc [7]. Sendo classificados em função da sua microestrutura cristalina predominante, assim, podem ser divididos em dois grandes grupos: A série 300 (austenítico não magnético) e série 400 (martensíticos não magnéticos e ferríticos magnéticos)[8]. A série 300 dos aços inoxidáveis austeníticos compreende aços não magnéticos com estrutura cúbica de face centrada, basicamente ligas Fe, Cr e Ni [9].

Essas ligas são bastante utilizadas em ambientes industriais agressivos, como indústrias química, petroquímica, farmacêuticas, alimentícias e de celulose em tubulações ou em torres de destilação. Pois a termodinâmica indica que o produto da reação de oxidação química é energeticamente mais estável a velocidade de deterioração dos metais é relativamente baixa, isso torna a aplicabilidade desses metais vantajosa [10].

Este trabalho tem como objetivo principal empregar o subproduto glicerol como componente do meio de fermentação para produção de etanol utilizando a bactéria *E.coli*. E após a obtenção do etanol realizar testes de corrosão utilizando um aço inoxidável austenítico 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ .



## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Estudar a influência do álcool obtido por fermentação a partir do glicerol na corrosão do aço inoxidável 304.

### 2.2. Objetivos específicos

Estudar a capacidade de fermentação anaeróbica do glicerol bruto pela bactéria *Escherichia coli*, ATCC 25922 certificada em diferentes meios nutritivos e obter etanol via processo de destilação.

Avaliar a ação do álcool na corrosão do aço inoxidável 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  sem e com diferentes concentrações de etanol: 0,5%; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; e 20% v/v.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Fontes de energia: Produção de Bioetanol

O combustível etanol teve início no Brasil em 1931, quando a adição de 5% (v/v) de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tornou-se obrigatório. A partir de 1966, essa quantidade aumentou para 10%. Posteriormente, como resposta à crise mundial do petróleo, foi proposto o uso direto de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) em veículos automotivos leves e criado, em 1975, o Programa Nacional do Álcool - Proálcool. A situação quanto ao percentual de AEAC adicionado à gasolina se mostrou bastante confuso até 1994, quando, então, se oficializou a adição de 22%. Este percentual foi posteriormente aumentado para 24%, em 1997, e para 25%, no ano de 2003 [11-13]. No Brasil, o (AEHC) é obtido principalmente da cana-de-açúcar com pureza na faixa de 92,6-94,7%, e conteúdo de água de 5,3-7,4% [14]. Atualmente, utiliza-se o álcool etílico anidro combustível (AEAC) na proporção de 25 ( $\pm 1$ )% na gasolina, conforme portaria MAPA nº 143 de 27/06/2007 e resolução MAPA nº 37 de 27/06/2007 [15, 16].

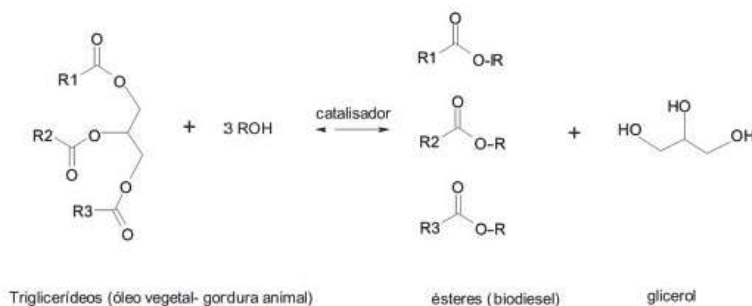
O aumento na demanda de etanol como combustível, devido ao consumo interno de carros biocombustíveis e a expansão das exportações brasileiras de etanol, torna-se uma das grandes prioridades atuais, que vem contribuir para os grandes problemas ocasionados pelo desenvolvimento tecnológico [1, 17].

O etanol apresenta algumas diferenças importantes em relação aos combustíveis convencionais derivados de petróleo. A principal delas é o elevado teor de oxigênio, que constitui 35% em massa do etanol. As características do etanol possibilitam um melhor desempenho dos motores, contribuindo para a redução das emissões poluidoras [18].

Tanto para a produção de etanol de primeira geração, a partir de cana-de-açúcar, quanto de segunda geração, a partir de biomassas de composição lignocelulósica, a via fermentativa é a mais importante para a obtenção do álcool etílico no Brasil. Um dos fatores que torna a produção de bioetanol por fermentação a forma mais econômica de sua obtenção, é o grande número de matérias-primas naturais e residuais existentes em todo país [19].

Porém existe o combustível derivado de fontes renováveis conhecidos como biocombustível, como óleos vegetais e gordura animal que, em presença de um catalisador reagem quimicamente com álcool como mostram na Figura 1. O óleo vegetal é um triglicerídeo, ou seja, é um tri éster derivado da glicerina. Sobre ação de

um catalisador básico, na presença de metanol ou etanol, óleo sofre uma reação de transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, e liberando o glicerol [20].



**Figura 1.** Esquema de produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal [21].

A grande produção de biodiesel devido ao incentivo governamental apresenta um fator preocupante, o destino do glicerol. Para evitar futuros problemas com este subproduto e tornar a produção do biodiesel mais competitiva, torna-se necessário a busca de novas alternativas para o uso do glicerol gerado nesta produção [22].

A conversão microbiana de glicerol por processos biotecnológicos em produtos de maior valor agregado como biomassa e biomoléculas, é uma alternativa para valorizar a produção do biodiesel [23]. O glicerol irá substituir carboidratos como sacarose e glicose em muitos processos de fermentação para se obter etanol, hidrogênio e ácidos orgânicos [24, 25]. Este subproduto contém elementos nutricionais, como fósforo, enxofre, magnésio, cálcio, nitrogênio e sódio, que são utilizados pelos microrganismos para seu crescimento durante processos fermentativos [26].

Vários estudos foram desenvolvidos visando à utilização de glicerol como fonte de carbono por microrganismos, especialmente por bactérias. Muitos deles apontam como mecanismo de assimilação de glicerol por estes microrganismos para a produção de compostos intermediários de polímeros, resinas e aditivos para combustíveis [23, 25 e 27].

A produção de etanol a partir de microrganismo é amplamente estudada, utilizando diversas fontes como: açúcares de cana, beterraba, amidos provenientes de grãos e biomassa lignocelulósica (um complexo de vários polissacarídeos) [23].

Ito e colaboradores 2005 [23] estudaram a produção de etanol do glicerol residual utilizando uma *Enterobacter Aerogeneses* HU-101. O etanol pode ser usado como combustível ou ainda como suplemento para gasolina e ainda como reagente para produção de biodiesel ao invés de metanol. Essa bactéria produz principalmente H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e etanol a partir do glicerol.

Rivaldi 2008 [21] estudaram o mecanismo metabólico de glicerol por microrganismos com a proposta da utilização do glicerol em processos microbianos. Da mesma forma foram apresentadas novas estratégias que podem ser exploradas visando o aproveitamento deste material e sua bioconversão em bioprodutos de alto valor agregado como etanol e o hidrogênio.

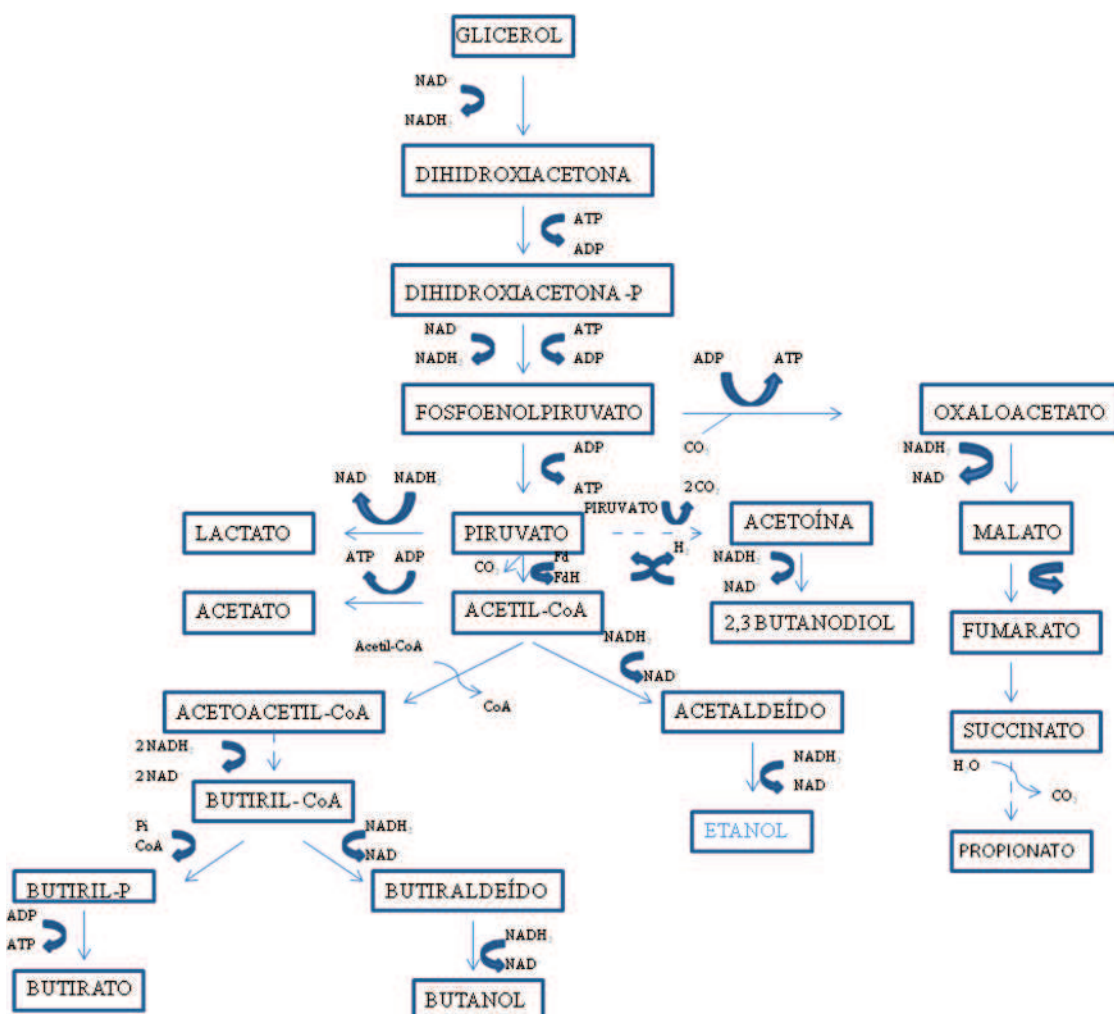
Gonzalez et al., 2007 [28] o processo de produção de etanol a partir do glicerol por via fermentativa com a utilização da *E. coli* é bastante recente e todas as tentativas utilizaram cepas certificadas ou modificadas geneticamente. Nestes relatos, temos um rendimento superior a 95% ou taxas específicas da ordem de 15-30 mMol / g cel. / h. Estes rendimentos e produtividades são superiores aos relatados para a conversão do glicerol em etanol por outros organismos e equivalente à que resultaria na produção de etanol a partir de açúcares.

No trabalho de Gonzalez et al., 2007 [28] faz a comparação entre diferentes organismos na fermentação do glicerol por meio anaeróbico, em várias espécies da família Enterobacteriaceae, tais como *Citrobacter freundii* e *Klebsiella pneumoniae*. A partir do glicerol esses organismos estarão estritamente ligados à sua capacidade de sintetizar o produto 1,3-propanodiol (1,3-PDO). Neste trabalho também se utilizou a fermentação microbiana de glicerol a *E. coli*, um organismo considerado o principal meio de biotecnologia moderna. Exemplos desses produtos são apresentados na Figura 2.

Kalscheuer e Steinbuchel, 2006 [29] estudaram a capacidade da bactéria *E. coli* em converter glicerol em etanol por diferentes meios fermentativos. Com a baixa concentração de oxigênio formam-se condições que favorecem a formação de etanol, com condições de controle de entrada de oxigênio a formação de etanol foi ligeiramente menor que a fermentação anaeróbica.

O glicerol ao entrar na célula por difusão pode ser metabolizado. Pode ocorrer a redução do glicerol pelo glicerol desidrogenase e a dihidroxiacetona com a geração de equivalentes redutores (NADH<sub>2</sub>) o qual é então fosforilado pela dihidroxiacetona. Em seguida, consumindo energia e gerando equivalente redutor NADH<sub>2</sub> obtém o

fosfoenolpiruvato podendo ser direcionado para metabolismo central ou com adição de  $\text{CO}_2$  e gerando ATP forma oxaloacetato é reduzido a malato que sofre desidratação liberando  $\text{H}_2\text{O}$  e se tem fumarato que sofre redução gerando succinato que descarboxilam gerando propionato. No metabolismo central o piruvato é então convertido a acetilcoenzima A (acetil-CoA), liberando dióxido de carbono e hidrogênio pela oxidorreductase ferredoxina pirúvico e hidrogenase. O piruvato também pode ser convertido a acetil CoA, pode ser convertido a hidrogênio e a dióxido de carbono pela bactéria *E. coli*. Acetil CoA é convertido em acetaldeído e acetoacetil-CoA. Este utiliza  $\text{NADH}_2$  para formar butiril-CoA, que consome  $\text{NADH}_2$  oxidando em butanol ou liberando ATP na formação do butirato. Logo, acetaldeído pode ser oxidado produzindo  $\text{NAD}^+$  e formando etanol. [30, 31, 32].



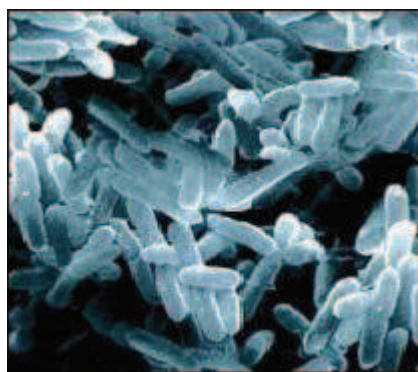
**Figura 2.** Esquema bioquímico da Fermentação anaeróbica do glicerol em uma *E. coli*. (Silva, 2009) [33].

Com a redução da cadeia de carbono no glicerol, por processos metabólicos, e fermentativo anaeróbico do glicerol por meio de microrganismo mais especificamente pela bactéria *E. coli* obtém-se o etanol [34].

### 3.2. Fermentação pela Escherichia Coli

A bactéria *Escherichia coli* foi originalmente descrita, em 1885 por Theodor Escherich, um bacteriologista Alemão, e chamada de bacterium coli commune. A *E. coli* como microrganismo procariota, é relativamente pequena e simples. A sua dimensão típica é de 0,5 µm de diâmetro e 1,5 µm de comprimento, apresentando uma forma de bastonete.

Na Figura 3 é apresentada uma micrografia obtida por microscopia eletrônica da célula de *E. coli*. As células da *E. coli* são constituídas essencialmente por compostos orgânicos, sendo a sua composição média, obtida por análise elementar em peso seco, de 50% de carbono, 20% de oxigênio, 14% de azoto, 8% de hidrogênio, 3% de fósforo, 2% de potássio, 1% de enxofre, 0,05% de cálcio, magnésio e cloro, 0,2% de ferro e um total de 0,3% de outros minerais como manganês, cobalto, cobre, zinco e molibdênio [28, 29, 30].



**Figura 3.** Microscopia eletrônica da bactéria *E. coli* [35].

A *Escherichia coli* é uma bactéria que pertence à família das Enterobacteriaceae com metabolismo aeróbico e anaeróbico facultativo, seu habitat natural é o lúmen intestinal dos seres humanos e de outros animais de sangue quente. Na fermentação do glicerol pela bactéria *E. coli* forçaremos a utilização basicamente glicerol em lugar da glicose, como única fonte de carbono. O processo de produção de etanol a partir do glicerol por via fermentativa com a utilização da *E. coli* é bastante recente e todas as

tentativas utilizaram cepas certificadas ou modificadas geneticamente [28].

Os produtos obtidos a partir dos processos fermentativos dependem do substrato inicial e incluem ácidos orgânicos, como os ácidos acéticos e láticos, alcoóis, como etanol, metanol e butanol, cetonas como a acetona e gases como dióxido de carbono e hidrogênio molecular ( $H_2$ ) [36]. O metabolismo fermentativo permite a redução dos átomos de carbono do glicerol, tornando umas das formas mais eficaz para produção de biocombustíveis.

### 3.3. Comportamento eletroquímico em meio aquoso de ácido sulfúrico

Em meio aquoso de ácido sulfúrico o aço inoxidável 304, pode ter um comportamento ativo ou passivo. Este comportamento dependerá da composição química da liga, da concentração do ácido e da temperatura do sistema. De acordo com a revisão de Truman, 1978 [37], em meios de ácido sulfúrico, aço inoxidável 304 é menos resistente do que um bom número de outros aços inoxidáveis, no entanto para concentração menor que 40% em peso, sua resistência à corrosão nesse meio supera a de outros aços inoxidáveis como tipo de 410 e 434.

### 3.4. Corrosão em meio de etanol

O etanol sendo usado como combustível automotivo, vários estudos de compatibilidade de materiais foram realizados. Verificou-se que a qualidade do etanol é um aspecto de suma importância no seu efeito corrosivo, já que ele puro não ocasiona corrosão.[38]. Em geral, a corrosão ocasionada pelo álcool combustível está associada a algumas impurezas presentes e ao uso de determinados aditivos. As impurezas como íons de cloreto, sulfato, etanol e água estão associadas aos principais processos de corrosão. Com isso houve necessidade de substituir materiais metálicos ou recobrimento [39].

Silva, 1999 [40] estudou efeito do etanol no comportamento eletroquímico do aço carbono 1008 imerso em ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . As medidas de potencial de circuito aberto mostraram não existir diferença significativa no valor do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) quando se aumenta a concentração do etanol no sistema estudado. Verificou-se uma diminuição cada vez maior da densidade de corrente com a adição do etanol, levando à valores próximos de zero. Nos diagramas de impedância eletroquímicos, notou-se que ao se elevar a concentração do etanol na solução, arco



capacitivo observado aumenta com a elevação da resistência de transferência de carga.

D'Alkaine, Rúvolo Filho e Bulhões 1980 [41] utilizaram técnicas potencioestáticas para analisar o comportamento do aço carbono 1020 em etanol 96%. Observaram em soluções etanólicas o ataque localizado, isso se deve a condição de preparo da superfície e a redução de oxigênio sobre aço em etanol podendo ser esta causa do processo de corrosão.

Carbonel e Sathler 1980 [42] estudaram a influência da concentração de íons cloretos e soluções alcoólicas sobre a corrosão do aço carbono, na presença e ausência de água, à temperatura ambiente. Em álcool com adições de cloreto não foi observada corrosão evidente, por outro lado, com adição de água o aço corrói e a corrosão aumenta com a concentração de cloreto e do tempo de imersão. Em etanol na ausência de oxigênio não foi observado corrosão isso se deve à ausência de agentes agressivos ao meio. A presença de oxigênio em soluções alcoólicas resulta no aumento da corrosão do aço, é mais acentuada quando se tem água e cloreto no etanol.

Eddy, Ekwumemgbo e Mamza 2009 [43] estudaram o extrato etanólico de *Terminalia catappa* verde inibidor do aço carbono em meio de ácido sulfúrico. O extrato de *T. catappa* é um inibidor da adsorção eficaz para a corrosão do aço macio em  $H_2SO_4$ . A sua eficiência na inibição aumenta com a concentração crescente, mas decresce com o aumento temperatura.

Os primeiros estudos com etanol e água com Benzotriazol foi realizado por Rodrigues 1993 [44]. Observado que nessas misturas de água-etanol na proporção em volume 80:20 mudam completamente a ação do benzotriazol na interface, quando comparada à observada em meio puramente aquoso.

Mansfeld 1973 [45], estudou o comportamento eletroquímico do aço 304 em meio de  $H_2SO_4$  com concentração 0,1 e 1 mol  $L^{-1}$ , utilizando com solvente metanol com 0,04 % de água. Observou-se que a passivação ocorria rapidamente, sofrendo apenas uma pequena variação de potencial. Para diferentes metais na presença do mesmo meio, demonstraram que quanto maior quantidade de água na solução mais rápida ocorre a passivação.

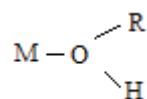
Singh 1988 [46], analisaram o efeito das concentrações de ácido sulfúrico iguais a 1, 0,1, 0,01, 0,001 mol  $L^{-1}$  para meios de etanol e isopropanol, no entanto, para o terc-butanol estudaram as concentrações do ácido sulfúrico iguais 0,1 e 1,0 mol  $L^{-1}$ . O resultado observado foi para qualquer concentração do ácido a velocidade de corrosão aumenta de etanol > isopropanol > terc-butanol.



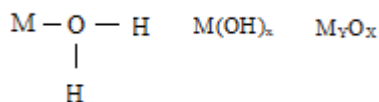
Singh 1987 [47] estudaram o comportamento eletroquímico do aço 304 em mistura de metanol e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1, 0,1, 0,01, 0,001 mol  $\text{L}^{-1}$ ), através das curvas de polarização anódica e catódica os resultados demonstraram que vários outros autores já tinham observado, a água tem uma importância significativa no comportamento ativo passivo.

Vigdorovich et al (1973) [48], propuseram que o fenômeno de passivação em meio alcoólico poderia ocorrer de duas maneiras:

- 1- Quando o teor de água for baixo, a passivação é devida a formação de um adsorbato:



- 2- Quando o teor de água for alto, assim a passivação é dada por uma espécie de adsorção química da água ou pela formação de um óxido ou hidróxido.



### 3.5. Composição Química dos Aços

Na natureza o ferro é normalmente encontrado sob a forma de óxidos, dos quais é extraído pela redução em fornos especiais, na presença de coque ou carvão de madeira. Neste processo, o óxido é reduzido tornando-se ferro gusa, que é oxidado posteriormente dando origem ao aço [49]. Assim, ferro e carbono são os constituintes básicos dos aços, sendo os demais considerados elementos de liga.

Nos aços comuns o elemento majoritário é o ferro, possuindo diferentes quantidades de carbono e de elementos de liga que determinarão as propriedades que se deseja obter (ductilidade, dureza, tenacidade, resistência à corrosão, etc) conforme sua finalidade. Podem ser classificados em aços carbono ou aços-liga, mediante a presença ou não de elementos de liga. Há ainda aços especiais, contendo elementos adicionados em maiores teores, dentre os quais destacam-se os aços inoxidáveis. Em nossa sociedade os aços possuem papel de destaque, sendo importante por possuírem boa resistência mecânica, ductilidade, possibilidade de serem forjados, laminados, moldados, soldados e modificados em suas propriedades por meio de tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos [49].

### 3.5.1. Aço Carbono

O aço carbono comuns é uma liga de ferro-carbono que, geralmente, apresenta de 0,008 a 2% de carbono, e alguns elementos residuais (manganês, silício, fósforo e enxofre) que podem ficar retidos durante o processo de fabricação. Em geral, um aço carbono não pode conter mais de 1,65% Mn, 0,30% Si, 0,04% P e 0,05% de S, pois acima destas concentrações passam a ser considerados elementos de liga, exercendo funções especiais no aço [50, 51].

### 3.5.2. Aços-liga

Os aços-liga possuem em sua composição, além do carbono que confere parte das propriedades mecânicas da liga, porcentagens elevadas de outros elementos químicos como o cromo, níquel, molibdênio, tungstênio, manganês, silício e cobre, pequenas quantidades de vanádio, nióbio, boro e titânio. Estes elementos aumentam e distribuem melhor as propriedades mecânicas, combinando dureza, ductilidade e melhorando a resistência da liga à corrosão. Neste caso é mais caros que os aços carbono, necessitando de cuidados durante os tratamentos térmicos [51].

### 3.5.3. Aços Inoxidáveis

O aço inoxidável pode ser considerado como espinha dorsal da indústria possui uma grande importância tecnológica e econômica, pois são materiais com alta resistência mecânica e à corrosão, capacidade de conformação, fácil limpeza, manutenção de baixo custo, são duráveis e podendo ter grande apelo estético e visual. Utilizados em indústrias químicas e petroquímicas, de processos e energia [52, 53].

As propriedades eletroquímicas de um aço inoxidável austenítico estão associadas à capacidade deste material em fornecer maior ou menor resistência à corrosão. Para ambientes aonde atmosfera não é muito agressiva, como ocorre aplicações arquitetônicas, sendo normal o emprego do aço inoxidável austenítico 304 devido a facilidade de fabricação [54].

O aço inoxidável austenítico possui uma resistência mecânica maior do que os ferríticos, porém menor do que os martensíticos.

De acordo com sua estrutura cristalina os aços inoxidáveis podem ser classificados em dois grupos: série 300 (austeníticos não magnéticos) e série 400 (martensíticos não magnéticos e ferríticos magnéticos)[8].

Os Aços inoxidáveis austeníticos (AISI) é a série 300 que são ligas de Fe, Cr e Ni que não endurecem por tratamento térmico de têmpera, incluem-se nesta família: (AISI) 301, 302, 304, 304L, 308, 316, 316L, 321, 347 [55].

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas de baixo teor de carbono, resistentes a corrosão e a oxidação e que possuem pelo menos 12 % de cromo em sua composição química [56]. O cromo torna a superfície do ferro “inerte” devido à formação de uma camada de óxido, o qual protege o metal da corrosão [57]. Em contato com oxigênio, forma uma película sobre a superfície do aço a qual é impermeável e insolúvel nos meios corrosivos usuais. A passividade implica em que o metal perde sua reatividade química se comportando como um metal inerte [56].

A película, conhecida como camada passiva, resulta da reação entre o material, o oxigênio (meio oxidante) e a água presente no ambiente. Apesar de invisível e de espessura finíssima, essa película é muito aderente ao aço inoxidável e tem a resistência de corrosão aumentada à medida que mais cromo é adicionado à liga [58].

Além do cromo, existem outros elementos como o níquel, titânio, molibdênio e nióbio, que, combinados adequadamente, melhoram as características básicas de corrosão dos aços [59]. Na adição de níquel nos aços inoxidáveis melhora a resistência a corrosão em meio oxidante neutro ou fraco, mas aumenta consideravelmente seu custo. O níquel em quantidade suficiente possibilita denominar sua estrutura cúbica de face centrada (cfc) se mantém em todas as temperaturas usuais de tratamento térmico [60]. A Tabela 1 mostra os principais aços inoxidáveis austeníticos desta família e suas aplicações [55].

**Tabela 1.** Principais aços inoxidáveis austeníticos e suas aplicações [55].

Aço	%C	%Cr	%Ni	%Mo	Aplicações
<b>AISI303</b>	0,15 máx.	18	9	0,6 máx.	Peças torneadas (parafusos, pinos, porcas etc.) para indústria automobilística e alimentícia.
<b>AISI304</b>	0,08 máx.	19	10	-	Tubulações, trocadores de calor, para indústrias química, petroquímica, farmacêuticas alimentícias e de celulose.
<b>AISI304 L</b>	0,03 máx.	19	10	-	Indústrias aeronáuticas e elétricas
<b>AISI316</b>	0,08 máx.	17	12	2,5	Mesmas aplicações do aço 304, mas possui melhor resistência a corrosão, é amplamente empregado nas indústrias de papel.
<b>AISI316 L</b>	0,03 máx.	17	12	2,5	Mesmas aplicações do aço 316, para partes soldadas.

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas de Fe e Cr, sendo endurecidas por tratamento térmico de têmpera. Incluem-se nesta família os aços: (AISI) 403, 410, 414, 416, 420, 431, 440A, B e C, 501. Em função da adição de cromo, tem resistência satisfatória à corrosão em diversos meios [55].

Já os aços inoxidáveis ferríticos são ligas de Fe e Cr essencialmente ferríticas, com alto teor de cromo e baixo carbono e não endurecem por tratamento térmico de têmpera. Os principais tipos são: (AISI) 405, 430, 430 F, 444, 446, 502. Na aplicação destes aços deve ser levada em consideração a resistência ao impacto, relativamente baixa, e os problemas associados a sua soldabilidade [55].

Esses metais sofrem ação química ou eletroquímica chamado de corrosão [61].

No processo de corrosão os metais reagem com elementos não metálicos presentes no meio geralmente o oxigênio e enxofre, resulta em compostos semelhantes encontrados na natureza, dos quais foram extraídos, sendo um processo espontâneo ( $\Delta G < 0$ ) [62]. Com exceção do mercúrio, cobre, prata, platina e ouro todos os outros existem na natureza em forma de minério sendo termodinamicamente mais estável [63].

Os tipos de corrosão podem ser classificados como generalizadas (ou corrosão uniforme) e localizadas [64]. A corrosão uniforme é a menos agressiva, o ataque se estende de forma homogênea sobre toda a superfície metálica e sua penetração média é igual em todos os pontos. A Figura 4 mostra um exemplo de corrosão uniforme e generalizada [63].



**Figura 4.** Corrosão uniforme e generalizada [63].

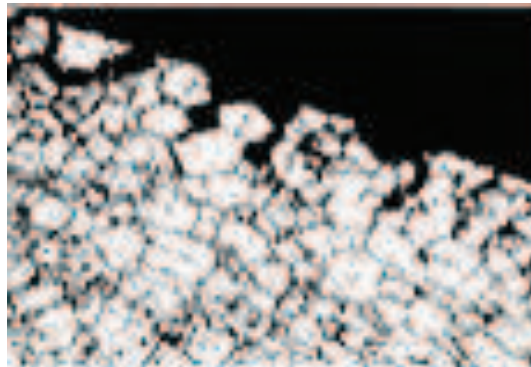
A corrosão localizada ocorre em alguns pontos da superfície metálica, em ligas, cuja heterogeneidade é grande. Neste trabalho serão destacados os tipos mais comuns de corrosão localizada [64].

Durante a corrosão puntiforme, ou pite, o ataque se localiza em um ponto isolado da superfície metálica e se propaga até o interior do metal, como na Figura 5 [63].



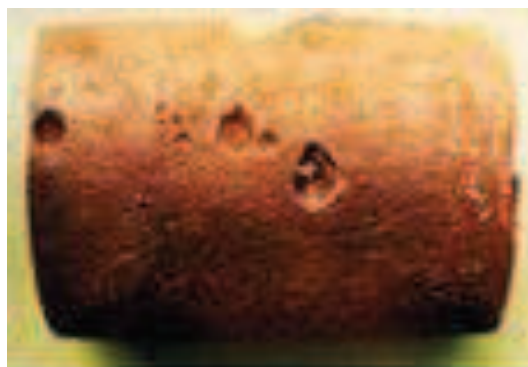
**Figura 5.** Corrosão pite [63].

Corrosão intergranular localiza entre os grãos da estrutura cristalina do material (contorno de grãos) metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado, devido às áreas da liga com menor concentração de cromo no contorno do grão torna-se menos resistente à corrosão, conforme ilustra a Figura 6 [63].



**Figura 6.** Corrosão intergranular [63].

Corrosão alveolar se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro, apresentado na Figura 7 [63].



**Figura 7.** Corrosão Alveolar [63].

Corrosão em frestas ou areação diferencial apresenta-se na junções de duas peças de aço, formando uma pilha, onde a concentração de oxigênio no interior da fresta é menor (ânodo), e a concentração de oxigênio do meio circundante é maior (cátodo). Além disso, depósitos de materiais não metálicos tais como: areia, produtos de corrosão

e íons de eletrólitos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$  etc.) presentes no meio aceleram ainda mais este processo de corrosão. A Figura 8 mostra algumas situações onde possivelmente ocorra a corrosão em frestas [65].



**Figura 8.** Corrosão em Frestas [66].

Algumas aplicações do aço inoxidável para construções de bancas para jornais e revistas, agências bancárias, estação de metrô, janelas, boxes para banheiros. Podem ser utilizados como utensílios domésticos (talheres, pias, panelas fogões), equipamentos para frigoríficos e hospitais [54].

São relatados alguns tipos de corrosão encontrados no dia a dia, porém, o objetivo deste trabalho já especificado anteriormente é estudar a corrosão do  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  e meio de etanol, frente ao aço inoxidável 304. A partir dos ensaios eletroquímicos notar a influencia do etanol na reação de oxidação do metal, ou seja, verificar se há ou não um processo de inibição ou catálise com as percentagens de etanol utilizadas nos ensaios realizados.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Local do Experimento

O estudo foi desenvolvido na sua fase microbiológica no Laboratório de Microbiologia de Águas. Já a parte eletroquímica no Grupo de eletroquímica (GPEL). Ambos os laboratórios vinculado a Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro).

### 4.2. Ensaio da fermentação alcoólica

As amostras de bactérias foram processadas na sua fase microbiológica no Laboratório de Microbiologia de Águas, vinculado a Central de Análises da Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro). A cepa bacteriana selecionada utilizada é do tipo ATCC 25922. Foi cultivada em meio líquido específico para crescimento de *E. coli*, composto por Peptona, Lactose, Bile bovina, Cloreto de sódio, Fosfato de potássio dibásico, Fosfato de potássio monobásico. Incubadas por um período de 48 horas em estufa bacteriológica a  $36^{\circ}\text{C} \pm 0,5$  da marca Quimis, e em pH neutro, para ocorrer a multiplicação quantitativa das bactérias, as quais foram utilizadas no processo de fermentação, formando assim, o concentrado bacteriano utilizado[67].

O glicerol bruto utilizado advém da Usina de biodiesel da Unicentro. Este foi produzido na geração do biodiesel, a partir da matéria prima como óleo de soja, todo o glicerol produzido foi acondicionado em tambores de 200 L.

Foram preparados quatro meios de cultura utilizados na obtenção do mosto, onde os mesmo foram diluídos a  $18 \text{ g L}^{-1}$ . Os meios de culturas tem a função de fazer a bactéria se adaptar ao meio e estimular a reprodução e o crescimento da cultura. As bactérias ativas reprodutivamente iniciam o processo fermentativo, tendo o meio de cultura como um catalisador auxiliando no metabolismo bacteriano [67].

Os meios utilizados para cada amostra foram os triptonado (formado por 18 g de triptose p.a. para 1000 mL de água destilada, este é um hidrolisado enzimático de proteínas), o meio peptonado (formado por 18 g de peptona p.a. para 1000 mL de água destilada, obtida por digestão enzimática de proteínas animais), o meio lactosado (formado por 18 g de lactose p.a. para 1000 mL de água destilada, a Lactose (Galactose  $\beta$ -1,4 glucose), o meio dextrose (formado por 18 g de dextrose p.a. para 1000 mL de água destilada, a dextrose é derivado da conversão enzimática do amido de milho) [67].

As amostras foram inoculadas em Erlenmeyer com capacidade de 500 mL,



variando a quantidade do meio de cultura e a quantidade de bactéria de *E. coli* e o glicerol bruto utilizado foi de 50 mL para todos os ensaios [67].

A fermentação foi feita em sistema semifechado em anaerobiose por gás nitrogênio industrial como ar inerte, uma vez que cada fermentador recebe uma suspensão de microrganismos de elevada atividade e, praticamente, isenta de células contaminantes e é deixado fermentar por 72 horas em estufa bacteriológica a  $36^{\circ}\text{C} \pm 0,5$  [67].

Para cada meio estudado as variáveis foram: concentração do meio de cultura e da bactéria e a quantidade de glicerol em 50 mL. Na Tabela 2 mostra o planejamento genérico realizado. Os meios estudados foram Lactose, dextrose, triptose e peptona.

**Tabela 2.** Planejamento genérico para fermentação de 50 mL de glicerol bruto.

Ensaio	Meio de cultura (mL)	Bactéria <i>E. Coli</i> (mL)	Resposta : % Etanol destilado
1	10	15	-
2	15	20	-
3	15	10	-
4	5	20	-
5	5	10	-

Para a separação do mosto fermentado do etanol foi utilizado um sistema de destilação simples, Figura 9. A separação se dá por diferenças entre os pontos de ebulição, o destilador foi montado no Laboratório de Microbiologia vinculado a Central de Análises da Unicentro.



**Figura 9.** Fotografia do destilador em operação Lab. Microbiologia – UNICENTRO [68].

Na Tabela 3 mostra os reagentes utilizados para realização deste trabalho contendo informações como marca, pureza, pH e origem.

**Tabela 3.** Tabela com os reagentes utilizados neste trabalho.

Reagentes	pH	Pureza / %	Marca	Origem
Peptona	7,2 ± 0,2	> 99	HiMedia	Vegetal
Dextrose	5,6 ± 0,2	> 99	Synth	Vegetal
Lactose	6,0 ± 0,2	> 99	Chemco	Animal
Triptose	6,7 ± 0,5	> 99	HiMedia	Vegetal
Ácido Sulfúrico	< 7	> 95	F. Maia	Industrial
Ácido Nítrico	< 7	52 - 98	F. Maia	Industrial

#### 4.3. Determinação do teor alcoólico pelo método alcoométrico

O álcool obtido pela destilação do mosto fermentado proveniente do glicerol será indicado em volume (% v/v). É pesada a massa do etanol e contendo a densidade do etanol e a temperatura ambiente é analisada o grau alcoólico a partir das normas da ABNT [69].

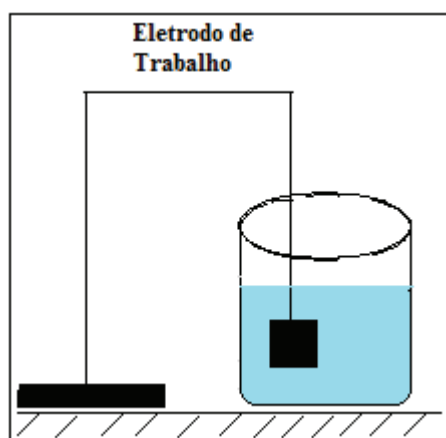
#### 4.4. Preparação dos corpos de prova de aço inoxidável austenítico 304

Antes de realizar os ensaios eletroquímicos, as amostras de aço 304 foram preparadas a fim de eliminar sujidades e impurezas. As peças metálicas tinham tamanho de  $3,18 \text{ cm}^2$ , e foram lixadas com lixas de grana 300, 400, 600 e 1200 sucessivamente até limpar a superfície das amostras, por conseguinte as amostras de aço foram lavadas com água destilada e secas.

O aço 304 foi submetido a corrosão em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  com álcool obtido a partir do glicerol. O teor de álcool em solução foi: 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10 e 20% (v/v).

#### 4.5. Ensaios de perda de massa do aço inoxidável 304.

Os corpos de prova limpos e desengraxados a partir de chapas com dimensões de  $3,00 \text{ cm}^2 \times 3,00 \text{ cm}^2$  e adaptadas para imersão. Os corpos de provas (aço inoxidável 304) ficaram imersos no meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sem e com etanol para avaliação da perda de massa. O tempo de imersão foi 5400 segundos. Na Figura 10 demonstra um esquema como eram realizados os ensaios de perda de massa.



**Figura 10.** Esquema ilustrativo dos ensaios de perda de massa [68].

#### 4.6. Microscopia óptica

Esta técnica visa à caracterização e inspeção de superfícies, neste caso, superfície metálica. A microscopia óptica é utilizada na revelação de padrões e estruturas de ligas metálicas, bem como pode avaliar a resistência do metal em um meio agressivo, isto porque as imagens microscópicas registradas podem ter vários aumentos, por exemplo, 50 a 500 vezes. As micrografias superficiais foram obtidas utilizando-se

um microscópio Olympus BX-41 M. [70].

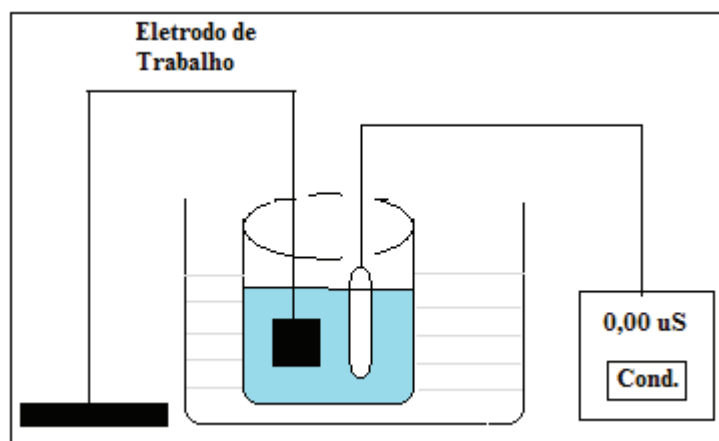
Anteriormente foi realizado a revelação microestrutural utilizando uma solução de  $\text{HNO}_3$  a 10% (v/v) em uma fonte de tensão modelo RT 1305. E foi aplicada uma corrente de 0,2 A por 30 segundos.

#### 4.7. Medidas de condutividade

O emprego da condutividade em meios orgânicos tem sido pouco explorado, dispondo de poucas referências sobre o assunto na literatura. É, porém, uma técnica que pode ser adaptada para análise em fluxo contínuo, devido a sua rápida resposta, possibilitando a obtenção de informações a respeito do processo em tempo real. É uma técnica que mede a mobilidade das espécies iônicas em solução. Sua condutividade é expressa em ohms ( $\Omega^{-1}$ ) ou siemens (S), neste trabalho utilizou-se a unidade (S). Percebe-se que a condutividade aumenta com a concentração devido ao número de cargas (íons) em solução [71].

Para as medidas de condutividade foi utilizado um Condutivímetro DM 31 (Digimed). Antes de iniciar as medidas de condutividade com as soluções estudadas se realizou a calibração do condutivímetro com  $\text{KCl}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Após a calibração, as medidas foram realizadas para cada sistema estudado.

Todas as medidas foram feitas em triplicatas, com uma temperatura de  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na Figura 11 é uma representação esquemática da condutividade elétrica.



**Figura 11.** Representação esquemática da condutividade [68].

#### 4.8. Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados para avaliar o comportamento do etanol sobre a corrosão do aço inoxidável 304 obtido a partir do glicerol, utilizaram técnicas como: potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica anódica (PPA) e catódica (PPC).

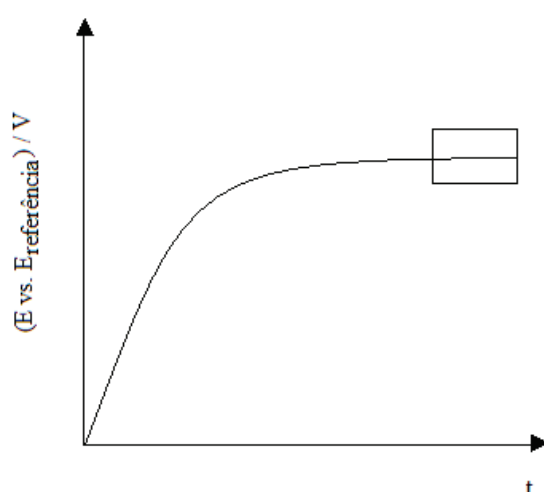
Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato da marca Gamry Instruments modelo PC4-300, e um frequencímetro EIS 300 conectado a um microcomputador.

Todas as medidas foram feitas em triplicatas, com uma temperatura de  $25 \pm 2$  °C.

##### 4.8.1. Potencial de Circuito Aberto ( $E_{CA}$ )

Trata-se de um sistema de circuito aberto para estudar o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) de um dado eletrodo de trabalho. O potencial é registrado em função do tempo até a sua estabilização. No potencial de corrosão a velocidade da reação de oxidação é idêntica à velocidade da reação de redução, portanto a corrente  $I_{ox} = I_{red}$ . A Figura 12 mostra a curva da medida de potencial de corrosão [72].

Neste trabalho as medida de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) foram realizadas para todos os meios estudados. Foram executadas até se obter um potencial quase estacionário, isto é, com uma variação de  $\pm 5$  mV em um intervalo de tempo de 30 minutos, o qual foi considerado como  $E_{corr}$ .



**Figura 12.** Curva do potencial de circuito aberto [68].

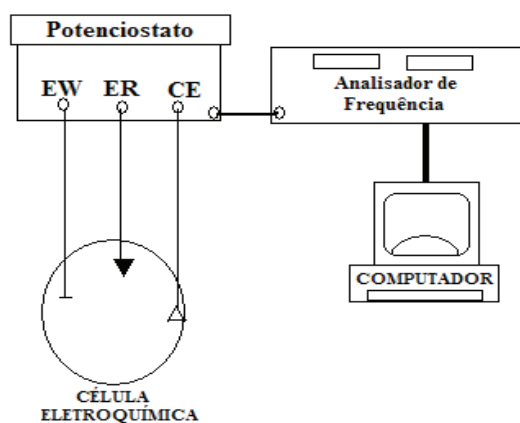
#### 4.8.2. Polarização potenciodinâmica anódica (PPA) e catódica (PPC)

O princípio desta técnica de polarização é o da aplicação de sobretensões em relação ao  $E_{\text{corr}}$ , tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo-se uma polarização nesse metal. A polarização potenciodinâmica ocorreu estabelecendo um salto em potencial ( $\eta = E_2 - E_1$ ) chamado de sobretensão ( $\eta$ ), a partir do potencial de pseudoequilíbrio chamado de potencial de corrosão, ( $E_1 = E_{\text{corr}}$ ) e anotando-se a corrente em um intervalo de tempo ( $\Delta t$ ) definido até se atingir o ponto  $E_2$ . É uma medida ponto a ponto sem a estabilização da densidade de corrente ( $j_1, j_2, j_3 \dots$ ). Normalmente, se expressa esta medida em função da velocidade de varredura ( $v.v$ ) do salto em sobretensão ( $\Delta E$ ) [72].

As medidas realizadas potenciodinâmicas a partir do potencial de corrosão tanto para a região catódica quanto anódica, e a velocidade de varredura foi de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.7.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) podem ser realizadas de acordo com o sistema apresentado na Figura 13.

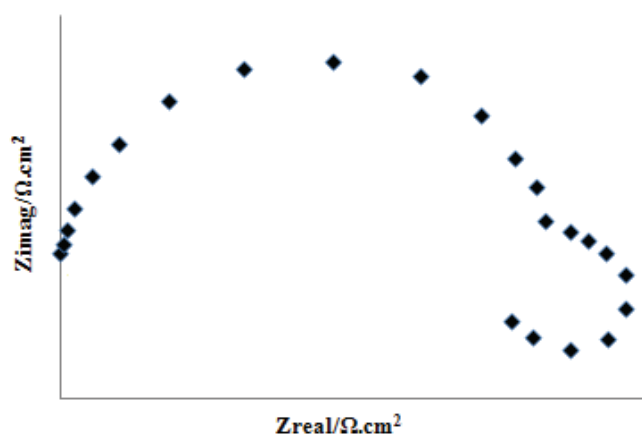


**Figura 13.** Representação esquemática do sistema espectroscópico de impedância eletroquímica [68].

A impedância eletroquímica consiste em perturbar um potencial elétrico variável por meio de um potenciostato em uma célula eletroquímica, a fim de se obter a resposta na forma de corrente elétrica da célula, que foi submetida à excitação. A frequência do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho pode variar de  $\text{m Hz}$  ( $10^{-3}$ ) até  $\text{k Hz}$  ( $10^3$ ). Ao

mensurar a corrente alternada que passa pela célula eletroquímica obtém-se a impedância  $Z$  e, a partir destes dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico que contém capacitores, resistores e indutores, representando cada fenômeno eletroquímico que ocorre na célula eletroquímica. Desta forma, pode-se quantificar a resistência de polarização. A impedância eletroquímica tem sido muito utilizada nos estudos de corrosão metálica, é o método mais empregado no estudo de mecanismos de corrosão [72].

Os diagramas de impedância eletroquímica podem ser registrados em Nyquist ou Bode, cuja a representação esquemática está na Figura 14 para o diagrama de Nyquist [72].



**Figura 14.** Representação esquemática de um de diagrama tipo Nyquist de EIE [68].

Para os ensaios de EIE todos os meios estudados utilizou-se potencial de perturbação de  $\pm 10$  mV em relação ao potencial de corrosão. A faixa de frequência estudada foi de 10KHz a 1mHz.

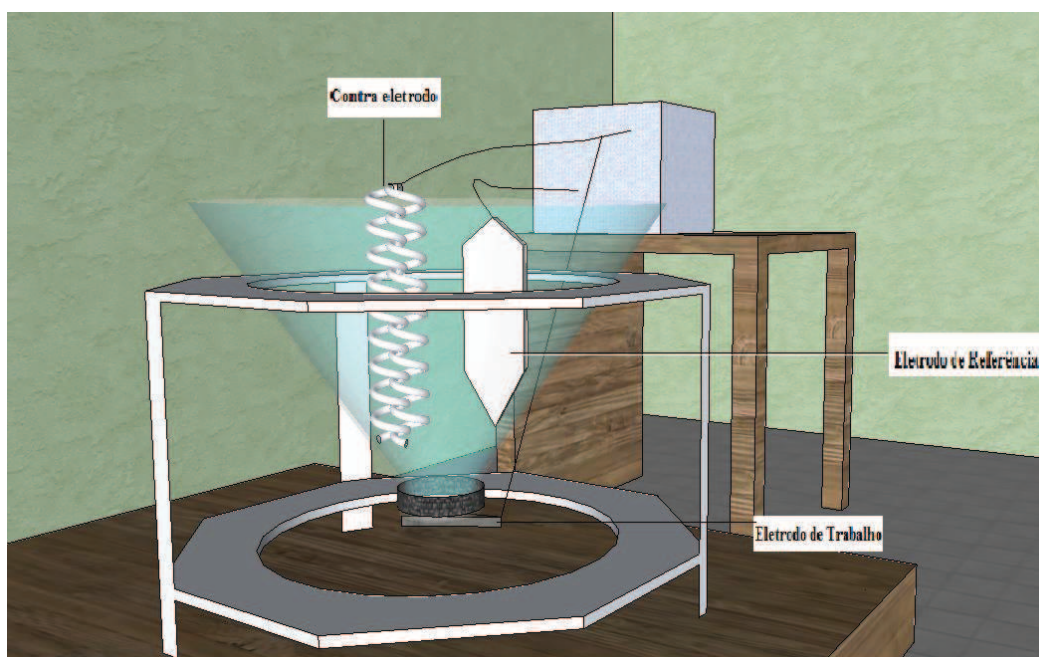
#### 4.9. Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada foi de configuração de três eletrodos, onde:

- Eletrodo de referência: sulfato mercurioso ( $\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}$ );
- Eletrodo de trabalho: aço inoxidável austenítico 304; área de  $3,18 \text{ cm}^2$
- Contra eletrodo: platina (Pt) de grande área;
- Eletrólito: concentrações de alcoóis 0,5, 1, 2,5, 5, 7,5, 10 e 20% com  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$2 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 15 representa a célula eletroquímica contendo eletrodo de trabalho e o eletrólito conectado a um potenciostato, frequencímetro e um microcomputador.



**Figura15.** Esquema ilustrativo da célula eletroquímica [68].



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Obtenção de Etanol

O etanol foi produzido em quatro diferentes meios utilizando-se a bactéria *E. Coli*.

#### 5.1.1. Produção de Etanol em meio de Dextrose

Os resultados referentes a produção de etanol em meio de dextrose estão apresentados na tabela 4.

**Tabela 4.** Média de etanol da destilação de *E. Coli* certificada com ATCC e meio de cultura dextrose.

Ensaio	<i>E. Coli</i> Certificada (mL)	Meio dextrose (mL)	Etanol (%)
1	10	15	90,42 ± 0,45
2	15	20	79,67 ± 6,71
3	15	10	71,46 ± 2,43
4	5	20	74,90 ± 7,28
5	5	10	92,72 ± 9,33

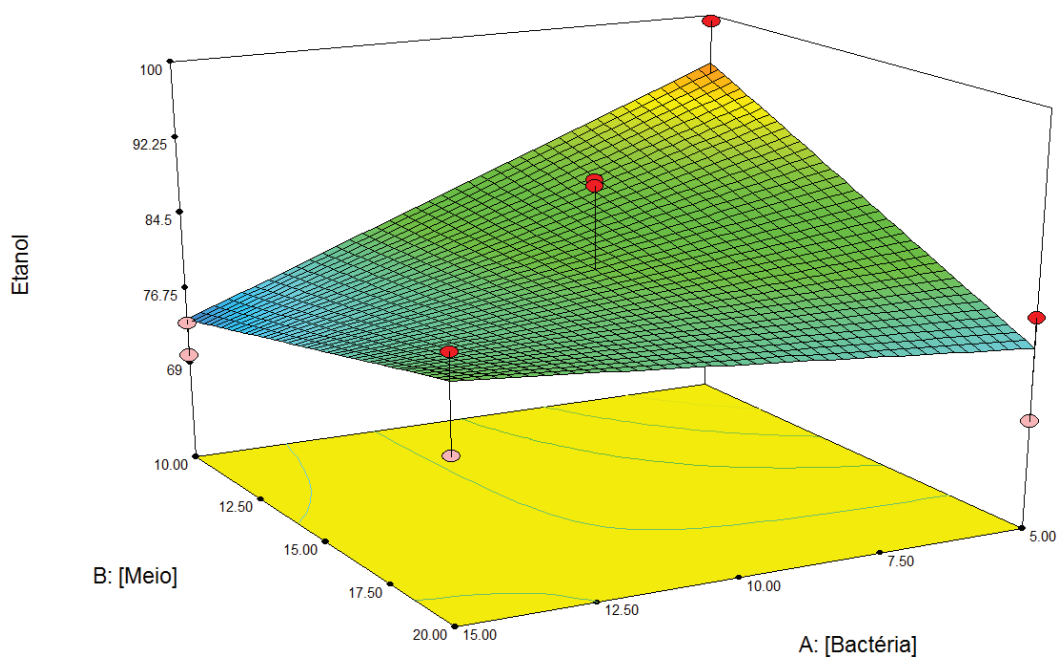
Os resultados apresentados na Tabela 4, observando-se somente o resultado médio de teor de etanol e desconsiderando o desvio padrão, o maior de teor de etanol foi obtido no ensaio de número 5. Neste ensaio a concentração de *E. Coli* foi 5 mL e do meio de cultura 10 mL, o inóculo de menor quantidade de substrato e bactéria. Este comportamento pode ser visualizado estatisticamente na Tabela 5 e Figura 16.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados estatísticos dos efeitos das variáveis ( $X_1$  = Bactéria e  $X_2$  = Meio) e de suas interações ( $X_1.X_2$ ), além dos seus respectivos valores de p-valor (Erro dos efeitos e suas interações menor do que 5 %).

**Tabela 5.** Valores dos efeitos e do p-valor, das variáveis e interações propostas pelo modelo estatístico 2FI, para a produção de etanol em meio de cultura de Dextrose.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Média/Interpretação	81,83	0,133
$X_1$	-4,12	0,909
$X_2$	-2,40	0,423
$X_1.X_2$	6,51	0,0590
Erro Padrão: 2,50	$R^2$ : 0,58	Desvio Padrão: 7,91

De acordo com a Tabela 5, observa-se que a contribuição dos fatores  $X_1$  e  $X_2$  é negativa, o que indica que pelo aumento destas variáveis a produção de etanol tende a ser menor, contrariamente a interação  $X_1.X_2$  contribui positivamente aumentando a produção de etanol. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 16.



**Figura 16.** Superfície de resposta seguindo o modelo estatístico 2FI para a produção de etanol em meio de Dextrose, para as variáveis: Bactéria e Meio.

Em concordância com os resultados apresentados na Tabela 5, a tendência de maior produção de etanol quando se tem menores quantidades de meio e bactéria, é explicada por ocorrer um aumento da população de bactéria, o que não é favorável

devido à possível produção de toxinas pela *E. Coli*, que inibem a reprodução da bactéria diminuindo a produção de etanol. (DRAPCHO et al., 2008) [73].

A equação 1 representa a superfície de resposta.

$$\text{ETOH} = 81,33 + (-4,12) \cdot X_1 + (-2,40) \cdot (X_2) + (6,51) \cdot X_1 \cdot X_2 \quad \text{Equação (1)}$$

Na equação 1 pode-se prever valores de etanol nos limites estudados de Bactéria: 5-15 mL e Meio:10-20 mL.

#### 5.1.2. Produção de etanol em meio de peptona

Os resultados referentes a produção de etanol em meio de peptona estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Média de etanol da destilação de *E. Coli* certificada com ATCC e meio de cultura peptona.

Ensaio	<i>E. Coli</i> Certificada (mL)	Meio peptona (mL)	Etanol (%)
1	10	15	76,24 ± 6,32
2	15	20	57,56 ± 6,84
3	15	10	67,39 ± 2,64
4	5	20	76,97 ± 5,47
5	5	10	80,66 ± 1,94

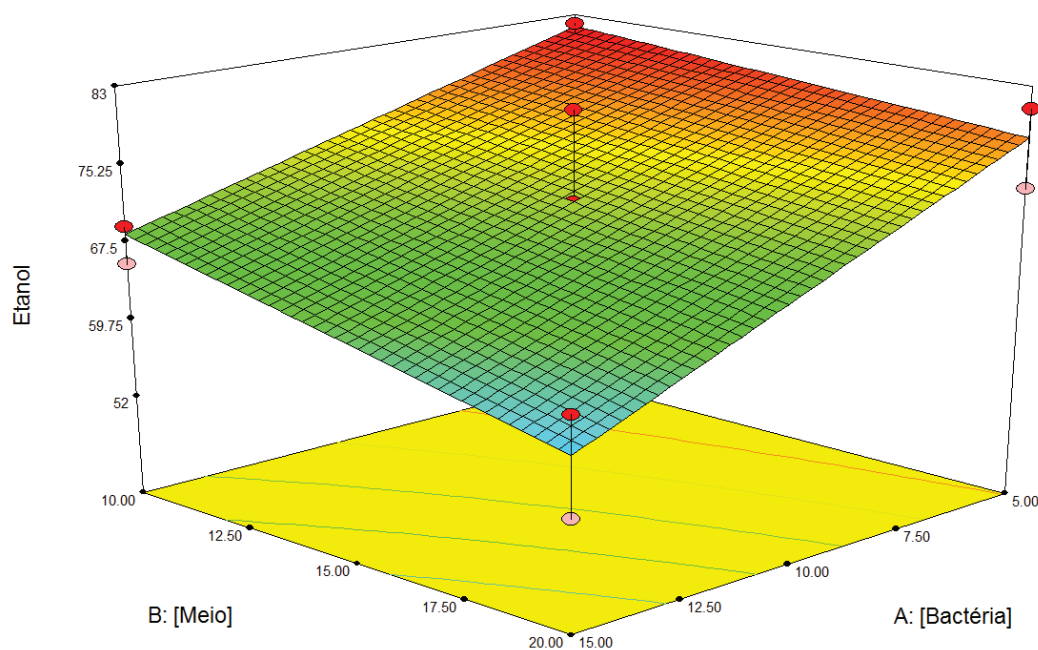
Os resultados apresentados na Tabela 6, observando-se somente o resultado médio de teor de etanol e desconsiderando o desvio padrão, o maior valor encontrado de teor de etanol foi obtido no ensaio de número 5. Neste ensaio a concentração de *E. Coli* foi 5 mL e do meio de cultura 10 mL, o inóculo de menor quantidade de substrato e bactéria. Este comportamento pode ser visualizado estatisticamente na Tabela 7 e Figura 17.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados estatísticos dos efeitos das variáveis ( $X_1$  = Bactéria e  $X_2$  = Meio) e de suas interações ( $X_1 \cdot X_2$ ), além dos seus respectivos valores de p-valor.

**Tabela 7.** Valores dos efeitos e do p-valor, das variáveis e interações propostas pelo modelo estatístico 2FI, para a produção de etanol em meio de cultura de peptona.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Média/Interpretação	71,76	0,0202
$X_1$	- 8,17	0,0054
$X_2$	- 3,18	0,1295
$X_1.X_2$	- 1, 53	0,4556
Erro Padrão: 1,72	$R^2= 0,78$	Desvio Padrão= 5,44

De acordo com a Tabela 7, observa-se que a contribuição dos fatores  $X_1$  e  $X_2$  é negativa, o que indica que pelo aumento destas variáveis a produção de etanol tende a ser menor, contrariamente a interação  $X_1.X_2$  contribui positivamente aumentando a produção de etanol. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 17.



**Figura 17.** Superfície de resposta seguindo o modelo estatístico 2FI para a produção de etanol em meio de peptona, para as variáveis: Bactéria e Meio.

Em concordância com os resultados apresentados na Tabela 7, a tendência de maior produção de etanol quando se tem menores quantidades de meio e bactéria, é explicada por ocorrer um aumento da população de bactéria, o que não é favorável

devido à possível produção de toxinas pela *E. Coli*, que inibem a reprodução da bactéria diminuindo a produção de etanol, apresentando os mesmos resultados que a dextrose (DRAPCHO et al., 2008) [73].

A equação que representa esta superfície de resposta é a equação 2.

$$\text{ETOH} = 71,76 + (-8,17) \cdot X_1 + (-3,18) \cdot (X_2) + (-1,53) \cdot X_1 \cdot X_2 \quad \text{Equação (2)}$$

Com a equação 2 pode-se prever valores de etanol nos limites estudados de Bactéria: 5-15 mL e Meio: 10-20 mL.

### 5.1.3. Produção de Etanol em meio de triptose

Os resultados referentes a produção de etanol em meio de triptose estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Média de etanol da destilação de *E. Coli* certificada com ATCC e meio de cultura triptose.

Ensaio	<i>E. Coli</i> Certificada (mL)	Meio triptose (mL)	Etanol (%)
1	10	15	63,14 ± 1,13
2	15	20	72,68 ± 3,31
3	15	10	63,08 ± 2,33
4	5	20	62,20 ± 3,83
5	5	10	59,79 ± 1,59

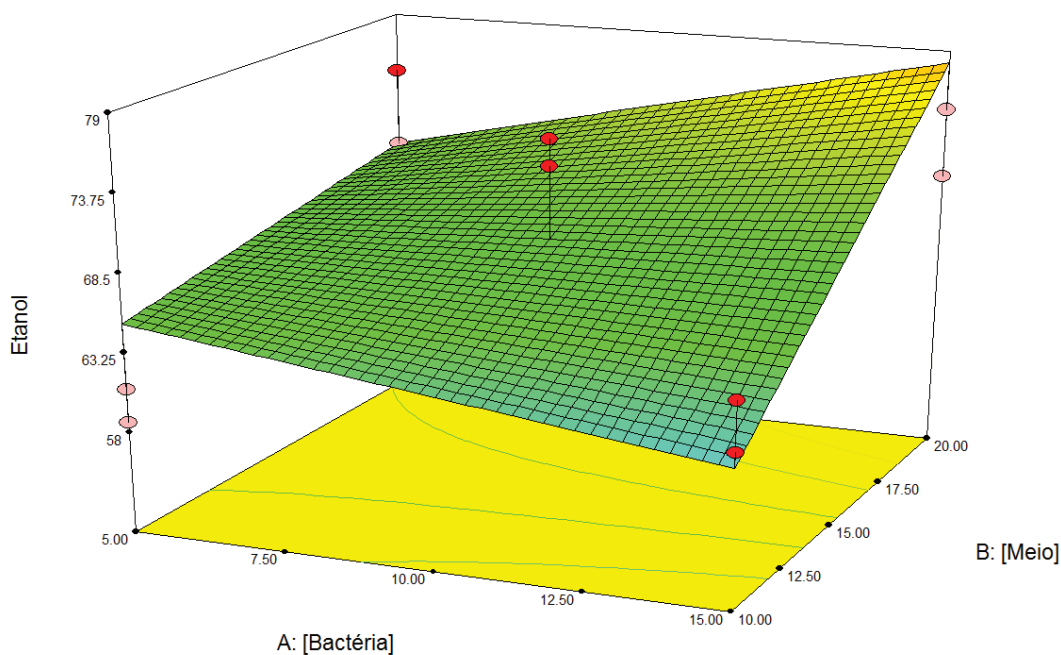
Os resultados apresentados na Tabela 8, observando-se somente o resultado médio de teor de etanol, o maior valor encontrado de teor de etanol foi obtido no ensaio de número 2. Neste ensaio a concentração de *E. Coli* foi 15 mL e do meio de cultura 20 mL, o inóculo de maior quantidade de substrato e bactéria. Este comportamento pode ser visualizado estatisticamente na Tabela 9 e Figura 18.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados estatísticos dos efeitos das variáveis ( $X_1 =$  Bactéria e  $X_2 =$  Meio) e de suas interações ( $X_1 \cdot X_2$ ), além dos seus respectivos valores de p-valor.

**Tabela 9.** Valores dos efeitos e do p-valor, das variáveis e interações propostas pelo modelo estatístico 2FI, para a produção de etanol em meio de cultura de triptose.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Média/Interpretação	69,33	0,0257
X <sub>1</sub>	- 2,73	0,1055
X <sub>2</sub>	3,82	0,0308
X <sub>1</sub> .X <sub>2</sub>	3,40	0,0506
Erro Padrão: 1,41	R <sup>2</sup> = 0,61	Desvio Padrão= 6,31

De acordo com a Tabela 9, observa-se que a contribuição dos fatores X<sub>1</sub> é negativa, o que indica que pelo aumento desta variável a produção de etanol tende a ser menor, contrariamente o fator e X<sub>2</sub> e a interação X<sub>1</sub>.X<sub>2</sub> contribui positivamente aumentando a produção de etanol. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 18.



**Figura 18.** Superfície de resposta seguindo o modelo estatístico 2FI para a produção de etanol em meio de triptose, para as variáveis: Bactéria e Meio.

Em concordância com os resultados apresentados na Tabela 9, a tendência de maior produção de etanol é quando as quantidades de meio e bactéria foram superiores. A bactéria *E. Coli* obteve maior efetividade de reações em concentrações maiores, devido a maior disponibilidade de substrato e de bactérias. A menor produção de etanol, pelo fato de ter ocorrido uma saturação de substrato em relação à bactéria que se encontrava em menor quantidade, o que pode inativar a ação das enzimas que atuam na produção de energia, e delimitar o crescimento da população (TORTORA et al., 2005) [34].

A equação 3 representa esta superfície de resposta.

$$\text{ETOH} = 69,33 + (-2,73) \cdot X_1 + (3,82) \cdot (X_2) + (3,40) \cdot X_1 \cdot X_2 \quad \text{Equação (3)}$$

A equação 3 permite se prever os valores de etanol nos limites estudados de Bactéria: 5-15 mL e Meio:10-20 mL.

#### 5.1.4. Produção de Etanol em meio de lactose

Os resultados referentes a produção de etanol em meio de lactose estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Média de etanol da destilação de *E. Coli* certificada com ATCC e meio de cultura lactose.

Ensaio	E. Coli Certificada (mL)	Meio lactose (mL)	Etanol (%)
1	10	15	90,81 ± 2,52
2	15	20	93,05 ± 1,03
3	15	10	58,93 ± 8,78
4	5	20	77,26 ± 6,93
5	5	10	65,07 ± 3,08

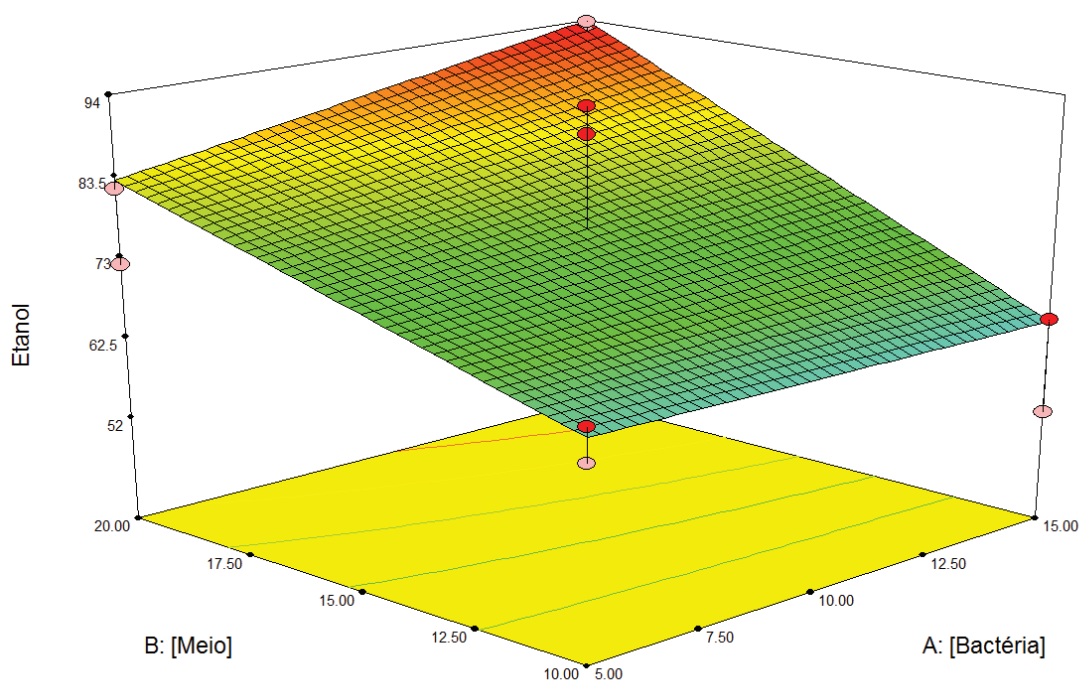
Os resultados apresentados na Tabela 10, observando-se somente o resultado médio de teor de etanol e desconsiderando o desvio o desvio padrão, o maior valor encontrado de teor de etanol foi obtido no ensaio de número 2. Neste ensaio a concentração de *E. Coli* foi 15 mL e do meio de cultura 20 mL, o inóculo de maior quantidade de substrato e bactéria. Este comportamento pode ser visualizado estatisticamente na Tabela 11 e Figura 19.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados estatísticos dos efeitos das variáveis ( $X_1 = \text{Bactéria}$  e  $X_2 = \text{Meio}$ ) e de suas interações ( $X_1.X_2$ ), além dos seus respectivos valores de p-valor.

**Tabela 11.** Valores dos efeitos e do p-valor, das variáveis e interações propostas pelo modelo estatístico 2FI, para a produção de etanol em meio de cultura de lactose.

Fatores e interações	Efeito	p-valor
Média/Interpretação	70,98	0,0079
$X_1$	0,93	0,6607
$X_2$	5,25	0,0245
$X_1.X_2$	2,94	0,1772
Erro Padrão: 1,84	$R^2 = 0,69$	Desvio Padrão = 8,25

De acordo com a Tabela 11, observa-se que a contribuição dos fatores  $X_1$ ,  $X_2$  e a interação  $X_1.X_2$ , indicando que contribui positivamente aumentando a produção de etanol. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 19.



**Figura 19.** Superfície de resposta seguindo o modelo estatístico 2FI para a produção de etanol em meio de lactose, para as variáveis: Bactéria e Meio.



Em concordância com os resultados apresentados na Tabela 11, a tendência de maior produção de etanol é quando as quantidades de meio e bactéria foram superiores. A bactéria *E. Coli* obteve maior efetividade de reações em concentrações maiores, devido a maior disponibilidade de substrato e de bactérias, o mesmo comportamento observado para triptose. A menor produção de etanol, pelo fato de ter ocorrido uma saturação de substrato em relação à bactéria que se encontrava em menor quantidade, o que pode inativar a ação das enzimas que atuam na produção de energia, e delimitar o crescimento da população (TORTORA et al., 2005) [34].

A equação 4 representa esta superfície de resposta.

$$\text{ETOH} = 70,98 + (0,93) \cdot X_1 + (5,25) \cdot (X_2) + (2,94) \cdot X_1 \cdot X_2 \quad \text{Equação (4)}$$

Com esta equação pode-se prever valores de etanol nos limites estudados de Bactéria: 5-15 mL e Meio: 10-20 mL.

Estes resultados explicam que o meio de cultura lactose operou como um catalisador mais eficiente na conversão da glicerina acelerando a atividade metabólica.

Com a obtenção do etanol a partir da glicerina foi possível realizar ensaios eletroquímicos com as amostras de aço inoxidável 304.

## 5.2. Perda de massa

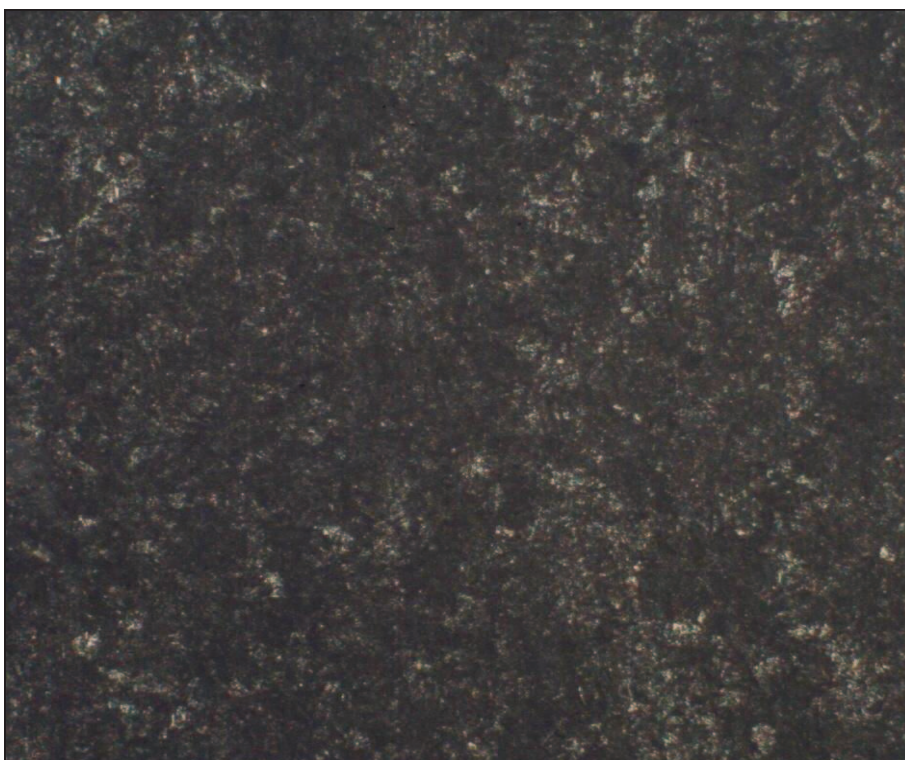
Esse tratamento consiste na imersão do corpo de prova em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  com ou sem etanol e não foi possível observar uma variação significativa na perda de massa, considerando a precisão da balança de 0,0008 g. Em seguida foram realizadas micrografias ópticas para avaliar o comportamento do aço inoxidável 304 nos diferentes meios.

## 5.3. Microscopia Óptica

Na Figura 20 são apresentadas as micrografias ópticas obtidas com uma resolução de aumento de 100 vezes do aço inoxidável 304, utilizando-se um microscópio Olympus BX-41 M.



20 A

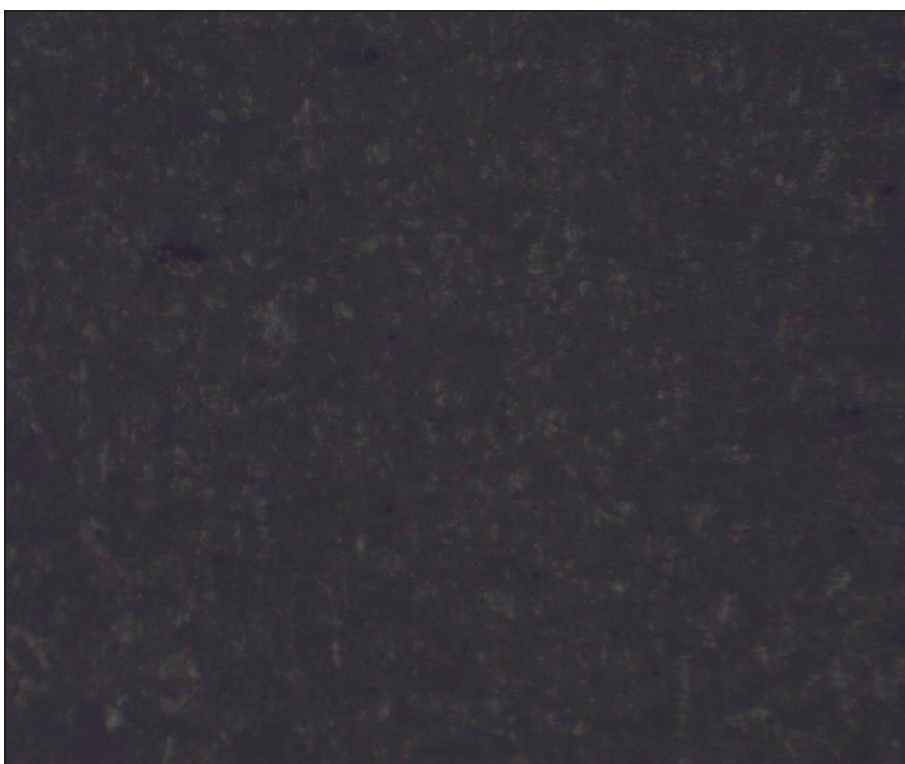


20 B

**Figura 20.** Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304, (A) polido sem sofrer ataque e (B) imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>. Aumento 100 X.



20 C



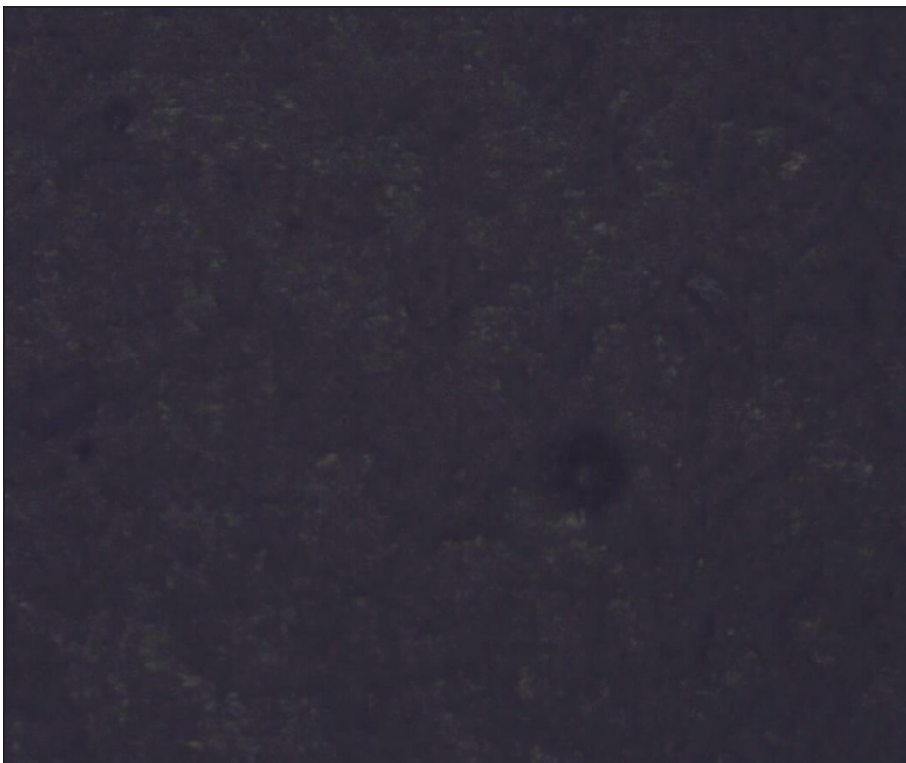
20 D

**Figura 20.** Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , (C) com 0,5 % e (D) 1,0 % de etanol. Aumento 100 X.





20 E



20 F

**Figura 20.** Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , (E) com 2,5 % e (F) 5,0 % de etanol. Aumento 100 X.

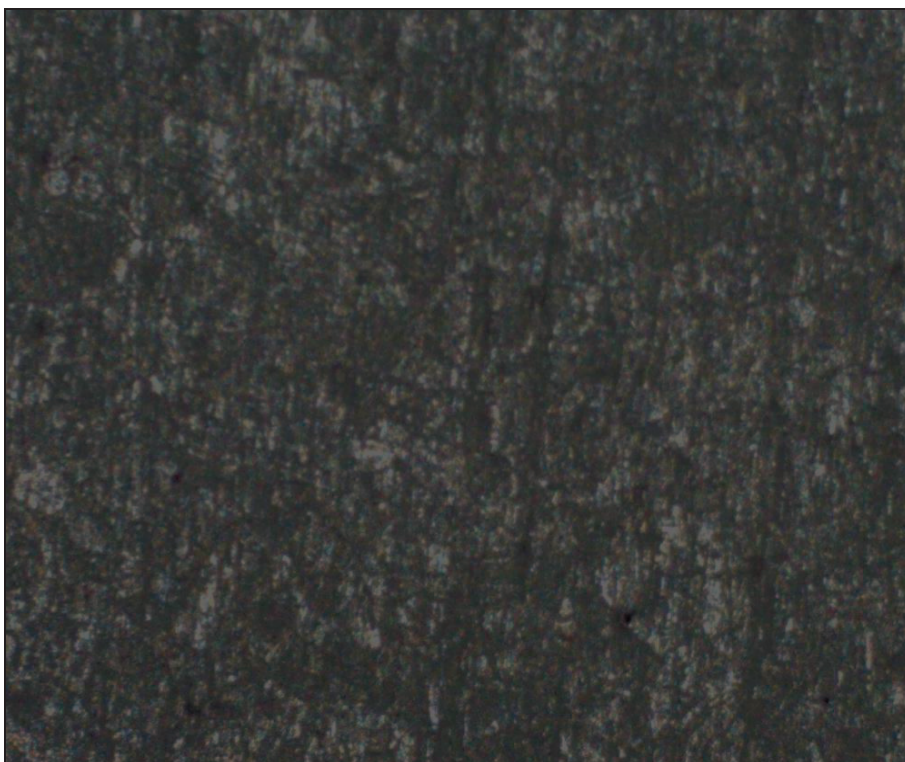


20 G



20 H

**Figura 20.** Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , (G) com 7,5 % e (H) 10 % de etanol. Aumento 100 X.



20 I

**Figura 20.** Micrografias das amostras para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  com (I) 20 % de etanol. Aumento 100 X.

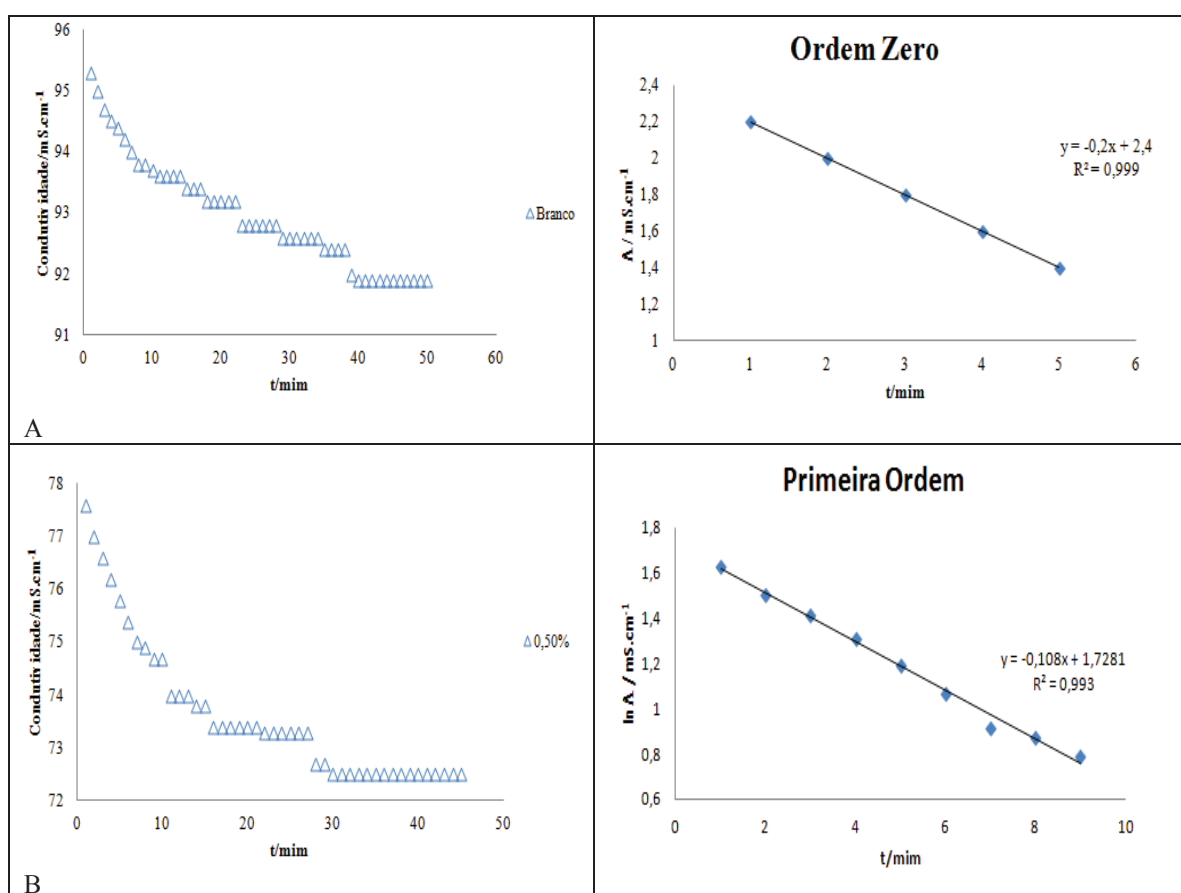
Na Figura 20 A é o corpo de prova polido sem sofrer nenhum ataque. Logo, a Figura 20 B e 20 C indicam uma corrosão generalizada atacando toda superfície do aço inoxidável 304. Na Figura 20 E existem pontos mais escuros, isso é devido, às dissoluções preferenciais das inclusões no metal existentes na superfície durante o polimento, ou devido ao ser arrancadas os “buracos” ficam mais energeticamente suscetíveis a corrosão.

A partir da Figura 20 F já é possível observar degraus na superfície indicando uma inibição do etanol no ataque do aço inoxidável 304 e uma corrosão preferencialmente generalizada com corrosão acentuada entre os grãos. Desta maneira na Figura 20 I notam-se regiões mais claras quando comparadas com a Figura 20 B. O etanol age como inibidor na medida em que se aumenta sua concentração na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ . Para compreender melhor este comportamento foram realizadas as medidas de condutividade elétrica, para analisar o comportamento do etanol no metal.

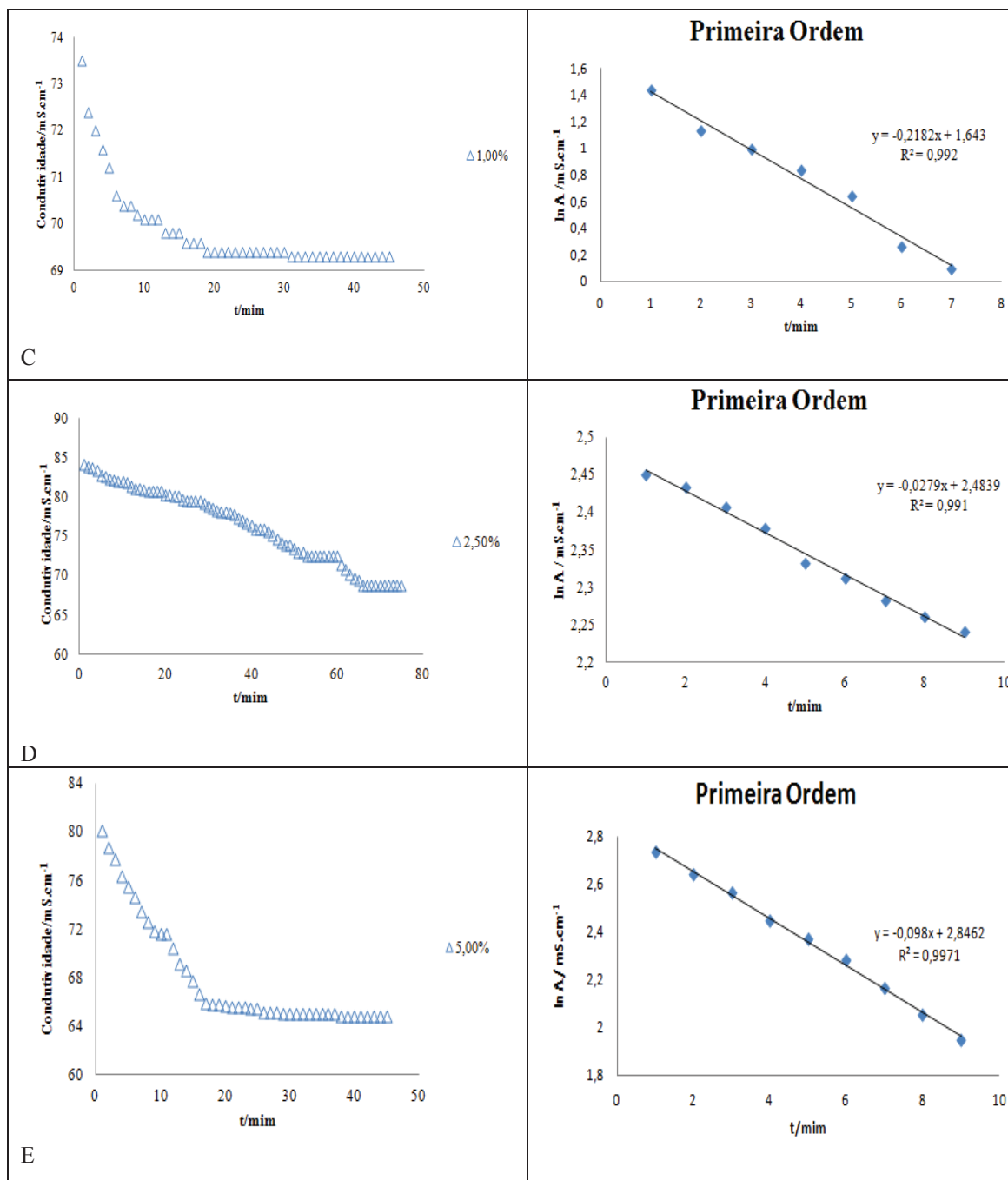
#### 5.4. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é uma técnica que permite estudos cinéticos de corrosão dos metais em meios iônicos. Nesse caso foi possível estudar a cinética da oxidação do aço inoxidável 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença de diferentes concentrações de etanol.

Nas Figuras 21 A a 21 H são apresentados estudos cinéticos da reação de oxidação do aço inoxidável 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  com e sem etanol.

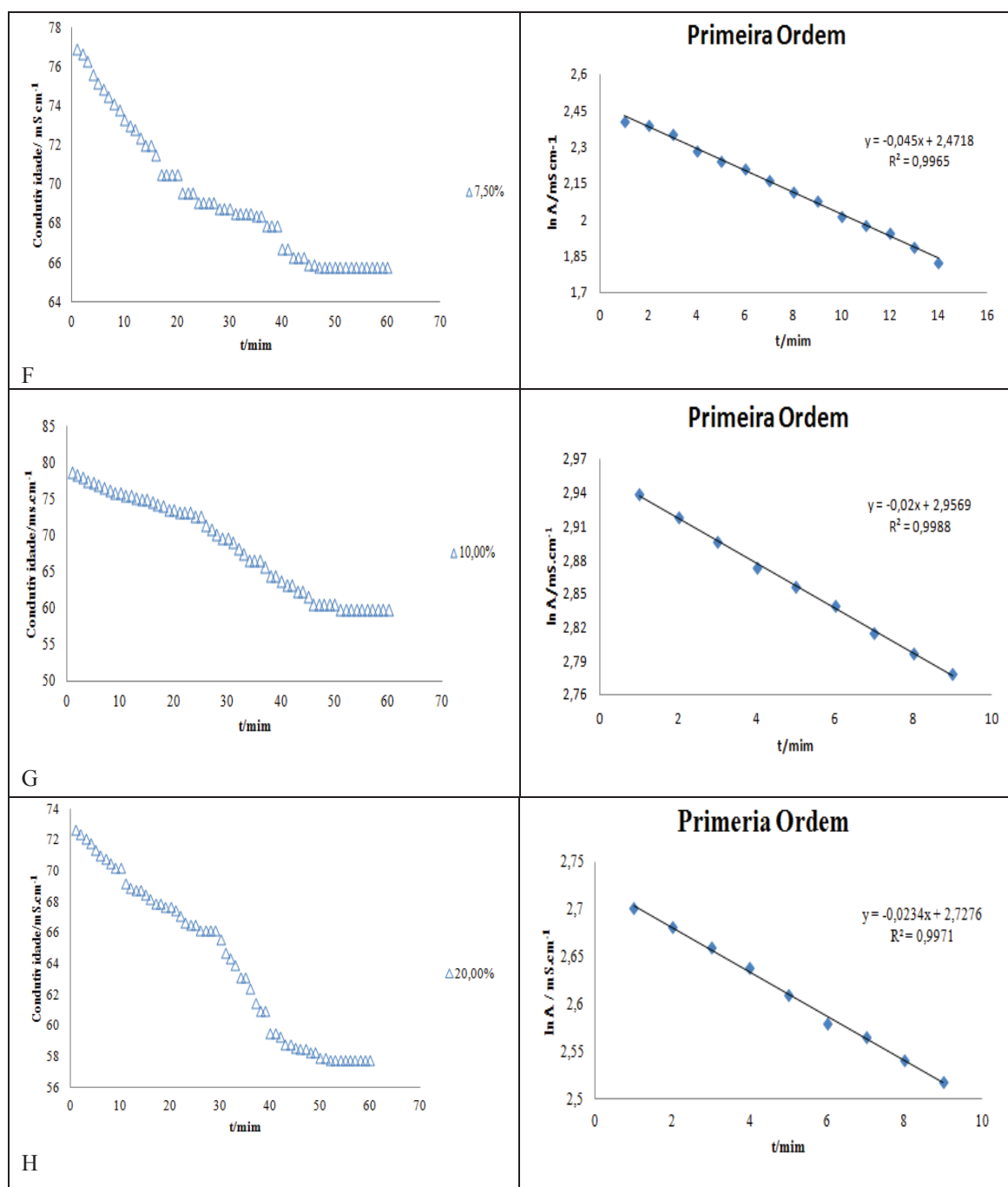


**Figura 21.** Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , (A) sem e (B) com 0,5 % de etanol.



**Figura 21.** Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , (C) com 1,0 %; (D) 2,5%; (E) 5,0% de etanol.





**Figura 21.** Condutividade elétrica para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol.L<sup>-1</sup>, (F) 7,5 %; (G) 10,0 %; (H) 20 % de etanol.

A solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol L<sup>-1</sup> apresentou uma condutividade maior quando comparada com as demais soluções com etanol. Foi possível observar com aumento da concentração de etanol na solução, há uma diminuição gradativa de condutividade.

A ordem da reação foi obtida a partir da equação 5:

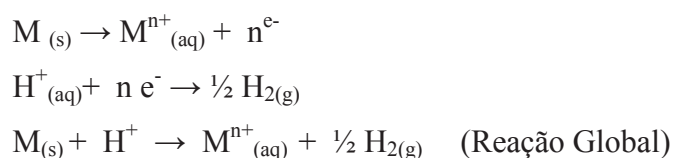
$$\frac{d[\Lambda]}{[\Lambda]} = -k \cdot dt \cdot [\Lambda]$$

$$\int_F^I \frac{d[\Lambda]}{[\Lambda]} = \int_F^I -k \cdot dt$$

$$\boxed{\Lambda_F \cdot \Lambda_I = k \cdot t}$$

**Equação (5)**

A partir da equação 5 foi possível prever a medida de condutividade de ordem zero para o aço inoxidável 304 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem etanol. Sugere-se que o mecanismo desta reação seja:



Onde: M<sub>(s)</sub> = metal e M<sup>n+</sup><sub>(aq)</sub> = cátion metálico.

A elevada condutividade da solução contendo apenas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ocorre devido o desprendimento de íons livres do metal e hidrogênio para o eletrólito.

Para soluções contendo etanol a equação para prever a ordem da reação é a equação 6:

$$\frac{d[\Lambda]}{[\Lambda]} = -k \cdot dt$$

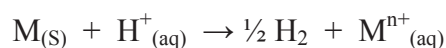
$$d\Lambda \cdot \Lambda^{-1} = k \cdot dt \quad \text{--- } t = -k \cdot t + 0$$

$$\boxed{\ln \Lambda_F - \ln \Lambda_I = k \cdot dt}$$

**Equação (6)**

A equação 6 determina a ordem da reação para medida de condutividade de primeira ordem para o aço inoxidável 304 em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com etanol de (0,5 a 20% v/v). Este fato indica que existe uma mudança na cinética da reação de oxidação do metal pela adição de etanol, ou seja, existe a dependência da velocidade da reação com a concentração de etanol.

Caracterizando o efeito inibidor do etanol para o desprendimento de hidrogênio, devido adsorção deste na superfície do metal, pode-se propor o seguinte mecanismo:





Onde:  $M_{(\text{s})}$  = metal e  $M_{(\text{aq})}^{n+}$  = cátion metálico.

Na reação de oxidação do metal é devido à adsorção do etanol na superfície, criando uma espécie de camada protetora, que em concentrações maiores que 7,5 % recobrem a superfície metálica inibindo o processo de oxidação do metal.

### 5.5. Medidas de potencial de circuito aberto

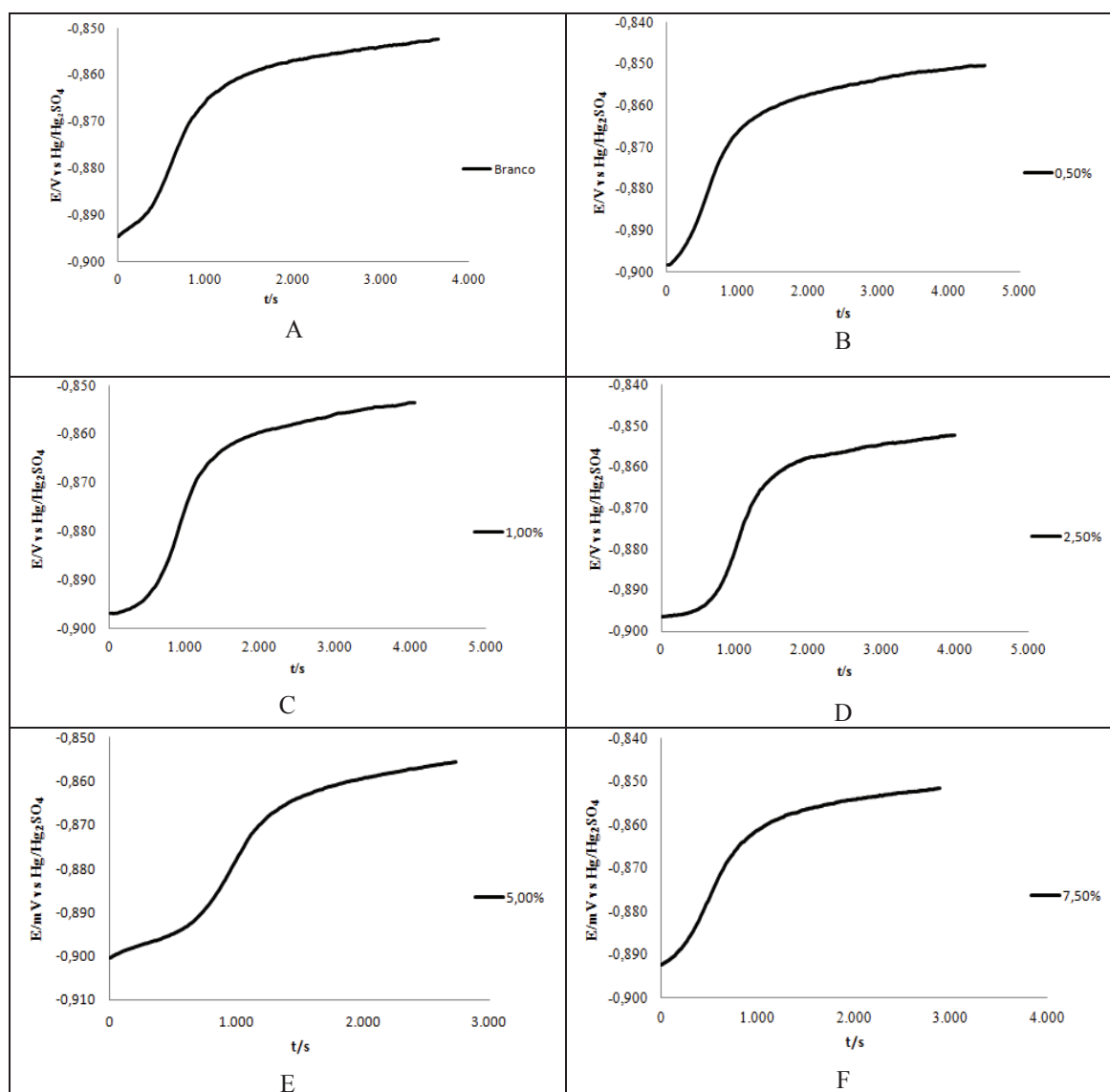
Os valores do potencial de circuito aberto ( $E_{\text{CA}}$ ) para todos os meios estudados com aço 304 são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Valores dos potenciais de corrosão obtidos nos ensaios de potencial de circuito aberto para o aço inoxidável austenítico 304 na presença e ausência de etanol (ETOH) em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ .

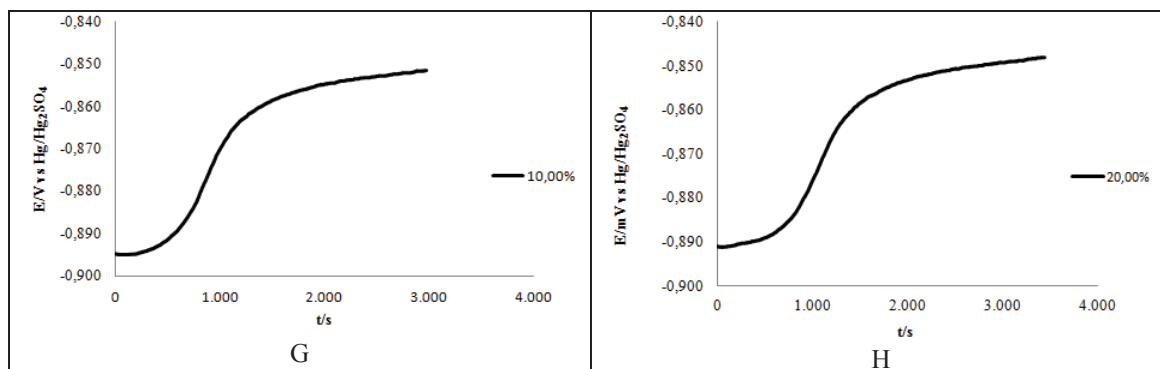
ETOH / % v/v	$E_{\text{corr}}$ /mV vs. Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	-0,853 ± 0,002
0,5	-0,851 ± 0,003
1	-0,853 ± 0,001
2,5	-0,852 ± 0,002
5	-0,854 ± 0,002
7,5	-0,851 ± 0,002
10	-0,849 ± 0,004
20	-0,847 ± 0,002

Na Tabela 12 nota-se que os valores de potencial de corrosão não apresentaram variação significativa com valor médio  $E_{\text{corr}} \cong -0,851 \pm 0,002$  mV, com a adição do etanol na solução, sugerindo que não houve mudança na superfície do eletrodo, sendo confirmado o que foi estudado por (Silva, 1999) [40]. Porém observa-se uma tendência na medida em que se aumenta a concentração de etanol os potenciais ficam com valores mais positivos, indicando uma adsorção do etanol na superfície do aço inoxidável 304 e deixando mais nobre. Estes comportamentos são descritos detalhadamente nas Figuras 22 A a H.

Nas Figuras 22 A a H, são apresentados os valores de potencial do circuito aberto em função do tempo para aço inoxidável 304 em meio aquoso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , na ausência e presença de etanol.



**Figura 22.** Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , (A) sem, (B) com 0,5%, (C) 1%, (D) 2,5%, (E) 5%, (F) 7,5% de etanol.

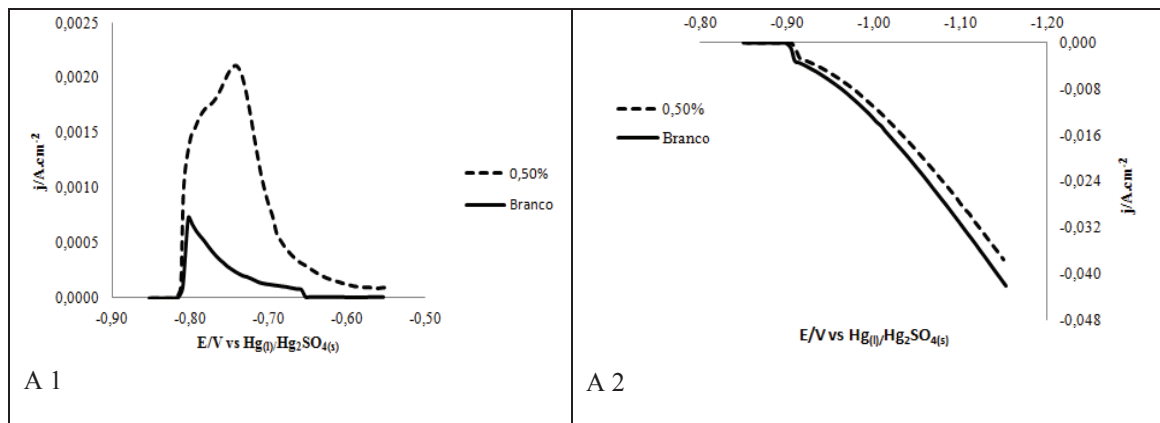


**Figura 22.** Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para o aço inoxidável austenítico 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  (G) 10%, (H) 20% de etanol.

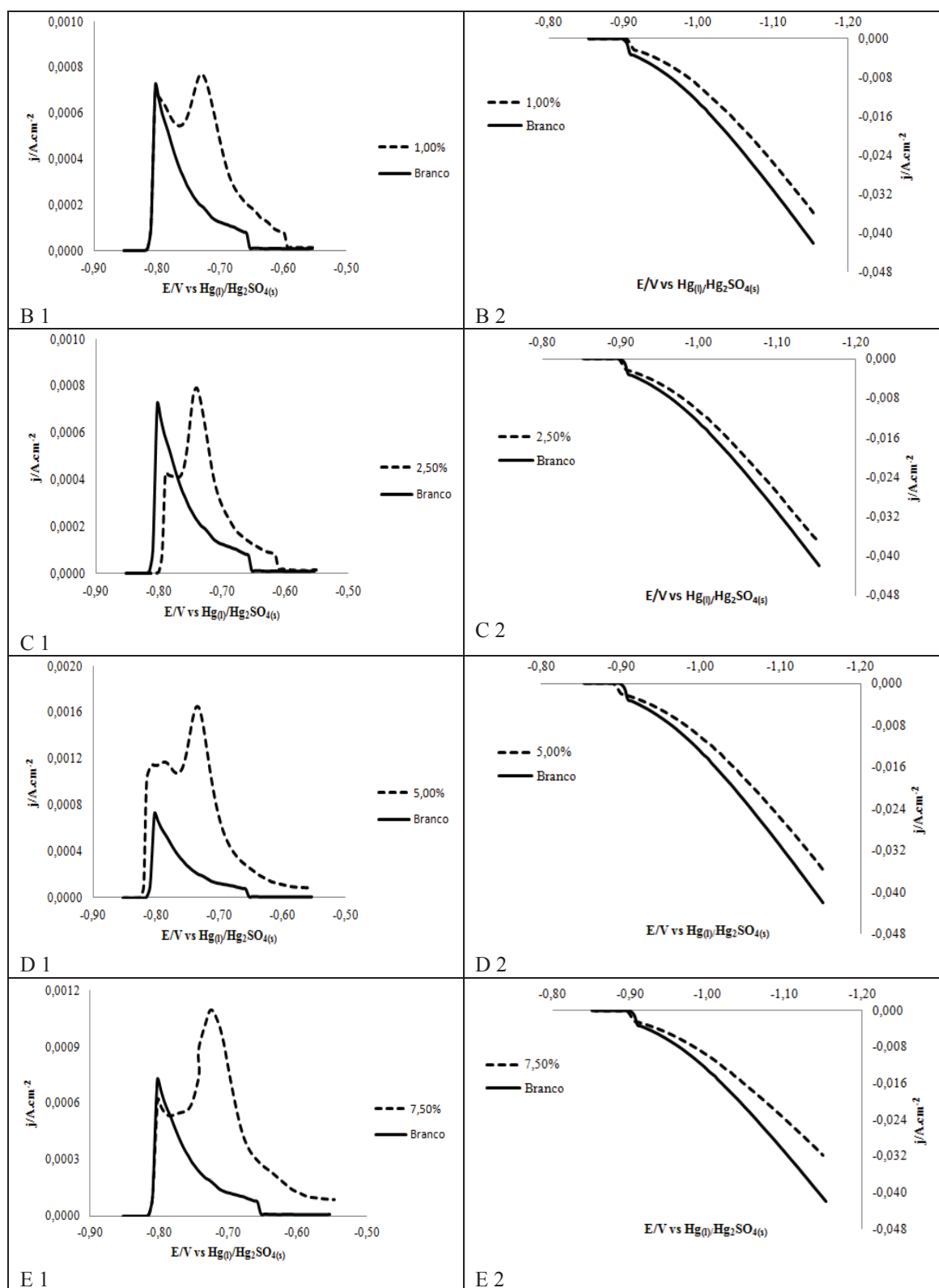
### 5.6. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Para avaliar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 na presença e ausência de etanol em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  foram realizadas as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas.

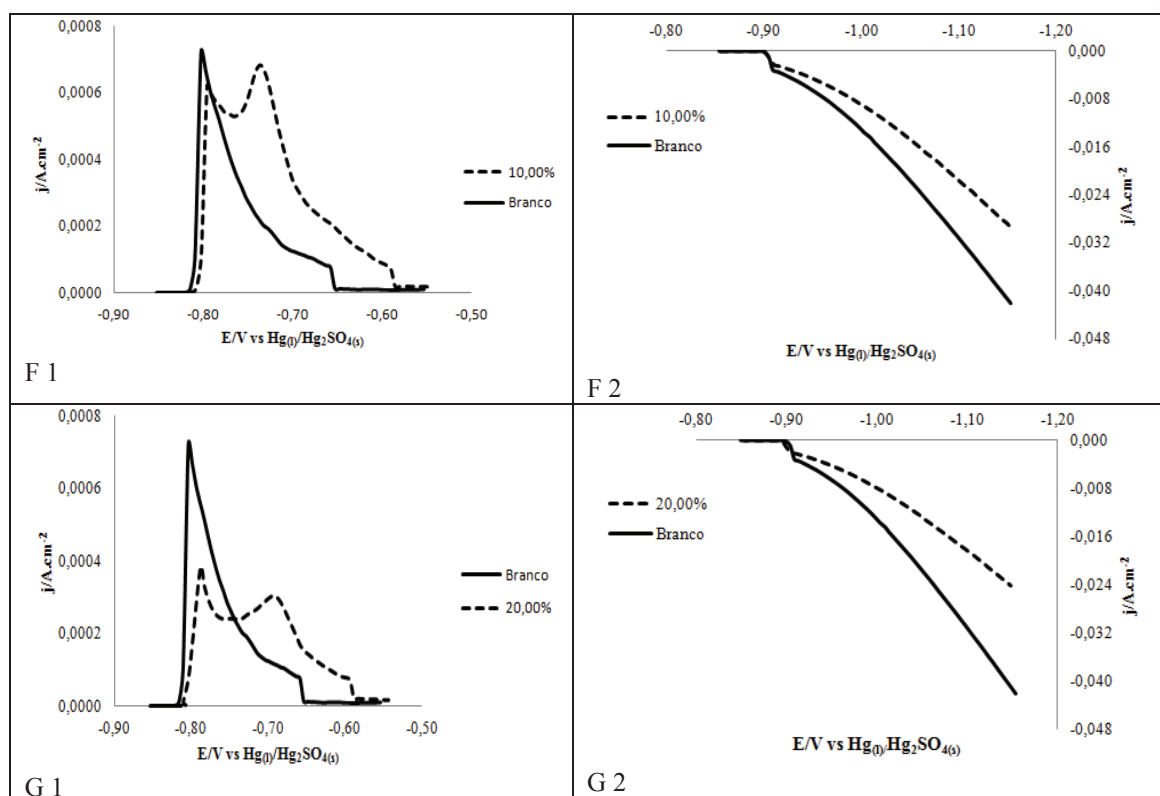
As curvas dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica e catódica são apresentados na Figura 23.



**Figura 23.** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (A 1) e catódica (A 2) para o aço inoxidável 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de 0,5 % etanol.



**Figura 23.** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (B 1 – E 1) e catódica (B 2 – E 2) para o aço inoxidável 304 imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de etanol a diferentes concentrações (B - E).



**Figura 23.** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica (F 1 e G 1) e catódica (F 2 e G 2) para o aço inoxidável 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  na ausência e presença de 10 e 20 % v/v etanol.

### 5.6.1. Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas

Observa-se na Figura 23 A 1 e D 1 o valor elevado de densidade de corrente em relação ao sistema sem etanol, indicando que a adição desta quantidade de etanol promove a catálise da corrosão do aço inoxidável 304.

As amostras polarizadas anódicamente na Figura 23 em meio contendo 1,0% 2,5%, 7,5%, 10% e 20 % v/v de etanol apresentaram intensidades de ataque diferenciadas com dois picos característicos em -0,780 e -0,730 mV /  $\text{Hg}(l)/\text{Hg}_2\text{SO}_4(s)$ , aproximadamente.

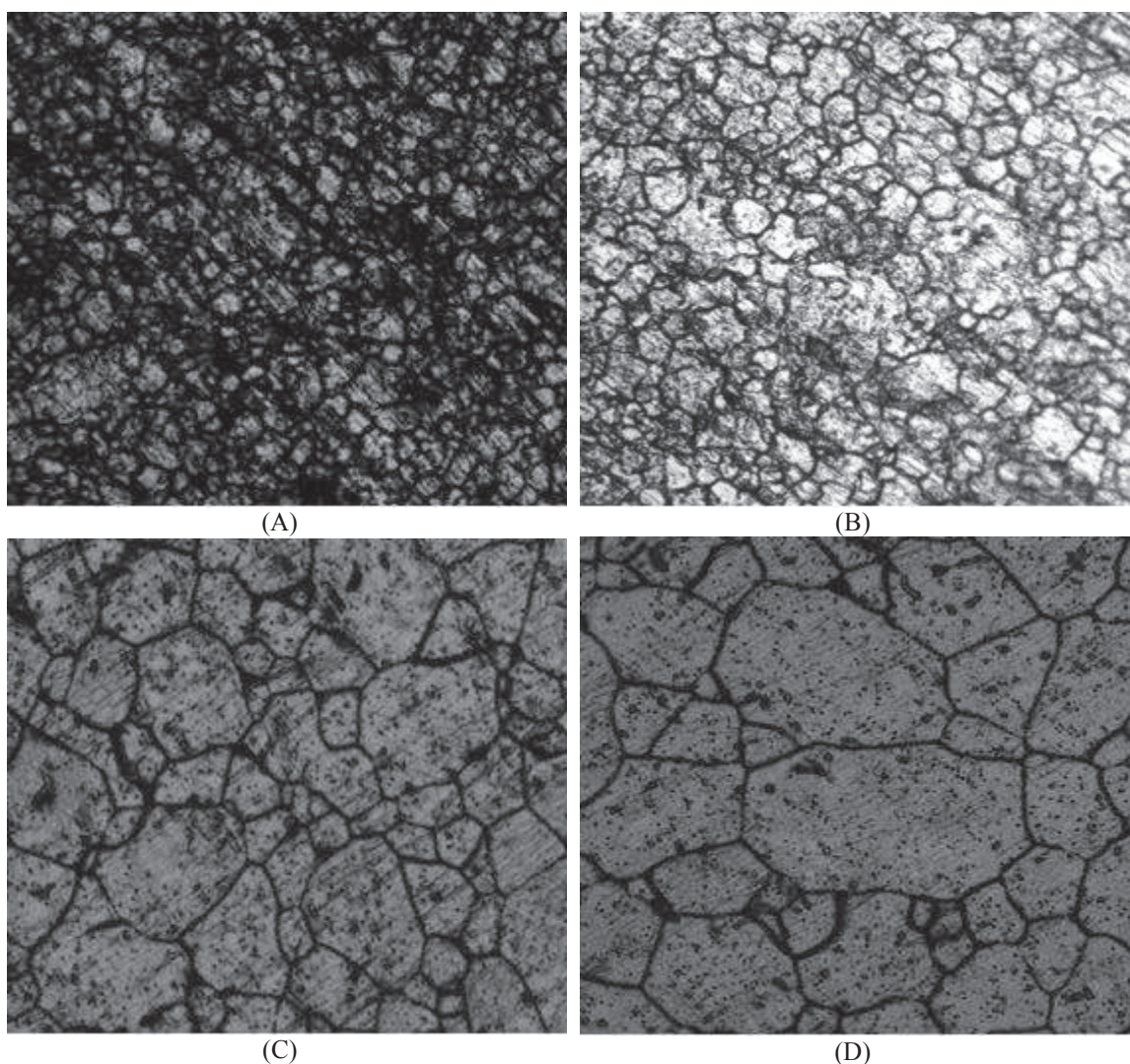
O pico na região em  $E = -0,780$  mV são relacionados à oxidação do metal, indicando que a presença de etanol diminui a densidade de corrente, ou seja, etanol age como inibidor anódico. Em potenciais aproximadamente em -0,730 mV o etanol apresenta outro comportamento, de catalisador, possivelmente a estrutura do aço inoxidável 304, que é atribuída a diferentes quantidades de carbonetos de cromo precipitados em contornos de grão. Segundo (Magri, 1995) [74] observou-se a ocorrência de um segundo máximo de densidade de corrente, que, seria outro parâmetro



sugerido na literatura para se avaliar a sensitização de aços inoxidáveis. Para os autores (Pires e Falleiros, 2004) [75] este segundo pico ocorre em amostras que possuem regiões empobrecidas em cromo, que, portanto, não se passivam, ficando suscetíveis à corrosão. Esse comportamento, provavelmente, ocorreu em função da instabilidade do filme passivo.

Na concentração de 20 % etanol observou-se um menor valor de densidade corrente sugerindo uma maior adsorção e conseqüentemente recobrimento da superfície.

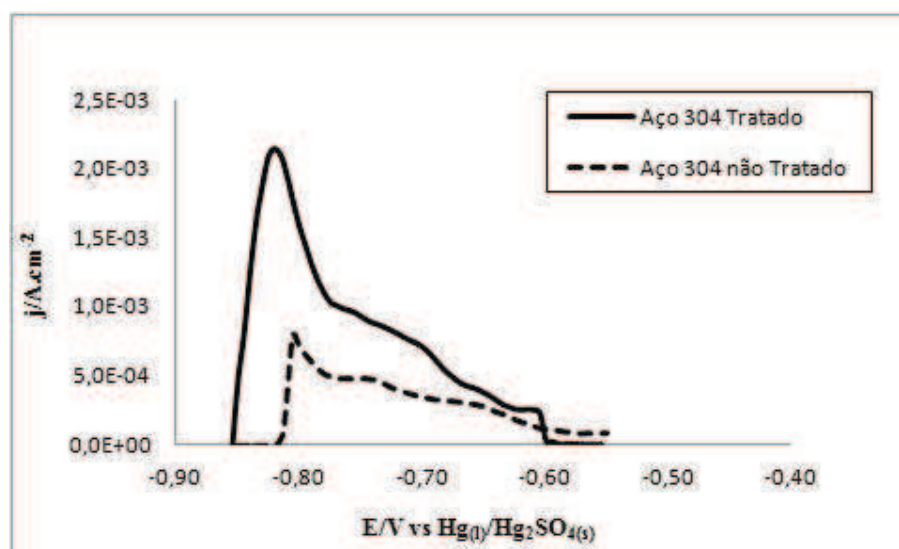
Nas Figuras 24 A até a 24 D são apresentadas micrografias ópticas do aço inoxidável 304, tratado ou não termicamente apresentadas utilizando-se um microscópio Olympus BX-41 M.



**Figura 24.** Microscopias ópticas da superfície do eletrodo de aço austenítico 304: Sem tratamento térmico com aumento de (A) 100 X e (B) 200 X e tratado termicamente com aumento de (C) 100 X e (D) 200 X.



Na Figura 22 são apresentadas as curvas de polarização anódica para aço inoxidável 304 tratado ou não termicamente.



**Figura 25.** Curvas de polarização potenciodinâmica anódica do aço inoxidável 304 tratado ou não termicamente, imersos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Para se confirmar a influência do tratamento térmico do aço inoxidável no processo anódico, foi realizado um tratamento térmico nas amostras estudadas, em seguida ensaios de polarização anódica foram executados.

Na Figura 22, as curvas de polarização potenciodinâmica anódica sobrepostas indicaram que o aço tratado termicamente obteve um aumento na densidade de corrente e na região anódica de -0,780 mV, e que ocorre a minimização do segundo pico ( $E = -0,730$  mV) em relação ao observado para o aço não tratado na Figura 23. Este comportamento na amostra tratada termicamente é devido à uniformização dos tamanhos médios dos grãos do aço inoxidável, enquanto para o aço não tratado nota-se a existência de grãos de tamanhos diferenciados, vide Figura 24. A não uniformidade da área média dos grãos do aço não tratado termicamente provoca uma espécie de oxidação seletiva e intensificação do segundo pico anódico.

### 5.6.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas catódicas

Este comportamento permite analisar a reação de desprendimento de hidrogênio, a que se torna relevante quanto ao meio é muito ácido. A reação de desprendimento de hidrogênio ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ).

Na Figura 23 (A 2 a G 2), as curvas de polarização catódica, nota-se que os maiores valores de densidade de corrente foram observados na amostra imersa em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , sem a adição de etanol, quando comparados aos meios contendo etanol. Este comportamento é evidenciado nas amostras imersas em meio de 7,5, 10 e 20% de etanol, caracterizando o efeito inibidor catódico do etanol para o desprendimento de hidrogênio, devido adsorção deste na superfície do metal.

Pode-se admitir, entre outros, um mecanismo abaixo [44]:



Estes resultados indicam que o etanol é um inibidor e catódico, anódico, porém em certos limites de potenciais.

### 5.7. Eficiência do etanol em minimizar ou catalisar a inibição de oxidação do aço inoxidável 304 em $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A eficiência inibidora ou catalítica ( $\Theta$ ), foi calculada a partir das curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica em relação aos meios estudados. Os cálculos foram feitos considerando  $\eta$  de  $|0,06|$  V na região de polarização anódica, os valores são apresentados nas Tabelas 13.

Os valores  $\Theta$  foram obtidos a partir da equação 7:

$$\Theta = (j_{s/i} - j_{c/i}) / j_{s/i} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

$j_{s/i}$  : densidade de corrente sem etanol, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$

$j_{c/i}$  : densidade de corrente com etanol, em qualquer meio estudado.

Ação inibidora pode ser:

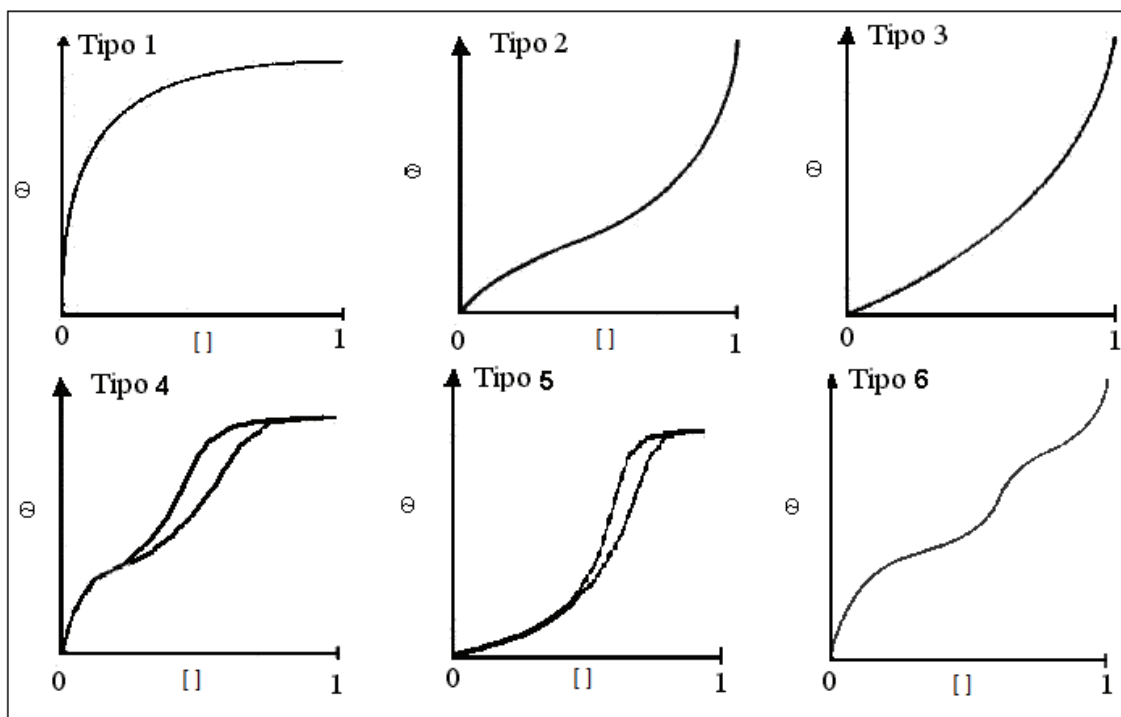
(-) negativa = atua como catalisador.

(+) positivo = atua como inibidor.

**Tabela 13.** Eficiência Inibidora ou catalítica de polarização na região anódica em  $\eta = +0,06$  V para o aço 304, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , na presença de etanol.

ETOH	$\Theta$
0,5%	$0,09 \pm 0,01$
1,0%	$0,11 \pm 0,01$
2,5%	$0,18 \pm 0,01$
5,0%	$0,26 \pm 0,02$
7,5%	$0,59 \pm 0,01$
10,0%	$1,02 \pm 0,02$
20,0%	$2,24 \pm 0,02$

Para Tabela 13, todos os sistemas estudados apresentaram um aumento na eficiência inibidora, como vem sendo mostrado em outros resultados discutidos anteriormente. A partir da interação do solvente com a superfície sólida devem ser levados em consideração os estudos da isoterma. Segundo (Teixeira et al, 2001) [76] várias são as formas de isotermas conhecida até hoje porém, todas são variações de seis tipos principais. Foram sugeridos por Brunauer em 1938 [77], que se encontra na Figura 26.

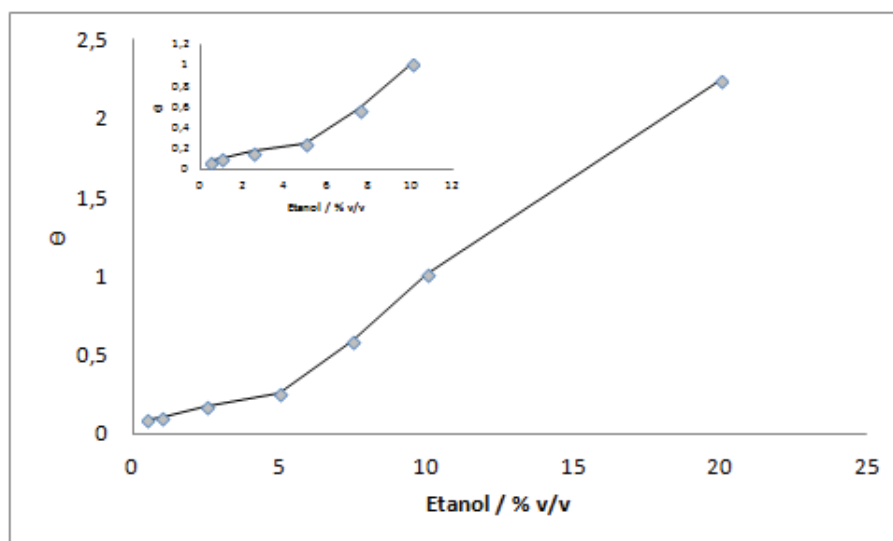


**Figura 26.** Classificação das isotermas de adsorção segundo Brunauer [77].

De acordo com esta classificação, temos:

- Isoterma 1: Aumenta inicialmente a eficiência ( $\Theta$ ) de adsorção em relação a quantidade adsorvida, até se atingir um patamar. Sendo este patamar considerando o limite da concentração de adsorvente para gerar uma monocamada sobre a superfície de um substrato.
- Isoterma 2: é a isoterma mais encontrada, nota-se a geração de uma monocamada. Após o aumento da concentração aumenta a eficiência gerando multicamadas.
- Isoterma 3: é uma isoterma rara, a adsorção é lenta inicialmente devido à força de interação substrato adsorvente ser fraca (possivelmente adsorção física). À medida que nucleia a superfície geram-se automaticamente multicamadas, sem a formação de uma monocamada prévia.
- Isoterma 4: Isoterma que ocorre muito no caso de condensação capilar. A geração de multicamadas é ilimitada, podendo gerar vários patamares, conduzindo a saturação.
- Isoterma 5: é de adsorção lenta e depois ocorreu a condensação capilar é idêntica a observada na isoterma 4.
- Isoterma 6: é aplicada a adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

Na Figura 27 demonstra um comportamento de adsorção aplicada nas interfases metal/etanol para o valor de sobretensão + 0,06 V.



**Figura 27.** Verificação do comportamento de adsorção para o etanol na interfase metal/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\eta = + 0,06$  V. A imagem interna é até a concentração de ETOH de 10 % v/v.

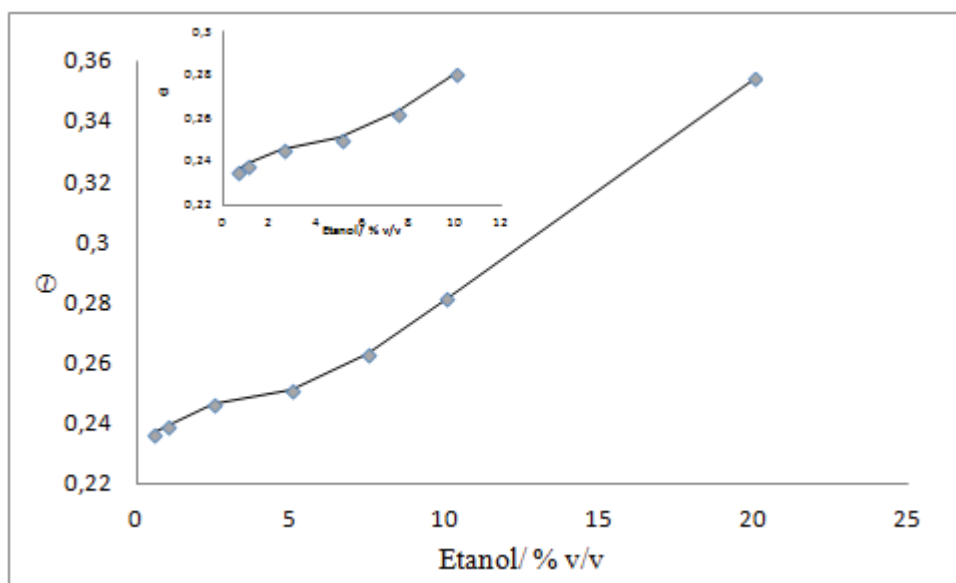
Na Figura 27 com uma superfície homogênea e baixas concentrações de etanol a isoterma se identifica com a de número 3, com uma adsorção lenta e física, devido à interação substrato (aço inoxidável 304) e o adsorvente (ETOH) ser fraca.

Os cálculos para região catódica foram feitos a  $\eta = |-0,07|$  e  $|-0,25|$  V, os valores são apresentados nas Tabelas 14 e 15.

**Tabela 14.** Eficiência Inibidora de polarização na região catódica em  $\eta = -0,07$  V para o aço 304, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , na presença de etanol.

ETOH	$\Theta$
0,5%	$0,236 \pm 0,001$
1,0%	$0,239 \pm 0,001$
2,5%	$0,246 \pm 0,001$
5,0%	$0,251 \pm 0,002$
7,5%	$0,263 \pm 0,002$
10,0%	$0,281 \pm 0,002$
20,0%	$0,354 \pm 0,002$

Na eficiência Inibidora de polarização na região catódica apresenta um aumento na gradativo, o etanol confirma os dados eletroquímicos citados anteriormente como inibidor. Na Figura 28 demonstra um comportamento de adsorção aplicada nas interfaces metal/etanol para polarização na região catódica em  $\eta = -0,07$  V.



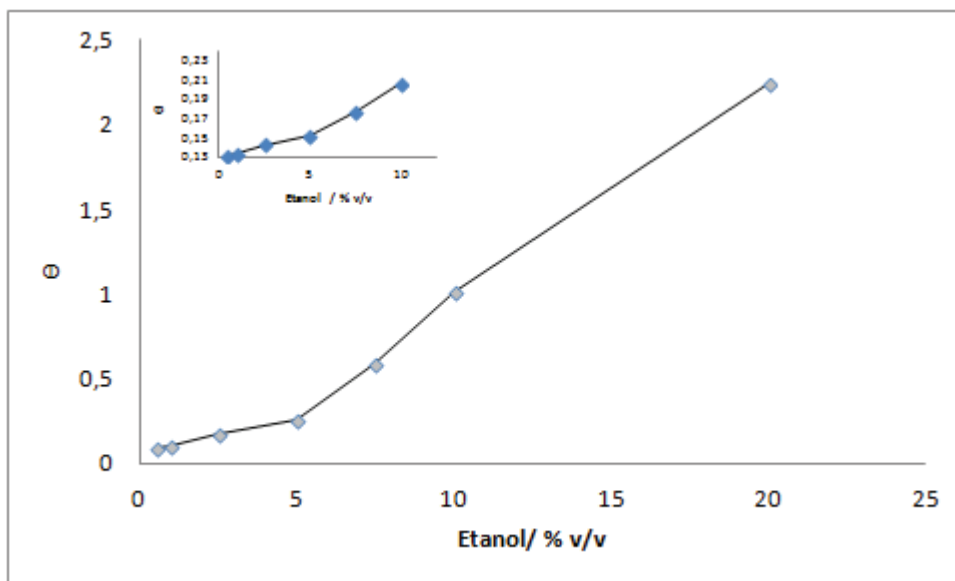
**Figura 28.** Verificação do comportamento de adsorção para o etanol na interfase metal/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\eta = -0,07$  V. A imagem interna é até a concentração de ETOH de 10 % v/v.

Na Figura 28 a superfície do metal apresenta um aumento na eficiência inibidora, possivelmente a adsorção seja física isoterma do tipo 3.

**Tabela 15.** Eficiência Inibidora de polarização na região catódica em  $\eta = -0,25$  V para o aço 304, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ , na presença de etanol.

ETOH	Θ
0,5%	0,133 ± 0,001
1,0%	0,135 ± 0,001
2,5%	0,144 ± 0,001
5,0%	0,153 ± 0,001
7,5%	0,178 ± 0,001
10,0%	0,208 ± 0,002
20,0%	0,293 ± 0,002

Para Tabela 15 os resultados mostraram um aumento gradativo na eficiência inibidora de corrosão com o aumento da concentração de etanol, conforme discutido anteriormente na Figura 23. Na Figura 29 demonstra um comportamento de adsorção aplicada nas interfaces metal/etanol para polarização na região catódica em  $\eta = -0,25$  V.

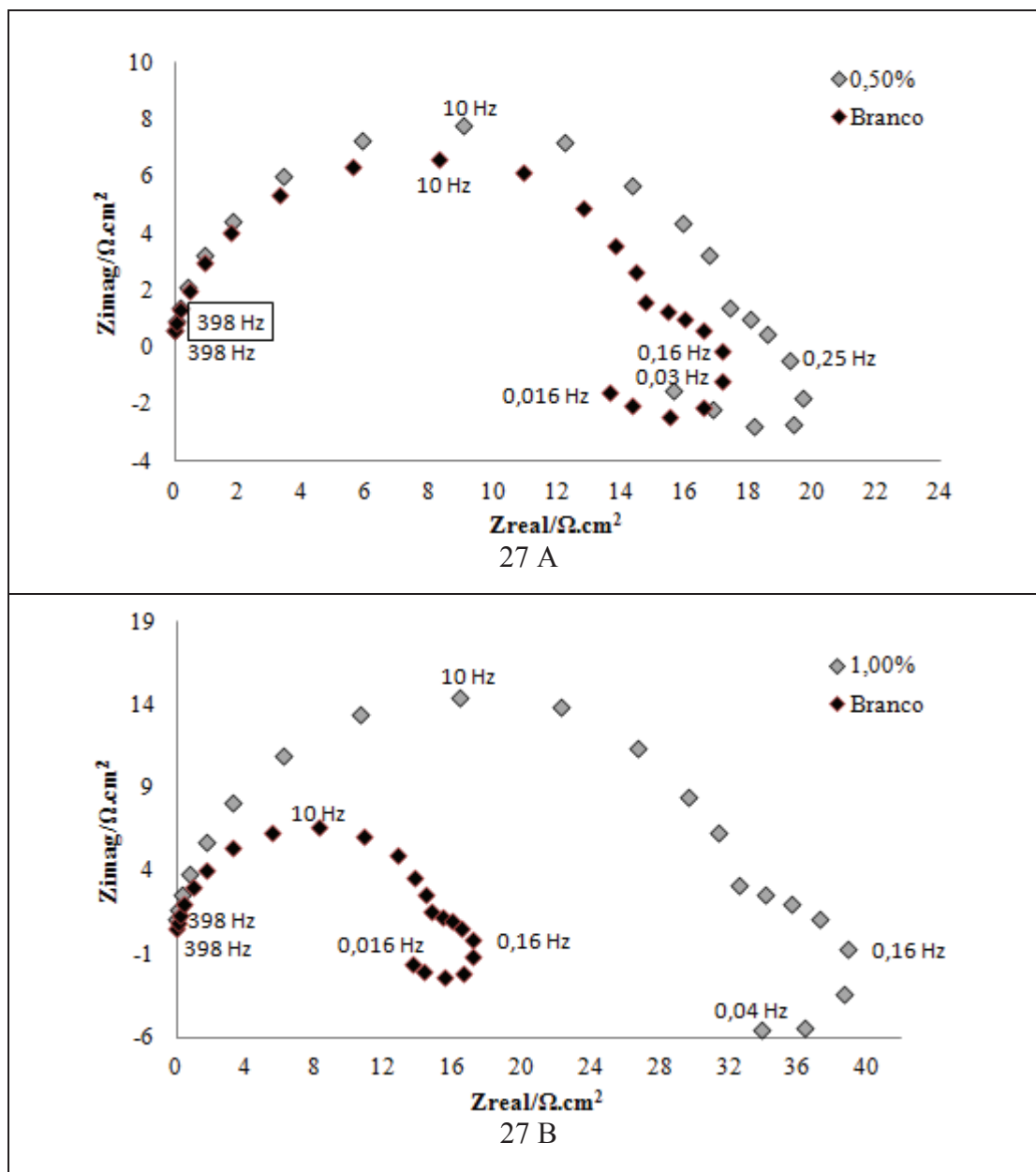


**Figura 29.** Verificação do comportamento de adsorção para o etanol na interfase metal/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\eta = -0,25$  V. A imagem interna é até a concentração de ETOH de 10 % v/v.

Na Figura 29 a superfície do metal apresenta um aumento na eficiência inibidora comportamento semelhante obtido para sobretensão de  $-0,07$  V.

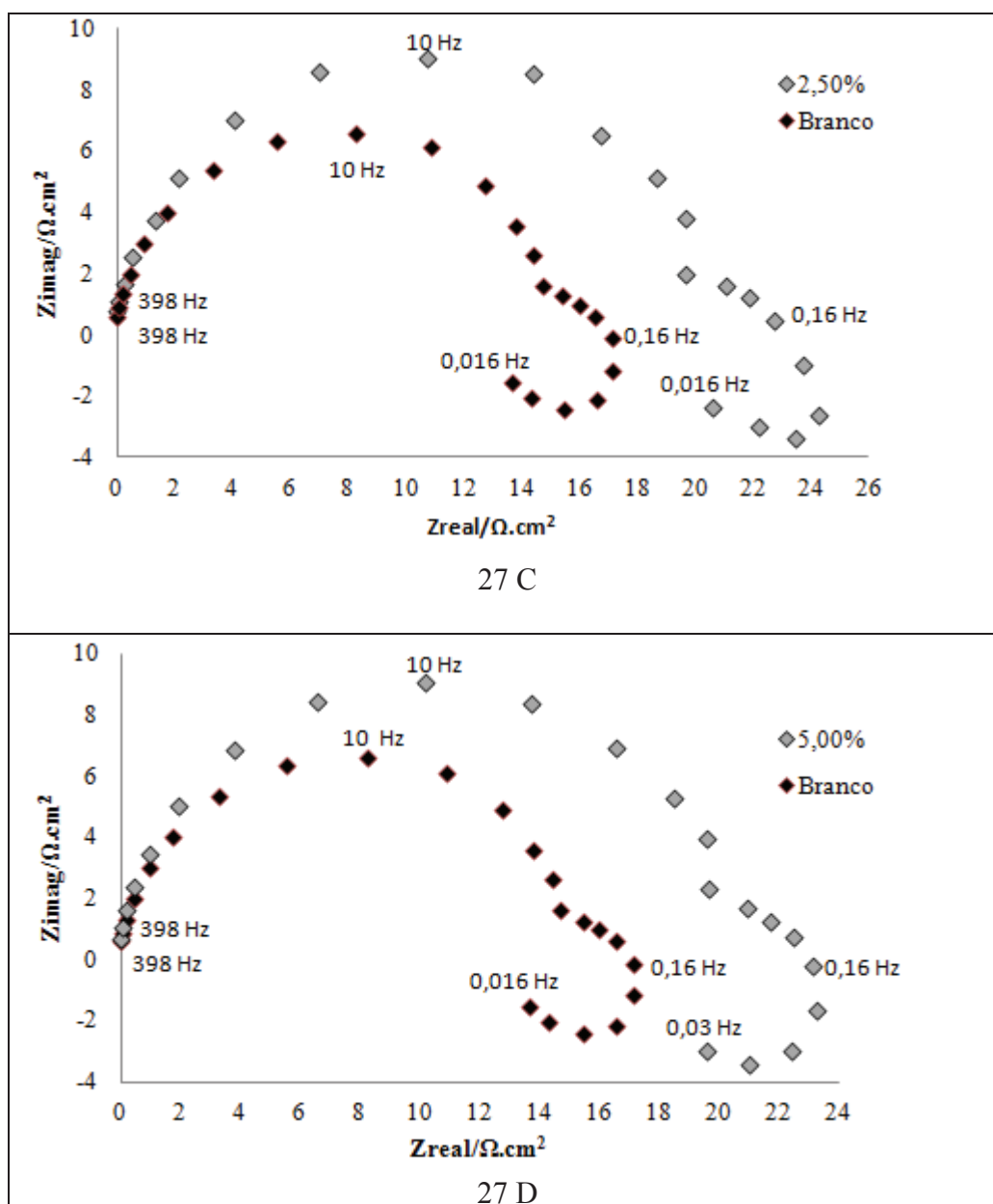
### 5.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura de 30 A a H são apresentados os resultados experimentais na forma de diagrama de Nyquist para aço 304 em todos os meios estudados, a um potencial de perturbação de  $\pm 10$  mV.

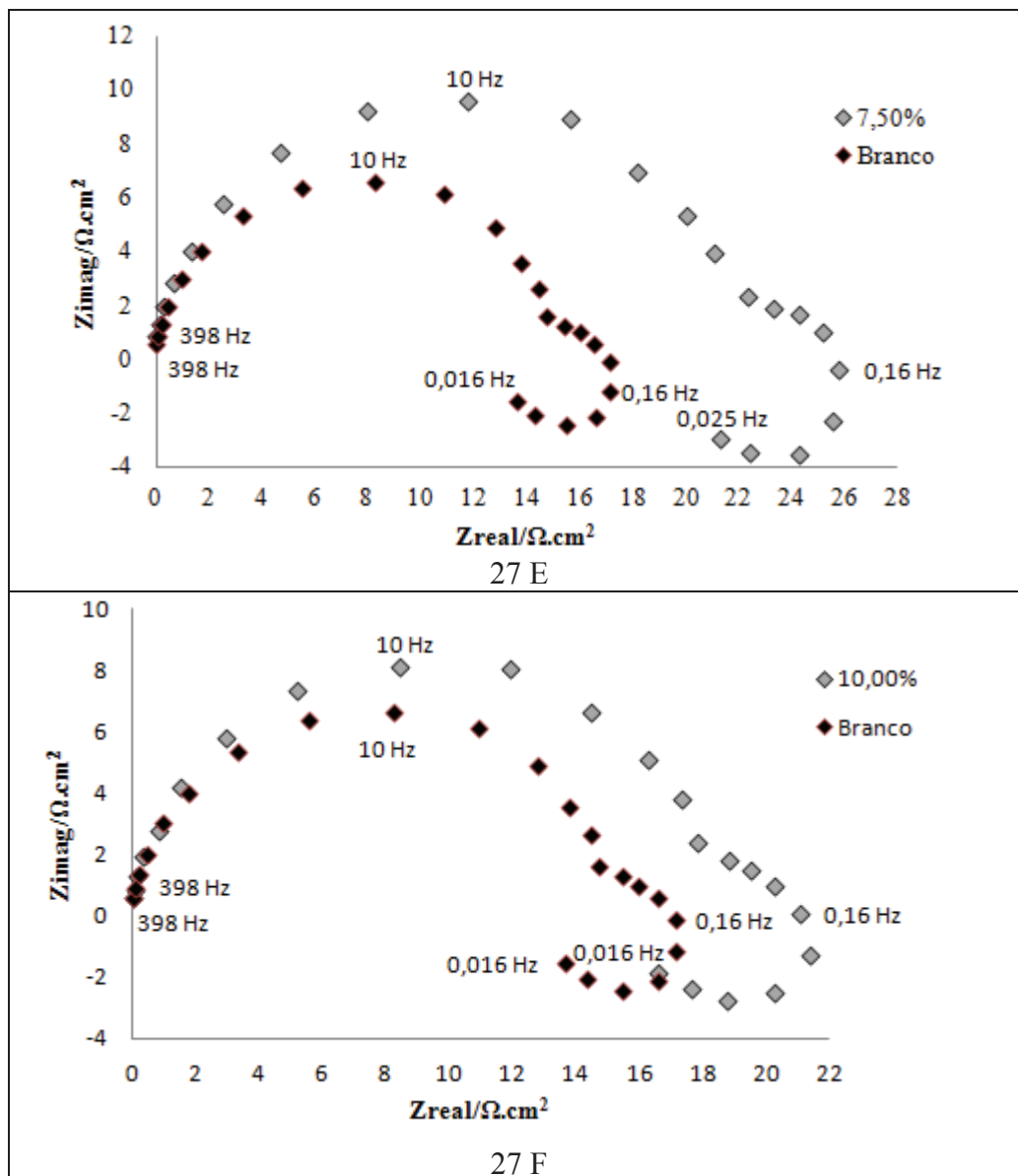


**Figura 30.** Diagramas tipo Nyquist (A) 0,5%, (B) 1% de etanol para o aço inoxidável 304 imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> sem e com etanol, realizados em uma faixa de frequência de 10kHz a 1 mHz e com potencial perturbação de ± 10mV.

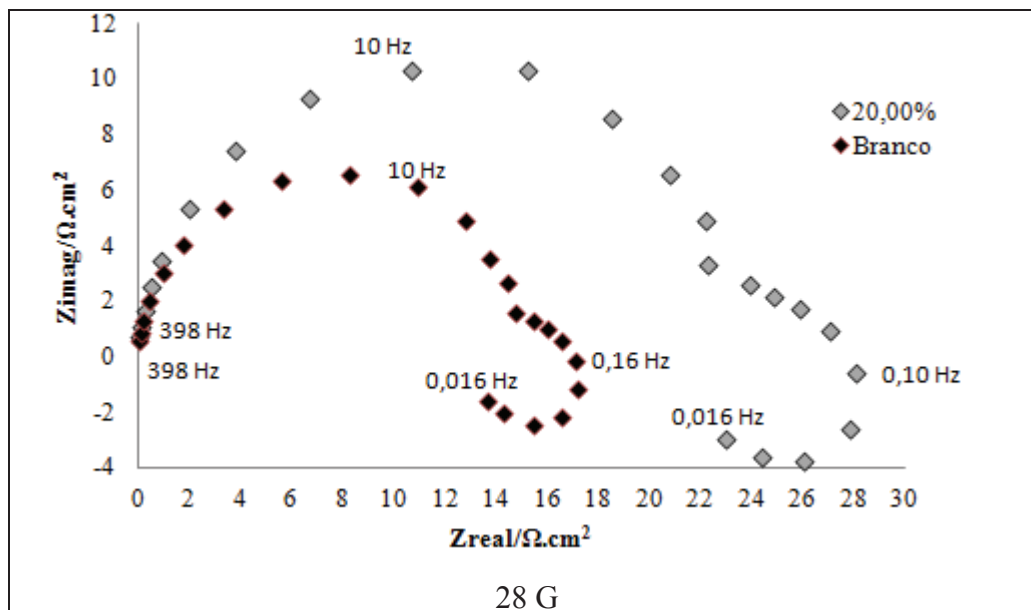




**Figura 30.** Diagramas tipo Nyquist (C) 2,5%, (D) 5% de etanol para o aço inoxidável 304 imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> sem e com etanol, realizados em uma faixa de frequência de 10kHz a 1 mHz e com potencial perturbação de ± 10mV.

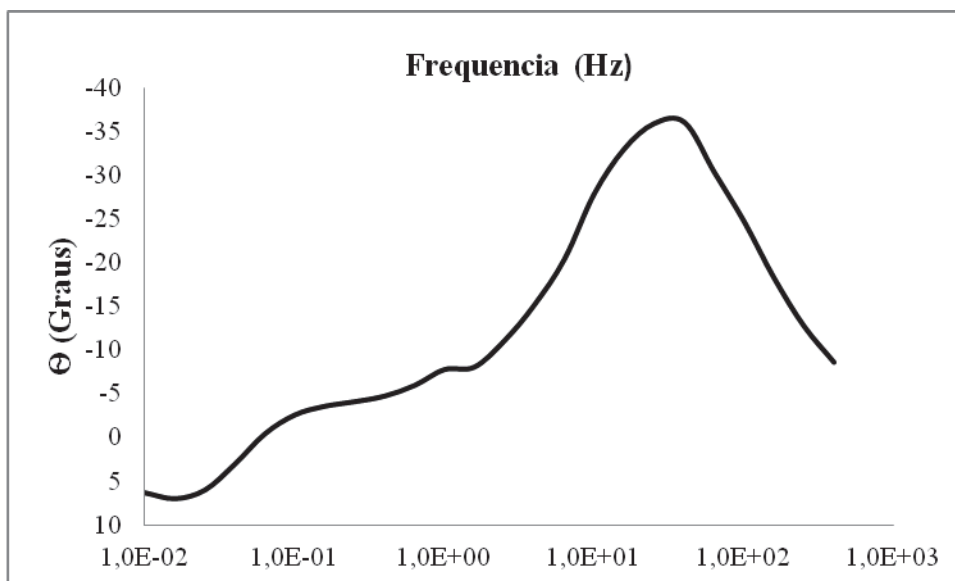


**Figura 30.** Diagramas tipo Nyquist (E) 7,5%, (F) 10% de etanol para o aço inoxidável 304 imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol L<sup>-1</sup> sem e com etanol, realizados em uma faixa de frequência de 10kHz a 1 mHz e com potencial perturbação de  $\pm 10\text{mV}$ .



**Figura 30.** Diagramas tipo Nyquist (G) 20% de etanol para o aço inoxidável 304 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  sem e com etanol, realizados em uma faixa de frequência de 10 kHz a 1 mHz e com potencial perturbação de  $\pm 10\text{mV}$ .

Na Figura 30 é possível observar para todos os sistemas estudados, dois arcos capacitivos, tanto para o sistema na ausência quanto na presença de etanol, que corresponde a um semicírculo não perfeito. O maior arco foi obtido para o sistema contendo etanol, indicando que a adição de etanol aumenta a resistência a oxidação do aço inoxidável, este mesmo comportamento foi descrito por Silva (1999) [40]. Na Figura 30 A apresentou valor menos resistente e próximo ao obtido para o branco, já na Figura 30 B apresentou a maior resistência para o aço inoxidável 304 em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Observa-se a presença de um arco: capacitivo em elevadas frequência e um indutivo a baixa frequência. O primeiro arco, o capacitivo pode ser atribuído a processos faradáicos e o segundo indutivo devido ao etanol. Para melhor visualização da existência de dois picos deste processo o diagrama tipo Nyquist, Figura 30, contendo 20 % de etanol é transformado em diagrama de Bode, Figura 31.



**Figura 31.** Diagramas de ângulo de fase Bode no  $E_{\text{corr}}$  para o aço inoxidável 304 em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  com 20% de etanol.

O diagrama de Bode confirma o arco capacitivo existente no diagrama de Nyquist, Figura 31, no entanto a existência de dois ângulos de fase em frequências de aproximadamente 0,1 Hz e 50 Hz é evidenciada, registram-se dois ângulos de fase, um em elevadas frequências e outro em baixas frequências.

## 6. CONCLUSÃO

- 1) A fermentação do glicerol para se obter o etanol utilizou quatro diferentes meios, e a cultura lactose operou como um catalisador mais eficiente.
- 2) No meio ácido contendo diferentes proporções de etanol verificou uma corrosão generalizada.
- 3) Os estudos deste trabalho mostraram que reação de oxidação do aço 304 em meio ácido foi de ordem zero, e quanto em meio ácido contendo etanol a reação de oxidação é de primeira ordem.
- 4) As medidas de potencial de circuito aberto não apresentaram variação significativa do  $E_{\text{corr}}$  com adição do etanol.
- 5) Na polarização potenciodinâmica à medida que se aumenta a concentração de etanol a densidade de corrente diminui, sugerindo ser um inibidor do processo oxidativo do metal.
- 6) Observou-se a ocorrência de um segundo máximo de densidade de corrente na polarização anódica devido a não uniformidade dos grãos apresentando outro comportamento, de catalisador.
- 7) Nos diagramas de impedância eletroquímica observa-se dois arcos capacitivos tanto para o sistema na ausência quanto na presença de etanol. O maior arco foi obtido para o sistema contendo etanol, aumentando à resistência a oxidação do aço inoxidável.
- 8) A isoterma obtida a partir dos dados de densidade de corrente das polarizações anódicas e catódicas mostraram seguir uma adsorção física e lenta.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem sugerir a sua continuação nas linhas de pesquisa:

- (1) Estudar o comportamento eletroquímico do aço inoxidável 304 na presença de outros ácidos ou bases com diferentes teores de etanol;
- (2) Investigar a influência no meio corrosivo em etanol, simulando variações de temperaturas;
- (3) Estudar outros tipos de álcool.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] GALLINA, A. L. et al. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. **REM - Revista da Escola de Minas**, v. 63, p. 71-75, 2010.
- [2] DHARMADI, Y.; MURARKA, A.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol by *Escherichia coli*: a new platform for metabolic engineering. **Biotechnololy Bioengineering**, v. 94, p. 821-829, 2006.
- [3] MURRAY, P. R.; ROSENTHAL, K. S.; PFALLER, M. A. *Microbiologia médica*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 4ª ed., p. 762, 2004.
- [4] BRUMMETT, C. et al. Society of Automotive Engineers. **Special Publication**, p.37, 2004.
- [5] SILVA, A. L. C, MEI. P.R. **Aços e ligas especiais**. 2º ed, Eletrometal S.A. metais especiais, Sumaré SP, 1988.
- [6] TUSSOLINI, M. et al. Estudo do comportamento eletroquímico de azóis para o aço inoxidável AISI 430 em  $H_2SO_4$  1 mol  $L^{-1}$ . **REM – Revista da Escola de Minas**. v. 63, p. 87-93, 2010.
- [7] CALLISTER, W. D. **Materials science and Engineering introduction** 3ª ed. 1993.
- [8] RODRIGUES, P. R. P. **O Benzotriazol como inibidor de corrosão para o ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**. 1997. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química da USP-SP.
- [9] ANDRADE, A. H. P., RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. Caracterização do benzotriazol como inibidor para o aço inoxidável ferrítico. **Acta Microscópica**, v. 4, p. 39-40, 1995.
- [10] VIOMAR, A. et al. Comportamento eletroquímico da cisteína e do difosfonato para o aço inoxidável 304 em  $HCl$  1 mol  $L^{-1}$ . **REM – Revista da Escola de Minas**, v.63, p.67-70, 2010.
- [11] AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, p.1910-1916. 2009.
- [12] SANTOS, A. S.; Valle, M. L. M.; Giannini, R. G.; *Economia Energia*, 2000, Disponível em: [www.ecen.com](http://www.ecen.com). Acessado em: 25 jan. 2012.
- [13] PEREIRA, E. A. et al. Avaliação de Contaminantes inorgânicos e orgânicos em álcool combustível utilizando eletroforese capilar. **Revista Química Nova**, v. 29, p. 29-66, 2006.

- [14] DELGADO, R. C. O. B.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES Jr., V. J. Properties of brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex fuel technology. **Fuel Processing Technology**, v.88, p. 365-368, 2007.
- [15] AGARWAL, A. K.; Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. v. 33, p. 233-271, 2007.
- [16] Hansen AC, Zhang Q, Lyne PWL. Ethanol–diesel fuel blends – a review. *Bioresource Technol.* v. 96, p. 277–285, 2005.
- [17] GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGÊLO, A. C. D. Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da produção de Biodiesel. **International Workshop Advances in Cleaner Production**, São Paulo-SP, Brasil, 2009.
- [18] GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. **Energy Policy**, v. 36, p. 2086-2097, 2008.
- [19] PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. *In Series on Biotechnology*, RJ, v. 2, p. 45, 2008.
- [20] SAKAI, S.; YAGISHITA, T. Microbial production of hydrogen and ethanol from glycerol-containing wastes discharged from a biodiesel fuel production plant in a bioelectrochemical reactor with thionine. **Biotechnololy Bioengineering**, v. 8, p. 340, 2007.
- [21] RIVALDI, J. D. C. **Aproveitamento biotecnológico do glicerol derivado da produção de biodiesel para obtenção de biomassa e ribonucleotídeos**. 2008. 125 p. Dissertação Mestrado em Biotecnologia Industrial, Escola de Engenharia de Lorena/USP.
- [22] OOI, T. L.; et al. Glycerol Residue – A Rich Source of glycerol and Mediuin chain fatty acids. **Journal of Oleo Science**. v. 53, p. 29-33, 2004.
- [23] ITO, T. et al. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. **Journal Bioscience Bioengineering**. v. 5, p. 100-260, 2005.
- [24] SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**. v. 27. p. 30, 2009.
- [25] PAPANIKOLAOU, S.; et al. *Yarrowia lipolytica* as a potential producer of citric acid from raw glycerol. **Journal of Applied Microbiology**. v. 44, p. 92, 2002.
- [26] XIU, Z. L.; et al. Present state and perspective of downstream processing of



biologically produced 1,3-propanediol and 2,3-butanediol. **Biochemical Engineering Journal**, v.33, p.42, 2007.

[27] CHENG, K. et al. Pilot-scale production of 1,3- propanediol using *Klebsiella pneumoniae*. **Process Biochemistry**. v. 42, p. 740-744, 2007.

[28] GONZALEZ, R.; *et al.* A new paradigm for glycerol fermentation in *Escherichia coli* and other enteric bacteria and its implications for the biofuel industry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2007.

[29] KALSCHUEER, T.; *et al.* Neutral lipid biosynthesis in engineered *Escherichia coli*: Jojoba oil-like wax esters and fatty acid butyl esters. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 72, p. 1373-1379, 2006.

[30] LI, C.; FANG, H. H. P. Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**. v. 37, p.1-39, 2007.

[31] CHEONG, D. Y.; HANSEN, C. L. Bacterial stress enrichment enhances anaerobic hydrogen production in cattle manure sludge. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 72, p. 635- 643, 2006.

[32] DHARMADI, Y.; MURARKA A.; GONZALEZ R. Anaerobic fermentation of glycerol by *Escherichia coli*: a new platform for metabolic engineering. **Biotechnololy Bioengineering**. v. 94, p. 821-829, 2006.

[33] SILVA, P. G. *et al.* Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 30-39, 2009.

[34] MURARKA, A.; *et al.* Fermentative utilization of glycerol by *Escherichia coli* and its implications for the production of fuels and chemicals. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 74, p. 1124-1135, 2008.

[35] CAMPBELL, M. K. *Bioquímica*. 3ª ed. P. 751, Porto Alegre: Artmed, 2000.

[36] TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, A. L. **Microbiologia**. 8ª ed. 1ª reimpressão, Artmed, Porto Alegre, 2006.

[37] TRUMAN, J. E. *Corrosion: Metal/Environment Reactions*. 9ª ed. p. 352, 1978.

[38] TORTORA G. J. *et al.* *Microbiologia* 8ª ed.: Porto Alegre: Artmed, p. 920, 2005.

[39] HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W. L. Ethanol–diesel fuel blends — a review. **Bioresource . Technology**. v. 96, p. 277, 2005.

[40] JAHNKE, H.; SCHOENBOM, M.. Electrochemical corrosion measurements in motor fuels based on methanol and ethanol. **Materials and Corrosion**. v.36, p. 561-566, 1985.

- [41] SILVA, D.; RODRIGUES, P. O efeito do etanol no comportamento eletroquímico do aço carbono 1008 imerso em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Resumo dos anais XI Seminário de Pesquisa e VI Semana de Iniciação Científica da Unicentro, 1999, Guarapuava.
- [42] CARBONEL, N.; SATHLER, L., 9º Senacor-ABRACO, Rio de Janeiro, p. 184-199, 1980.
- [43] EDDY N, O. ; EKWUMEMGBO, P. A.; MAMZA, P. A.P. Green Chemistry Letters and Reviews. v.2, n. 4, Dez. 2009.
- [44] RODRIGUES, P. **Ação do Benzotriazol como inibidor de corrosão para aço inoxidável austenítico 304 em meio de ácido sulfúrico 2 mol.L-1 empregando como solvente água e mistura água-etanol.** 1993. 105 p. (Dissertação de Mestrado). São Paulo: IQUSP - SP.
- [45] MANSFIELD, F. Electrochemical Society, 2ª ed, p. 188-192, feb. 1973.
- [46] SINGH, V. K.; SINGH, V. B. Corrosion Science. 4ª ed, p. 385-395, 1988.
- [47] SINGH, V. K.; SINGH, V. B. Corrosion-Nace. 12ª ed, p. 756-762, 1987.
- [48] VIDGDOROVICH, V.I. et al. Bulletin of the institution micha technology. 11ª ed, p. 1765-1768, 1973.
- [49] COLPAERT, H., Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns. São Paulo, Engenheiro Edgard Blücher, 2ª ed, 1965.
- [50] PANOSSIAN, Z, Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 2, 1ª ed, 1993.
- [51] SOUZA, S. A. de, *Composição Química dos Aços*. 1ª ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.
- [52] KHATAK, H.S. Corrosion of Austenitic Stainless Steel: Mechanism, Mitigation and Monitoring. Editora Woodhde Publishing, 2002.
- [53] Acesita. Inox na arquitetura. Disponível em: <[www.acesita.com.br](http://www.acesita.com.br)>. Acessado em: 25 ago. 2011.
- [54] COLLALILLO, F. AGOSTINHO, S.M.L. Ação inibidora do Benzotriazol na corrosão do aço ABNT 347 em meio de ácido sulfúrico 2 mol.  $\text{L}^{-1}$ , desaerado. Anais do II seminário brasileiro sobre aços inoxidáveis (INOX), p. 163-174, 1990.
- [55] SILVA, A. L. C.; MEI, P. R. Aços e ligas especiais. Sumaré: Eletrometal S. A. Metais Especiais, 2ª ed, p. 528, 1988.
- [56] PECKNER, D; BERNSTEIN, I. M. Handbook of Stainless Steels. United States of America: McGraw-Hill Book Company, 1977.

- [57] SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. New York; Chichester; Brisbane: John Wiley, 2ª ed. 1996.
- [58] CARBÓ, H. M. Aços Inoxidáveis – Aplicações e Especificações. São Paulo: Núcleo Inox, 2001.
- [59] OLIVEIRA, A. P. N. Apostila: Fundamento de Engenharia de Materiais. Florianópolis, Março de 2003. Disponível em: <<http://www.scribd.com/doc/921108/Microsoft-Word-Smith-cap7-A> > Acessado em: 20 fev. 2012.
- [60] PADILHA, A. F. Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades. Curitiba: Hemus, 2004.
- [61] POURBAIX, M. **Lições de corrosão eletroquímica**. 3ª ed, 1987.
- [62] PANNONI, F. D. **Fundamentos da corrosão**. Disponível em: <[http://www.gerdal.com.br/gerdalacominas/upload/produtos/artigostecnicos/control\\_e\\_etapa\\_de\\_pr](http://www.gerdal.com.br/gerdalacominas/upload/produtos/artigostecnicos/control_e_etapa_de_pr)>. Acessado em 20 out. 2011.
- [63] PONTE, H. A. **Fundamentos da corrosão**. Disponível em: <<http://www.ufpr.br>>. Acessado em 19 out. de 2011.
- [64] GENTIL, V. **Corrosão**. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1987.
- [65] PANNONI, F. D. **Fundamentos da corrosão**. Disponível em: <[http://www.gerdal.com.br/gerdalacominas/upload/produtos/artigostecnicos/control\\_e\\_etapa\\_de\\_pr](http://www.gerdal.com.br/gerdalacominas/upload/produtos/artigostecnicos/control_e_etapa_de_pr)>. Acesso em 6 out. 2011.
- [66] APHA – American Public Health Association. 1998. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20ª ed. Washington (DC).
- [67] Determinação do teor alcoólico. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/53288875/NBR-13920-Teor-Alcoolico-De-Aguardente-De-Cana>. Acesso em: 10 dez. 2012.
- [68] ANTUNES, JR. Osmar. **Estudo da corrosão do aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304 em etanol derivado da glicerina**. 2013. (Dissertação de Mestrado). Guarapuava – Unicentro - PR.
- [69] PADILHA, A. F.; AMBROZIO, F. F. **Técnicas de Análise Micro estrutural**. São Paulo Editora Hemus, p. 192, 1985.
- [70] LEÃO, T. P. et al. Determinação do teor de água em etanol pela técnica de condutividade elétrica. **Global Science and Technology**. v. 3, p. 19 – 29, 2010. referencia teorico.

- [72] ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. Chichester, Richard Clay, 3<sup>a</sup> ed. 1983.
- [73] DRAPCHO, C. M. et al. *Biofuels Engineering: Process Technology*. Eua, The McGraw-hill Companies, 2008.
- [74] MAGRI, M. Métodos Eletroquímicos para Avaliação da Sensitização no Aço Inoxidáveis Martensítico AISI 410. Dissertação de Mestrado, USP - São Paulo, 1995.
- [75] PIRES, R. F.; FALLEIROS, N. A. *Avaliação da Corrosão Intergranular de Aço Inoxidável Ferrítico Através de Método de Reativação Eletroquímica*. 59<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM – Internacional, São Paulo, julho de 2004.
- [76] TEIXEIRA, V. G. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**. v. 24, p. 808- 818, 2001.
- [77] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Taylor, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**. p. 309-319, 1938.