

## CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA-AUTOCLAVE PARA MEDIDAS ELETROQUÍMICAS A ALTAS TEMPERATURAS

Elivelton Alves Ferreira, Ferminio Cesar Polachini, Cecílio Sadao Fugivara e Assis Vicente Benedetti\*

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara-SP, Brasil

Recebido em 30/12/10; aceito em 15/4/11; publicado na web em 17/6/11

CONSTRUCTION OF A CELL-AUTOCLAVE FOR ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS AT HIGH TEMPERATURES. Measurements at high temperature using liquid solutions require special cells and materials which are able to support the temperature and pressure developed inside. The constructed cell was designed to support pressures up to 20 bar, temperatures relatively high up to around 200 °C, depending on the pressure developed inside the system. It also supports aggressive solutions since its inner wall is made of Teflon. The electrolyte has no contact with the metallic body of the cell. Then, it is supposed that this work represents a great contribution to the electrochemical studies of materials in solutions at high pressure and temperature.

Keywords: electrochemical cell-autoclave; electrochemical polarization; high pressure electrochemical cell.

### INTRODUÇÃO

O aumento da produção de etanol sem a necessidade de ampliação de área de plantio pode ocorrer por meio do sistema de hidrólise do bagaço e da palha da cana-de-açúcar a altas temperaturas. O processo de hidrólise do bagaço é realizado a partir da mistura etanol/água como solvente e ácido sulfúrico em temperaturas na faixa de 170-185 °C.<sup>1</sup> Para a realização deste processo é necessário o uso de reservatórios metálicos que suportem altas pressões e temperaturas. Porém, estes reservatórios podem sofrer corrosão devido às altas temperaturas, à presença de materiais abrasivos e de íon cloreto proveniente dos sistemas de distribuição de água e/ou do próprio bagaço da cana-de-açúcar. Assim sendo, são necessários estudos sobre a corrosão dos materiais metálicos sob condições similares a fim de se avaliar a possibilidade de uso destes materiais em reservatórios onde ocorre a hidrólise do bagaço.

Para a realização destes estudos de corrosão é necessária a construção de células eletroquímicas que suportem altas temperaturas e pressões. Porém, a vasta maioria dos experimentos eletroquímicos são realizados entre 20 e 25 °C. É importante destacar que a eletroquímica a altas temperaturas é uma área da química relativamente inexplorada devido às dificuldades de montagem de células eletroquímicas que possam resistir à agressividade do meio e à pressão que normalmente deve ser aplicada nestes estudos. O maior problema quando se realizam experimentos eletroquímicos nestas condições é aquecer o sistema para atingir as temperaturas desejadas.<sup>2</sup> Em solução aquosa, geralmente, não se pode aquecer uma solução eletrolítica acima de 100 °C isotermicamente sem uma autoclave, pois a pressão deve aumentar no recipiente. Essa célula-autoclave deve também garantir a segurança necessária ao operador e ao bom término do experimento. Portanto, a contribuição do presente trabalho consiste no desenvolvimento de uma autoclave para estudos eletroquímicos em altas temperaturas e pressões.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Descrição da autoclave para a realização das medidas eletroquímicas em altas temperaturas e pressões

A Figura 1 mostra as diferentes partes da autoclave dimensionada. As dimensões desta autoclave foram escolhidas a partir das simulações de resistência a pressões de até 20 bar por meio do programa computacional SolidWorks SimulationXpress<sup>3</sup> com simulação a partir de elementos finitos, e matematicamente assumiu-se que os cálculos são de confiabilidade total, uma vez que os valores de resistência máxima dos materiais foram submetidos ao dobro do valor presumido pelos seus fabricantes. Estes resultados foram fundamentados na análise estatística linear e assumiu-se que o material é isotrópico.

As imagens da autoclave com a parte externa feita de aço inoxidável 316L e a parte interna de teflon (PTFE) são apresentadas na Figura 1S(A-B), material suplementar. As partes mantidas em contato com o eletrólito foram confeccionadas de teflon devido ao fato deste material suportar temperaturas de até 260 °C sem se degradar.<sup>4</sup> Além da alta resistência térmica, este polímero é resistente ao ataque da maioria dos agentes químicos agressivos.<sup>5</sup>

A vedação deste sistema é feita por meio de oito parafusos que fixam a tampa à panela, comprimindo as partes internas de teflon. Com o aumento da temperatura as partes de teflon se dilatam aumentando ainda mais a vedação. Caso haja aumento da pressão acima da capacidade neste tipo de autoclave, pode ocorrer uma deformação por alongação, dos oito parafusos, deixando os gases escaparem sem destruir o corpo da autoclave.<sup>6</sup> O eletrodo de trabalho é alojado em um cachimbo também de teflon com a superfície exposta ao eletrólito (Figura 1S(A), material suplementar).

O contraeletrodo é um fio de platina e o eletrodo de referência um fio de tungstênio passivado com óxido de tungstênio.<sup>7</sup> O controle interno da temperatura é feito por um termopar e o sistema de aquecimento é uma resistência elétrica dentro de uma proteção de aço inoxidável no formato cilíndrico, o qual envolve a parte externa da célula eletroquímica.

Nas temperaturas próximas a 180 °C, na presença de etanol, a

\*e-mail: benedeti@iq.unesp.br

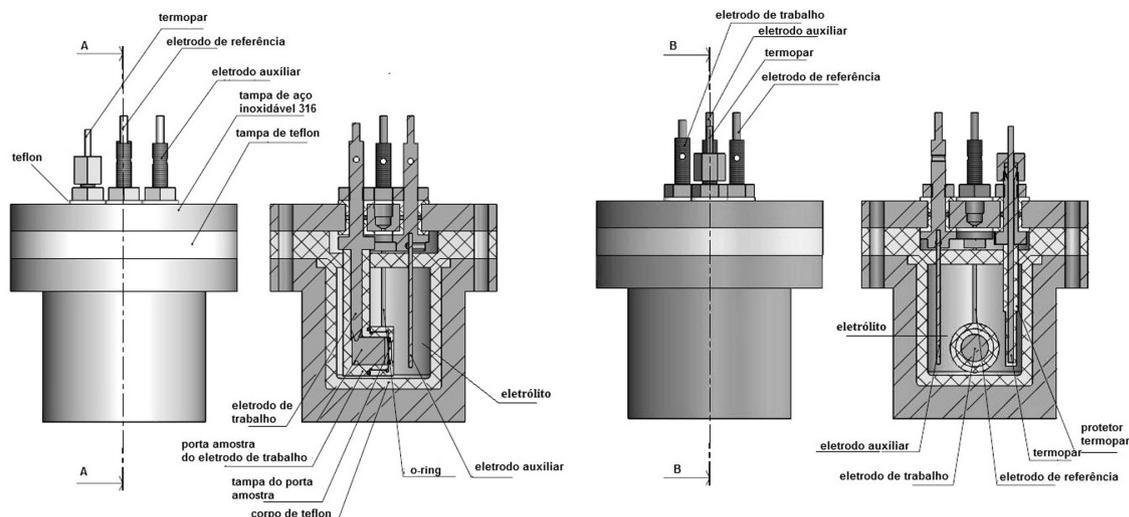


Figura 1. Diferentes partes (A e B) da célula-autoclave dimensionada

autoclave pode atingir pressão máxima de vapor em torno de 20 bar. Portanto, por medida de segurança foi instalada uma válvula de segurança comercial do tipo mola de expansão pré-dimensionada, garantindo que a pressão máxima da autoclave não ultrapasse 20 bar.

O volume de solução que pode ser utilizado na célula é da ordem de 50 mL.

### Preparação do eletrodo de trabalho

A fim de ilustrar o uso da célula, o eletrodo de trabalho utilizado foi o aço inoxidável 316L fornecido pela Dedine S.A. e a composição nominal deste aço é (wt.%) de 16-18 (Cr), 10-14 (Ni), 0,03 (C), 2,0 (Mn), 1,0 (Si), 0,045 (P), 0,03 (S), 2-3 (Mo).<sup>8</sup> Outros tipos de materiais podem ser utilizados como eletrodos de trabalho. A montagem e a construção da autoclave foram realizadas pela Microtube. Uma área geométrica de 1 cm<sup>2</sup> delimitada por um o-ring foi exposta ao eletrólito. A superfície do eletrodo foi progressivamente polida iniciando com lixas de granulações 600, depois 1200 e, finalmente, com pasta de diamante com granulação igual a 1 µm usando uma politriz (Buehler®).

O eletrodo foi imerso em um béquer com acetona em um banho ultrassônico por 10 min, seco usando ar comprimido e imediatamente introduzido na célula eletroquímica.

### Soluções

Para simular o meio de hidrólise ácida, os experimentos foram realizados em soluções sem etanol e com a mistura etanol/água/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção de 35 wt.% de água, 65 wt.% de etanol e 1 wt.% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com diferentes concentrações de NaCl e em diferentes temperaturas.<sup>19</sup> As soluções foram preparadas a partir de reagentes com grau analítico e água Milli-Q (18,2 MΩ cm).

Salienta-se que outras soluções podem ser utilizadas em diferentes temperaturas e pressões de até 20 bar com segurança.

### Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato da EG & G, modelo 273A acoplado a um Solartron-SI 1255. Para o aquecimento da autoclave foi utilizado um controlador de temperatura marca Novus, modelo N480.

Imagens das superfícies dos eletrodos foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura (Philips XL30FEG).

### Desempenho da autoclave na realização das medidas eletroquímicas a altas temperaturas e pressões

Antes de se iniciar os ensaios eletroquímicos foram realizados testes para verificar se a vedação da autoclave estava perfeita. Esses testes foram feitos com etanol puro, aquecendo-se a célula até temperaturas próximas a 160 °C e, por consequência, a pressão interna foi de aproximadamente 12 bar. Estes testes mostraram que todo o sistema de vedação da autoclave foi eficiente e não houve vazamento do vapor.

Na Figura 2 são mostradas as curvas de polarização do aço inoxidável 316L em solução aquosa contendo 0,35 wt.% de NaCl a 25 e 110 °C. Primeiramente, analisando-se a curva de polarização a 25 °C são observadas as diferentes regiões de potenciais associadas com os distintos processos que ocorrem na superfície do eletrodo. Estas regiões foram enumeradas seguindo a direção da varredura de potencial. Na curva de polarização a 25 °C em (1) é observado o potencial de corrosão (aproximadamente -0,3 V/fio de tungstênio) e, em seguida, com a variação do potencial na direção anódica, a região de passivação do aço (2) até aproximadamente 0,4 V/fio de tungstênio (3). Nesta região, a espessura do filme aumenta linearmente com o potencial e, conseqüentemente, o campo elétrico (~10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> V cm<sup>-1</sup>) e a densidade de corrente mantêm-se constantes durante este processo.

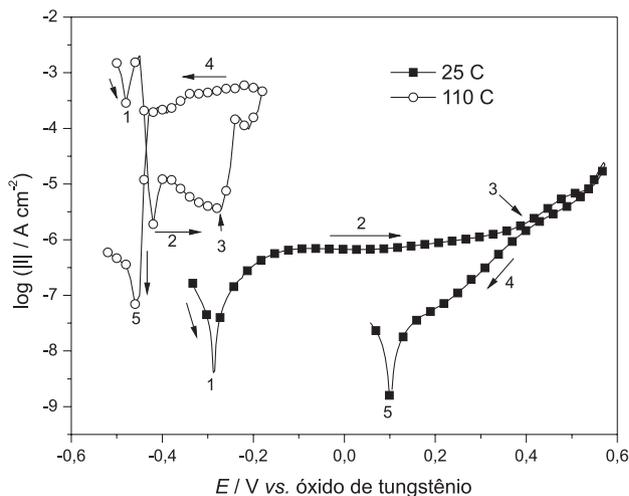


Figura 2. Curvas de polarização a 0,167 mV s<sup>-1</sup> para o aço inoxidável 316L em solução aquosa contendo 0,35 wt.% de NaCl e 1 wt.% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 25 e 110 °C

Assim, com o aumento do potencial, a velocidade de transferência de carga na interface e o espessamento do filme aumentam devido à migração de cátions ( $M^{n+}$ ) da interface metal/filme para a interface filme/solução e migração de ânions ( $O^{2-}$ ) no caminho oposto.<sup>9,12</sup>

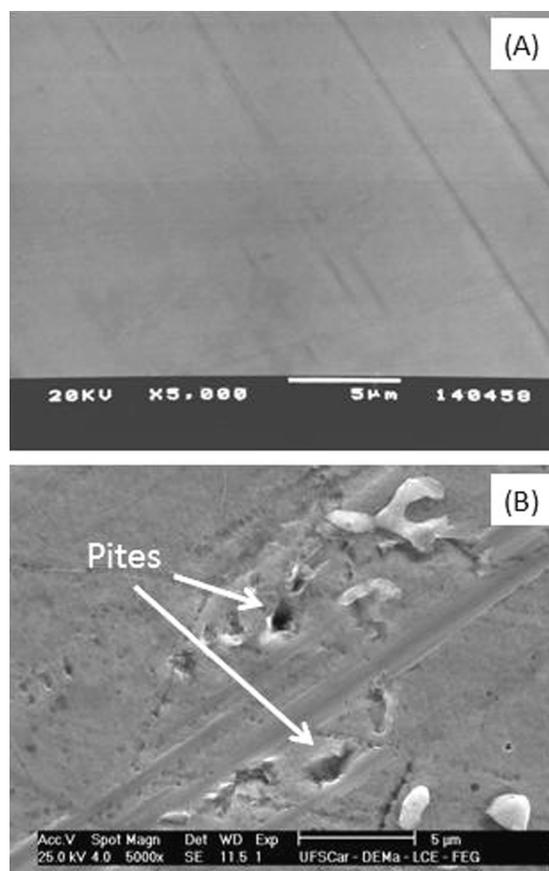
Nos potenciais superiores a 0,4 V/fio de tungstênio ocorreu um aumento da densidade de corrente, que foi comprovado estar associada à transpassivação do aço pelo registro da corrente após a inversão do sentido da varredura de potencial. Com a inversão do potencial, a densidade de corrente diminuiu de forma exponencial com a diminuição do potencial. Os valores da densidade de corrente foram ligeiramente menores na varredura no sentido de potenciais negativos, indicando que o aumento da corrente observado na varredura direta está associado ao processo de transpassivação do aço.<sup>9,13-15</sup>

Com a inversão do potencial, as densidades de corrente foram menores que as densidades de corrente antes da inversão do potencial (4) e decrescente com a variação do potencial na direção catódica até aproximadamente 0,1 V (5). Portanto, a partir de 0,1 V a densidade de corrente passa a ser catódica sendo, portanto, -0,1 V o novo potencial de corrosão do eletrodo. O novo potencial de corrosão é mais anódico que o primeiro e com densidade de corrente de corrosão inferior. Estes resultados mostram que mesmo depois da ocorrência da transpassivação a superfície apresentou maior resistência à corrosão. Esta maior resistência à corrosão é devida à presença do filme passivo, cujas propriedades protetoras se mantiveram mesmo após a transpassivação. Resultados similares a estes para o aço inoxidável 316 L, neste mesmo eletrólito e a 25 °C, foram obtidos usando uma célula do tipo Tait.<sup>15</sup>

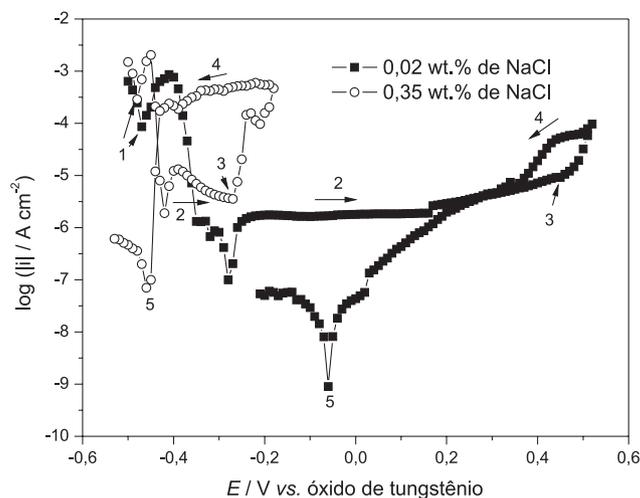
Ao se comparar a curva de polarização obtida a 110 °C com aquela a 25 °C observou-se a ocorrência da diminuição do potencial de corrosão para aproximadamente -0,5 V e aumento da densidade de corrente de corrosão de 5 nA cm<sup>-2</sup> para 0,3 mA cm<sup>-2</sup> (1) (Figura 2). Com o aumento da temperatura, a região passiva se iniciou em potenciais menores e densidades de corrente maiores do que as obtidas a 25 °C. Em aproximadamente -0,3 V/fio de tungstênio (3) a 110 °C a densidade de corrente teve um aumento abrupto caracterizando a corrosão por pites, que foi confirmada a partir da inversão do potencial. O segundo potencial de corrosão obtido a partir da inversão do sentido da varredura de potenciais foi próximo ao primeiro potencial de corrosão (~ -0,5 V), porém, a densidade de corrente de corrosão do primeiro foi maior do que a do segundo, com valores de 0,3 mA cm<sup>-2</sup> e 0,1 µA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Uma vez que o segundo potencial de corrosão foi determinado depois da ocorrência da corrosão por pites, o valor da densidade de corrente neste potencial está correlacionado com a taxa de corrosão por pites. A superfície danificada com a presença de pites foi evidenciada nas micrografias de SEM (Figura 3).

Na Figura 4 são mostradas as curvas de polarização obtidas a 110 °C nas concentrações de 0,02 e 0,35 wt.% de NaCl em solução aquosa com ácido sulfúrico, enquanto que as da Figura 5 foram obtidas a 110 °C em solução contendo água, etanol e ácido sulfúrico e 0,02 e 0,35 m/m% de NaCl. Após essas curvas de polarização foram obtidas as micrografias SEM (Figuras 2S, 3S, 4S, material suplementar).

As soluções de NaCl 0,02 m/m% em água e em água mais etanol, a 110 °C, foram utilizadas para avaliar o efeito de uma menor concentração de cloreto na curva de polarização (Figuras 4 e 5). Esta concentração equivale aproximadamente à encontrada na água distribuída pelas empresas fornecedoras de água potável.<sup>16</sup> Na Figura 4, a diminuição da concentração de NaCl para 0,02 m/m% aumentou o potencial de pite de -0,3 V/(fio de tungstênio passivado) (0,35 m/m% de NaCl) para aproximadamente 0,45 V/(fio de tungstênio passivado). Na varredura inversa observou-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos e da densidade de corrente para valores menores em baixas concentrações de cloreto,



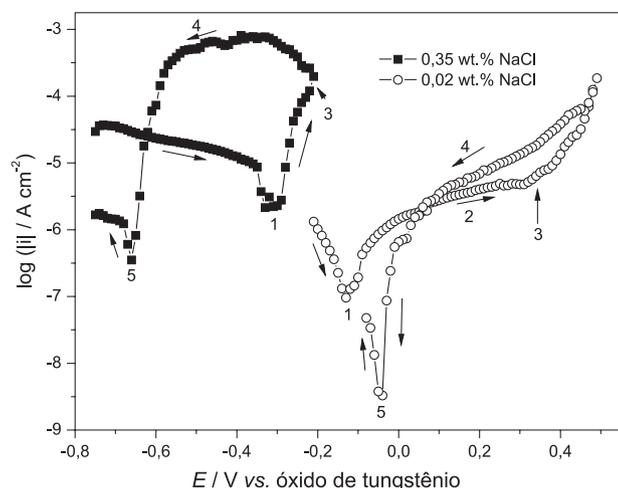
**Figura 3.** Micrografias SEM do aço inoxidável 316L obtidas antes de ser polarizado (A) e depois de polarizado (B e C) em solução aquosa contendo 0,35 wt.% de NaCl e 1 wt.% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 110 °C em diferentes magnitudes



**Figura 4.** Curvas de polarização a 0,167 mV s<sup>-1</sup> para o aço inoxidável 316L em solução aquosa com 1 wt.% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e duas concentrações de NaCl a 110 °C

enquanto que em 0,35 m/m% de NaCl o deslocamento do potencial de corrosão ocorreu no sentido de potenciais mais negativos (-0,65 V/fio de tungstênio passivado). Portanto, mesmo para o aço inoxidável 316L, o cloreto é agressivo e a diminuição de sua concentração leva a uma diminuição de seu efeito corrosivo.

Na Figura 5 observa-se que a presença do etanol, independentemente da concentração de NaCl, provoca o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos (-0,1 V/fio de tungstênio passivado) comparado à solução sem etanol (-0,3 V/fio de tungstênio



**Figura 5.** Curvas de polarização a  $0,167 \text{ mV s}^{-1}$  para o aço inoxidável 316L obtidas na mistura etanol/água (65 wt.% de etanol + 35 wt.% de água) com 1 wt.% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e duas concentrações de NaCl a  $110^\circ\text{C}$

passivado). Esse deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos devido à presença de etanol também foi observado nos ensaios com aço inoxidável 316L, neste mesmo eletrólito, porém, a  $25^\circ\text{C}$ .<sup>9</sup> Por outro lado, os potenciais de pite não são alterados pela presença do etanol. Na curva de polarização obtida em solução contendo 0,35 m/m% de NaCl não foi observada uma região de potenciais associada com a passivação do aço e sim um aumento abrupto da densidade de corrente, caracterizando a corrosão por pites.

A presença de pites na superfície metálica foi observada por microscopia eletrônica de varredura nas duas concentrações de NaCl, na presença e ausência de etanol (Figuras 2S e 3S, material suplementar). Em solução contendo etanol com 0,35 m/m% de NaCl foram observadas corrosão por pites e corrosão intergranular (Figura 4S, material suplementar). Esses resultados mostram que esse material não é apropriado para uso em plantas químicas onde podem ser submetidos a condições tão severas.

## CONCLUSÕES

Foi possível construir uma célula-autoclave, que não apresenta vazamento de vapor (hermeticamente fechada), em aço inoxidável 316L com a parte interna de teflon (suporta  $t < 260^\circ\text{C}$ ) e uma tampa com 8 parafusos de aço inoxidável 316L. Nesta célula foi colocada uma válvula de segurança que, no caso da pressão alcançar valores acima do limite da célula ( $> 20 \text{ bar}$ ), os parafusos se alongam permitindo o escape do vapor. Os testes de vedação da autoclave, realizados com etanol puro em temperaturas próximas a  $160^\circ\text{C}$  e pressões de aproximadamente 12 bar, mostraram que todo o sistema de vedação é eficiente. Os testes eletroquímicos nesta célula-autoclave a  $25^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$  em soluções sem etanol e com a mistura etanol/água/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  na

proporção de 35 wt.% de água, 65 wt.% de etanol e 1 wt.% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com diferentes concentrações de NaCl e em diferentes temperaturas comprovam a eficiência do sistema nos estudos de corrosão do aço inoxidável 316L.

Esta célula pela sua robustez permite estudar, em diferentes soluções, outros materiais metálicos, revestimentos protetores contra a corrosão do substrato metálico ou qualquer sistema para uso em altas pressões e temperaturas, além de materiais e soluções empregados nos sistemas de hidrólise do bagaço da cana-de-açúcar.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo pdf, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

Ao suporte financeiro e bolsa da FAPESP (proc. n° 2008/50579-7) e bolsa do CNPq (proc. 305890/2010-7).

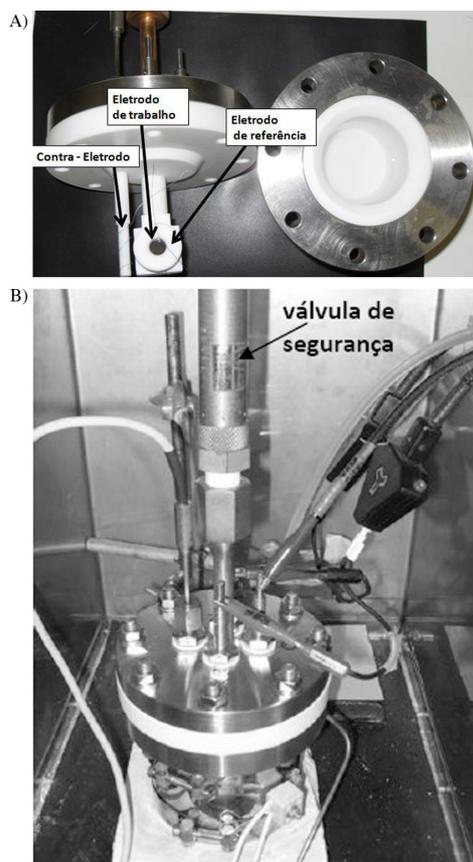
## REFERÊNCIAS

- Rossell, C. E. V.; Lahr D.; Hilst, A. G. P.; Leal, M. R. L. V.; *Int. Sugar J.* **2005**, *107*, 192.
- Wildgoose, G. G.; Giovanelli, D.; Lawrence, N. S.; Compton, R. G.; *Electroanalysis* **2004**, *16*, 421.
- [http://help.solidworks.com/2010/english/SolidWorks/SWHelp\\_List.html?id=d90641ac21e940c797b64c4ebf530bca#Pg0](http://help.solidworks.com/2010/english/SolidWorks/SWHelp_List.html?id=d90641ac21e940c797b64c4ebf530bca#Pg0), acessada em Junho 2011.
- [http://www2.dupont.com/Teflon\\_Industrial/en\\_US/tech\\_info/techinfo\\_compare.html](http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/tech_info/techinfo_compare.html), acessada em Junho 2011.
- Galembeck, F.; Ghizoni, C. C.; Ribeiro, C. A.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 1427.
- Schuchardt, U. F.; Matos, F. A. P.; Leal, C.; Peixoto, E. M. A.; *Quim. Nova* **1980**, *3*, 161.
- Kriksunou, L. B.; Macdonald, D. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *41*, 3002.
- Sedriks, A. J.; *Corrosion of Stainless Steels*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996.
- Ferreira, E. A.; Noce, R. D.; Fugivara, C. S.; Benedetti, A. V.; *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *132*, 2854.
- Young, L.; *Anodic Oxide Films*, Academic Press: Londres, 1962.
- Chao, -Y.; Lin, L. F.; Macdonald, D. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1187.
- Sun, E. X.; Nowak, W. B.; *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 1801.
- Song, G. L.; *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1953.
- Tait, W. S.; *Corrosion* (Houston, TX, U. S.) **1978**, *34*, 214.
- Tait, W. S.; *Corrosion* (Houston, TX, U. S.) **1979**, *35*, 296.
- [http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/111\\_93.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/111_93.htm), acessada em Junho 2011 e Portaria n. 36/MS/GM, de 19 de Janeiro de 1990, *Diário Oficial da União*, de 23/01/1990.

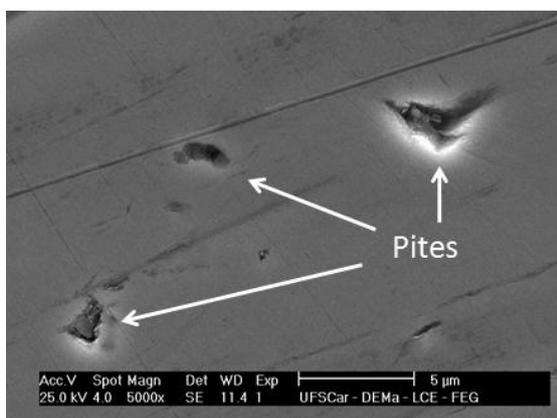
## CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA-AUTOCLAVE PARA MEDIDAS ELETROQUÍMICAS A ALTAS TEMPERATURAS

Elivelton Alves Ferreira, Ferminio Cesar Polachini, Cecílio Sadao Fugivara e Assis Vicente Benedetti\*

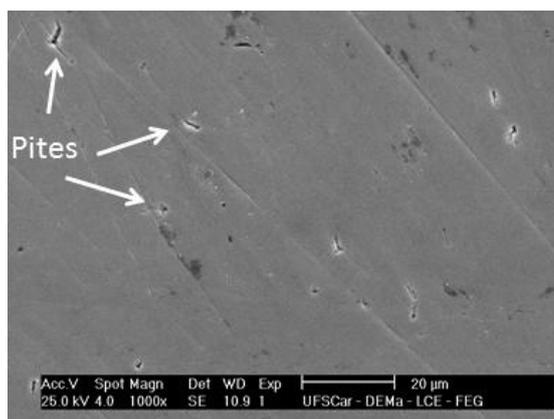
Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-970 Araraquara-SP, Brasil



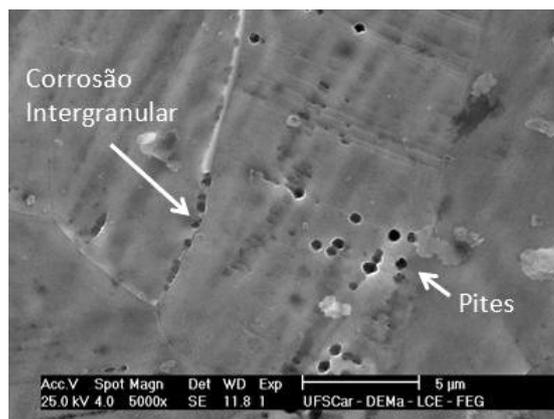
**Figura 1S.** Imagens mostrando os detalhes da autoclave (A e B) com possibilidade de realização de medidas eletroquímicas a altas temperaturas com pressões de no máximo 20 bar



**Figura 2S.** Micrografia SEM da superfície do aço inoxidável 316L depois da curva de polarização registrada em solução aquosa contendo 0,02 wt.% de NaCl e 1 wt.% de  $H_2SO_4$  a  $110^\circ C$  (ver Figura 3)



**Figura 3S.** Micrografia de SEM do aço inoxidável 316L depois da curva de polarização registrada na mistura etanol/água (65 wt.% de etanol + 35 wt.% de água) com 0,02 wt.% de NaCl e 1 wt.% de  $H_2SO_4$  a  $110^\circ C$  (ver Figura 4)



**Figura 4S.** Micrografias SEM da superfície do aço inoxidável 316L depois da curva de polarização registrada em solução contendo a mistura etanol/água (65 wt.% de etanol + 35 wt.% de água) com 0,35 wt.% de NaCl e 1 wt.% de  $H_2SO_4$  a  $110^\circ C$  (ver Figura 5)