

ES ESTUDOS POTENCIOMÉTRICOS DA ADSORÇÃO DE ÁLCOOIS INSATURADOS 0
SOBRE O ELETRODO DE COBRE EM MEIO H_2SO_4 DILUÍDO

Reinaldo Simões Gonçalves e Luciano Valmir das Chagas

Departamento de Química. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM. Santa Maria, RS.

RESUMO

Estudos potenciométricos mostram a interação entre a superfície do eletrodo de cobre e os álcoois propílico ($H_3C-CH_2-CH_2OH$), alílico ($H_2C=CH-CH_2OH$) e propargílico ($HC\equiv C-CH_2OH$). Destes, apenas os álcoois alílico e propargílico alteraram o valor do potencial de equilíbrio do eletrodo, quando adicionados na solução aquosa de H_2SO_4 . O valor do deslocamento do potencial indica uma interação muito forte, caracterizando, inclusive, uma adsorção química, muito estável com o tempo. O eletrodo responde rapidamente à presença dos álcoois e depende diretamente da concentração adicionada. Soluções ácidas mais concentradas não interferem na adsorção dos compostos. No entanto, a presença de oxigênio dissolvido na solução diminui, mas não impede o deslocamento do potencial do eletrodo. O aumento da temperatura da solução mostrou que o álcool alílico se adsorve mais fracamente do que o álcool propargílico, visto que o deslocamento do potencial de equilíbrio foi menor.

SUMMARY

GONÇALVES, R.S. and CHAGAS, L.V. das. 1990. Potentiometric studies of the adsorption of unsaturated alcohols on copper electrode in H_2SO_4 aqueous solutions. *Ciência e Natura*, 11:55-68, 1989

Potentiometric studies show the interaction between the copper surface electrode and propanol alcohol ($H_3C-CH_2-CH_2OH$), allyl alcohol ($H_2C=CH-CH_2OH$) and propargyl alcohol ($HC\equiv C-CH_2OH$). From them, only allyl alcohol and propargyl alcohol change the value of the electrode potentials, when the organic compounds are added to the solutions. The potential shifts suggest a strong interaction, with a chemical and stable adsorption of the alcohols on the surface electrode. The electrode potentials change quickly in the presence of the alcohols and depend on the concentration that is added. The adsorption of the alcohols depends on the acid concentration of the solution but it depends on the dissolved oxygen concentration. The shifts of the electrode potentials are lower in aerated solutions than in deaerated solutions, with both alcohols. The potential-time curves at $65^\circ C$ shown that allyl alcohol adsorption is weaker at high temperatures. However, the propargyl alcohol adsorption depends on the temperature of the solutions.

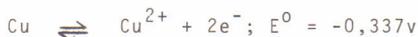
INTRODUÇÃO

O interesse de se caracterizar a interação entre a superfície de um metal e um composto orgânico, tem por meta a sua aplicação para fins de inibição dos processos de corrosão eletroquímica, a que estão sujeitos os metais nos mais variados meios.

As curvas potencial-tempo permitem visualizar esta interação, principalmente, pela resposta do equipamento que mostra o deslocamento do potencial de equilíbrio no instante da contaminação do meio com o composto orgânico estudado.

Alguns autores (1) utilizam o método para avaliar a tendência à corrosão do metal num determinado meio, ressaltando, inclusive, a sua aplicação para estudos com superfícies pintadas.

O cobre metálico e suas ligas, devido às suas propriedades físicas e químicas, tem aplicação em muitas áreas de interesse industrial (2). O cobre pode ser classificado como um metal nobre e resistente à corrosão (3), no entanto, em soluções de ácidos oxidantes ou aeradas a corrosão pode ser intensa. A dissolução anódica do metal ocorre de acordo com a reação (2):



A modificação do meio agressivo torna-se muito mais econômico do ponto de vista do controle dos processos de corrosão, a que estão submetidas as peças desse metal. Essa, pode ser feita com a adição de certos compostos que possam inibi-los, aumentando a vida útil do metal sem alterar suas características mecânicas.

Os primeiros estudos feitos sobre aço (4) em nossos laboratórios evidenciaram a atuação do álcool propargílico como inibidor dos processos de corrosão, mesmo em meio ácido. Outros autores (5 e 6), utilizando metodologia apropriada, propuseram um mecanismo associado ao processo de inibição, com a formação de um filme polimérico sobre a superfície do corpo de prova.

Um dos inibidores mais comuns para o cobre e suas ligas, em meio ácido, é o tiocianato de benzila (1), um composto com alta eficiência de proteção.

O presente trabalho objetivou avaliar a utilização de álcoois insaturados simples como inibidores dos processos de corrosão do cobre em meio ácido aerado, como alternativa para substituir um composto complexo por um mais simples.

Os estudos potenciométricos tiveram como proposta inicial, apenas descobrir se existe ou não alguma interação entre a superfície do eletrodo de cobre e os álcoois: propílico ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$), alílico ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$) e propargílico ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$), quando adicionados no meio. Os resultados apresentados abaixo ressaltam a adsorção dos compostos insaturados sendo, porém, impossível avaliá-los quanto à sua atuação sobre a velocidade de corrosão do cobre na presença dos

mesmos. Esta informação deverá ser obtida com outros métodos eletroquímicos e por ensaios de perda de massa. No entanto, preferiu-se adotar como nomenclatura o termo inibidor para evidenciar a possibilidade de aplicação dos compostos testados nos diferentes meios aquosos ácidos.

MATERIAL E MÉTODOS

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados a partir de uma lâmina de cobre com 99,7% de pureza da Merck com, 0,02mm de espessura. Estes, foram cortados na forma de um quadrado com 2,0 cm de lado e soldados a um fio de cobre. O ponto foi isolado com araldite. Todo o sistema fica embutido em um tubo de vidro, para maior facilidade no manuseio.

Depois de pronto o eletrodo é polido mecanicamente com alumina do tipo T da Merck e, em seguida, desengraxado com tetracloreto de carbono, acetona e álcool, todos reagentes de grau analítico. Após, é mergulhado diretamente na solução trabalho.

Nos primeiros ensaios realizados, o eletrodo foi polido mecanicamente com lixa d'água 600. No entanto, devido à pouca reprodutibilidade do valor do potencial de equilíbrio do eletrodo, esse processo foi substituído pelo polimento com alumina.

Todos os ensaios foram feitos em soluções aquosas ácidas utilizando H_2SO_4 p.a. da Merck. Para se evitar erros de preparação, dispunha-se de uma grande quantidade de solução estoque 1,0 N, sendo que todas as outras foram obtidas a partir da diluição desta.

As experiências relativas àquelas em meio desaerado, foram feitas borbulhando-se nitrogênio pela solução, durante uma hora. O borbulhamento de nitrogênio, bem como a agitação mecânica da solução continua mesmo durante as medidas.

Foram testadas duas temperaturas, $(25,0 \pm 0,5) ^\circ C$ e $(65,0 \pm 0,5) ^\circ C$, sendo que o controle das mesmas na solução de trabalho foi feita colocando-se a célula em um banho-maria.

Os potenciais do eletrodo de cobre foram medidos com relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS) em contato com a solução por um capilar de Luggin.

Depois de equilibrado o potencial do eletrodo de cobre, adicionava-se a solução contendo o inibidor diretamente na de trabalho. Para se evitar erros de diluição, as soluções com inibidor foram preparadas na mesma concentração em H_2SO_4 da de trabalho, e eram 2,0 M em relação ao inibidor. Desta forma para se obter 200,0 ml de solução de trabalho contendo inibidor a uma concentração de 1,0 mM adicionava-se 0,1 ml da solução estoque. Os álcoois utilizados no preparo das mesmas eram: propanol-1 (p.a. Merck), propen-2-ol-1 (p.a. Riedel de Haën) e propin-2-ol-1 (p.a. Riedel de Haën).

A variação do potencial do eletrodo de cobre foi acompanhada

com multímetros digitais de bancada, registrando-se os valores em tempos pré-determinados durante uma hora após a adição do álcool. O potencial inicial tabelado refere-se ao do eletrodo na ausência do inibidor, equilibrado após o pré-tratamento eletroquímico aplicado na mesma solução de trabalho.

Todos os ensaios foram feitos em triplicata de modo a se ter um valor seguro que representasse o comportamento médio do eletrodo em cada solução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Potencial de Equilíbrio

Devido ao processo de desengraxe a que o eletrodo é submetido, após o polimento mecânico, aplicou-se um tratamento eletroquímico de tal modo que se tenha certeza que a superfície metálica esteja limpa de qualquer composto orgânico eventualmente adsorvido e, que a coloque nas mesmas condições iniciais em todos os ensaios. Nesse sentido, polarizou-se anodicamente o eletrodo por 5 segundos, na solução de trabalho assim, tanto o eletrodo, quanto os compostos adsorvidos, são oxidados. Imediatamente após, se invertem as polaridades de forma a se polarizá-lo catodicamente durante 15 segundos. Esta, tem por objetivo reduzir todo óxido formado na superfície. Os potenciais do eletrodo começam a ser medidos logo após este pré-tratamento. A Figura 1 apresenta a variação do potencial de eletrodo de cobre em função do tempo de contato com a solução ácida 1,0 N a 25°C e 65°C. Em todos os ensaios fez-se este controle, de modo que foi possível fixar o tempo de 30 minutos para a estabilização do mesmo. Logo após este tempo, adiciona-se o inibidor.

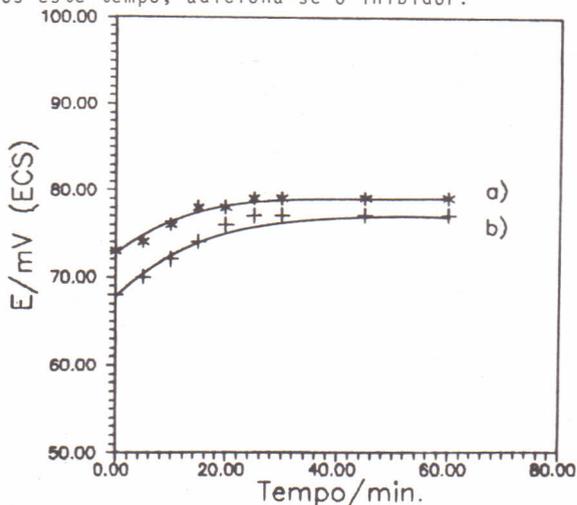


Figura 1 - Variação do potencial do eletrodo de cobre imerso em ácido sulfúrico 1,0N, aerado, após o pré-tratamento eletroquímico em a) 25°C e b) 65°C.

Efeito da Concentração do Inibidor

A adição de determinados compostos no meio agressivo pode induzir ao deslocamento do potencial de repouso dos eletrodos metálicos devido à sua interação com a superfície metálica, inibindo um dos processos eletroquímicos envolvidos (7). A quantidade de inibidor adicionado pode aumentar ou não o valor da variação relativa do potencial do eletrodo. Nas curvas apresentadas abaixo, procurou-se determinar qual a concentração de inibidor que desloca o potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre em valores acima de 50mV. Estes ensaios foram feitos em soluções desaeradas para se evitar uma eventual oxidação dos orgânicos adicionados. Além disto, os eletrodos nestas experiências foram, inicialmente, polidos mecanicamente com lixa d'água 600. Este tipo de polimento mostrou pouca reprodutibilidade dos valores dos potenciais de equilíbrio. Isto exigiu que se modificasse o tratamento mecânico, substituindo a lixa por alumina.

Propanol-1

A Figura 2 apresenta a variação do potencial de repouso do eletrodo de cobre polido mecanicamente com lixa d'água, mergulhado em H_2SO_4 0,1 N à $65^\circ C$, após a adição de propanol-1 em três concentrações. Comparativamente pode se afirmar que, mesmo em soluções com diferentes concentrações, o propanol-1 não oferece qualquer evidência de que esteja atuando sobre a superfície do eletrodo uma vez que a variação de seu potencial está dentro do erro experimental do método. Os potenciais iniciais de equilíbrio apresentam-se com valores diferentes devido ao polimento mecânico aplicado ao eletrodo feito com lixa d'água. A modificação para o polimento com alumina os aproximou bastante.

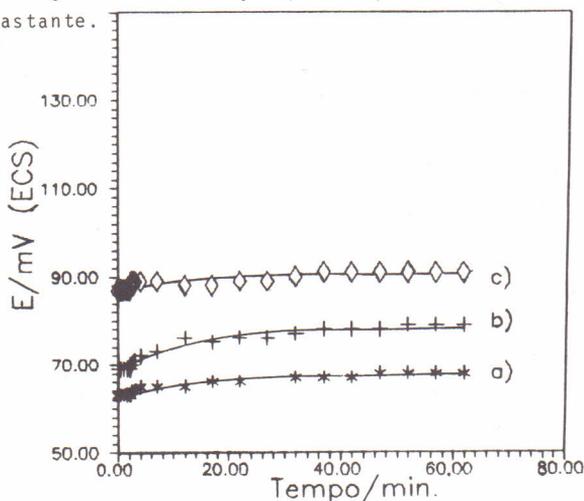


Figura 2 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre em ácido sulfúrico 0,1N a $65^\circ C$, após a adição de propanol nas concentrações: a) 1,0 mM; b) 5,0 mM e c) 10,0 mM.

Álcool Alílico (Propen-2-OL-1)

A insaturação observada neste composto, $H_2C=CH-CH_2OH$, tal vez seja a responsável pelas variações nos valores dos potenciais de equilíbrio do eletrodo de cobre, quando da adição do composto no meio, conforme pode ser observado na Figura 3. A ação do inibidor sobre o potencial de repouso é quase instantânea e a variação do seu valor, proporcional à concentração de inibidor adicionado. A esta variação pode-se atribuir uma adsorção química sobre a superfície do eletrodo. Foram testadas três concentrações de inibidor, sendo 10,0 mM a mais concentrada, para não descaracterizar a atuação do álcool como inibidor de corrosão.

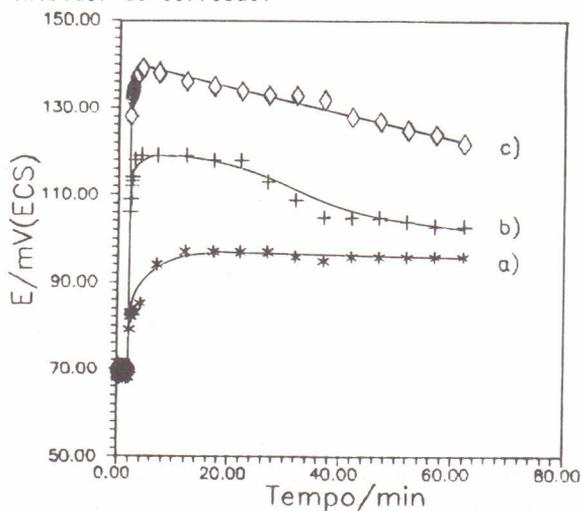


Figura 3 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre em ácido sulfúrico 0,1N a 65°C, após a adição de álcool alílico nas concentrações: a) 1,0 mM; b) 5,0 mM e c) 10 mM.

Álcool Propargílico (Propin-2-OL-1)

O álcool propargílico também apresenta uma insaturação, $HC\equiv C-CH_2OH$, que pode estar associada ao rápido deslocamento do potencial do eletrodo de cobre. A Figura 4 confirma a dependência da variação do potencial com a concentração do inibidor. A velocidade de deslocamento do potencial do eletrodo pode-se associar uma adsorção química quase instantânea.

Em todas as curvas é notável a estabilidade da interação entre o composto e a superfície do eletrodo visto que o potencial se mantém praticamente inalterado até o fim do ensaio.

Efeito da Concentração do Ácido Sulfúrico

Estes ensaios tiveram por objetivo avaliar a interação entre os álcoois e a superfície do eletrodo em diferentes condições de agressividade da solução. O aumento da concentração de ácido

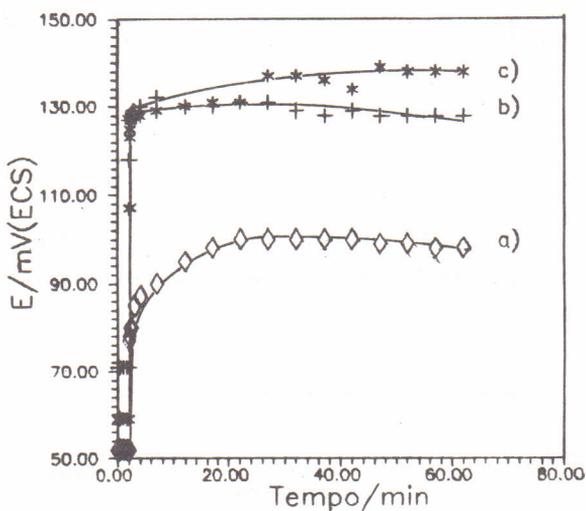


Figura 4 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre imerso em ácido sulfúrico 0,1N a 65°C, após a adição de álcool propargílico nas concentrações: a) 1,0 mM; b) 5,0 mM e c) 10 mM.

sulfúrico na solução de trabalho poderia, além de alterar a força iônica da mesma, provocar reações paralelas entre o próton e os ânions de modo a prejudicar a sua atuação na superfície do eletrodo. Todos os resultados apresentados a seguir foram obtidos a partir do novo polimento mecânico aplicado ao eletrodo de trabalho, utilizando a alumina como agente abrasivo. O efeito da modificação do processo de polimento pode ser visualizado comparando-se os potenciais iniciais das curvas potenciométricas obtidas nas mesmas condições. Além disso, as soluções de trabalho não foram desaeradas com nitrogênio, ou seja, a concentração de oxigênio dissolvido não foi diminuída, estando no seu nível normal, nas condições do laboratório.

A Figura 5 apresenta o comportamento das curvas que definem o potencial do eletrodo de cobre mergulhado em ácido sulfúrico 0,1N e 1,0N a 25°C. A adição do propanol-1 no meio, praticamente não altera o valor do potencial do eletrodo, indicando nenhuma interação com a superfície do mesmo.

O álcool Alílico manteve a sua atuação sobre a superfície do eletrodo nas duas soluções, como se vê na Figura 6. O aumento na concentração de ácido sulfúrico não chega a prejudicar a estabilidade da ligação química formada quando da adsorção do composto sobre a superfície do eletrodo. A esta, atribuiu-se o deslocamento do potencial de equilíbrio do eletrodo, no instante da adição do álcool.

As mesmas observações se aplicam aos ensaios feitos com o álcool propargílico. A Figura 7 apresenta a atuação do álcool sobre a superfície do eletrodo nas duas soluções ácidas. Além do rápido

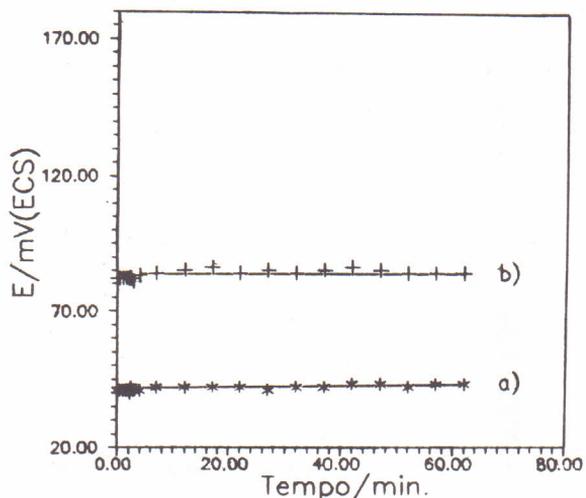


Figura 5 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre após a adição de propanol-1, 10 mM, nas soluções de ácido sulfúrico: a) 0,1N e b) 1,0N a 25°C e em meio aerado.

deslocamento do potencial de equilíbrio do eletrodo, logo após a adição do inibidor, se observa também, que o novo potencial se mantém estável durante o tempo de leitura, confirmando uma adsorção química sobre a superfície do eletrodo.

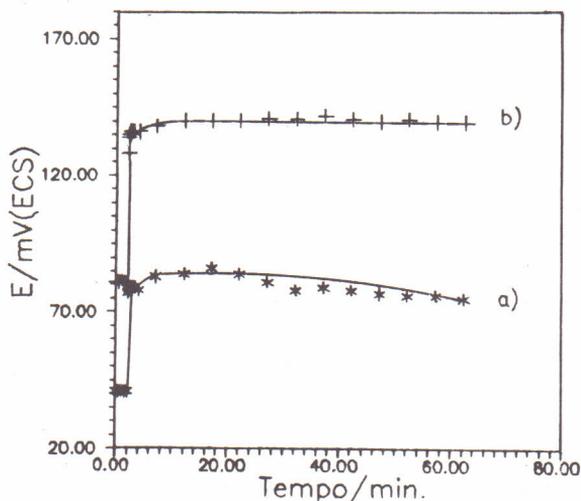


Figura 6 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre após a adição de álcool alílico 10 mM, nas soluções de ácido sulfúrico: a) 0,1N e b) 1,0 N a 25°C e em meio aerado.

Efeito da Concentração de Oxigênio Dissolvido na Solução

Os ensaios realizados na ausência e na presença de oxigênio

dissolvido nas soluções, nas condições do laboratório, confirmam a sua influência no comportamento do inibidor.

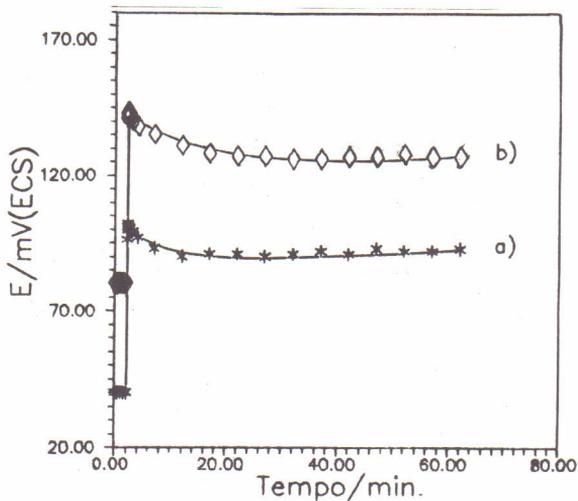


Figura 7 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre após a adição de álcool propargílico 10 mM nas soluções de ácido sulfúrico : a) 0,1 N e b) 1,0 N a 25°C e em meio aerado.

A Figura 8 apresenta a variação do potencial de repouso do eletrodo de cobre, quando da adição de propanol-1 no meio aerado e desaerado. Mesmo para este composto, ainda se observa uma diferença na variação do valor do potencial nas duas soluções.

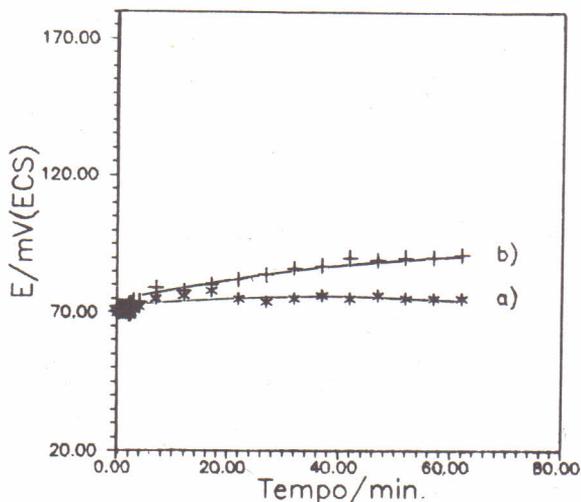


Figura 8 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre imerso em ácido sulfúrico 1,0 N, a 25°C, após a adição de álcool propílico 10 mM em meio: a) aerado e b) desaerado.

De forma semelhante, o álcool alílico interage mais fortemente com a superfície do eletrodo, na ausência de oxigênio no meio, conforme se observa na Figura 9. Nela percebe-se, pela reprodutibilidade do valor do potencial inicial do eletrodo, que existe uma relação direta entre o oxigênio dissolvido no meio, e o comportamento do eletrodo na presença do inibidor.

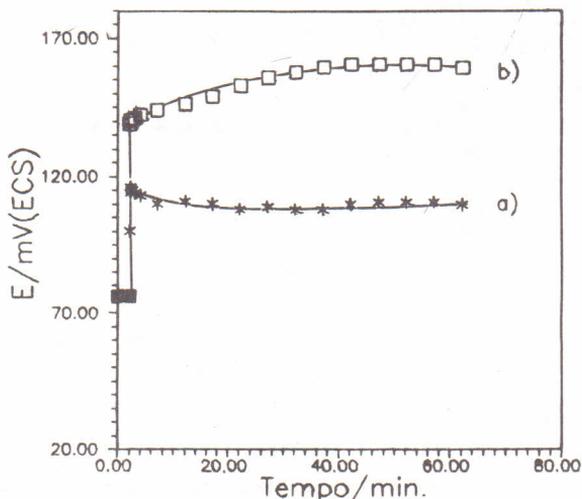


Figura 9 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre imerso em ácido sulfúrico 1,0 N a 25°C, após a adição de álcool alílico 10 mM em meio: a) aerado e b) desaerado.

No caso do álcool propargílico a influência do oxigênio também é notada, como se observa na Figura 10. O deslocamento do valor do potencial de equilíbrio, quando da adição do inibidor, é mais acentuado na ausência de oxigênio na solução.

Estas diferenças nas curvas podem estar relacionadas:

a) com uma rápida oxidação da superfície do eletrodo no meio aerado, colocando uma superfície diferente quando da interação com o álcool; porém, nesse caso, o valor do potencial inicial de equilíbrio deveria ser diferente nas duas soluções;

b) com a oxidação do álcool adicionado pelo oxigênio dissolvido no meio, o que diminuiria a sua concentração, devido a presença de certos tipos de radicais existentes no meio, que rapidamente interagiriam com os mesmos.

Esta última hipótese parece ser a mais viável uma vez que não se dispõe de evidências que comprovem que as duas superfícies dos eletrodos são diferentes.

Efeito da Temperatura

A pequena diferença observada nos valores dos potenciais iniciais de equilíbrio do eletrodo de cobre está relacionada com a

temperatura pela equação de Nernst(8). No entanto, o deslocamento do valor do potencial do eletrodo quando da adição do inibidor depende diretamente da sua maior ou menor facilidade de interação com o inibidor. Esta, pode estar relacionada com a temperatura da solução.

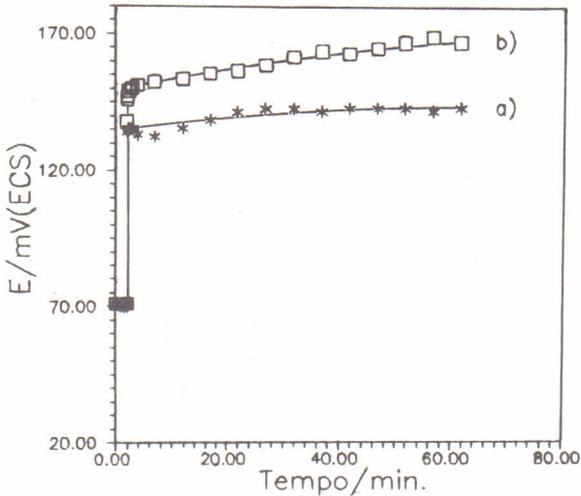


Figura 10 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre imerso em ácido sulfúrico 1,0 N a 25°C, após a adição de álcool propargílico 10 mM em meio: a) aerado e b) desaerado.

De forma coerente com os dados anteriores, os estudos feitos com o Propanol-1 não mostraram nenhuma variação apreciável do potencial do eletrodo de cobre, tanto a 25°C como a 65°C.

A Figura 11 apresenta a influência da temperatura da solução de trabalho, sobre o potencial do eletrodo de cobre quando da adição de álcool alílico no meio. Nela, percebe-se uma variação menor do potencial de repouso do eletrodo a altas temperaturas. Este efeito pode estar relacionado com a diminuição da interação entre a superfície do eletrodo e o inibidor, evidenciando uma adsorção química mais fraca.

Uma influência oposta se observa quando se adiciona álcool propargílico no meio, em diferentes temperaturas, como mostra a Figura 12. Neste caso, fica evidente que a adsorção do inibidor sobre a superfície do eletrodo é muito mais forte que os outros álcoois. O que se destaca, também, é a sua estabilidade com o tempo de leitura.

CONCLUSÃO

O método potenciométrico, permitiu explorar algumas variáveis inerentes à interação entre a superfície do eletrodo de cobre e alguns álcoois simples insaturados. Os resultados obtidos evidenciam

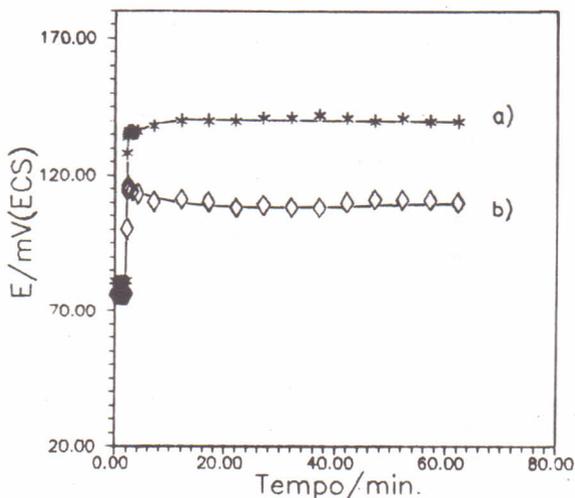


Figura 11 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre imerso em ácido sulfúrico 1,0 N, aerado, após a adição de álcool alílico 10 mM, nas temperaturas: a) 25°C e b) 65°C.

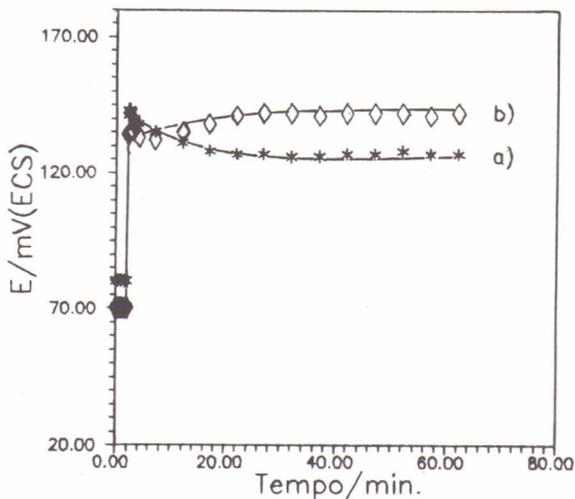


Figura 12 - Variação do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre imerso em ácido sulfúrico 1,0 N, aerado, após a adição de álcool propargílico 10 mM, nas temperaturas: a) 25°C e b) 65°C

uma adsorção química estável sobre o eletrodo, de tal modo que o álcool alílico e o álcool propargílico podem ser indicados como possíveis inibidores do processo de corrosão do cobre no meio estudado. Como o deslocamento do potencial se deu na direção anódica, pode-se supor que sua atuação esteja se dando sobre a reação anódica

de oxidação; ou inibindo-a, ou pela formação de um filme polimérico estável sobre a superfície do eletrodo, ou pela formação de um complexo estável, aderente e pouco solúvel de cobre.

Dos álcoois estudados apenas os que possuíam insaturações na estrutura deslocaram o valor do potencial de equilíbrio do eletrodo de cobre, ou seja, o álcool alílico e o álcool propargílico.

O valor do deslocamento do potencial de repouso do eletrodo depende da concentração de oxigênio dissolvido na solução, mas não inibe a atuação dos compostos sobre a superfície do eletrodo.

O mesmo se observou nos ensaios com soluções mais agressivas, ou seja, a solução 10 vezes mais concentrada em ácido sulfúrico não impediu a adsorção dos compostos sobre a superfície do eletrodo.

O que se notou também foi a dependência da atuação do álcool alílico com a temperatura. A esta influência, pode-se associar muitos fatores tais como: pouca estabilidade do filme polimérico formado, ou pouca estabilidade do complexo com cobre. Já o álcool propargílico não depende da temperatura para sua interação com a superfície do eletrodo, evidenciando a possibilidade de sua aplicação como inibidor de corrosão de trocadores de calor, cujo metal base é o cobre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio concedido na forma de bolsa de pesquisador (RSG) e de bolsa de Iniciação Científica (LVC).

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. UHLIGH, H.H. (Editor) *The corrosion handbook*. John Wiley & Sons, Inc. 1948. 1188 p.
2. UHLIGH, H.H. *Corrosion y control de corrosion*. URMO, S.A., Espanha, 1975. 393 p.
3. SCHWEITZER, P.A. *Corrosion and corrosion protection handbook*. Marcel Dekker, Inc. 1983. 521 p.
4. SPINELLI, A. *Comportamento eletroquímico do álcool propargílico sobre o eletrodo de aço ABNT 1006 em meio ácido sulfúrico diluído*. Dissertação de Mestrado, UFSM, 1988. 115 p.
5. SRHIRI, A.; BACHIR, A.B. *Inhibition mechanism of iron and iron steel corrosion by propargyl alcohol in sulfuric acid media*. Arm. Univ. Ferrara, Sez 5 Serppl. 1980. 7:897-907. CA: 94: 107416h.
6. AKSUT, A.A. *The corrosion of iron in propargylic alcohol and sulfuric acid and reduction mechanism of propargylic alcohol*. *Electrochim. Acta*, 28(9), 1177-84 (1983).

7. PUTILOVA, I.N.; BALEZIN, S.A. and BARANNIK, V.P. *Metallic corrosion inhibitors*, Pergamon Press, 1960. 196 p.
8. BOCKRIS, J.O.M. and REDDY, A.K.N. *Modern electrochemistry*, 6^a edição, 1977. Vol. 1 e 2.

Recebido em novembro, 1989; aceito em janeiro, 1990.