

**Universidade Estadual Paulista**  
**“Júlio de Mesquita Filho”**  
**UNESP**

**“Estudo da eficiência de inibidores voláteis de corrosão para o aço Galvannealed”**

Paloma Cardoso da Rosa

*Dissertação de Mestrado*

Araraquara  
2009

**Universidade Estadual Paulista**  
**“Júlio de Mesquita Filho”**  
**UNESP**

**“Estudo da eficiência de inibidores voláteis de corrosão para o aço Galvannealed”**

Orientador: Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara  
Co-orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

Paloma Cardoso da Rosa

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,  
Campus de Araraquara, para obtenção do título de Mestre em  
Química (Área de Concentração: Físico-Química).

Araraquara  
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

R788e Rosa, Paloma Cardoso da  
Estudo da eficiência de inibidores voláteis de corrosão para o aço  
Galvannealed / Paloma Cardoso da Rosa. - Araraquara : [s.n], 2009  
113 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de  
Química

Orientador: Cecílio Sadao Fugivara

Co-orientador: Assis Vicente Benedetti

1. Corrosão. 2. Inibidores. 3. Aço. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de  
Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

PALOMA CARDOSO DA ROSA

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Química.

Araraquara, 03 agosto de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato  
Faculdade de Engenharia – UNESP, Guaratinguetá

Prof. Dr. Pablo Alejandro Fiorito  
Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André

## **Paloma Cardoso da Rosa**

Nascimento: 24 de Dezembro de 1981  
Nacionalidade: Brasileira  
Naturalidade: Pelotas – RS  
Estado Civil: Solteira  
Filiação: Gavina Mariléia Cardoso da Rosa e Julemir Rosa da Rosa  
Endereço: Rua Demétrio Ribeiro, n. 859, Pelotas – RS  
E-mail: palomacardoso@gmail.com

### **Formação Acadêmica**

#### **Licenciatura Plena em Química**

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – Concluído em Dezembro de 2006.

#### **Ensino Médio Profissionalizante – Técnico em Química**

Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas – Concluído em Abril de 2001.

### **Trabalhos apresentados**

Trabalho apresentado no 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, de 7 a 12 de setembro de 2008, Sevilha, Espanha. Título: **Study of the efficiency of VCI to protect Galvannealed against corrosion**. Autores: *Paloma Cardoso da Rosa*, Mônica Freitas da Silva, Mônica Sumie Okuda, Assis Vicente Benedetti e Cecílio Sadao Fugivara.

Trabalho apresentado no XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, de 19 a 23 de abril de 2009, Fortaleza, Ceará, Brasil. Título: **Avaliação de inibidores voláteis de corrosão aplicados ao aço Galvannealed**. Autores: *Paloma Cardoso da Rosa*, Assis Vicente Benedetti e Cecílio Sadao Fugivara.

Dedico...

à minha mais que irmã  
Claudia, pelo apoio em todos  
os momentos da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me dar força e coragem para iniciar e concluir este projeto.

À Pâmela, razão de tudo.

Ao Matheus que, mesmo não estando presente desde o início, pode dar o apoio mais que necessário, tornando os períodos mais difíceis em mais doces. Espero que este passo seja o marco do início da nossa jornada.

À minha família que, mesmo distante, esteve presente como possível, me incentivando em todos os momentos.

Aos colegas que participam e participaram do grupo GEMAT: Antonio, Daniel, Dilton, Elivelton, Marina, Mônica Freitas, Mônica Okuda, Patrícia e Toni, pelo apoio e companhia em muitos momentos, em especial ao Adriano, por estar sempre presente e ser fundamental para conclusão desta etapa, e a Karina, pois seu apoio foi determinante na reta final deste projeto.

Às minhas amigas: Érica, Fabíola, Luciana, Mônica, Neide, Sahra, Thaísa e Renata, pelas conversas e momentos especiais, fundamentais para o equilíbrio necessário até aqui.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pelo apoio e orientação, imprescindíveis para finalização deste projeto.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti, que admiro muito, pelos momentos de discussão que fortaleceram este trabalho e pelo seu apoio e compreensão em todos os momentos.

À D. Maria Helena e Seu Sebastião, não somente pelo apoio técnico, mas também pessoal, sempre com muito carinho, dedicação e respeito.

Ao Prof. Dr. Gilberto Arruda, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, pelo incentivo, pois sem ele este trabalho não teria começado.

Aos novos colegas da UFABC, por terem a paciência até a conclusão deste trabalho e pelas palavras de estímulo, sempre bem vindas.

Ao Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP.

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho.

**Resumo:**

Neste trabalho foram estudados inibidores voláteis de corrosão (VCIs) utilizados na proteção do aço Galvannealed (aço laminado a frio revestido com Zn para produzir uma liga Zn-Fe) muito empregado na indústria automobilística. Ao contrário dos inibidores de corrosão convencionais, os VCIs apresentam a vantagem de que seu vapor pode atingir toda a superfície da peça, além de não interferir em tratamentos posteriores. O método mais empregado para avaliar a eficiência de VCIs é o da câmara úmida, que permite simular condições próximas daquela que a amostra é normalmente submetida, apesar de demandar longo tempo de teste e dedicação do operador para analisar as amostras. A câmara foi construída com controle de tempo, temperatura e umidade para simular as condições de armazenamento e transporte das peças na presença do VCI. As possíveis propostas alternativas para substituir o método da câmara úmida foram: as técnicas eletroquímicas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e análise do ruído eletroquímico (ENA). Embora os ensaios eletroquímicos forneçam os valores de resistência à corrosão, informações sobre o processo eletroquímico do sistema metal-VCI e são relativamente rápidos, estes ensaios não apresentaram linearidade nos resultados, o que impossibilitou a avaliação dos inibidores a partir destes dados. Uma possível explicação, para a não linearidade dos resultados obtidos nos testes eletroquímicos, pode estar relacionada à instabilidade do sistema, uma vez que o VCI sendo volátil se difunde para o ambiente durante o manuseio da amostra, dificultando a reprodutibilidade dos dados. Por essa razão, o método da câmara úmida foi considerado o mais adequado na avaliação da eficiência dos VCIs.

**Palavras-chave:** Inibidores voláteis de corrosão, Galvannealed, Testes de corrosão em câmara úmida.

**Abstract:**

In this work volatile corrosion inhibitors (VCIs) had been studied and used for protecting the Galvannealed steel (cold plated steel coated with Zn to produce a Zn-Fe alloy), which is largely employed in the automobile industry. In contrast of conventional corrosion inhibitors, VCIs present the advantage that their vapor can reach all over the metallic surface and cause no interference with posterior surface treatments. The humidity chamber method is the most used to evaluate the efficiency of VCIs in protecting Galvannealed. It allows simulating conditions similar to that the sample is normally submitted, but demands a long time for testing and requires a greater dedication of the operator to analyze the samples. The humidity chamber constructed allows controlling the exposition time, temperature and humidity in order to simulate the conditions of storage and transport of pieces in the presence of VCI. However, the possible alternatives to replace the humidity chamber method were: electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise analysis (ENA). Although the electrochemical tests give the values of corrosion resistance, and considering that information about the electrochemical process of the metal-VCI system are relatively fast, these tests did not present linearity in the results what became impossible the inhibitors evaluation from these data. A possible explanation for the non-linearity of the obtained results in the electrochemical tests might be related to the instability of the system, once the VCI is volatile and diffuses to the air during the sample manipulation resulting in a difficulty of data reproducibility. For these reason, the humidity chamber method was considered the most adequate in the VCIs efficiency evaluation.

**Key words:** Volatile corrosion inhibitors, Galvannealed, Corrosion tests in humidity chamber.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema do mecanismo de inibição proposto por Balezin. ....	26
<b>Figura 2.</b> Micrografia da camada de Galvannealed sobre aço – corte transversal. ....	29
<b>Figura 3.</b> Diagrama de fase do sistema Fe-Zn. ....	30
<b>Figura 4.</b> Micrografia do Galvannealed e suas fases – corte transversal.....	30
<b>Figura 5.</b> Esquema da distribuição de pH durante a corrosão galvânica do par Zn/aço.	31
<b>Figura 6.</b> Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema zinco-água a 25 °C. ....	32
<b>Figura 7.</b> Diagramas das regiões de corrosão, inerte e passiva do zinco a 25 °C: (a) para soluções livres de CO <sub>2</sub> ; e (b) para soluções contendo CO <sub>2</sub> . ....	33
<b>Figura 8.</b> Diagrama de estabilidade, [Zn <sup>+2</sup> ] = 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 25 °C. ....	34
<b>Figura 9.</b> Esquema da programação de temperatura para o teste de câmara úmida segundo a norma IEC 68-2-30. ....	35
<b>Figura 10.</b> Esquema da programação de temperatura para o teste de câmara úmida segundo a norma ABNT-CB-43. ....	36
<b>Figura 11.</b> Diagrama esquemático mostrando a remoção da tendência linear. ....	39
<b>Figura 12.</b> Esquema mostrando a remoção da tendência linear para o transiente de potencial.....	39
<b>Figura 13.</b> Circuitos equivalentes usados na modelação de EIS: (a) processo com transferência de carga simples, (b) processo com controle difusional. ....	44
<b>Figura 14.</b> Imagens dos aparatos para o ensaio de câmara úmida: (a) porta amostra; (b) porta amostra já envolvido no plástico e dentro do frasco. ....	46
<b>Figura 15.</b> Representação esquemática da câmara úmida. ....	47
<b>Figura 16.</b> Esquema de montagem das amostras na câmara úmida. (a) sem proteção; (b) envolvida em filme plástico; (c) envolvida em filme plástico + sachê.....	47
<b>Figura 17.</b> Esquemas dos ensaios de câmara úmida: (a) ensaio 1, (b) ensaio 2, (c) ensaio 3, (d) ensaio 4, (e) ensaio 5.....	48
<b>Figura 18.</b> Imagem da célula eletroquímica utilizada para os ensaios de ENA. ....	49
<b>Figura 19.</b> Fluxograma ilustrativo dos ensaios preliminares de ENA.....	50
<b>Figura 20.</b> Fluxograma do ensaio de ENA com o novo lote. ....	51
<b>Figura 21.</b> Imagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de EIS. ....	52
<b>Figura 22.</b> Micrografias do Galvannealed sem tratamento. Aumento: (a) 500x, (b) 1500x. ....	53
<b>Figura 23.</b> Mapeamento do ferro obtido por MEV da superfície do Galvannealed. ....	54

<b>Figura 24.</b> Imagens obtidas por MEV do Galvannealed após 7 dias a 40 °C. (a) 2.000x; (b) 3.500x .....	54
<b>Figura 25.</b> Imagens obtidas por MEV do Galvannealed exposto ao caprilato de dodiclohexilamina por 7 dias a 40 °C. (a) 2.000x; (b) 3.500x.....	55
<b>Figura 26.</b> Ensaios preliminares: (a) ZnO + água, (b) ZnO + VCI + água, (c) óleo + água, (d) óleo + água + VCI. (VCI = benzoato de etanolamina).....	56
<b>Figura 27.</b> Imagem obtida por MO do Galvannealed antes do teste de câmara úmida.	56
<b>Figura 28.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed como recebida (controle-1) após 3 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (c) maior ampliação.....	57
<b>Figura 29.</b> Imagem obtida por MO do Galvannealed com óleo de laminação (controle- 2) após 18 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.....	57
<b>Figura 30.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed com óleo de laminação envolvido com o plástico com benzoato de etanolamina, após 18 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação. ....	58
<b>Figura 31.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed sem óleo de laminação envolvido com o plástico com benzoato de etanolamina, após 11 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação. ....	58
<b>Figura 32.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto ao benzoato de etanolamina e envolvido com o plástico com benzoato de etanolamina, após 9 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.....	59
<b>Figura 33.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto ao benzoato de etanolamina e envolvido com o plástico com benzoato de etanolamina, após 9 dias de ensaio de câmara úmida.....	59
<b>Figura 34.</b> Imagens obtidas por MO em diferentes regiões do Galvannealed (controle- 3), após 3 dias de ensaio de câmara úmida.....	60
<b>Figura 35.</b> Imagens obtidas por MO em diferentes regiões do Galvannealed envolvido em plástico isento de VCI (controle-4) após 16 dias de ensaio de câmara úmida. .....	61
<b>Figura 36.</b> Imagens obtidas por MO em diferentes regiões do Galvannealed envolvido em plástico isento de VCI (controle-4) após 19 dias de ensaio de câmara úmida. .....	61

<b>Figura 37.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto e envolvido em plástico FORNEC (amostra A) por 42 dias na câmara úmida.....	62
<b>Figura 38.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto e envolvido em plástico FORNEC (amostra B) por 42 dias na câmara úmida.....	62
<b>Figura 39.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à etanolamina e envolvida em plástico FORNEC por 1 dia na câmara úmida. ....	63
<b>Figura 40.</b> Imagens obtidas por MO obtido em diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à etanolamina e envolvida em plástico FORNEC por 2 dias na câmara úmida.....	63
<b>Figura 41.</b> Imagens obtidas por MO em diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, protegido com o plástico FORNEC + frasco diciclohexilamina, após 53 dias na câmara úmida. ....	63
<b>Figura 42.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões da amostra controle após 5 dias de ensaio de câmara úmida.....	64
<b>Figura 43.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed exposto à diciclohexilamina por 12 dias na câmara úmida.....	65
<b>Figura 44.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed exposto à diciclohexilamina por 14 dias na câmara úmida.....	65
<b>Figura 45.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à diciclohexilamina por 14 dias na câmara úmida. ....	66
<b>Figura 46.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à diciclohexilamina por 19 dias na câmara úmida. ....	66
<b>Figura 47.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed exposto à etanolamina por 6 dias na câmara úmida.....	66
<b>Figura 48.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto à etanolamina por: (a) 12 dias, (b) 19 dias na câmara úmida. ....	67
<b>Figura 49.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à etanolamina por 14 dias na câmara úmida. ....	67
<b>Figura 50.</b> Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à etanolamina por 19 dias na câmara úmida. ....	67

<b>Figura 51.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto ao benzoato de etanolamina por: (a) 12 dias, (b) 14 dias na câmara úmida. ....	68
<b>Figura 52.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto ao benzoato de etanolamina por: (a) 8 dias, (b) 12 dias na câmara úmida. ....	68
<b>Figura 53.</b> Imagem obtida por MO do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto ao benzoato de diciclohexilamina por: (a) 10 dias, (b) 17 dias na câmara úmida. ....	69
<b>Figura 54.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto ao benzoato de diciclohexilamina por: (a) 8 dias, (b) 12 dias na câmara úmida. ....	70
<b>Figura 55.</b> Imagens obtidas por MO da amostra controle após 18 dias de ensaio de câmara úmida. ....	71
<b>Figura 56.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à diciclohexilamina por: (a) 29 dias, (b) 46 dias e (c) 64 dias na câmara úmida.	72
<b>Figura 57.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto à diciclohexilamina por 50 dias na câmara úmida. ....	72
<b>Figura 58.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto, na câmara úmida, à etanolamina por: (a) 32 dias, com óleo de laminação; (b) 29 dias, sem óleo de laminação. ....	73
<b>Figura 59.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed com óleo de laminação exposto, na câmara úmida, ao caprilato diciclohexilamina por: (a) 21 dias, com óleo de laminação; (b) 76 dias, com óleo de laminação; (c) 25 dias, sem óleo de laminação. ....	73
<b>Figura 60.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed com óleo de laminação exposto, na câmara úmida, ao caprilato diciclohexilamina por: (a) 50 dias, com óleo de laminação; (b) 60 dias, com óleo de laminação; e (c) 50 dias, sem óleo de laminação. ....	74
<b>Figura 61.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto ao benzoato de etanolamina por: (a) 29 dias, com óleo de laminação; (b) 20 dias, sem óleo de laminação. ....	74
<b>Figura 62.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed isento de VCI após: (a) 18 dias, controle-2; (b) 26 dias, controle-1; e (c) 26 dias, controle-2. ....	76
<b>Figura 63.</b> Imagens obtidas por MO do Galvannealed isento de VCI após 32 dias: (a) controle-1; (b) controle-2. ....	77

<b>Figura 64.</b> Imagens obtidas por MO da amostra-2 expostas à diciclohexilamina por: (a) 11 dias; (b) 18 dias.....	77
<b>Figura 65.</b> Imagens obtidas por MO das amostras expostas à diciclohexilamina por 26 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.....	77
<b>Figura 66.</b> Imagens obtidas por MO das amostras expostas à diciclohexilamina por 32 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.....	78
<b>Figura 67.</b> Imagens obtidas por MO das amostras expostas à etanolamina por 4 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.....	78
<b>Figura 68.</b> Imagens obtidas por MO das amostras expostas à etanolamina por 11 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2. ....	79
<b>Figura 69.</b> Imagens obtidas por MO das amostras expostas à etanolamina por 18 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2. ....	79
<b>Figura 70.</b> Imagem obtida por MO da amostra-1 exposta ao caprilato de diciclohexilamina por 18 dias. ....	80
<b>Figura 71.</b> Imagens obtidas por MO das amostras expostas ao caprilato de diciclohexilamina por 26 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.....	80
<b>Figura 72.</b> Imagens obtidas por MO da amostra-2 expostas ao benzoato de diciclohexilamina por: (a) 4 dias ; (b) 18 dias. ....	80
<b>Figura 73.</b> Imagens obtidas por MO da amostra-1 exposta ao benzoato de diciclohexilamina na câmara úmida por: (a) 18 dias ; (b) 26 dias. ....	81
<b>Figura 74.</b> Imagens obtidas por MO das amostras expostas ao benzoato de etanolamina por: (a) 11 dias, amostra-1; (b) 18 dias, amostra-2.....	81
<b>Figura 75.</b> Imagens obtidas por MO das amostras expostas ao benzoato de etanolamina por 26 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2 . ....	81
<b>Figura 76.</b> ENA do Galvannealed após contato com o eletrólito ( $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) por 1 hora:(a) antes; (b) após DC Trend. ....	83
<b>Figura 77.</b> Espectro de admitância do BEt, 1 dia de câmara úmida, 6 horas em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	85
<b>Figura 78.</b> Espectro de admitância da amostra controle, 1 dia de câmara úmida, 6 horas em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	86
<b>Figura 79.</b> Resistência de ruído ( $R_n$ ) das amostras após 1 dia na câmara a $40^\circ\text{C}$ . Eletrólito: $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	88
<b>Figura 80.</b> Resistência de ruído ( $R_n$ ) das amostras após 7 dias na câmara a $40^\circ\text{C}$ . Eletrólito: $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	89

<b>Figura 81.</b> Resistência de ruído ( $R_n$ ) das amostras após 1 dia na câmara úmida. Eletrólito: NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3. ....	89
<b>Figura 82.</b> Micrografia óptica da amostra exposta ao BEt por 1 dia a 40 °C e 6 horas em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	90
<b>Figura 83.</b> Imagem obtida por MEV do Galvannealed exposto ao caprilato de diciclohexilamina por 7 dias a 40 °C. ....	91
<b>Figura 84.</b> Imagens obtidas por MO da amostra após 6 horas em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , exposta por 1 dia a CDi (a) e a amostra controle (b) na mesma condição. ....	92
<b>Figura 85.</b> Imagens obtidas por MO da amostra após 6 horas em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3, exposta por 1 dia ao BDi (a) e a amostra controle (b) na mesma condição. ...	92
<b>Figura 86.</b> Diagramas de impedância no plano complexo do Galvannealed acondicionado em estufa a 40 °C por 1 dia: (a) controle; (b) BDi; (c) Dic; (d) CDi; (e) BEt; (f) Eta. Diagramas registrados em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> após diferentes tempos de imersão: (▶)1h, ( )4h e (●)7h. ....	96
<b>Figura 87.</b> Exemplo de dados ajustados através do modelo de circuitos equivalentes: (a) amostra exposta por 1 dia ao BEt e após 1 hora em contato com o eletrólito NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; (b) amostra exposta a Dic e após 4 horas em contato com o eletrólito NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3; (c) amostra exposta ao BDi por 7 dias e após 7 horas em contato com o eletrólito NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	97
<b>Figura 88.</b> Circuito equivalente que ajusta os dados de EIS do Galvannealed nos diferentes VCIs. ....	97
<b>Figura 89.</b> Diagramas de impedância no plano complexo do Galvannealed acondicionado em estufa a 40 °C por 7 dias: (a) controle; (b) BDi; (c) Dic; (d) CDi; (e) BEt; (f) Eta. Diagramas registrados em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> após diferentes tempos de imersão: (▶)1h, ( )4h e (●)7h. ....	99
<b>Figura 90.</b> Imagens obtidas por MO da amostra exposta a Eta por 1 dia a 40 °C e 7 horas em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	100
<b>Figura 91.</b> Resultados de EIS em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3, célula 1. (a) Nyquist; (b) Bode; (c) Bode fase. ....	102
<b>Figura 92.</b> Resultados de EIS em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3, célula 2. (a) Nyquist; (b) Bode; (c) Bode fase. ....	102
<b>Figura 93.</b> Espectro de Nyquist dos dados obtidos nos testes preliminares em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , apanhado dos resultados para as amostras exposta aos VCIs por 1 dia e após 4 horas no eletrólito. ....	103

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Características físico-químicas dos inibidores e precursores. ....	28
<b>Tabela 2.</b> Abreviatura dos VCI utilizados neste trabalho. ....	45
<b>Tabela 3.</b> Resumo dos resultados obtidos no ensaio 1. ....	60
<b>Tabela 4.</b> Resumo dos resultados obtidos no ensaio 2. ....	64
<b>Tabela 5.</b> Resumo dos resultados obtidos no ensaio 3. ....	70
<b>Tabela 6.</b> Resumo dos resultados obtidos no ensaio 4. ....	75
<b>Tabela 7.</b> Resumo dos resultados obtidos no ensaio 5. ....	82
<b>Tabela 8.</b> Registro de potencial em função do tempo para ENA - após DC Trend – nos diferentes períodos e VCIs testados. ....	84
<b>Tabela 9.</b> Espectros de admitância para ENA - após DC Trend – nos diferentes períodos e VCIs testados. ....	87
<b>Tabela 10.</b> Registro de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) para as amostras após 1 ou 7 dias em câmara úmida. Eletrólito: NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	93
<b>Tabela 11.</b> Registro de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) para as amostras após 1 dia em câmara úmida. Eletrólito: NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3. ....	95
<b>Tabela 12.</b> Dados obtidos através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após 1 dia a 40 °C e em contato com o VCI, nos diferentes tempos de imersão em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	97
<b>Tabela 13.</b> Valores aproximados de resistência de transferência de carga (k $\Omega$ ) obtidas através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após 1 dia a 40 °C e em contato com VCI. ....	98
<b>Tabela 14.</b> Dados obtidos através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após 7 dias a 40 °C e em contato com o VCI, nos diferentes tempos de imersão em NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	100
<b>Tabela 15.</b> Valores aproximados de resistência de transferência de carga (k $\Omega$ ) obtidas através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após 7 dias a 40 °C e em contato com o VCI. ....	100
<b>Tabela 16.</b> Dados obtidos através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após 1 dia de câmara úmida e 4 horas em solução de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3 – célula 1. ....	101

<b>Tabela 17.</b> Dados obtidos através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após 1 dia de câmara úmida e 4 horas em solução de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3 – célula 2.....	101
--	-----

## **Lista de abreviaturas**

VCI – inibidor volátil de corrosão

ENA – análise do ruído eletroquímico

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica

BET – benzoato de etanolamina

BDi – benzoato de dicitclohexilamina

CDi – caprilato de dicitclohexilamina

Dic – dicitclohexilamina

Eta – etanolamina

MO – micrografia óptica

## Sumário

Introdução.....	20
Objetivos.....	23
Revisão Bibliográfica .....	24
1. Inibidores voláteis de corrosão .....	24
2. Galvannealed .....	28
3. Ensaio de corrosão acelerada - câmara úmida.....	35
4. Análise do ruído eletroquímico .....	36
5. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	43
Procedimento Experimental .....	45
1. Preparo e caracterização das amostras.....	45
2. Ensaio de corrosão acelerada - câmara úmida.....	46
3. Análise do ruído eletroquímico .....	49
4. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	51
Resultados e discussão .....	53
1. Caracterização das amostras.....	53
1.1 Galvannealed .....	53
1.2 Inibidores .....	55
2. Ensaio de corrosão acelerada - câmara úmida.....	56
3. Análise do ruído eletroquímico .....	83
4. Medidas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica .....	92
Conclusão .....	104
Referências .....	105

## Introdução

No transporte e armazenagem de peças metálicas pode ocorrer deterioração devido à ação da umidade, temperatura e poluentes atmosféricos antes destas serem utilizadas. Portanto, estas peças devem receber uma proteção, se possível, temporária para evitar sua degradação e permitir o seu pronto manuseio em seu destino. Dentre os protetores temporários para as peças metálicas, são bastante empregados os inibidores voláteis de corrosão, conhecidos como VCI (volatile corrosion inhibitors) [1]. Estes inibidores são compostos que se vaporizam na temperatura ambiente e condensam sobre a superfície metálica tornando-a menos suscetível à corrosão. A principal vantagem do VCI em relação aos métodos convencionais de controle da corrosão (aplicado diretamente sobre o metal), é que na fase gasosa o VCI atinge praticamente toda a superfície metálica, mesmo a de difícil acesso. O filme de VCI formado sobre o metal é bastante fino e, sendo facilmente removido por evaporação em ambientes abertos, não interfere no tratamento subsequente da superfície protegida [2].

Para proteger as peças de aço utilizando VCIs, geralmente são empregados sais derivados de aminas com ácidos benzóico, bórico ou caprílico, preparados na maioria das vezes em meio etanólico [2,3]. Procedimento semelhante tem sido adotado para proteger as chapas de aço revestidas com zinco e suas ligas, variando a natureza da amina e sua concentração na composição do VCI [2]. Entretanto, alguns VCIs eficientes na proteção de peças de aço, falharam na proteção de chapas de aço revestidas com zinco untadas com óleo de laminação. Foram observadas manchas de corrosão branca durante o transporte de peças construídas com chapas de aço Galvannealed (aço revestido com liga de composição Zn-8a12%Fe e espessura de  $\approx 10 \mu\text{m}$ ). Estas peças estavam envolvidas em sacos plásticos impregnados com VCI a base de sais de etanolamina, próximas a pacotes abertos com estes mesmo sais, armazenadas em ambientes úmidos e submetidas a variações de temperatura (causando vaporização-condensação dos vapores de água). Além disso, próximo às perfurações das chapas houve corrosão vermelha. As manchas na superfície foram indicadas como a causa dos problemas durante o processo de fosfatização das chapas, gerando problemas na aderência e formação de manchas no processo de pintura da chapa [3].

Em vista deste prejuízo, causado pela falha do VCI a base de sais de etanolamina na proteção de peças de aço recoberto com zinco e suas ligas, os fabricantes substituíram por sais a base de diciclohexilamina. Até o momento, filmes

plásticos impregnados com benzoato ou caprilato de dicitclohexilamina foram eficientes na proteção de peças de aço revestidas com zinco, como no caso do Galvannealed.

Embora, o emprego dos VCIs seja conhecido por um período relativamente longo, o seu mecanismo de ação ainda não está completamente esclarecido. A proteção adicional que o VCI proporciona pode ser devido às reduções da ação agressiva dos íons presentes na superfície, da umidade e do oxigênio do ar. Acredita-se que as propriedades que conferem tais características são os grupos funcionais ligados ao núcleo da molécula do inibidor, responsáveis pela adsorção, quantidade e eficiência de inibição do filme adsorvido. Além disso, estão envolvidas as propriedades hidrofóbicas dos filmes de VCI, que mantêm o caráter alcalino na interface metal-inibidor, melhorando as condições de proteção [1,4].

Uma característica importante do VCI é a sua pressão de vapor, que depende da natureza do inibidor e da temperatura e pressão do ambiente onde se vaporiza. Caso a pressão de vapor seja demasiadamente alta, o inibidor poderá se adsorver e/ou condensar em grande quantidade na superfície metálica, dificultando as etapas posteriores, como a fosfatização. Além disso, uma acelerada vaporização fará com que todo o VCI seja consumido antes do fim do período em que deverá proporcionar proteção. Se, ao contrário, a pressão de vapor for muito baixa, corre-se o risco do inibidor não cobrir toda a superfície antes do ataque por agentes corrosivos. Os valores de pressão de vapor na temperatura ambiente podem variar entre  $10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mmHg [1,2].

Um VCI eficiente deve ser capaz de formar uma ligação relativamente estável com a interface do metal e o ambiente e assim produzir uma camada protetora que deve limitar a interação com as espécies corrosivas [2]. No entanto, o mecanismo de ação de cada inibidor pode ser diferente, dependendo do metal e do meio onde é utilizado. Se apenas um mecanismo de ação do inibidor for considerado, pode-se construir uma isoterma de adsorção usando os dados da taxa de corrosão [5]. Nos métodos usuais empregados na determinação da velocidade de corrosão, o eletrodo de trabalho está imerso em solução. Entretanto, estes resultados, às vezes não fornecem dados coerentes com os observados nas condições reais. Por isso, é importante encontrar um método que reproduza as condições de trabalho e ao mesmo tempo necessite de menor tempo e custo.

Neste trabalho, os estudos sobre a eficiência do VCI foram feitos com aço Galvannealed, obtido através da imersão em banho de metal fundido (hot-dip) e

recozidas em torno de 500 °C. Nesta temperatura ocorre difusão do Fe para a camada de Zn formando a liga Zn-8a12%Fe [6]. As vantagens do aço Galvannealed na indústria são: baixo custo e facilidade de preparação, proteção catódica do substrato (aço), boas propriedades na solda e boa aderência no processo de pintura, esta última vantagem é decorrente principalmente das boas condições da etapa anterior de fosfatização, que é facilitada pela presença de Fe na liga. A resistência contra a corrosão depende da espessura da camada enquanto que a soldagem depende do teor de Fe no revestimento [7].

Antes da etapa de conformação, as chapas de aço Galvannealed recebem uma camada de óleo de laminação para facilitar os processos de estampagem, evitando atritos com a prensa. Durante o transporte e armazenamento estas chapas estão potencialmente sujeitas à corrosão, uma vez que pode ocorrer interação do óleo com os vapores alcalinos do VCI, causando degradação do inibidor e facilitando o ataque da superfície do revestimento, formando manchas brancas resultantes da formação de óxidos e sais de zinco [2,3]. Estes produtos de corrosão na superfície do zinco causam problemas durante o processo de fosfatização, devido à baixa aderência do revestimento [5].

O método convencional para avaliar a eficiência do VCI na proteção de metais é o teste de câmara úmida que, apesar de proporcionar resultados confiáveis, necessita de um longo tempo de ensaio além do alto custo para aquisição do sistema [2], tornando necessário o estudo de métodos mais rápidos para avaliação da eficiência inibidora. Dentre os possíveis métodos para avaliar a eficiência dos VCI estão os eletroquímicos, que requerem equipamentos mais simples e demandam menor tempo de ensaio.

## **Objetivos**

- Preparar e testar alguns tipos de VCIs mais adequados na proteção do Galvannealed;
- Realizar estudos sobre as metodologias empregadas na avaliação da eficiência dos VCIs, adaptando a metodologia aplicada no teste de resistência contra a corrosão na câmara úmida (normas IEC 6008-2-30 e ABNT/CB-43 - CE 43:000.04);
- Correlacionar às técnicas eletroquímicas em solução às metodologias já aplicadas na avaliação da eficiência do VCI.

## Revisão Bibliográfica

### 1. Inibidores voláteis de corrosão

Durante a manufatura, estocagem e transporte de materiais metálicos, pode ocorrer corrosão causada pela umidade do ar associada com substâncias corrosivas presentes na superfície dos materiais. Esta corrosão pode ser minimizada empregando inibidores de corrosão que interagem com a superfície do metal e são adicionados em quantidades relativamente pequenas. Existem várias classes de inibidores de corrosão, dentre elas as que geram vapores que se adsorvem sobre o metal, formando uma fina camada protetora, causando modificações superficiais que não interferem nos tratamentos posteriores destas peças [1]. Estes inibidores são conhecidos como inibidores voláteis de corrosão (VCI - Volatile Corrosion Inhibitors) [1,2]. O VCI apresenta várias vantagens comparadas aos métodos tradicionais de proteção contra a corrosão como a facilidade de aplicação e baixo custo de operação. Além disso, a maioria dos VCIs são empregados em pequenas quantidades, e são muito menos nocivo ao ambiente que os preparados com solventes orgânicos. Outra vantagem do VCI baseia-se no seu transporte na fase vapor, possibilitando o alcance de toda superfície metálica, incluindo falhas, dobras, etc., sem a necessidade de aplicá-lo diretamente sobre a superfície. Devido as suas características, o uso dos VCIs se limita a ambientes fechados, durante a estocagem e transporte de metais e componentes, onde há a interação espontânea do VCI com o substrato a ser protegido, bastando colocá-los próximos. Os VCIs podem ser incorporados em embalagens de papel [8], plásticos, sachês ou grânulos [1,2,4]. Como desvantagens, alguns VCIs podem acelerar a corrosão de certos metais não-ferrosos, alterando as cores de alguns plásticos e necessitam de embalagens hermeticamente fechadas a fim de evitar perda de vapores do inibidor [1].

Um VCI pode ser um composto ou uma mistura de compostos que devem ser capazes de formar uma ligação relativamente estável com a interface do metal e assim produzir uma camada protetora que limita a penetração de espécies corrosivas [2]. Bastidas *et al.* [1] sugerem utilizar os seguintes VCIs nos respectivos substratos metálicos: **nitritos orgânicos** (aço carbono e latão), **carbonatos orgânicos** (aço), **benzoatos orgânicos** (aço), **cromatos orgânicos** (bronze), **fosfatos orgânicos** (alumínio). Também podem ser utilizados derivados de tiuréia (aço, cobre, bronze e alumínio) e triazóis (cobre e suas ligas). Outras classes de compostos bem conhecida

utilizada como VCI, são as aminas, para inibição da corrosão do ferro e suas ligas; a sua solubilidade relativamente alta e baixo peso molecular são uma das vantagens para serem usadas como inibidores [9].

As propriedades de um VCI dependem dos grupos funcionais ligados ao núcleo da molécula inibidora, os quais são responsáveis pela adsorção, espessura e eficiência inibidora do filme adsorvido. Alguns inibidores alcalinos e hidrofóbicos permitem que atuem como tampão, mantendo o pH na interface metal-inibidor, proporcionando assim uma ótima proteção à corrosão. Em termos gerais, a presença de um heteroátomo em um composto orgânico contendo ligações insaturadas promove a adsorção na superfície do metal, reduzindo o seu ataque [1,9,10]. Além disso, a eficiência inibidora depende da facilidade de alcançar as diferentes áreas e se adsorver na superfície do metal, sendo que estes fatores dependem da estrutura química do inibidor [2].

Outro fator que influencia a eficiência do VCI é a sua pressão de vapor. Normalmente, esta pressão pode variar de  $10^{-2}$  a  $10^{-7}$  mmHg na temperatura ambiente e dependendo do valor, alguns problemas podem ocorrer. Quando a pressão de vapor é muito baixa, próximo a  $10^{-6}$  mmHg, a difusão do vapor é lenta e pode resultar em uma proteção insuficiente. Ao contrário, se a pressão de vapor é muito alta (i.e.  $> 1$  mmHg), a eficiência pode existir num curto período, pois o inibidor se esgota rapidamente [1,2]. A pressão de vapor num ambiente saturado de um sal pode ser estimado a partir das constantes de ionização do respectivo ácido e base, volatilidade e solubilidade do sal [11].

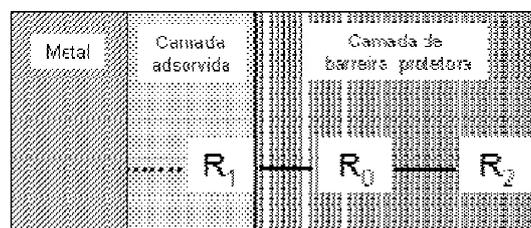
Algumas questões importantes em relação aos VCIs não estão totalmente esclarecidas, tais como o efeito de filmes hidrofóbicos na superfície metálica, efeito do pH, condutividade elétrica do filme adsorvido e se os inibidores saturam o ambiente diminuindo a umidade relativa e reduzindo a corrosão [1,9].

O transporte do VCI até a superfície metálica pode ser feito de duas maneiras [1]: (a) o inibidor se dissocia antes de chegar à superfície metálica e satura o ar em contato com o metal com os grupos protetores; ou (b) as moléculas são volatilizadas e se dissociam só quando alcançam a superfície metálica. Um importante fator é a quantidade de vapor de água existente no ambiente, afetando a volatilização do VCI, principalmente se a solubilidade do VCI neste meio é alta. Isto influencia o equilíbrio do sistema e adsorção na superfície.

Em geral, quando os mecanismos de proteção dos VCIs são discutidos, explicações muito simplificadas são apresentadas. Tais explicações [4] supõem que a

superfície externa do metal é composta de uma camada óxidos do metal, homogênea e de espessura razoavelmente uniforme. O VCI forma uma ligação química fraca com o óxido, formando uma monocamada que o protege da penetração por agentes corrosivos tais como a água, íons cloreto ou sulfato, etc. Essa monocamada adsorvida pode mudar a velocidade das reações eletroquímicas, como dissolução do metal ou redução do oxigênio. Infelizmente, poucas superfícies possuem uma camada superficial composta de um metal puro e uniforme, consistem quase sempre de superfícies irregulares com grãos de tamanho e orientação diferentes e um comportamento químico bastante diferente do metal puro. Assim, a adsorção do VCI em uma superfície de metal pode ser não uniforme e conseqüentemente, a velocidade de corrosão pode ser determinada pela intensidade dos defeitos, tais como a ruptura da película de proteção do VCI.

No mecanismo proposto por Balezin (1996 apud Bastidas, 2005, p. 72), o grupo funcional ( $R_1$ ), ligado ao núcleo ( $R_0$ ) da molécula inibidora, é responsável pela subsequente adsorção na superfície metálica. O grupo funcional ( $R_2$ ), também conectado ao grupo  $R_0$ , determina a espessura e a natureza protetora do filme adsorvido formado. Este esquema é representado na Figura 1 [1]:



**Figura 1.** Esquema do mecanismo de inibição proposto por Balezin. (1996 apud Bastidas, 2005, p. 72)

Christov e Popova [5] admitem que a superfície metálica esteja bloqueada pela adsorção do inibidor e com os dados da taxa de corrosão construíram a isoterma de adsorção. Diferentes modelos de isotermas foram propostas para explicar a adsorção de inibidores em aço: Langmuir, Temkin, Frumkin, Flory–Huggins, Dhar–Flory–Huggins, Bockris–Swinkels e Freundlich. Os graus de cobertura necessários para construção da isoterma de Frumkin, por exemplo, são determinados a partir da eficiência inibidora, obtidos por medidas de perda de massa.

Um dos parâmetros que podem afetar o mecanismo de inibição é o pH, o valor do pH na superfície é resultante da dissolução do VCI na fina camada de umidade da superfície do metal. Baker *et al.* (1952 apud Bastidas, 2005, p. 73) em seu estudo da

adsorção das monocamadas hidrofóbicas das aminas de ácidos carboxílicos e de nitritos de aminas, concluíram que a volatilização destes VCI é favorecida quando o pH está entre 5,5 e 8,5. Outros parâmetros podem afetar o comportamento do VCI, como por exemplo, o aumento da temperatura geralmente reduz a eficiência do inibidor devido a sua dessorção da superfície de metal. Outro fator que afeta a eficiência de inibição é o tamanho da cadeia carbônica, em inibidores para o aço carbono comum (aço doce) a bases de aminas, cadeias de 6 a 12 carbonos melhoram o efeito inibidor [9].

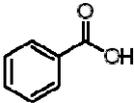
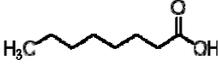
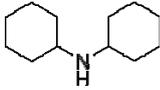
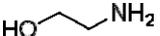
Para determinar o uso adequado de cada VCI é necessário aplicar metodologias para avaliar a eficiência, neste caso, alguns parâmetros devem ser considerados: o método a ser aplicado, variações da temperatura de trabalho do inibidor e a natureza da atmosfera. Os métodos de avaliação empregados normalmente são baseados em câmaras de teste que controlam a umidade relativa e a temperatura, avaliando amostras de metal expostas ao VCI em condições próximas as condições reais de trabalho. Também são empregados métodos onde a amostra é imersa em solução com e sem inibidor e são medidas as perdas de massa durante um determinado período. Com os dados de perda de massa são calculados a taxa de corrosão e a eficiência inibidora [2,4]. Com o intuito de obter resultados em tempos menores, sobre a eficiência dos VCIs para o aço carbono, já foram utilizadas também técnicas eletroquímicas em solução [1,12].

Técnicas modernas de análise de superfície são aplicadas para fornecerem informações essenciais sobre as interações dos inibidores de corrosão com a superfície do metal. Zhang *et al.* empregaram espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), microscopia de força atômica (AFM) e a espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), na análise de bis-piperidiniummethyl-urea (BPMU) sobre o aço carbono. Os resultados indicaram que o BPMU pode formar um filme protetor sobre a superfície do metal, o qual protege o metal contra a corrosão. Eles sugerem que o BPMU forma um complexo com o ferro [4].

A química quântica no estudo das propriedades físico-químicas dos inibidores de corrosão também tem sido utilizada a mais de três décadas na determinação e seleção desses inibidores [13,14].

A Tabela 1 apresenta os inibidores e precursores dos VCIs utilizados no presente trabalho, com suas principais características físico-químicas [15].

**Tabela 1.** Características físico-químicas dos inibidores e precursores. [15]

Nome	Ácido benzóico	Ácido caprílico (ou octanóico)	Diciclohexilamina	Etanolamina
Formula estrutural				
Peso Molecular	122,12	144,21	181,32	61,08
Pressão de vapor (mmHg)	10 (132 °C)	1 (78 °C)	12 (37,7 °C)	0,2 (20 °C)
Pressão de vapor (hPa)	0,001	0,05	0,04	0,5
Temperatura de fusão	121-125	15-17	-2 (Sigma) -0,1 (Merck)	10-11
Densidade (g/mL)	1,321 (20 °C)	0,91 (25 °C)	0,912 (20 °C)	1,012 (25 °C)
pH (H <sub>2</sub> O, 20 °C)	2,5-3,5	~ 4 (0,2 g/L)	11 (1g/L)	12,1 (100g/L)
Solubilidade (g/L, H <sub>2</sub> O)	2,9 (25 °C)	0,68 (20°C)	1 (20°C)	solúvel (20 °C)

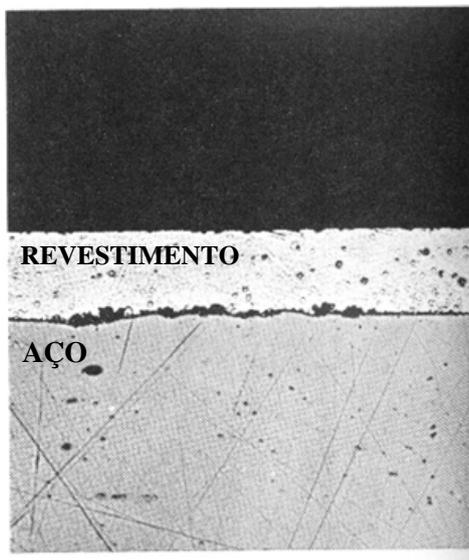
## 2. Galvannealed

O zinco é amplamente utilizado na proteção de metais ferrosos, devido ao seu menor potencial de redução que proporciona a proteção galvânica e a barreira de proteção formada pelos óxidos de zinco, que impede o contato do ferro com o ambiente corrosivo. Sua excelente habilidade de reagir com os compostos atmosféricos (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) forma sobre a superfície do revestimento um filme passivo aderente, impermeável ao oxigênio e ao vapor de água, cuja taxa de corrosão está abaixo daquela de materiais ferrosos.

Na interfase ferro-zinco-eletrólito forma-se uma pilha, onde o zinco funciona como anodo de sacrificio se oxidando antes do ferro. Esta condição é importante porque, mesmo protegido por uma barreira física, a ocorrência de defeitos e/ou arranhões na superfície será compensada pela proteção catódica do ferro pelo zinco. [6,7,16]

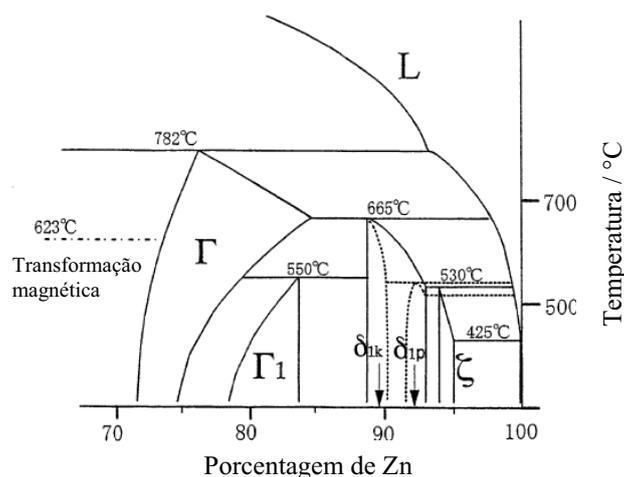
Os revestimentos de zinco são amplamente utilizados na construção civil, na indústria automobilística, de utilidades e em dispositivos industriais. Sua extensa aplicação se dá em decorrência da boa resistência à corrosão, às suas excelentes propriedades de conformação, solda e pintura. Entretanto, a resistência à corrosão de qualquer revestimento de zinco pode mudar drasticamente dependendo do ambiente de corrosão e da estrutura do revestimento [6,16-19]

Diferentes métodos de deposição dos revestimentos de zinco estão disponíveis comercialmente. O mais amplamente utilizado é a galvanização do substrato ferroso por imersão em banho de zinco fundido (hot-dip), formando-se uma camada com espessura média de alguns micrometros [16]. Um revestimento a base de zinco bastante usado é o Galvannealed, obtido pelo recozimento do aço galvanizado a uma temperatura de aproximadamente 500 °C, onde ocorre a difusão do ferro para a camada de zinco, produzindo uma liga de revestimento que contém as fases intermetálicas de Fe-Zn, com cerca de 8 a 12 % de Fe e uma espessura de 8 a 10  $\mu\text{m}$  [6,7]. Na Figura 2 observa-se a camada de Galvannealed sobre o substrato aço [20]. As chapas de aço revestidas com Galvannealed são ideais para aplicações automobilística [7,21-23].



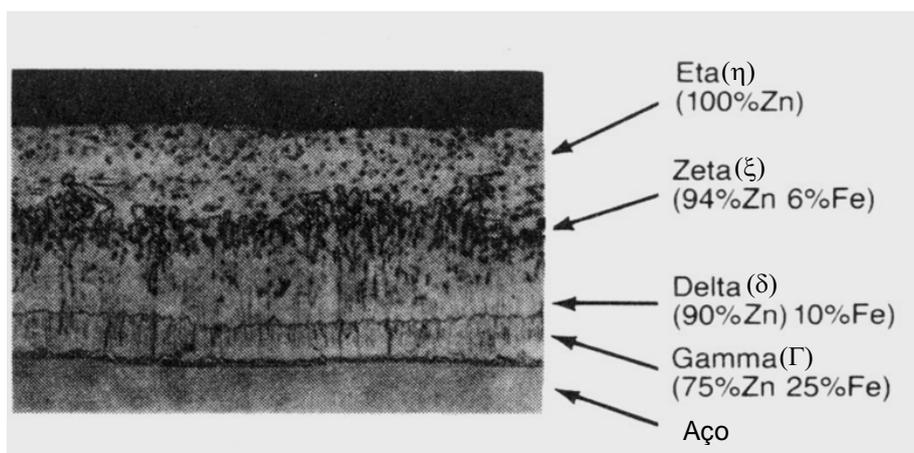
**Figura 2.** Micrografia da camada de Galvannealed sobre aço – corte transversal. [20]

O Galvannealed apresenta cerca de cinco fases intermetálicas (Figura 3) dependendo da região/camada do revestimento.



**Figura 3.** Diagrama de fase do sistema Fe-Zn. [ref.22]

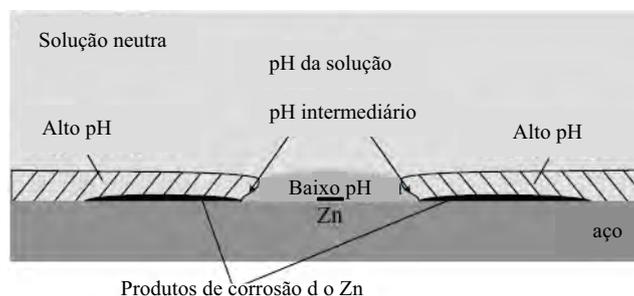
Algumas destas fases podem ser observadas na micrografia do corte transversal do Galvannealed (Figura 4), com a composição relativa de cada camada. Atualmente, os revestimos Galvannealed são produzidos sem a fase Eta (100% Zn) com o objetivo facilitar o processo de fosfatização.



**Figura 4.** Micrografia do Galvannealed e suas fases – corte transversal. [19]

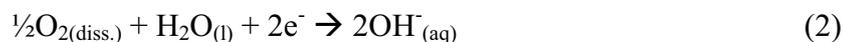
O comportamento do sistema ferro-zinco-eletrólito é bastante complexo e alguns fatores devem ser levados em consideração como o pH local, presença de oxigênio, etc.. A variação de pH sobre a superfície da liga de zinco/aço em solução de NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> durante a corrosão galvânica, é representada esquematicamente na Figura 5. Esta figura mostra uma região de pH elevado distante desta camada, resultante do processo de oxidação do zinco (equação 1) e redução do oxigênio dissolvido em

meio aquoso (equação 2); e uma região de baixo pH perto da camada do zinco (equação 5) e entre elas uma região cujo pH é intermediário [24].

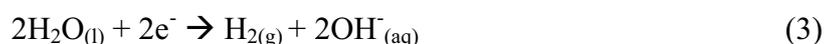


**Figura 5.** Esquema da distribuição de pH durante a corrosão galvânica do par Zn/aço. [24]

O seguinte mecanismo é proposto para explicar o aumento de pH em regiões próximas aos produtos de corrosão do zinco, em solução neutra de NaCl:



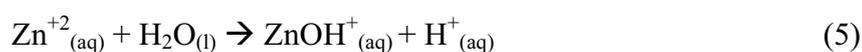
Na reação paralela (equação 2) o oxigênio é reduzido para formar íons  $\text{OH}^{-}$ . Se o par é polarizado a um sobrepotencial mais negativo, a seguinte reação pode ocorrer (equação 3) além da redução do oxigênio dissolvido [24]:



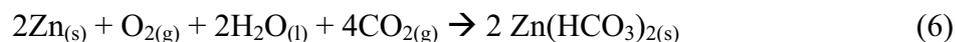
A reação global predominante é [25]:



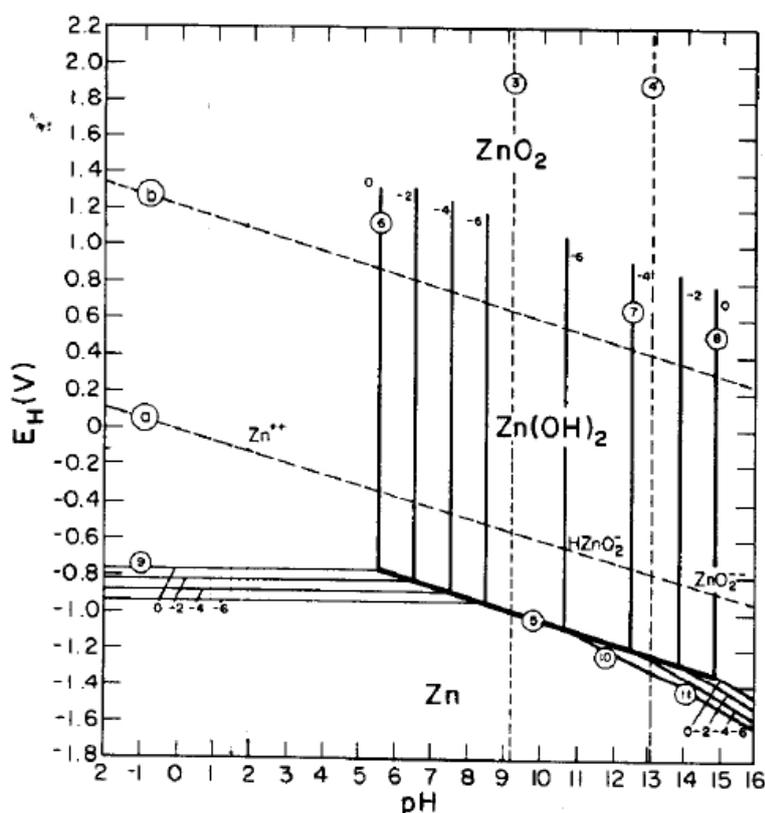
A diminuição do pH perto da camada de zinco, é decorrente da hidrólise do metal [26,27]:



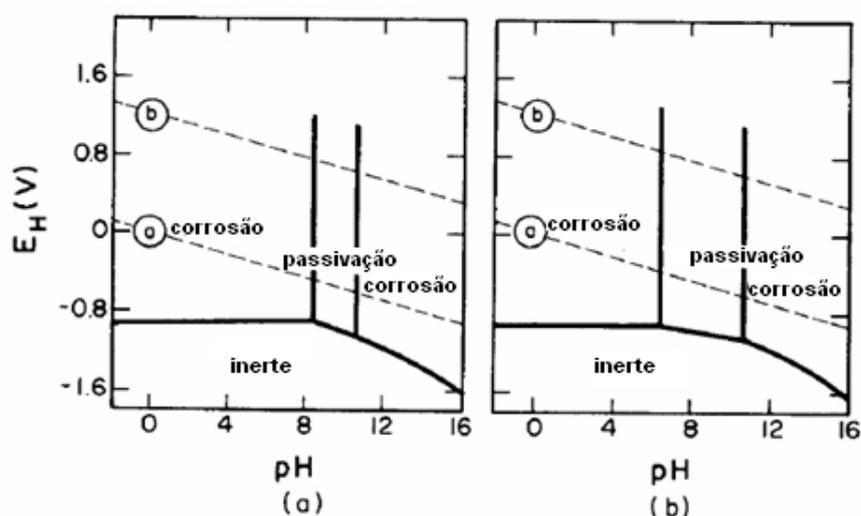
Em ambientes contendo  $O_2$  e  $CO_2$ , pode formar-se  $Zn(HCO_3)_2$  através da reação [25]:



No digrama de Pourbaix para o Zn (Figura 6) - diagrama de equilíbrio termodinâmico para o sistema metal/água em função do potencial e pH do meio - observa-se a oxidação do Zn originando produtos solúveis ( $Zn^{+2}$ ,  $HZnO_2^-$ ,  $ZnO_2^{-2}$ ) e insolúveis ( $ZnO_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ). A passivação do Zn ocorre em valores de pH entre 9 e 12, devido à formação de produtos insolúveis que aderem à superfície, tornando-a impermeável. Em  $pH = 7$  o Zn não passiva e, portanto, é corroído (Figura 7-a). Na presença de  $O_2$ , ocorre passivação local do metal devido ao aumento do pH resultante da redução catódica do oxigênio em meio aquoso (equação 7). Na presença de  $CO_2$ , a resistência à corrosão aumenta devido à formação de carbonatos insolúveis ( $ZnCO_3$ ) ou de carbonatos básicos  $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ , os quais estendem a região de passivação para valores de  $pH \sim 7$  (Figura 7-b) [28].



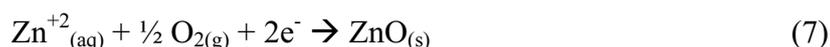
**Figura 6.** Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema zinco-água a 25 °C. [28]



**Figura 7.** Diagramas das regiões de corrosão, inerte e passiva do zinco a 25 °C: (a) para soluções livres de CO<sub>2</sub>; e (b) para soluções contendo CO<sub>2</sub>. [28]

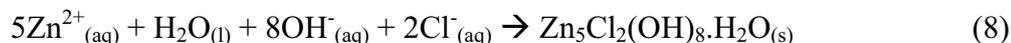
Quando os revestimentos de zinco estão em meios oxigenados contendo cloretos, ocorre formação de hidroxicloretos que contribuem para a barreira física, auxiliando a inibição da corrosão. O principal composto insolúvel formado é Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O e, segundo Falk *et al.* [29], na ausência de CO<sub>2</sub> (< 1 ppm), o principal produto de corrosão é o ZnO [7,30].

O filme de ZnO é formado através da seguinte reação [31]:



A corrosão do zinco na ausência de CO<sub>2</sub> é bastante influenciada pela adição de NaCl. Na ausência de NaCl, a corrosão é lenta e não há nenhuma indicação de ataque localizado. Com adição de NaCl na solução ocorre corrosão rápida e localizada. A corrosão eletroquímica localizada sugere que os elementos sejam ativos na superfície, com áreas anódicas e catódicas bem definidas. A dissolução anódica do zinco parece ocorrer em uma fração pequena da superfície, devido ao pequeno número de poros profundos. A corrosão na superfície é resultado de gradientes de potenciais e concentração, principalmente gradientes de pH. Os sítios anódicos onde o Zn<sup>2+</sup> é formado, acumulam Cl<sup>-</sup> devido à migração. Os íons Zn<sup>2+</sup> proporcionam um pH relativamente baixo em regiões anódicas (equação 5). Por outro lado, a redução de oxigênio e o acúmulo de íons Na<sup>+</sup>, devido à migração, resultam em pH alto nas regiões

catódicas [26-29]. Segundo Feitknecht (1959 apud Lindström, 2000, p. 1755) os precipitados em soluções que contêm íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Zn}^{+2}$  são neutralizados através da reação:



No cátodo há aumento de pH local e o  $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  torna-se termodinamicamente instável, formando  $\text{ZnO}$ :

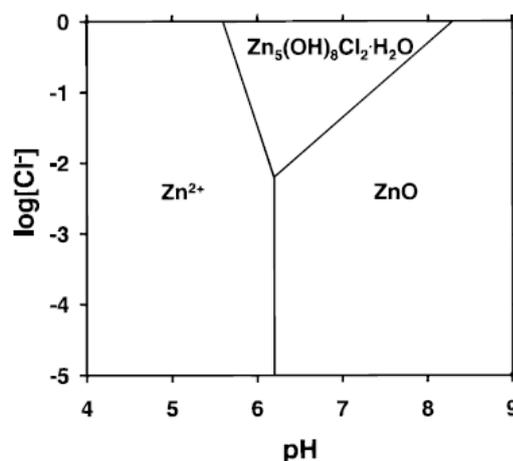


Tal comportamento é ilustrado pelo diagrama da estabilidade na Figura 8. Foi sugerido [31] que  $\text{ZnO}$  é formado segundo a reação:



O pH na superfície é elevado devido à formação de  $\text{OH}^-$ , ocorrendo predominância do  $\text{ZnO}$  nos produtos de corrosão. Pode-se notar que a formação de  $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a partir do  $\text{NaCl}$  e de  $\text{ZnO}$  (inverso da reação 9) é termodinamicamente desfavorável. Neste ambiente,  $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pode se formar devido aos processos de corrosão [31].

Correlações entre a taxa de corrosão com a temperatura, para o  $\text{NaCl}$ -zinco tratado na ausência de  $\text{CO}_2$ , sugere que a etapa determinante no processo da corrosão é dependente da temperatura [32].

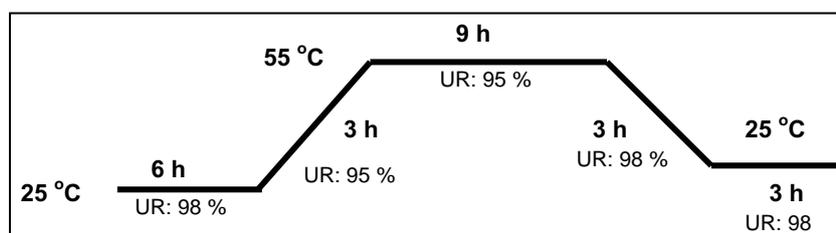


**Figura 8.** Diagrama de estabilidade do  $\text{Zn}^{+2}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . [32]

### 3. Ensaio de corrosão acelerada - câmara úmida

Os métodos de avaliação de VCIs já existentes baseiam-se normalmente na modificação da câmara de teste, também conhecida como câmara úmida, que realiza testes com umidade relativa controlada e ciclos de temperatura, avaliando amostras de metal expostas ao VCI em condições próximas as de trabalho [2,4,33,34]. A amostra é avaliada visualmente e fotografada após períodos pré-determinados, simulando as condições reais de transporte e armazenagem.

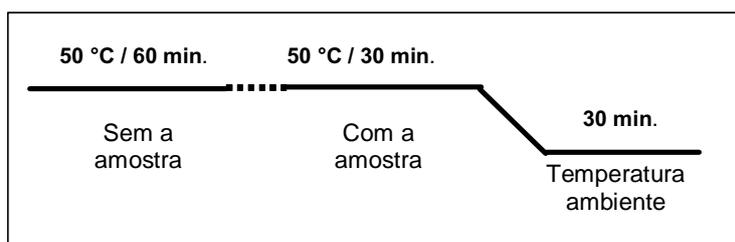
O teste da câmara úmida segue a norma IEC 68-2-30 (International Electrotechnical Commission) que determina as condições adequadas de umidade e ciclos de temperatura, conforme o programa apresentado na Figura 9 [35].



**Figura 9.** Esquema da programação de temperatura para o teste de câmara úmida segundo a norma IEC 68-2-30.

A câmara deve ser construída de modo que a temperatura seja variada de maneira cíclica, que permita o controle da umidade dentro dos limites especificados e que garanta a homogeneidade dessas condições, de forma que o ar na câmara deve ser continuamente circulado a uma velocidade necessária para manter as condições exigidas de temperatura e umidade. Outro cuidado é que as amostras em teste não devem ser submetidas à radiação de calor proveniente do processo de condicionamento da câmara e também a água usada para manter a umidade da câmara deve ter uma resistividade superior 500  $\Omega$ m, além das precauções para que esta não entre em contato direto com a amostra [35].

A Comissão de Estudo de Inibidores de Corrosão organizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) também sugeriu uma norma (ABNT/CB-43 – CE 43:000.04) para avaliação da eficiência de VCI aplicado ao papel. Nesta norma são informados os materiais necessários para realização dos testes e as preparações da superfície metálica de ensaio e do corpo de prova que contém o VCI. O programa de temperatura e umidade está simplificado na Figura 10 [36].



**Figura 10.** Esquema da programação de temperatura para o teste de câmara úmida segundo a norma ABNT-CB-43.

#### 4. Análise do ruído eletroquímico

Diversas técnicas eletroquímicas são aplicadas na avaliação da corrosão com o objetivo de controlar e minimizar seus efeitos. Uma destas técnicas é a Análise do Ruído Eletroquímico (ENA - Electrochemical Noise Analysis), ou simplesmente ruído eletroquímico, empregada nos estudos de corrosão em diversos metais e em diferentes meios. Pode indicar o tipo de corrosão, geral ou localizada e determinar a atividade corrosiva [37-53]. Este ruído natural ocorre devido às flutuações espontâneas de potencial e/ou da corrente, resultante da transferência de elétrons nos processos da superfície durante a corrosão. A associação do ruído com corrosão metálica foi observada primeiramente por Iverson em 1968 (apud Brett, 2005, p. 1). O ruído eletroquímico é usado para caracterizar processos de corrosão em uma grande variedade de sistemas, como a corrosão microbiológica, a corrosão do ferro, do alumínio e as suas ligas, aplicado a na avaliação de inibidores de corrosão, de revestimentos de substratos metálicos e da corrosão por erosão [54].

Um das vantagens da ENA é a facilidade de aquisição dos dados e baixo custo de equipamentos, pois são necessários somente os registros de potencial e corrente em função do tempo. Outra vantagem é sua aplicação em sistemas dinâmicos devido à rapidez da medida [55,56], in situ [57], e pode ser usada tanto no estudo da corrosão em meio aquoso como também na corrosão dos sais fundidos [48,58].

A obtenção dos dados é realizada registrando os sinais de corrente e potencial simultaneamente em função do tempo em condições de circuito aberto. Os experimentos da ENA requerem uma configuração diferente das células eletroquímicas convencionais, pois existe a necessidade de empregar dois eletrodos de trabalho similares. Tais eletrodos são ligados a um amperímetro de resistência nula (ZRA - Zero

Resistance Ammeter) [59] onde o fluxo de corrente entre os dois eletrodos é medido com resistência praticamente zero. Em muitos dos estudos, os sinais são registrados após longos períodos de imersão na tentativa de identificar alterações nos eletrodos, como o início de um processo de corrosão acelerada ou formação de pites [37,43,60-63]. Cottis [67] estudou a possibilidade de aplicar ENA a eletrodos assimétricos. Um novo arranjo experimental para aquisição de dados de ruído, aplicados a revestimentos orgânicos de alta resistência, foi proposto por Mabbutt *et al.* [45].

Os parâmetros obtidos com a análise no domínio do tempo são [66,67]:

- $E_{\text{coup}}$ : potencial médio, que corresponde ao potencial de circuito aberto, medido entre dois eletrodos de trabalho similares em relação a um eletrodo de referência estável;
- $I_{\text{coup}}$ : corrente média, que flui entre os dois eletrodos de trabalho;
- $\sigma E$ : desvio padrão dos sinais de potencial;
- $\sigma I$ : desvio padrão dos sinais de corrente;
- $R_n$ : resistência de ruído, razão entre os desvios padrão de potencial e corrente (equação 11).

$$R_n = \frac{\sigma E(t)}{\sigma I(t)} \quad (11)$$

Ainda no domínio do tempo pode ser obtido o espectro de admitância, que indica o tipo de corrosão (geral ou localizada). O espectro é construído através dos dados de admitância de corrosão ( $A_c$ ) obtidos pela razão entre as flutuações de corrente e potencial em cada ponto [68]. O índice de localização (LI) também indica o tipo de processo corrosivo, onde LI é igual à razão do desvio de corrente pela raiz quadrática média dos valores de corrente; valores elevados de LI indicam corrosão localizada [57,69].

Uma característica singular da ENA é o tratamento dos dados no domínio da frequência. Para tal procedimento, primeiramente, é necessário que o número de pontos seja ajustado, e deve ser igual a  $2^n$ , onde  $n$  é qualquer número inteiro. Isto porque a passagem os dados do domínio do tempo para o domínio da frequência são realizados através da Transformada Rápida de Fourier (FFT- Fast Fourier Transform). A aplicação da FFT fornece os valores de frequência e PSD (Power Spectral Density) de potencial e corrente, podendo ser analisados pelos seguintes parâmetros [48,67,70,71]:

- $S_E$ : coeficiente angular do gráfico  $\log E_{PSD}$  versus frequência (equação 12);
  - $S_I$ : coeficiente angular do gráfico  $\log I_{PSD}$  versus frequência (equação 13);
  - $S_{R_{sn}}$ : coeficiente angular do gráfico  $\log R_{sn}$  versus frequência (equação 14), que pode ser relacionado com  $S_E$  e  $S_I$  (equação 15);
  - $R_{sn}$ : resistência do ruído espectral (equação 16);
  - $R_{sn}^0$ : limite da frequência do gráfico  $\log R_{sn}$  versus frequência (equação 17).
- Quando não se observa este limite,  $R_{sn}^0$  pode ser determinado como sendo a média dos últimos 10 pontos [72].

$$\log E_{PSD} = A_E + S_E \log f \quad (12)$$

$$\log I_{PSD} = A_I + S_I \log f \quad (13)$$

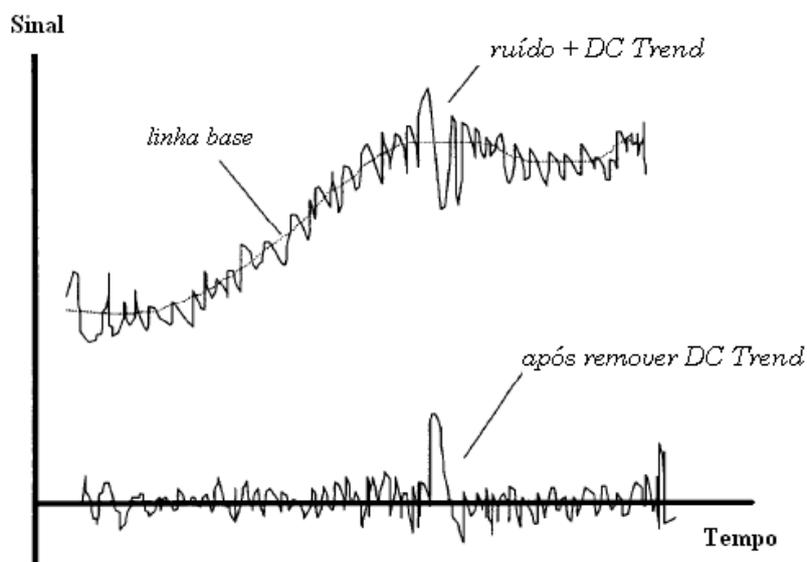
$$\log R_{sn} = A_{R_{sn}} + S_{R_{sn}} \log f \quad (14)$$

$$S_{R_{sn}} = 0,5(S_E - S_I) \quad (15)$$

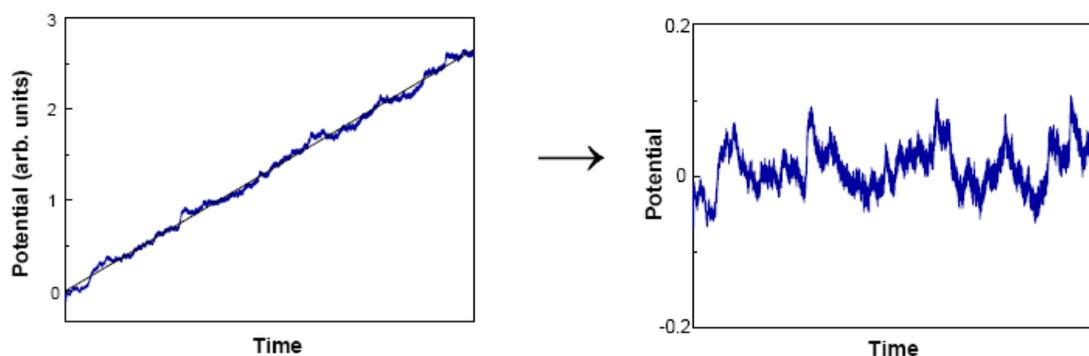
$$R_{sn} = \left[ \frac{E_{PSD}(f)}{I_{PSD}(f)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$R_{sn}^0 = \lim_{f \rightarrow 0} R_{sn}(f) \quad (17)$$

Muitos autores [41,73,74] sugerem um tratamento prévio antes de qualquer análise, tanto no domínio do tempo quanto na frequência. Este tratamento é a remoção da tendência linear (DC Trend). Na maioria dos gráficos obtidos no domínio do tempo observa-se uma tendência devido à corrente contínua, onde a curva tende a assumir uma variação linear. Tal comportamento pode comprometer a análise dos resultados de ruído eletroquímico sendo, portanto, necessário subtrair dos dados originais este deslocamento linear dos sinais, restando somente o ruído. São aplicados diferentes métodos, porém todos convergem ao mesmo objetivo, conforme ilustrado nas Figuras 11 e 12:



**Figura 11.** Diagrama esquemático mostrando a remoção da tendência linear [53]



**Figura 12.** Esquema mostrando a remoção da tendência linear para o transiente de potencial. [54]

Outro ponto importante é a aproximação feita por muitos autores de  $R_n$  com  $R_p$  ( $R_p$  é obtido através de métodos como a polarização cíclica e impedância eletroquímica). Chen e Bogaerts [75] demonstraram esta aproximação a partir da equação de Butler-Volmer. Para utilizar esta relação é necessário assumir as seguintes condições:

1) As reações anódicas e catódicas no eletrodo de trabalho são controladas pela transferência de carga no eletrodo, conforme a equação de Butler-Volmer.

Assim a corrente anódica do eletrodo de trabalho é:

$$I_a = i_{0,a} A_a \left( e^{\frac{Z_a(1-\beta_a)F}{RT}(E-E_{e,a})} - e^{-\frac{Z_a\beta_a F}{RT}(E-E_{e,a})} \right) \quad (18)$$

E a corrente catódica no eletrodo de trabalho é:

$$I_c = i_{0,c} A_c \left( e^{\frac{Z_c(1-\beta_c)F}{RT}(E-E_{e,c})} - e^{-\frac{Z_c\beta_c F}{RT}(E-E_{e,c})} \right) \quad (19)$$

2) O potencial no eletrodo de trabalho é muito próximo ao potencial de equilíbrio das reações individuais anódicas e catódicas. Assim as equações (18) e (19) podem ser simplificadas:

$$I_a = i_{0,a} A_a e^{\frac{2.303}{b_a}(E-E_{e,a})} \quad (20)$$

$$I_c = -i_{0,c} A_c e^{\frac{2.303}{b_c}(E-E_{e,c})} \quad (21)$$

onde  $b_a$  e  $b_c$  são os coeficientes de Tafel.

3) As reações anódicas e catódicas estão em condições de estado estacionário. Nesse caso, o potencial de corrosão no tempo de duração  $t=1$  para  $n$  é a média do potencial de corrosão instantâneo e a corrente galvânica é a média da corrente galvânica instantânea.

$$E_{corr} = \frac{\sum_{t=1}^n E_t}{n} \quad (22)$$

$$I_g = \frac{\sum_{t=1}^n I_t}{n} \quad (23)$$

Assumindo essas condições, e levando em consideração o equilíbrio de carga, a corrente que entra no eletrodo de trabalho é igual a que deixa esse eletrodo, assim:

$$I_t = I_{a,t} + I_{c,t} = i_{0,a} A_a e^{\frac{2.303}{b_a}(E_t - E_{e,a})} - i_{0,c} A_c e^{\frac{2.303}{b_c}(E_t - E_{e,c})} \quad (24)$$

No potencial de corrosão  $I_a = I_{corr}$  e  $I_{c,a-corr}$  é:

$$I_{corr} = i_{0,a} A_a e^{\frac{2.303}{b_a}(E_t - E_{e,a})} \quad (25)$$

$$I_{c,at-corr} = -I_{0,c} A_c e^{\frac{2.303}{b_c}(E_t - E_{e,c})} = -(I_{corr} - I_g) \quad (26)$$

Substituindo as equações (25) e (26) na equação (24) temos:

$$I_t = I_{corr} e^{\frac{2.303}{b_a}(E_t - E_{corr})} - (I_{corr} - I_g) e^{\frac{2.303}{b_c}(E_t - E_{corr})} \quad (27)$$

Admitindo que a corrosão seja uniforme, o potencial de corrosão instantânea não varia muito em torno do potencial de corrosão. Em tempo curto, a variação máxima é menor que 1 mV. Assim:

$$e^{\frac{2.303}{b_a}(E_t - E_{corr})} \approx 1 + \frac{2.303}{b_a}(E_t - E_{corr}) \quad (28)$$

e

$$e^{-\frac{2.303}{b_c}(E_t - E_{corr})} \approx 1 - \frac{2.303}{b_c}(E_t - E_{corr}) \quad (29)$$

Substituindo as equações (28) e (29) na equação (27):

$$I_t - I_g = 2.303(E_t - E_{corr}) \left( \frac{I_{corr}}{b_a} + \frac{I_{corr} - I_g}{b_c} \right) \quad (30)$$

Se a corrente galvânica  $I_g$  é pequena em relação à corrente de corrosão, a equação (30) pode ser simplificada a:

$$E_t - E_{corr} = R_p (I_t - I_g) \quad (31)$$

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 I_{corr} (b_a + b_c)} \quad (32)$$

$R_p$  = resistência de polarização

Substituindo (equação 31) na equação de cálculo do desvio padrão de potencial temos:

$$\sigma E = \frac{\sqrt{\sum_{t=1}^n (E_t - E_{corr})^2}}{n} = R_p \frac{\sqrt{\sum_{t=1}^n (I_t - I_g)^2}}{n} = R_p \sigma I \quad (33)$$

Onde  $\sigma E$  e  $\sigma I$  são os desvios padrões do ruído de potencial e da corrente. Rearranjando a equação (25/33) chegamos à seguinte relação:

$$\frac{\sigma E}{\sigma I} = R_p \quad (34)$$

Confirmando que  $R_n$  é igual a  $R_p$ , se assumirmos as condições.

Comparações entre os dados de ENA com impedância eletroquímica (EIS) forneceram resultados bastante correlatos [41,54,71,72,76,77], inclusive com resultados de polarização e perda de massa [78-80].

## 5. Espectroscopia de impedância eletroquímica

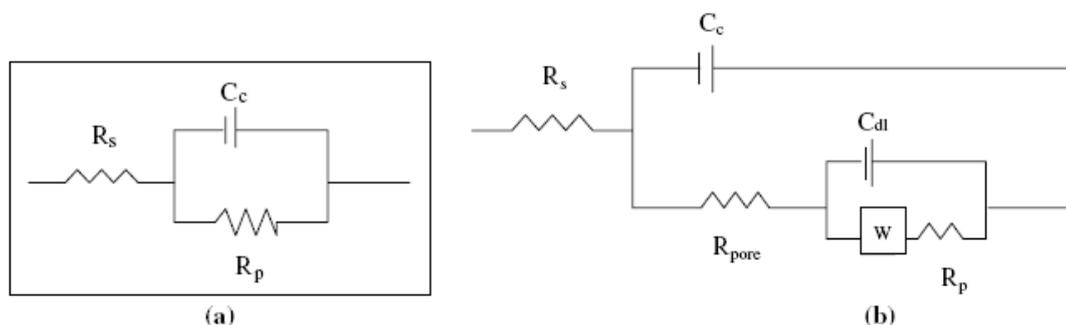
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - Electrochemical Impedance Spectroscopy) é uma técnica amplamente utilizada nos estudos de corrosão, principalmente aqueles que envolvem a avaliação de filmes formado na superfície do eletrodo. Como exemplo, EIS foi utilizada na avaliação de filmes formados na superfície de metais e ligas metálicas em solução de borato de sódio, onde ocorre a passivação da superfície [81], aplicada ao ferro em solução de cloreto de ferroso [82], ao zinco em solução de NaCl 3,5 % [83], na avaliação de inibidores de corrosão em solução [84] e no estudo da formação e a destruição de filmes protetores de imidazol (inibidor de corrosão) na presença de CO<sub>2</sub>, neste caso, os espectros de impedância indicaram os processos de formação e destruição do filme do inibidor, mostrando que esta técnica pode ser usada para avaliar o período de proteção do filme inibidor e monitorar o desempenho deste filme [85].

A técnica de EIS consiste na aplicação de um potencial senoidal de pequena amplitude e a resposta é dada na forma senoidal de corrente elétrica. A partir da corrente alternada medida obtemos a impedância (Z):  $Z = E / I$ . Os dados de EIS podem ser ajustados a um circuito elétrico na forma de resistores, capacitores e indutores onde cada um desses elementos representam diferentes fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica. Assim é possível, por exemplo, determinar a resistência do eletrólito ou a capacitância de dupla camada de um eletrodo de trabalho [86].

Quando é utilizado um modelo de circuito elétrico equivalente cada componente do circuito representa uma etapa de um mecanismo específico: condutividade iônica, capacitância da dupla camada, resistência de transferência de carga. Como exemplo, o resistor é usado na representação da resistência ôhmica da solução ( $R_s$ ) e da resistência de polarização ( $R_p$ ), nos casos simples,  $R_p$  pode estar associado com a resistência de transferência de carga ( $R_{TC}$ ) na interface eletrodo/solução. O capacitor pode representar a capacitância da dupla-camada elétrica ( $C_{dl}$ ) na interface eletrodo/solução. O indutor (I) pode ser associado às reações intermediárias de adsorção seguidas de rápida dessorção. Mesmo com uma pequena perturbação, as respostas desses processos dependem de como os elementos do circuito estão interconectados. Se as características do tempo de relaxação desses elementos

estão bem definidas e separadas, então a contribuição individual para a resposta elétrica é dependente da frequência [87].

Alguns circuitos são comumente utilizados em EIS (Figura 13):



**Figura 13.** Circuitos equivalentes usados na modelação de EIS: (a) processo com transferência de carga simples, (b) processo com controle difusional. [7]

Em certos casos, um circuito equivalente incorreto pode até ajustar os dados, mas fornece resultados incoerentes com o processo de eletrodo. Portanto, no ajuste do circuito equivalente devem-se respeitar duas condições: (a) todos os elementos do circuito proposto devem ter um significado físico e estar associados com propriedades físicas do sistema que podem gerar este tipo de resposta elétrica; (b) o circuito elétrico equivalente deve gerar um espectro onde os valores dos elementos sejam próximos aos dados experimentais; assim, o circuito elétrico deve ser o mais simples possível. Portanto, se eliminar um elemento do circuito, este ainda continua válido, então o circuito deve ser simplificado. A eficácia dos modelos obtidos por circuitos elétricos equivalentes é dependente destas duas condições. Se a condição (b) não é satisfeita, então o modelo não é consistente com os resultados experimentais. Também, se a condição (a) não é satisfeita, o modelo não tem significado físico real e, portanto, não é aplicável [88].

Assim, circuitos elétricos equivalentes são utilizados no tratamento e interpretação de dados de impedância eletroquímica obtidos com sistemas de interfaces complexas como: ligas metálicas/solução, revestimentos de distintas naturezas/solução, materiais/produtos de corrosão atmosférica, polímeros/solução e degradação da interface eletrodo/solução, e no estudo de processos de corrosão em geral [88-90].

Rout *et al.* [7] observaram que no Galvannealed em solução de NaCl 3,5% a capacitância do revestimento ( $C_c$ ) diminuiu e a resistência de polarização ( $R_p$ ) aumenta com o tempo de exposição ao eletrólito, indicando uma reação de transferência de carga contínua através do revestimento e da interface eletrolítica.

## Procedimento experimental

### 1. Preparo e caracterização das amostras

Neste estudo trabalhou-se com o aço Galvannealed fornecido pela empresa Vega do Sul (São Francisco do Sul – SC). Inicialmente as amostras de Galvannealed foram cortadas em chapas de 2,5 x 2,5 cm e, antes da realização de cada ensaio, desengraxadas com acetona ou etanol (dependendo do ensaio), por 5 minutos sob agitação ultra-sônica. Posteriormente, as amostras foram polidas com lixa de SiC com granulometria 1200 e novamente lavadas nas mesmas condições.

Foram estudados os seguintes VCI: etanolamina (Sigma Aldrich), dicitclohexilamina (Sigma Aldrich), caprilato de dicitclohexilamina, benzoato de dicitclohexilamina e benzoato de etanolamina. Estes três últimos foram preparados no laboratório através de reações das aminas com ácido caprílico ou benzóico na proporção molar de 1:1 na temperatura ambiente. Nos ensaios iniciais o benzoato de etanolamina utilizado foi adquirido de um fornecedor de VCI do mercado nacional. Do mesmo fornecedor também foi utilizado plástico contendo VCI composto basicamente de benzoato de etanolamina (FORNEC).

**Tabela 2.** Abreviatura dos VCI utilizados neste trabalho.

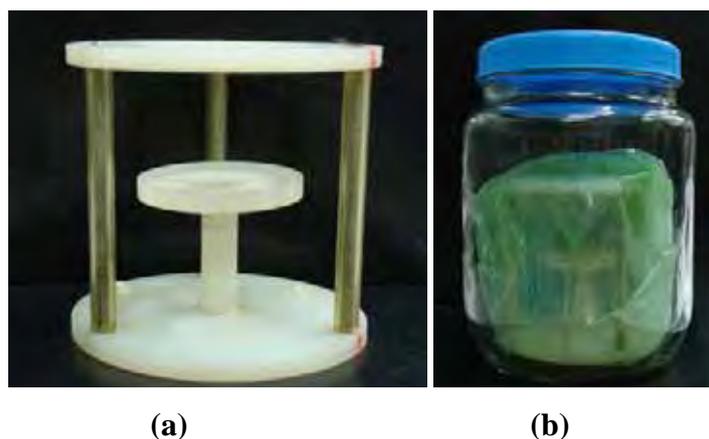
VCI	Abreviatura
Benzoato de etanolamina	BEt
Benzoato de dicitclohexilamina	BDi
Caprilato de dicitclohexilamina	CDi
Dicitclohexilamina	Dic
Etanolamina	Eta

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para o Galvannealed foram obtidas utilizando o equipamento de modelo JSM T330A (JEOL Ltda.) como o apoio técnico do Sr. Sebastião Dameto (Instituto de Química – UNESP – Araraquara). As amostras analisadas foram: como recebida; após 7 dias a 40 °C sem inibidor; e após 7 dias a 40 °C exposto ao caprilato de dicitclohexilamina.

## 2. Ensaio de corrosão acelerada - câmara úmida

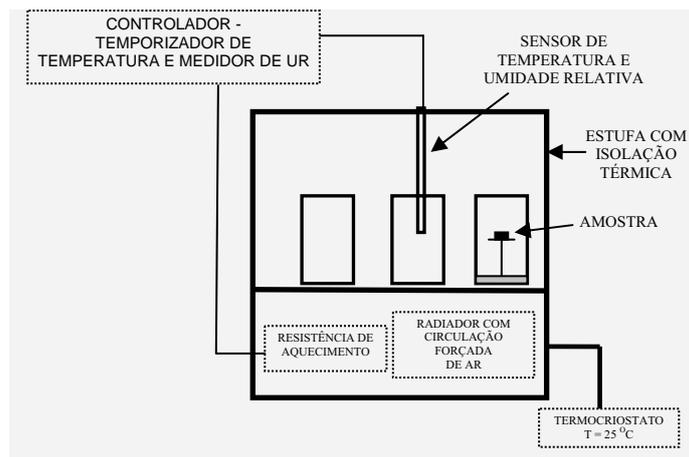
Nos testes de corrosão em câmara úmida as amostras de Galvannealed (2,5 x 2,5 cm) foram fixadas em suportes plásticos de Nylon (Figura 14a) e envolvidas com filmes plásticos isentos de VCI cortados no tamanho de 40 x 40 cm (Figura 14b).

No interior desse invólucro, a aproximadamente 2 cm da amostra, foi colocado um sachê de TNT (tecido não tecido) contendo 1 grama dos seguintes sais de VCI: benzoato de etanolamina, benzoato de diciclohexilamina ou caprilato de diciclohexilamina. No caso de VCI líquidos (etanolamina e diciclohexilamina) foram colocados cerca de 3 mL num frasco de vidro tampado com membrana com porosidade de 5  $\mu\text{m}$ . Em alguns ensaios, as amostras após limpeza foram cobertas por uma fina camada de óleo de laminação. As amostras já embaladas foram colocadas dentro dos frascos com tampa contendo solução de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (Figura 14b) para manter umidade relativa dentro dos frascos em torno de 90-95%.

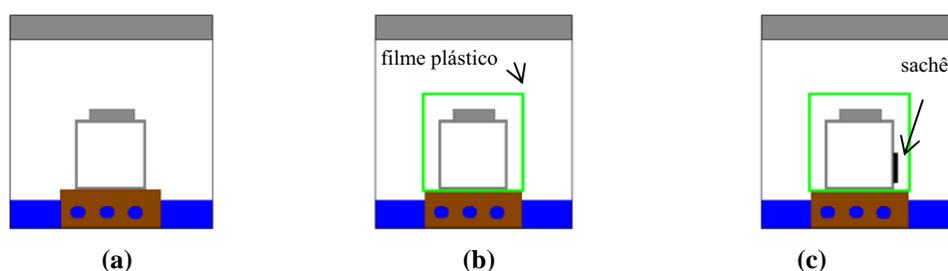


**Figura 14.** Imagens dos aparatos para o ensaio de câmara úmida: (a) porta amostra; (b) porta amostra já envolvido no plástico e dentro do frasco.

Os frascos com as amostras foram acondicionados em uma estufa com temperatura ajustada por um Controlador de Temperatura da Novus, modelo N322T, que permite controlar ciclos de aquecimento e resfriamento. Em um dos frascos sem amostra, somente com  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , também foi colocado um sensor de umidade relativa e temperatura para monitorar estes parâmetros (Figura 15). Foi aplicada a seguinte programação cíclica: 25 °C por 12 horas seguido de 50 °C por 12 horas. A Figura 16 mostra o esquema de montagem das amostras dentro da câmara úmida.



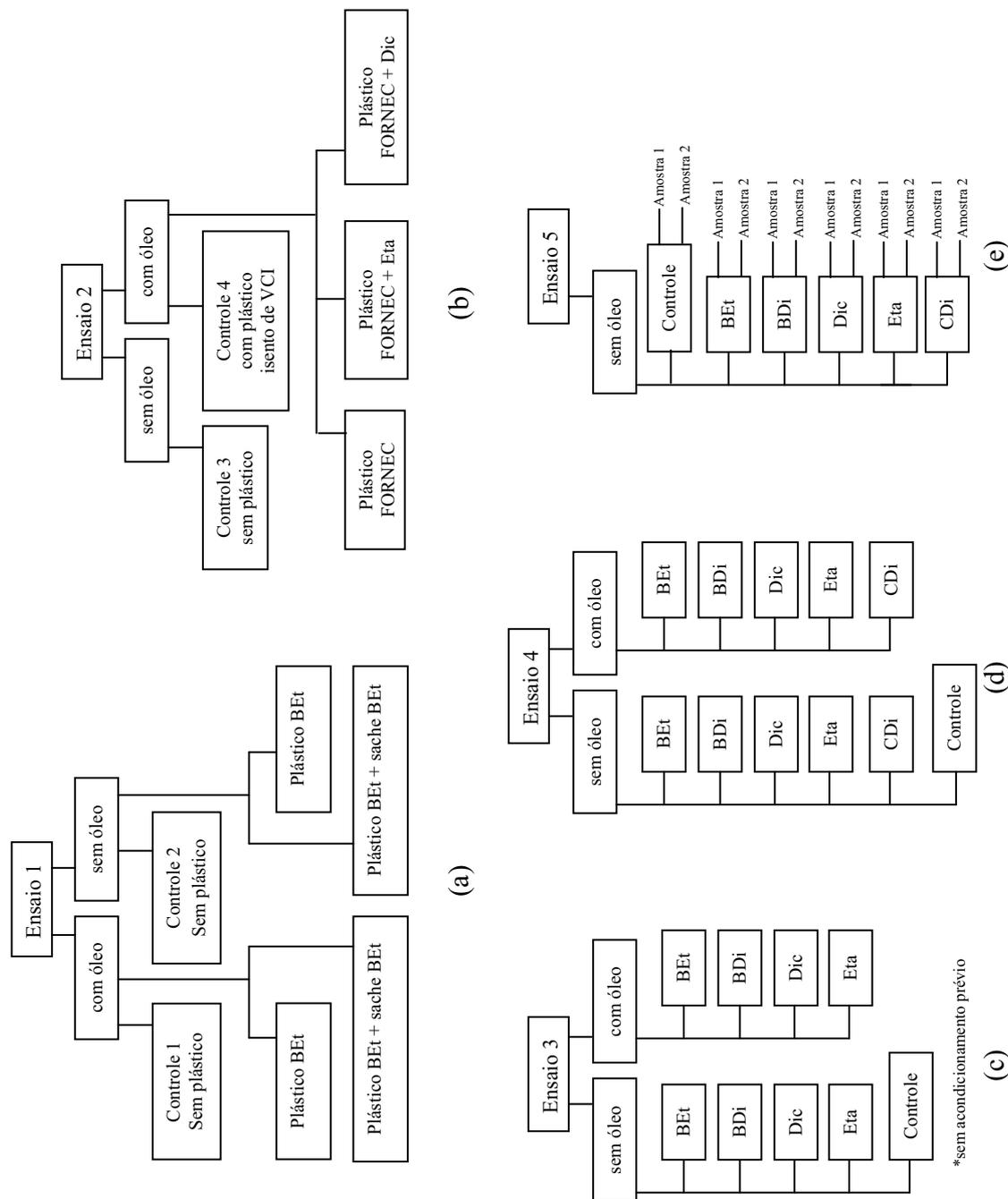
**Figura 15.** Representação esquemática da câmara úmida.



**Figura 16.** Esquema de montagem das amostras na câmara úmida. (a) sem proteção; (b) envolvida em filme plástico; (c) envolvida em filme plástico + sachê.

Em determinados períodos de teste na câmara úmida, as amostras foram retiradas da câmara para obtenção de micrografias ópticas da superfície (aumento de 40 vezes). As micrografias foram realizadas no microscópio estereoscópico Quimis-Q734ZT, acoplado a uma câmara de vídeo colorida Quimis-SDC-312. As micrografias foram obtidas em intervalos regulares até o surgimento dos primeiros sinais de corrosão. Em cada período foram fotografadas três regiões distintas da superfície da amostra, mas afastadas das bordas.

Foram realizados um total de 5 ensaios, onde foram sendo adaptados os parâmetros do teste de câmara úmida, como os tipos de VCIs utilizados, frascos para acondicionamento das amostras e dos VCIs, tipo de plástico utilizado para envolver o porta-amostra, utilização ou não de óleo de laminação. A Figura 17 mostra o esquema dos 5 ensaios.



**Figura 17.** Esquemas dos ensaios de câmara úmida: (a) ensaio 1, (b) ensaio 2, (c) ensaio 3, (d) ensaio 4, (e) ensaio 5. (ensaio 3, 4 e 5: amostras envolvidas em plástico isento de VCI; VCIs líquidos em frascos cobertos com membrana micro porosa)

### 3. Análise do ruído eletroquímico

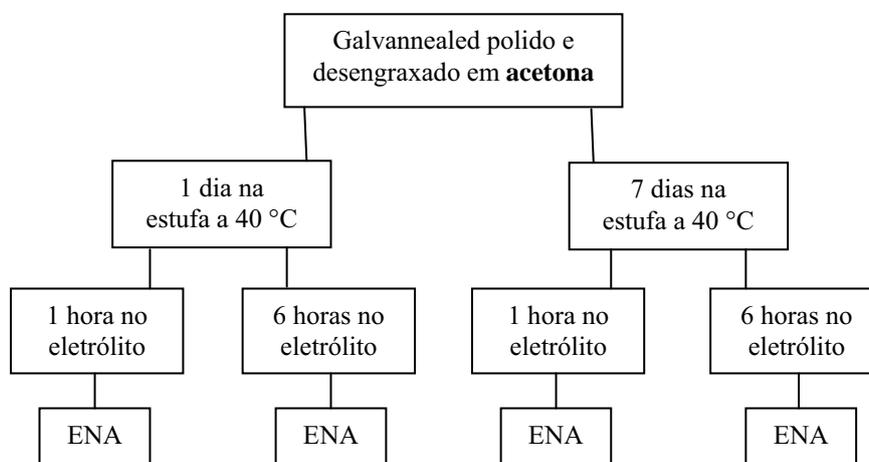
Os registros de potencial e corrente em função do tempo foram realizados num potenciostato/galvanostato da Gamry Instruments, modelo FAS2 Femtostat, controlado pelo programa ESA400, o mesmo utilizado no tratamento dos dados. A célula empregada foi projetada para adaptação de dois eletrodos de trabalho, necessários para realização desta técnica (Figura 18), vedada na parte inferior por dois anéis de silicone, expondo à solução uma área de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$  de cada amostra. Foi utilizado eletrodo de referência de  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat.})}$  e todos os potenciais citados a seguir são referidos a este eletrodo. A frequência de amostragem dos valores de corrente e potencial foi de 100 Hz, pois é a mais indicada na avaliação de processos rápidos de superfície.

As medidas de ENA foram conduzidas à temperatura ambiente.



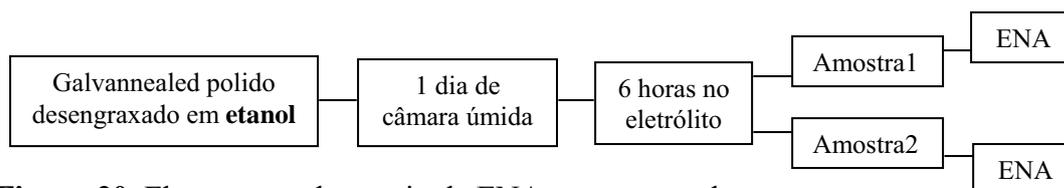
**Figura 18.** Imagem da célula eletroquímica utilizada para os ensaios de ENA.

Antes de realizar os testes eletroquímicos, as amostras de Galvannealed foram pré-tratadas por 1 dia e outras por 7 dias, sendo expostas nesse período aos vapores de VCI numa temperatura de 40 °C. Este pré-tratamento consistiu das seguintes etapas: as amostras desengraxadas com acetona foram colocadas em frascos de aproximadamente 1,5 L que continha cerca de 5 mL de VCI líquido (etanolamina ou diciclohexilamina) em frascos de vidro tampados com membrana ou 3 gramas de sais de VCI em sachês (benzoato de etanolamina ou diciclohexilamina ou caprilato de diciclohexilamina). Após este período em contato com o VCI, foram realizadas as medidas de ruído eletroquímico em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> após 1 e 6 horas de imersão no eletrólito. O fluxograma deste ensaio está descrito na Figura 19.



**Figura 19.** Fluxograma ilustrativo dos ensaios preliminares de ENA.

Após a análise da primeira série de ensaio (Figura 19) foi realizado uma nova série de ensaios (Figura 20), onde as amostras foram desengraxadas previamente com etanol e foram submetidas aos ciclos de câmara úmida (25 °C por 12 horas e 50 °C por mais 12 horas) em frascos com solução de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, ao invés do acondicionamento sem adição de solução e a 40 °C realizado no ensaio anterior. Para este ensaio foi utilizado novo lote de amostras e realizados ensaios em duplicatas, denominados em cada experimento amostra 1 e amostra 2, lembrando que cada amostra é um par de eletrodos de trabalho similares. Neste ensaio o eletrólito utilizado foi NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com pH ajustado para aproximadamente 3. Os eletrodos permaneceram imersos no eletrólito por 6 horas antes dos registros de ENA. O fluxograma pode ser observado na Figura 20.



**Figura 20.** Fluxograma do ensaio de ENA com o novo lote.

Os dados adquiridos no domínio do tempo foram analisados após remoção da tendência linear. Usando o programa ESA400, foi subtraído dos dados originais a componente da tendência linear por meio de um polinômio de primeira ordem, restando apenas as reais flutuações de potencial e corrente. Com estes dados (após remoção da componente DC) foi calculado a resistência do ruído ( $R_n$ ) e a admitância de corrosão ( $A_c$ ). A taxa de corrosão  $R_n$  se aproxima do valor de  $R_p$ . Os dados de  $A_c$  estão relacionados com os processos que ocorrem na superfície do eletrodo. Os dados no domínio da frequência não foram conclusivos e, por essa razão, não foram adicionados a este trabalho.

#### 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os valores de impedância foram obtidos numa célula de vidro com tampa de PTFE, onde a amostra foi fixada na parte inferior da célula e vedada por um anel de silicone que expõe à solução uma área de aproximadamente  $0,8 \text{ cm}^2$  (Figura 21). O eletrodo auxiliar foi uma rede de platina de 2,5 cm de diâmetro e 2,5 cm de altura, posicionado ao redor do eletrodo de trabalho. Para minimizar os efeitos de deslocamento de fase e ruídos em baixas frequências foi acoplado um capacitor de  $0,1 \mu\text{F}$  conectado entre o eletrodo de referência e um disco de platina com diâmetro de 1 mm. Já com o eletrólito foi registrado 1 hora de potencial de circuito aberto, após esse período foi aplicado um sinal senoidal com amplitude de 10 mV (rms) sobre o potencial de circuito aberto, com frequência foi variando entre 100 kHz e 10 mHz, para este ensaio foi utilizado um potenciostato/galvanostato, modelo EG&G PAR-283 e detector de resposta em frequência, modelo 1025, ambos da Princeton Applied Research (PAR/EG&G). O tratamento dos dados de EIS foram tratados com o programa ZView e os gráficos de impedância foram feitos no programa Origin 8.0. Os dados de EIS foram analisados através do modelo de circuitos equivalentes, utilizando o software ZView (versão 3.0a).

O preparo das amostras e eletrólitos utilizados em EIS foram os mesmos aplicados a ENA. Para os testes preliminares as amostras foram desengraxadas em acetona e foi utilizado  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com tempos de imersão de 1, 4 e 7 horas antes de cada ensaio de impedância. Para os demais testes as amostras foram desengraxadas em etanol, o pH do eletrólito foi ajustado para 3 e foi escolhido o tempo de imersão de 4 horas.



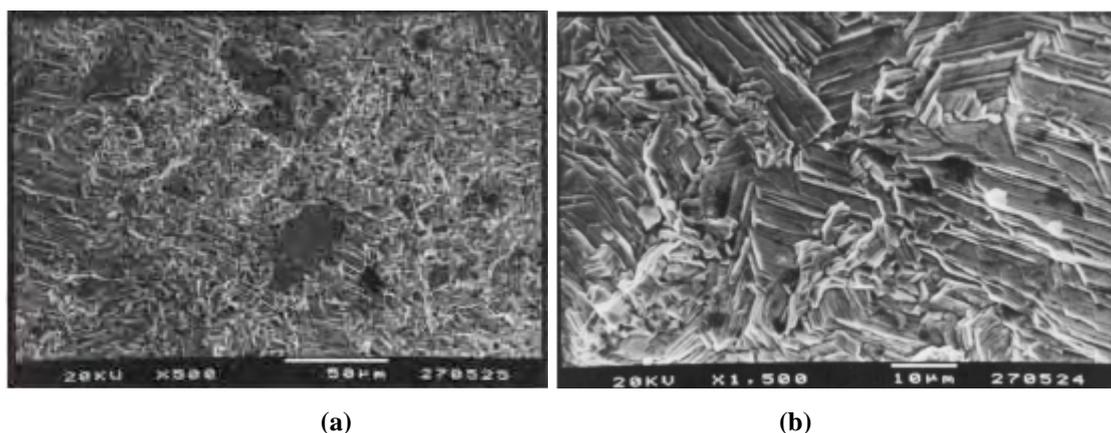
**Figura 21.** Imagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios de EIS.

## Resultados e discussão

### 1. Caracterização das amostras

#### 1.1 Galvannealed

A morfologia do Galvannealed como recebido e desengraxado, foi investigada a partir de imagens obtidas por MEV. A Figura 22 apresenta imagens obtidas com duas diferentes ampliações. Devido ao processo de deposição do zinco por imersão em banho de zinco fundido sobre a chapa de aço e posterior laminação, a superfície é heterogênea e porosa. Essas características reforçam a utilizados de VCI na proteção contra a corrosão, já que o transporte do VCI na fase vapor permite que ele alcance todas as irregularidade da superfície.



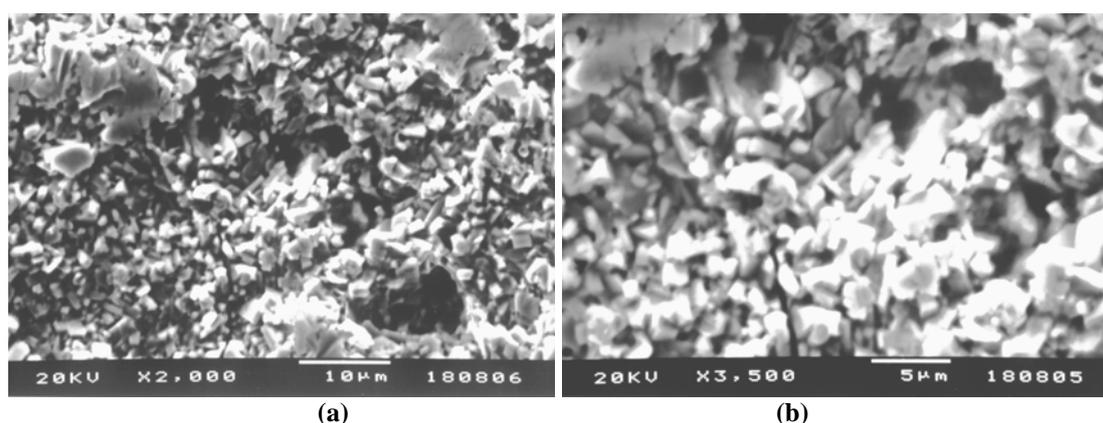
**Figura 22.** Micrografias do Galvannealed sem tratamento. Aumento: (a) 500x, (b) 1500x.

No mapeamento da superfície do Galvannealed como recebido (Figura 23) observa-se uma distribuição homogênea do ferro, necessária para o processo de fosfatização.

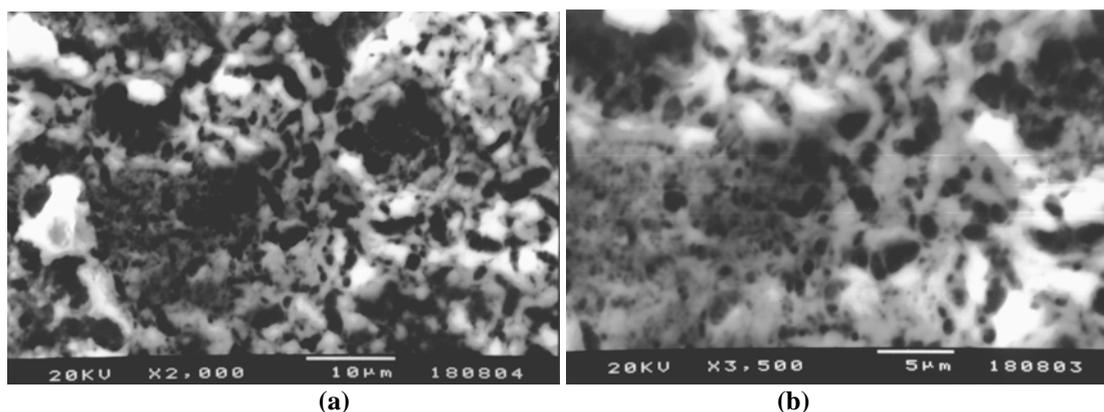


**Figura 23.** Mapeamento do ferro obtido por MEV da superfície do Galvannealed.

A Figura 24 mostra micrografias SEM (microscopia eletrônica de varredura) da superfície do Galvannealed como recebida e desengraxada em acetona e mantido durante 7 dias a 40 °C. Para avaliar a interação do VCI com o Galvannealed (desengraxado), este foi submetido à exposição ao caprilato de dicitclohexilamina durante 7 dias a 40° C, e também foram obtidas imagens de MEV (Figura 25). Nestas imagens é possível observar mudanças na morfologia do Galvannealed após o período em estufa, se comparado a amostra sem tratamento (Figura 22). O aspecto irregular dos óxidos formados na superfície é facilmente observado (Figura 24), bem como alterações mais significativas que podem ser atribuídas à combinação de óxidos e VCI na superfície da amostra (Figura 25).



**Figura 24.** Imagens obtidas por MEV do Galvannealed após 7 dias a 40 °C. (a) 2.000x; (b) 3.500x.



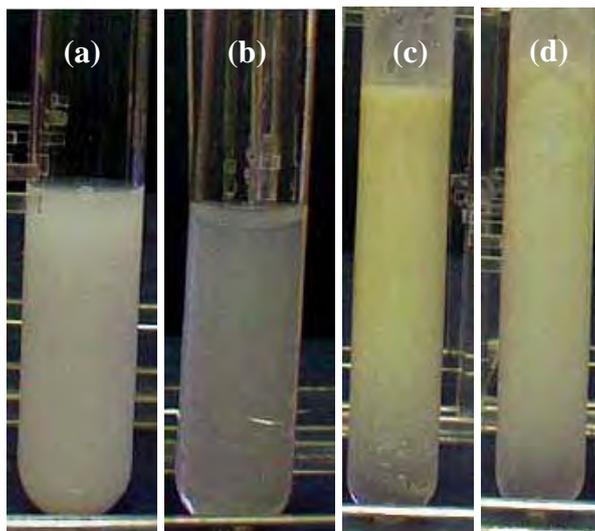
**Figura 25.** Imagens obtidas por MEV do Galvannealed exposto ao caprilato de diciclohexilamina por 7 dias a 40 °C. (a) 2.000x; (b) 3.500x.

Tais observações foram importantes para ratificar que após o período em estufa há alteração significativa na superfície da amostra, e mesmo o VCI se volatizando (em parte ou totalmente) a estrutura do Galvannealed é alterada.

## 1.2 Inibidores

As características químicas e físicas principais dos VCIs e precursores estão apresentados na Tabela 1 [90]. As estruturas químicas são essenciais para adsorção do VCI sobre a superfície do metal, mas apesar de não serem encontrados estudos sobre a adsorção de VCIs sobre o Galvannealed, é provável que os grupos funcionais sejam os responsáveis pela adsorção do VCI ao substrato. Os dados de pressão de vapor são difíceis de ser comparados, pois foram medidos em diferentes temperaturas.

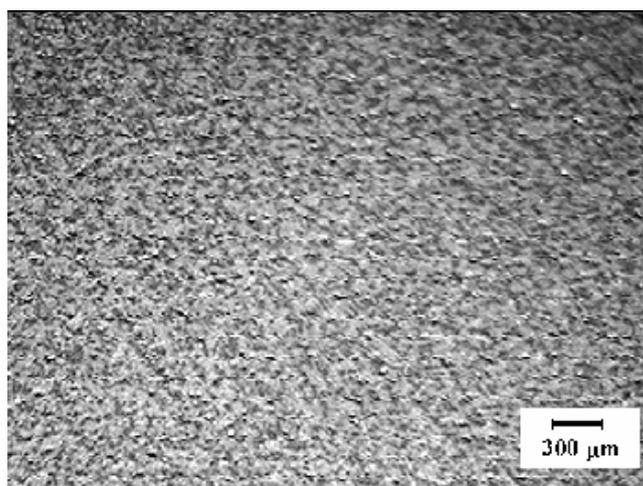
Ensaio preliminares mostraram que a adição de VCI (BEt) ao ZnO em solução aquosa promove uma melhor solubilidade do ZnO (Figura 25a-b). A adição de VCI ao sistema água-óleo parece também melhorar a solubilidade do óleo (Figura 25c-d). A avaliação da solubilidade dos VCIs é importante, pois dois dos três métodos aplicados neste trabalho são em solução. No caso de VCIs solúveis, a eficiência inibidora se dá somente caso o VCI interage fortemente com a superfície metálica e não seja removido após longo tempo de exposição em solução aquosa. A umidade no teste de câmara úmida também afeta a eficiência inibidora principalmente se o VCI é bastante solúvel, como no caso da etanolamina (Tabela 1, página 28).



**Figura 26.** Ensaios preliminares: (a) ZnO + água, (b) ZnO + VCI + água, (c) óleo + água, (d) óleo + água + VCI. (VCI = benzoato de etanolamina).

## 2. Ensaio de corrosão acelerada - câmara úmida

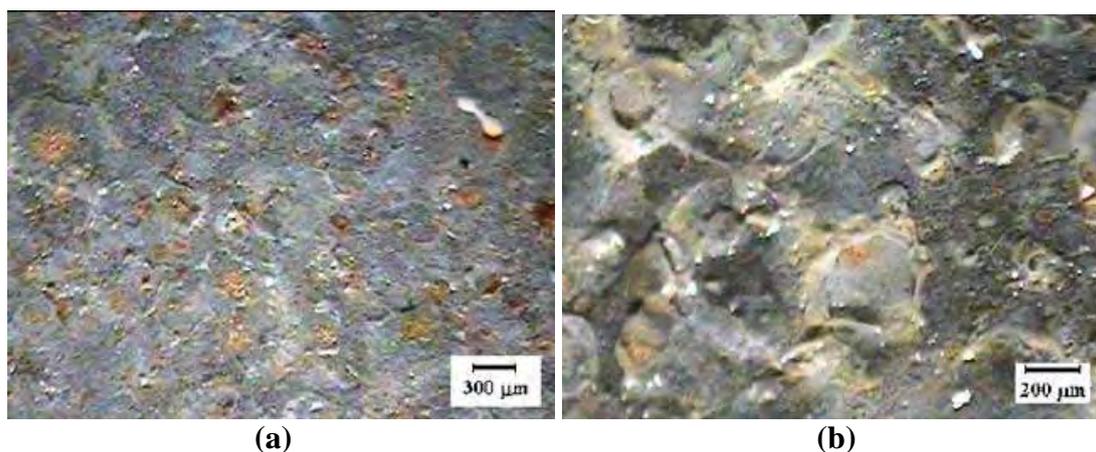
Uma amostra de Galvannealed como recebida e desengraxada foi fotografada utilizando microscopia óptica (MO) como o objetivo de comparar com as amostras submetidas aos ensaios em câmara úmida. A Figura 27 mostra imagens da superfície de uma das amostras controle (como recebida e desengraxada) antes do ensaio de câmara úmida, verifica-se que a superfície parece homogênea, apesar da sua rugosidade. O mesmo aspecto foi observado nas demais amostras antes do ensaio.



**Figura 27.** Imagem obtida por MO do Galvannealed antes do teste de câmara úmida.

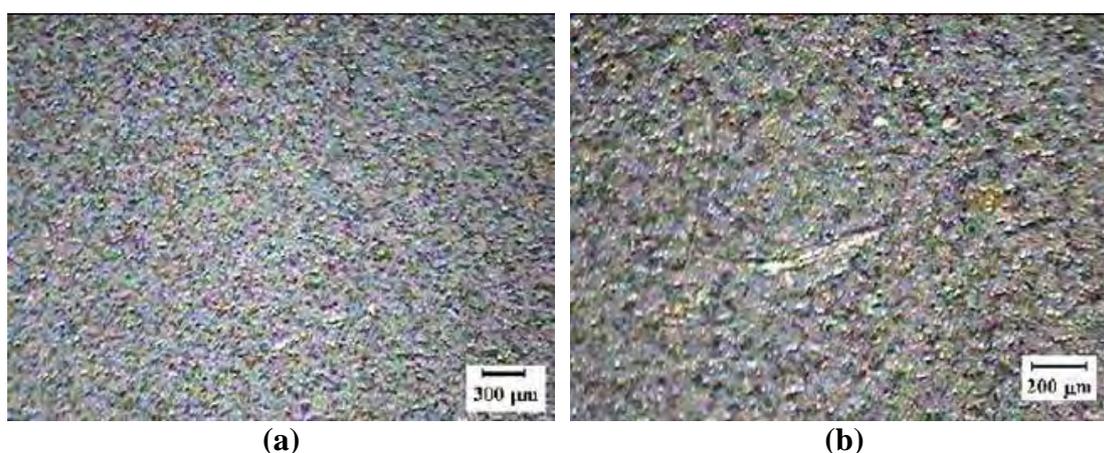
**Ensaio 1:**

A Figura 28 apresenta as micrografias da amostra como recebida após o terceiro dia de ensaio na câmara úmida (amostra controle), com corrosão branca evidente e vermelha bastante intensa. A corrosão branca é causada pela formação de óxidos de zinco. A corrosão vermelha pode ser proveniente de óxidos de ferro do substrato metálico através de poros no revestimento ou mesmo do ferro presente na superfície do Galvannealed.



**Figura 28.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed como recebida (controle-1) após 3 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.

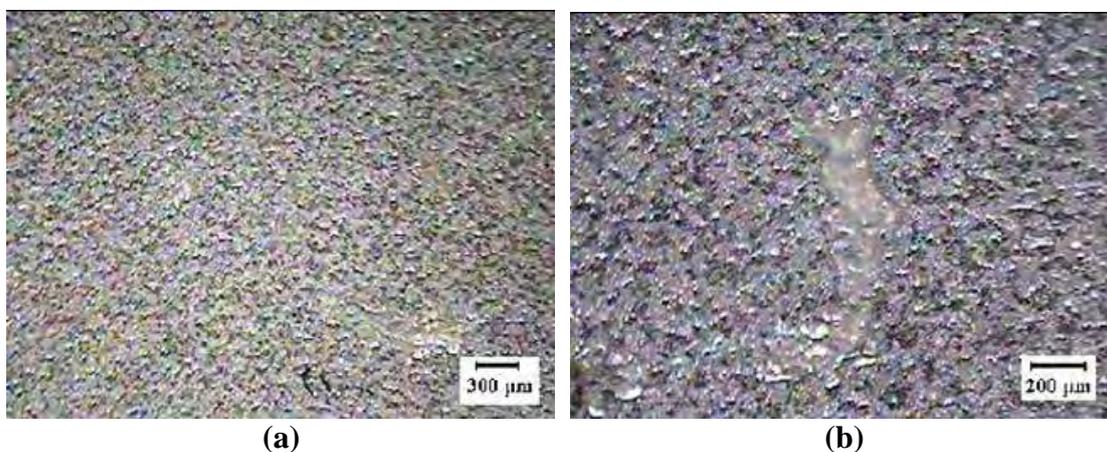
A amostra como recebida e untada com óleo de laminação apresentou sinais de corrosão após 18 dias de ensaio (Figura 29). O óleo de laminação deve criar uma barreira que protege a superfície contra agentes corrosivos.



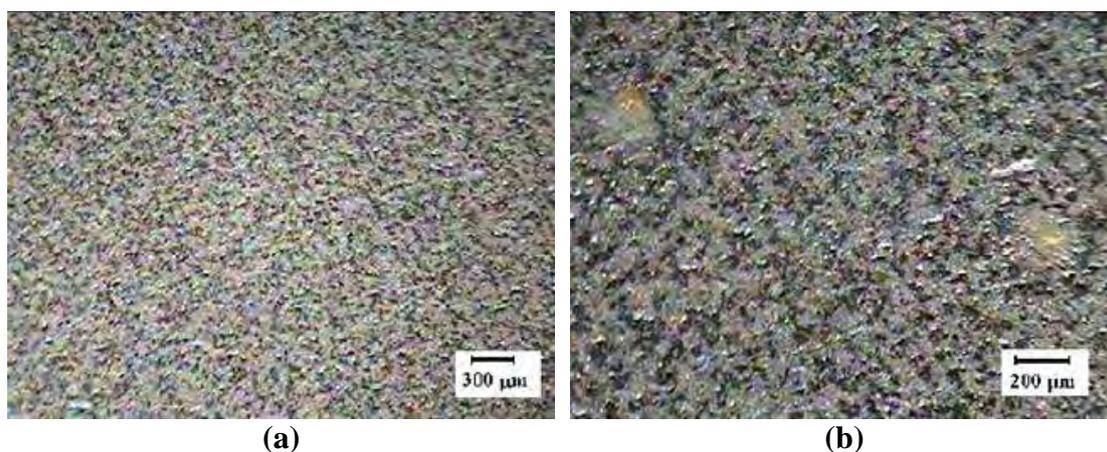
**Figura 29.** Imagem obtida por MO do Galvannealed com óleo de laminação (controle-2) após 18 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.

A corrosão de coloração vermelha observada na superfície das amostras (Figura 28 e 29) pode ser causada pela porosidade no revestimento que expõe o metal base (aço) à umidade, permitindo o ataque à camada mais interna, rica em Fe.

Na amostra untada com óleo de laminação e envolvida em plástico impregnada com benzoato de etanolamina (BEt), a corrosão apareceu após 18 dias (Figura 30). Na amostra isenta de óleo de laminação e envolvida em plástico impregnada com BEt, a corrosão surgiu num tempo menor, 11 dias (Figura 31). Pode-se observar a partir destes resultados que tanto o óleo de laminação quanto o plástico contendo BEt contribuem para o aumento da resistência à corrosão, mas o excesso de VCI diminui a resistência à corrosão.

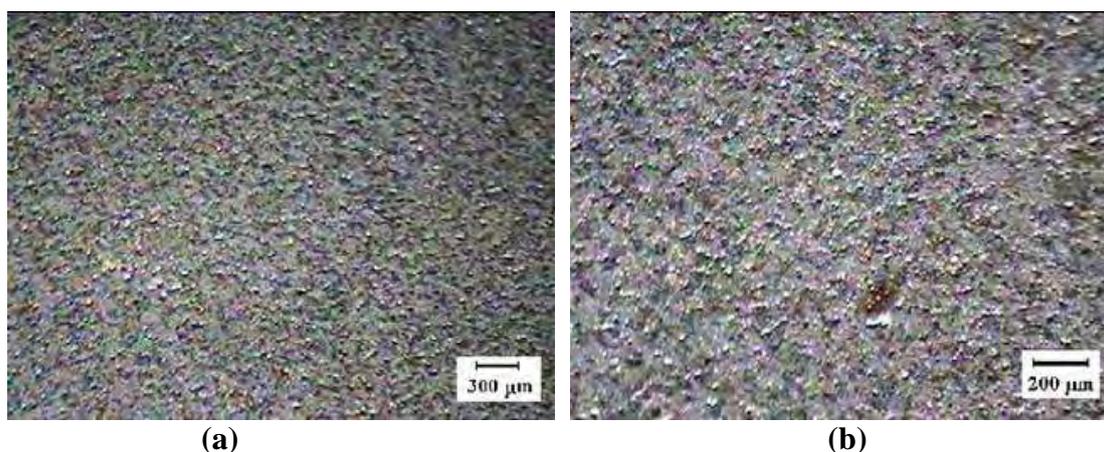


**Figura 30.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed, com óleo de laminação, envolvido com o plástico com benzoato de etanolamina, após 18 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.

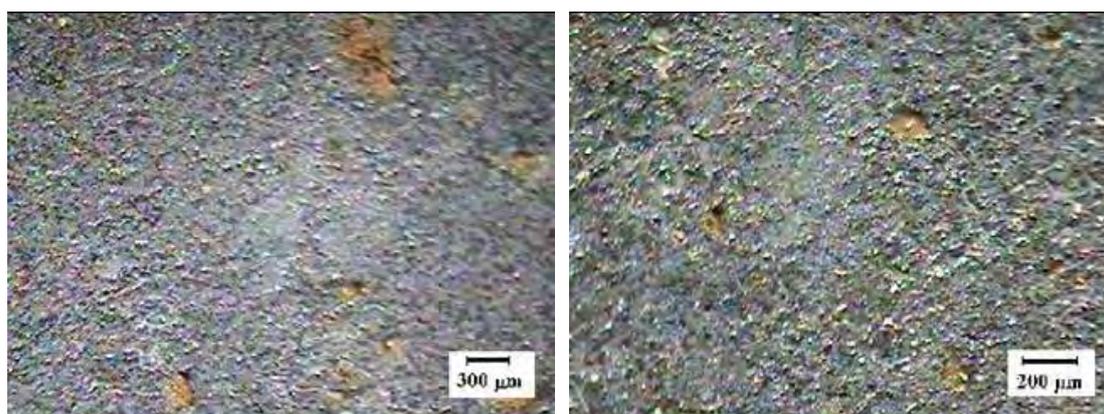


**Figura 31.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed sem óleo de laminação envolvido com o plástico com benzoato de etanolamina, após 11 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.

Para amostra untada com óleo de laminação e envolvida com filme plástico com BEt e tendo no seu interior um sachê contendo BEt, observou-se que a corrosão surgiu após 9 dias (Figura 32). No experimento com a amostra sem óleo de laminação, realizado nas mesmas condições, foram observados sinais de corrosão no mesmo intervalo de tempo, isto é, com 9 dias (Figura 33). Esta diminuição no tempo de proteção pode ser decorrente do aumento da concentração do BEt na superfície, já que testes anteriores mostraram que este sal favorece a dissolução do ZnO, que se encontra na camada protetora do zinco.



**Figura 32.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto ao benzoato de etanolamina e envolvido com o plástico com benzoato de etanolamina, após 9 dias de ensaio de câmara úmida com (a) menor ampliação e (b) maior ampliação.



**Figura 33.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto ao benzoato de etanolamina e envolvido com o plástico com benzoato de etanolamina, após 9 dias de ensaio de câmara úmida.

No ensaio 1 foram obtidos resultados das amostras envolvidas com plástico impregnado em VCI a base de benzoato de etanolamina, que foi adquirido de um fabricante nacional, e na ausência e presença de um sachê contendo o mesmo VCI. A

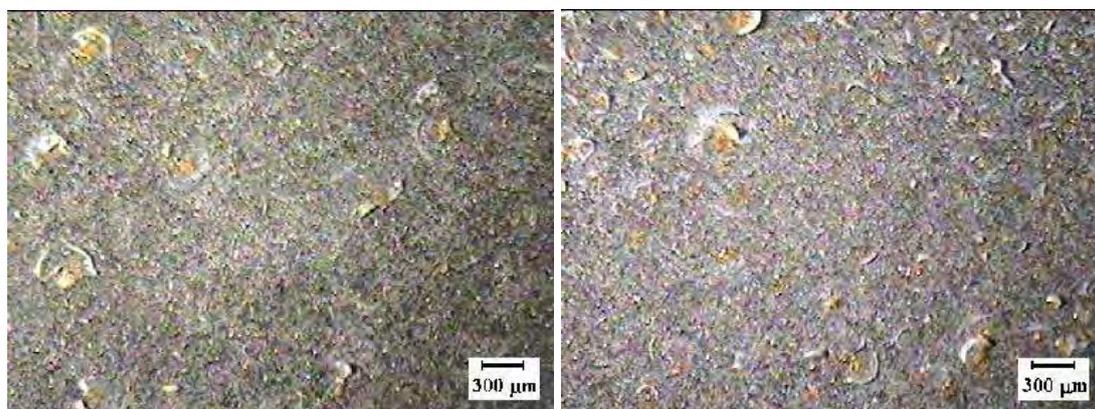
amostra como recebida e exposta diretamente ao ambiente úmido, isto é, não estava envolvida pelo plástico, após 3 dias ficou bem atacada, enquanto a amostra untada com óleo de laminação ficou deteriorada somente após 18 dias. Envolvendo a amostra com plástico impregnado com benzoato de etanolamina, a superfície ficou deteriorada após 11 dias e untada com óleo demorou 18 dias. Entretanto, colocando o sachê, aumentou a concentração de benzoato de etanolamina no ambiente da amostra, e com isso diminuiu o tempo para 9 dias. Este ensaio mostra que em baixas concentrações de benzoato de etanolamina pode ocorrer aumento da resistência contra a corrosão, mas em excesso causa efeito deletério. O resumo dos resultados é apresentado na Tabela 3:

**Tabela 3.** Resumo dos resultados obtidos no ensaio 1.

Inibidor testado	Tempo de corrosão da amostra (dias)	
	Sem óleo	Com óleo
Controle (1-2)	3	18
Plástico benzoato de etanolamina	11	18
Plástico benzoato de etanolamina + benzoato de etanolamina (sachê)	9	9

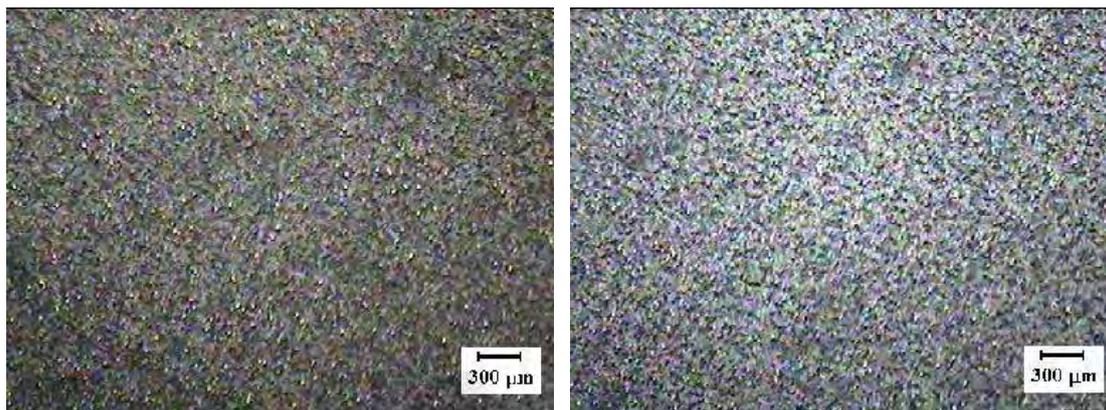
**Ensaio 2:**

No ensaio 2, foi utilizado o plástico FORNEC obtido de um fornecedor nacional de VCI, que contém principalmente benzoato de dicitlohexilamina (BDi). Nos testes realizados na câmara úmida com a amostra desengraxada (controle-3), observa-se também que houve elevada deterioração da peça após 3 dias (Figura 34).

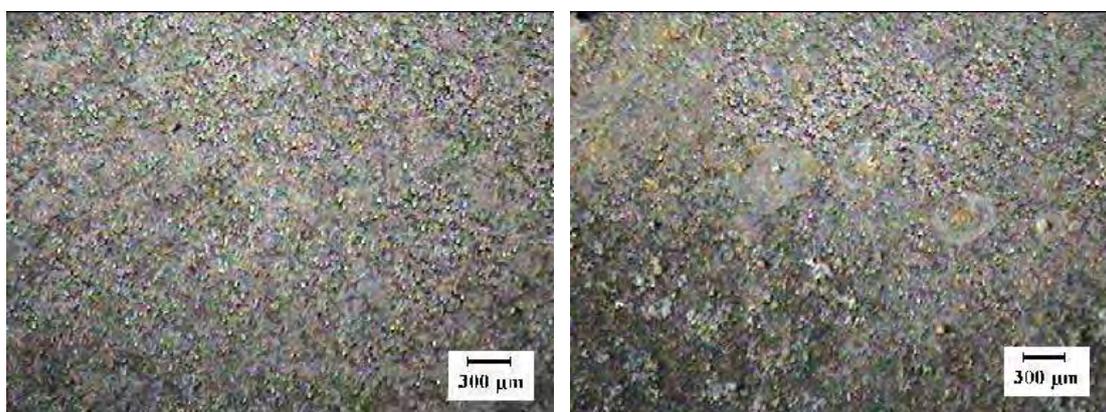


**Figura 34.** Imagens obtidas por MO em diferentes regiões do Galvannealed (controle-3), após 3 dias de ensaio de câmara úmida.

Em outro teste, a amostra foi envolvida com plástico isento de VCI que diminui o contato da umidade com a amostra (controle-4). Neste caso, a corrosão surgiu após 16 dias (Figura 35) e ficou acentuada após 19 dias (Figura 36). Esta foi a primeira adaptação importante no ensaio de câmara úmida, já que a amostra controle deve também estar envolvida em plástico (isento de VCI), visando uma comparação mais rigorosa das amostras com e sem VCI.

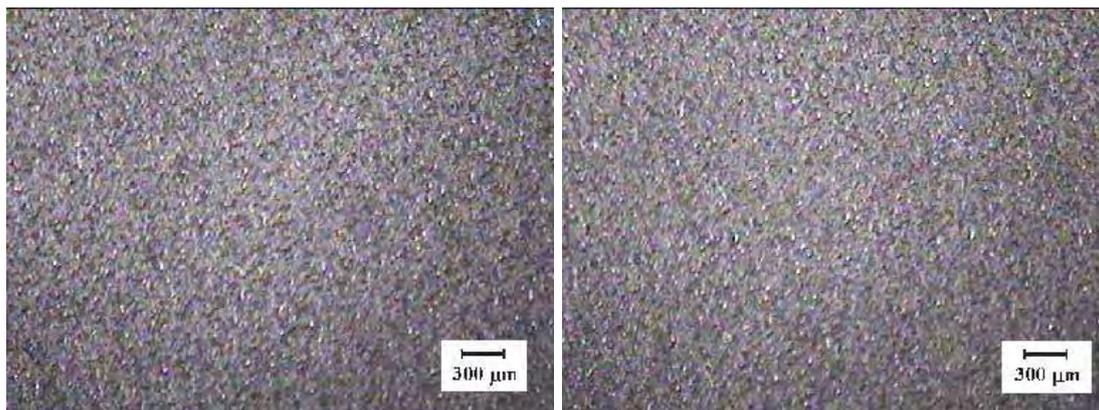


**Figura 35.** Imagens obtidas por MO em diferentes regiões do Galvannealed envolvido em plástico isento de VCI (controle-4) após 16 dias de ensaio de câmara úmida.

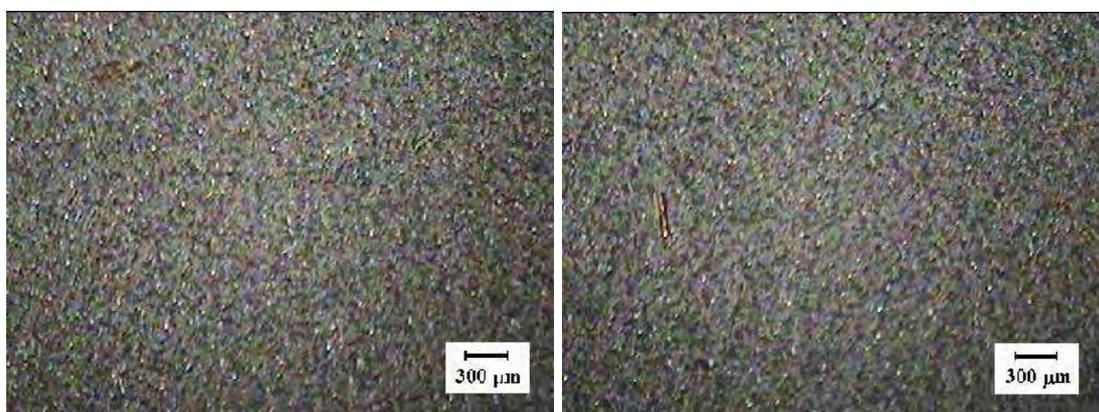


**Figura 36.** Imagens obtidas por MO em diferentes regiões do Galvannealed envolvido em plástico isento de VCI (controle-4) após 19 dias de ensaio de câmara úmida.

No teste realizado em duplicata (amostra A e amostra B) com as amostras untadas com óleo de laminação e envolvidas com plástico FORNEC contendo VCI foram observadas após 42 dias as primeiras manchas na superfície das amostras (Figuras 37 e 38).

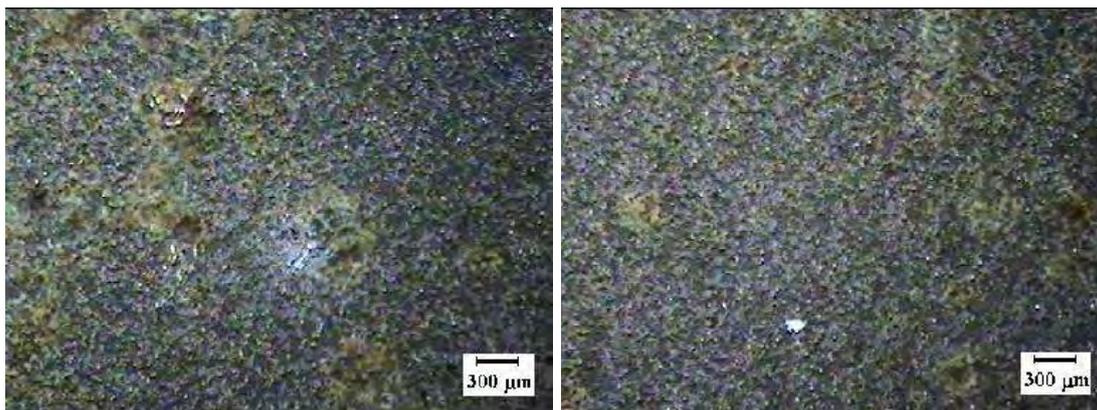


**Figura 37.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto e envolvido em plástico FORNEC (amostra A) por 42 dias na câmara úmida.

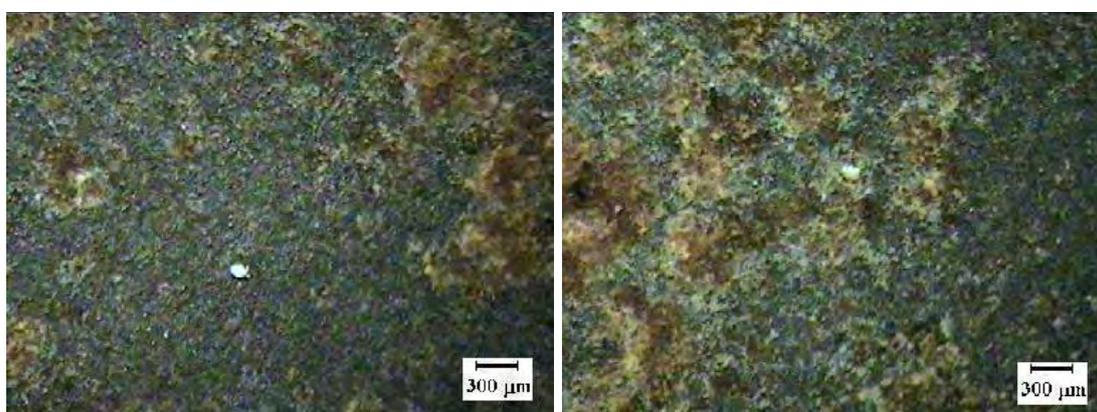


**Figura 38.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto e envolvido em plástico FORNEC (amostra B) por 42 dias na câmara úmida.

Na amostra com óleo de laminação, envolvida com plástico FORNEC e com frasco contendo etanolamina (Eta), verificou-se que após 1 dia houve corrosão acentuada (Figura 39). A superfície ficou coberta inicialmente com produtos de corrosão de aspecto gelatinoso. Depois de 2 dias a superfície ficou totalmente coberta por estes produtos (Figura 40). Estes depósitos na superfície são, possivelmente, porções de etanolamina que se condensam e/ou solubilizam a umidade do ar, devido a suas características higroscópicas.

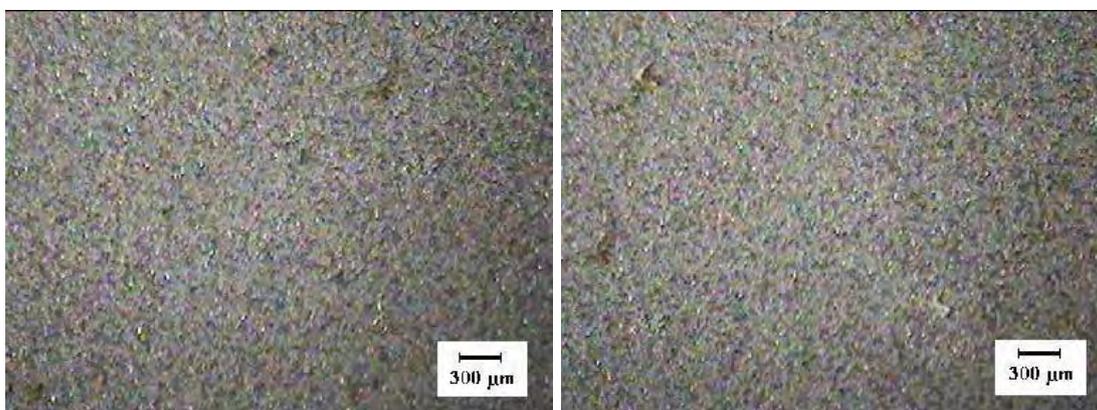


**Figura 39.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à etanolamina e envolvida em plástico FORNEC por 1 dia na câmara úmida.



**Figura 40.** Imagens obtidas por MO obtido em diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à etanolamina e envolvida em plástico FORNEC por 2 dias na câmara úmida.

Substituindo a etanolamina por diciclohexilamina (Dic), uma amina secundária e pouco solúvel em solução aquosa, as manchas apareceram somente após 53 dias (Figura 41).



**Figura 41.** Imagens obtidas por MO em diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, protegido com o plástico FORNEC + frasco diciclohexilamina, após 53 dias na câmara úmida.

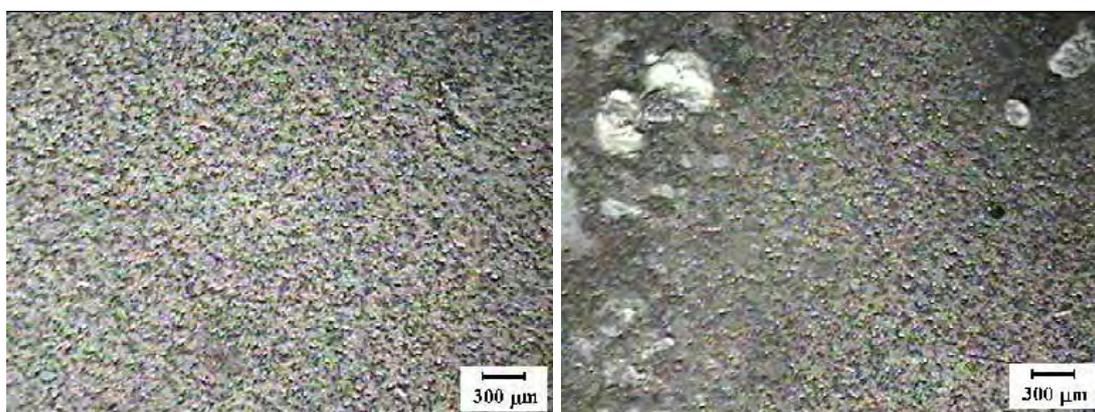
A Tabela 4 mostra que o invólucro plástico, mesmo sem VCI, pode retardar em até 16 dias o aparecimento de manchas na superfície do Galvannealed. Entretanto, na presença de vapor de etanolamina, que apesar de ser baixa (0,2 mmHg a 20°C), causa uma deterioração intensa na superfície. Isto pode ser decorrente da dissolução desta amina no vapor aquoso que pode condensar e dissolver a camada protetora de ZnO, levando ao ataque subsequente da camada interior. No entanto, a dicitclohexilamina, que possui uma maior pressão de vapor (12 mmHg a 38 °C) funcionou efetivamente como inibidor para o Galvannealed, que ao ser colocado dentro do plástico FORNEC protegeu a peça por 53 dias. Resultados preliminares mostraram que a amina secundária não ataca o ZnO.

**Tabela 4.** Resumo dos resultados obtidos no ensaio 2.

VCI	Tempo de corrosão da amostra (dias)
Controle-3 (sem proteção)	3
Controle-4 (envolvida em plástico isento de VCI)	16
FORNEC + óleo de laminação	42
FORNEC + óleo de laminação + etanolamina	1
FORNEC + óleo de laminação + dicitclohexilamina	53

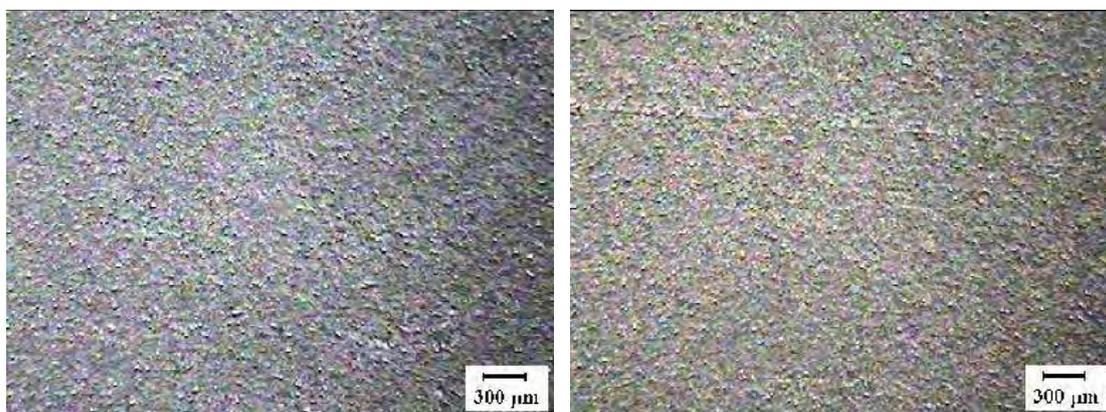
### **Ensaio 3:**

Neste ensaio todas as amostras foram envolvidas em plástico isento de VCI e não foram submetidas a um acondicionamento em atmosfera de VCI antes do teste de câmara úmida. As aminas líquidas foram colocadas em frascos tampados com uma membrana de Teflon de 5 µm de porosidade. A amostra como recebida e desengraxada, apresentou corrosão acentuada após 5 dias (Figura 42).

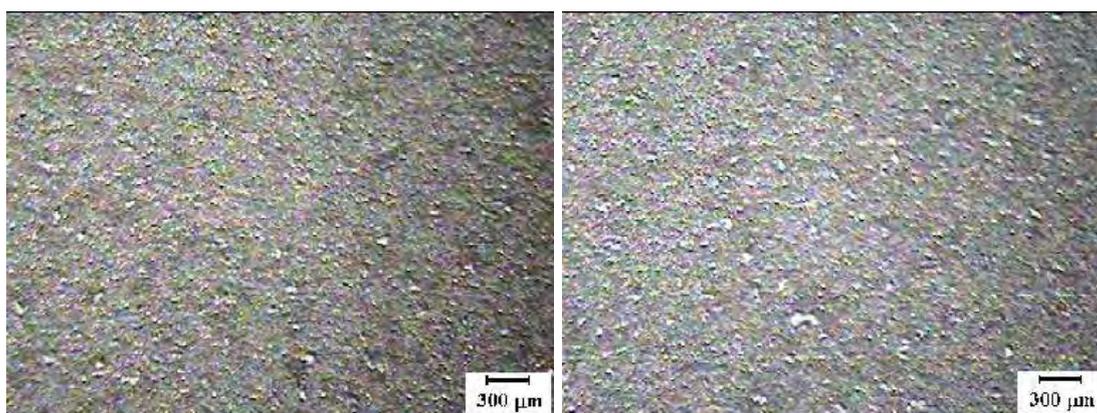


**Figura 42.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões da amostra controle após 5 dias de ensaio de câmara úmida.

Adicionando um frasco contendo Dic, dentro do invólucro de plástico, as primeiras manchas apareceram após 12 dias (Figura 43) e após 14 dias a amostra já estava corroída em diversos pontos (Figura 44).

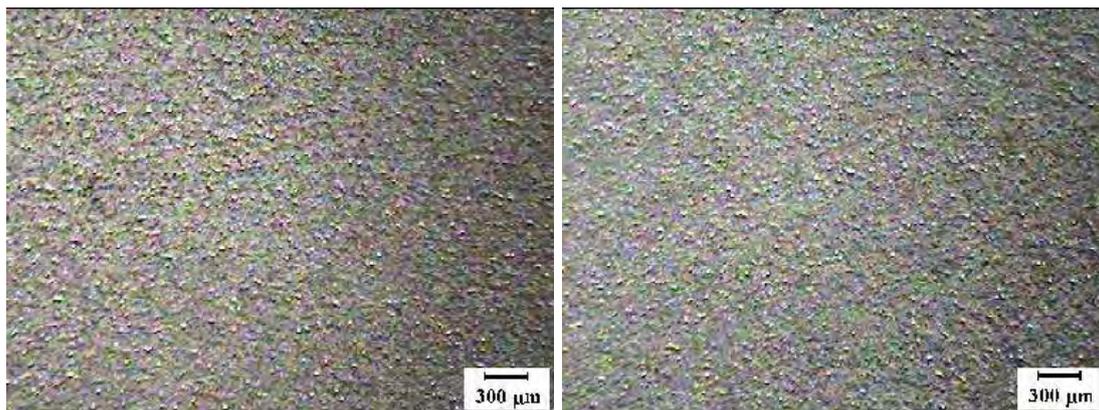


**Figura 43.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed exposto à dicitlohexilamina por 12 dias na câmara úmida.

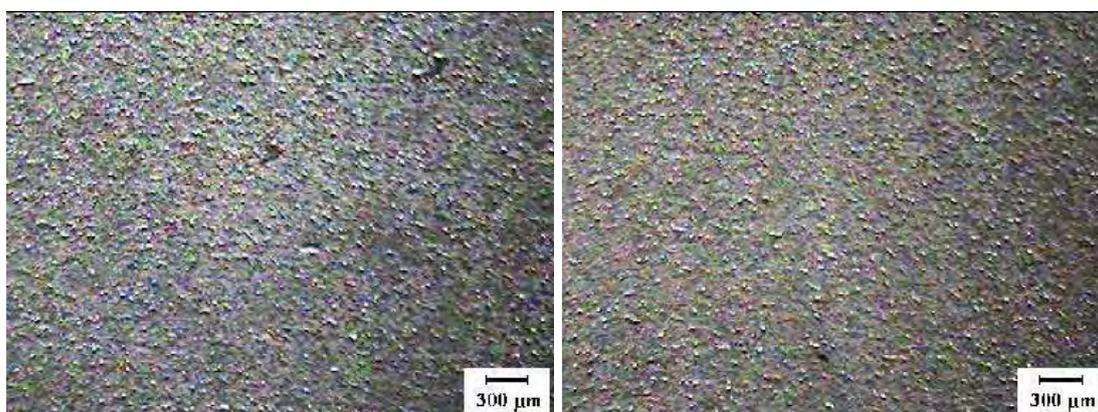


**Figura 44.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed exposto à dicitlohexilamina por 14 dias na câmara úmida.

Quando a amostra foi untada com óleo de laminação e mantendo ao seu lado o frasco com Dic, a corrosão surgiu um pouco depois, após 14 dias (Figura 45) e ficou pronunciada após 19 dias (Figura 46).

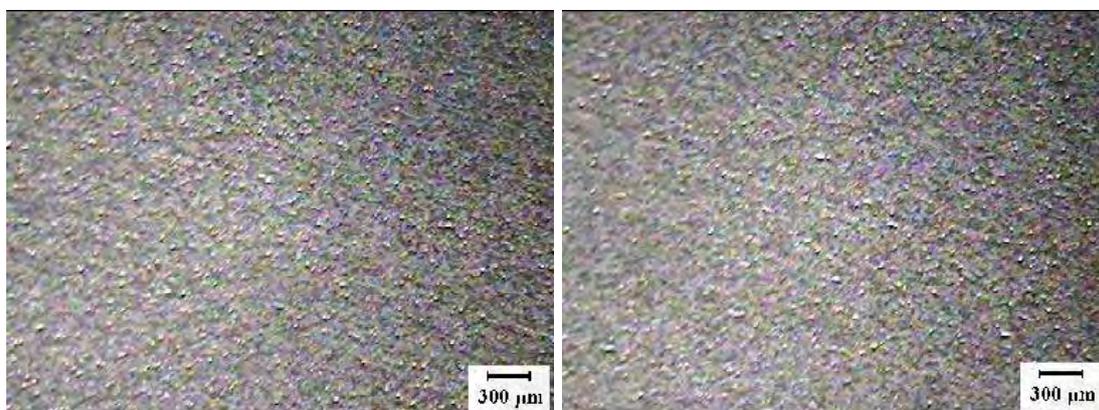


**Figura 45.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à dicitlohexilamina por 14 dias na câmara úmida.

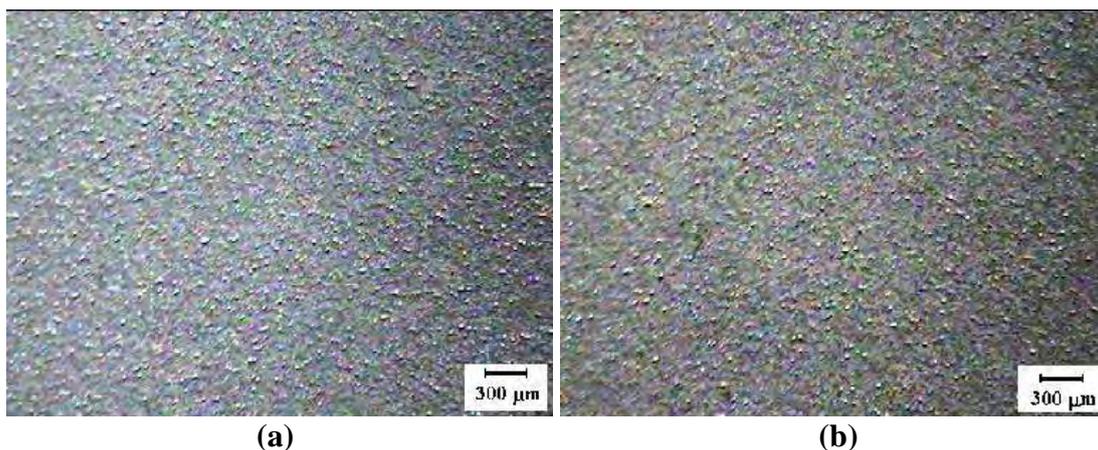


**Figura 46.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à dicitlohexilamina por 19 dias na câmara úmida.

Substituindo a Dic por Eta neste ensaio, observou-se após 6 dias (Figura 47) alterações na textura da superfície, semelhante a uma pequena decapagem química, que se tornaram mais intensas após 12 dias (Figura 48a), e após 19 dias (Figura 48b) a amostra já estava bastante danificada.

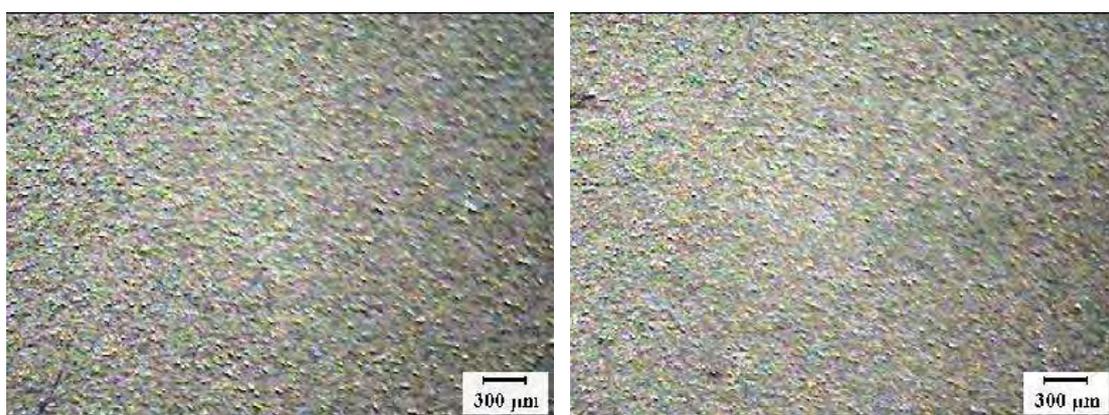


**Figura 47.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed exposto à etanolamina por 6 dias na câmara úmida.

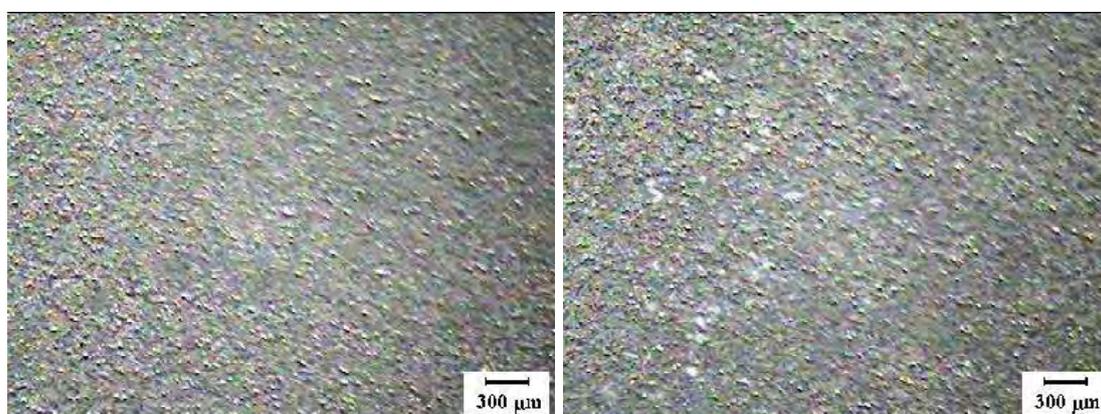


**Figura 48.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto à etanolamina por: (a) 12 dias, (b) 19 dias na câmara úmida.

Empregando uma amostra com o óleo de laminação e com o frasco de Eta, a proteção foi de 14 dias (Figura 49) e após 19 dias a corrosão já estava em estágio avançado (Figura 50), este comportamento mostra que a adição de óleo de laminação em amostras expostas à Eta não interfere na proteção à corrosão.

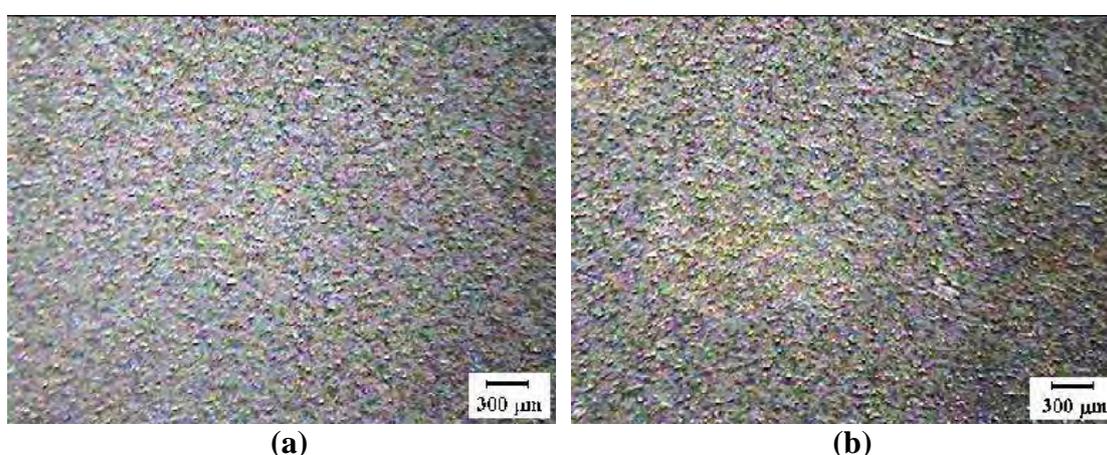


**Figura 49.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à etanolamina por 14 dias na câmara úmida.



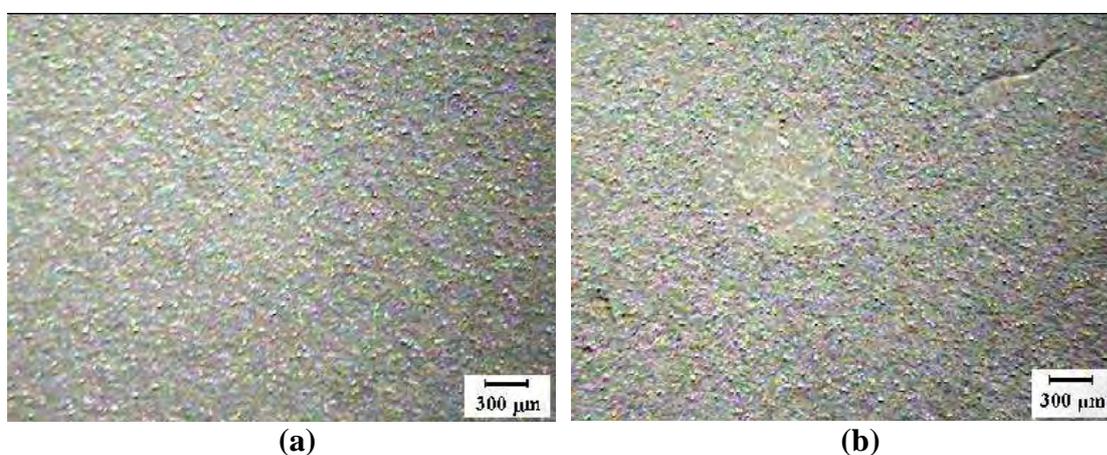
**Figura 50.** Imagens obtidas por MO de diferentes regiões do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à etanolamina por 19 dias na câmara úmida.

Utilizando um sachê de BEt ao lado da amostra com óleo de laminação, as manchas surgiram em 12 dias (Figura 51a) e com 14 dias a corrosão havia progredido (Figura 51b), apresentando manchas avermelhadas que indicam que o ferro do substrato, ou da superfície, foi atacado. Tal comportamento evidencia que o sal de etanolamina formado a partir do ácido benzóico, em conjunto com o óleo de laminação tornam a camada de zinco mais sucessível ao ataque por agentes corrosivos, chegando até mesmo a expor o ferro das camadas inferiores. A princípio, o zinco, sendo o anodo de sacrificio deveria proteger o ferro, mas os produtos de corrosão do zinco, como os óxidos formados pela interação com as aminas, acabam reduzindo este efeito.



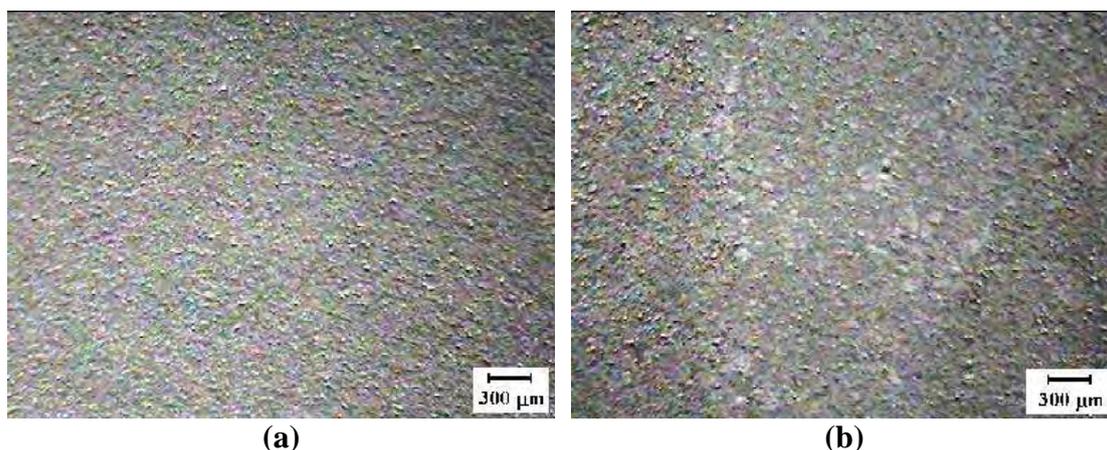
**Figura 51.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed, com óleo da laminação, exposto ao benzoato de etanolamina por: (a) 12 dias, (b) 14 dias na câmara úmida.

No ensaio do Galvannealed desengraxado ao lado de um sachê de BEt, foram observadas alterações na superfície após 8 dias (Figura 52a) e em 12 dias apareceram manchas de corrosão (Figura 52b). Sem a camada de óleo o ataque é menos agressivo do que no caso anterior (com óleo de laminação).



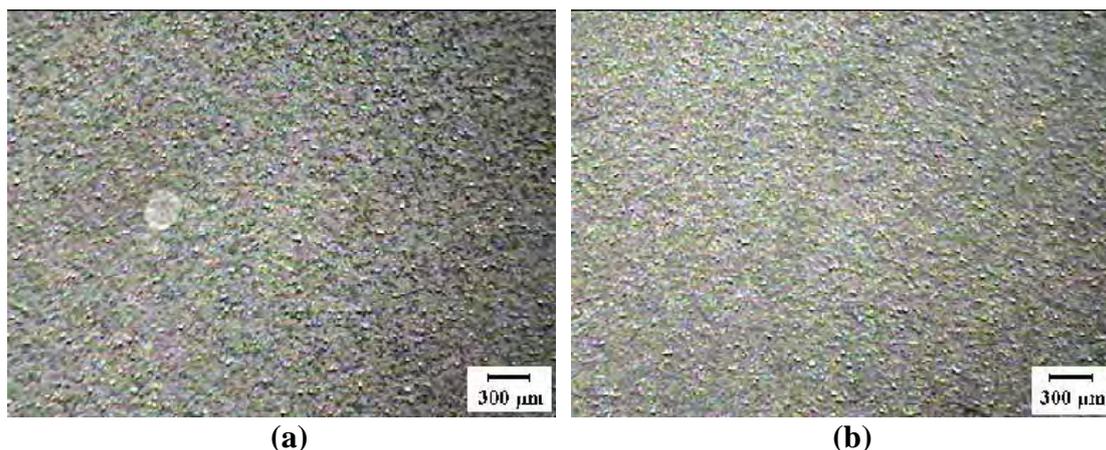
**Figura 52.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto ao benzoato de etanolamina por: (a) 8 dias, (b) 12 dias na câmara úmida.

Com a amostra untada com óleo de laminação e um sachê de benzoato de diciclohexilamina (BDi) surgiram algumas partículas em 10 dias (Figura 53a), que podem ser produtos de corrosão ou depósitos de VCI, e após 17 dias apareceram corrosão branca em grande extensão (Figura 53b), que podem ser identificadas como produtos insolúveis como óxidos, hidróxidos e carbonatos de zinco.



**Figura 53.** Imagem obtida por MO do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto ao benzoato de diciclohexilamina por: (a) 10 dias, (b) 17 dias na câmara úmida.

Na amostra desengraxada e com sachê de BDi, as primeiras manchas surgiram após 8 dias (Figura 54a) e corrosão em 12 dias (Figura 54b). Era esperado um aumento da resistência à corrosão por não haver óleo de laminação na amostra, o que não ocorreu. Contudo, nesta amostra (sem óleo) o aspecto observado foi uma corrosão mais uniforme, apesar de ocorrer em menos tempo de exposição. Esta diferença pode ser justificada pela proteção proporcionada pelo BDi e com óleo de laminação que pode ser mais eficiente mas não uniforme, acarretando em uma corrosão localizada e intensa em pontos com menor quantidades de VCI.



**Figura 54.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto ao benzoato de diciclohexilamina por: (a) 8 dias, (b) 12 dias na câmara úmida.

No ensaio 3 as amostras estavam num plástico isento de VCI e não foram submetidas ao acondicionamento prévio em atmosfera de VCI antes do teste da câmara úmida, foram colocadas diretamente na câmara após serem acomodados nos frascos. Neste teste não foram observadas variações significativas no tempo para aparecimento de sinais de corrosão nas amostras com VCI (Tabela 5). Isto sugere que o a etapa de acondicionamento prévio é importante para a adsorção do VCI na amostra e seu desempenho eficiente.

**Tabela 5.** Resumo dos resultados obtidos no ensaio 3.

VCI	Tempo de corrosão da amostra (dias)	
	Sem óleo	Com óleo
Controle	5*- 7	-
Benzoato de diciclohexilamina	8*- 12	10*- 17
Benzoato de etanolamina	8*- 12	12*- 14
Diciclohexilamina	12*- 14	14*- 19
Etanolamina	6*- 19	14*- 19

\* primeiros sinais

#### **Ensaio 4:**

Uma amostra como recebida, desengraxada e envolvida em plástico isento de VCI apresentou um ataque generalizado na superfície após 18 dias (Figura 55).

Neste ensaio todas as amostras foram acondicionadas com diferentes VCIs durante 12 horas na temperatura ambiente em recipiente fechado, porém isento de umidade.



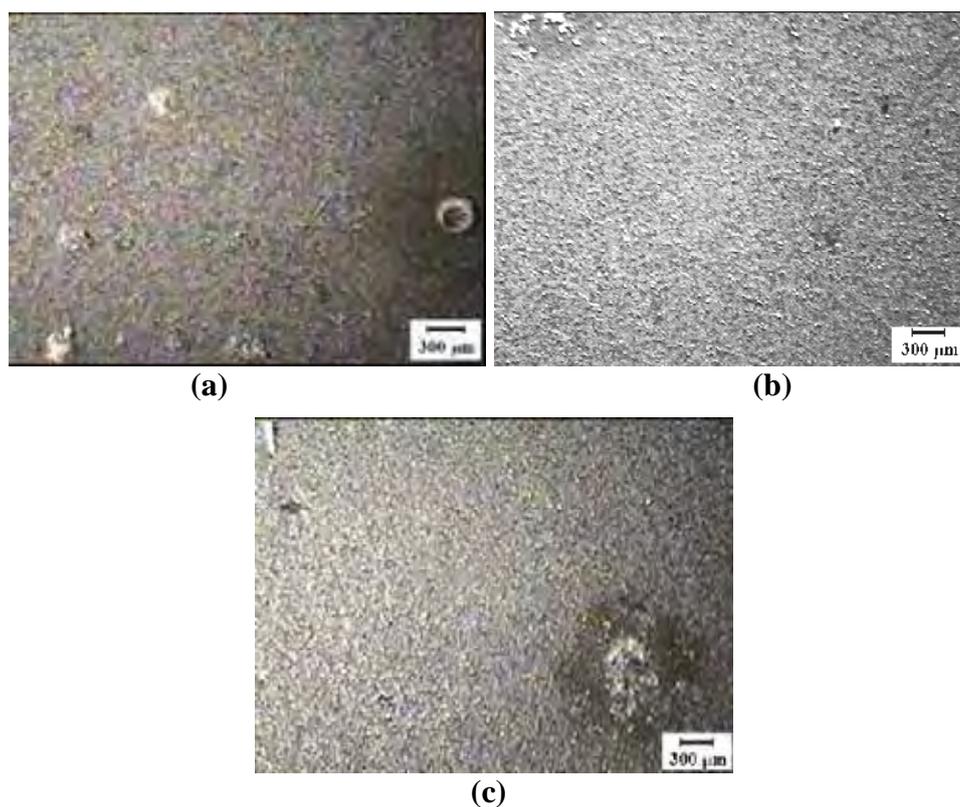
**Figura 55.** Imagens obtidas por MO da amostra controle após 18 dias de ensaio de câmara úmida.

Na amostra com óleo de laminação e próximas a um frasco de Dic, surgiram pequenas partículas brancas após 29 dias (Figura 56a), manchas de corrosão após 46 dias (Figura 56b) e com 64 dias a superfície ficou completamente danificada (Figura 56c).

Na amostra como recebida, desengraxada e colocada na presença de Dic a corrosão se manifestou após 50 dias (Figura 57). Apesar de resistir por um período inferior à amostra com óleo, neste caso as partículas não foram observadas, indicando que tal fenômeno pode ter alguma relação com a interação desta amina e óleo, possivelmente uma reação de esterificação, já que somente na amostra com óleo é observada a formação destes produtos insolúveis localizados.

A amostra com óleo de laminação e sachê de Eta apresentou manchas após 32 dias (Figura 58a) e sem o óleo de laminação em 29 dias (Figura 58b).

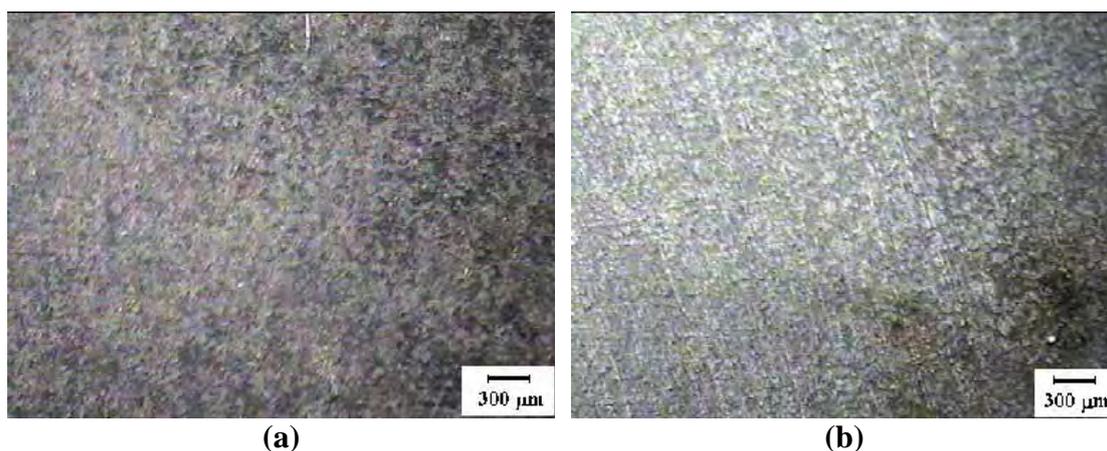
Na amostra oleada e na presença de BDi foram verificadas pequenas partículas após 21 dias (Figura 59a) e somente após 76 dias a superfície ficou danificada (Figura 59b). Essas partículas, como citado anteriormente, podem ser associadas a depósitos de VCIs ou produtos de corrosão, mas como não foi realizada nenhuma análise desses depósitos, não podemos afirmar que tipos de produtos são encontrados na superfície. Na amostra como recebida e desengraxada a corrosão iniciou após 25 dias na presença do BDi (Figura 59c).



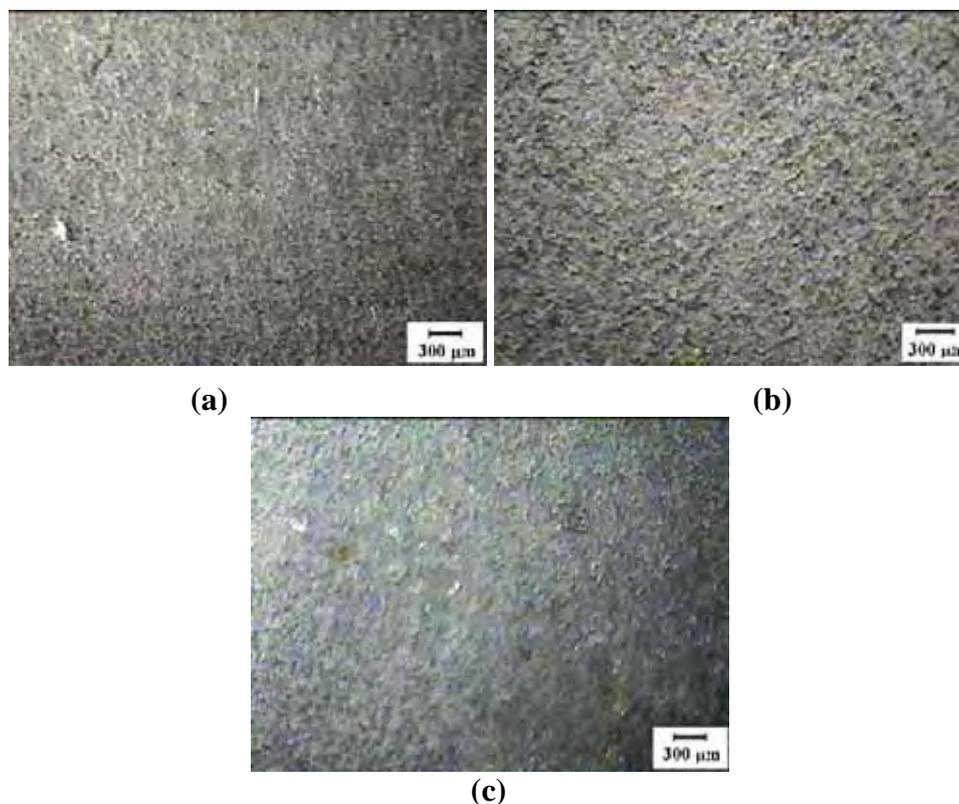
**Figura 56.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed, com óleo de laminação, exposto à dicitlohexilamina por: (a) 29 dias, (b) 46 dias e (c) 64 dias na câmara úmida.



**Figura 57.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto à dicitlohexilamina por 50 dias na câmara úmida.



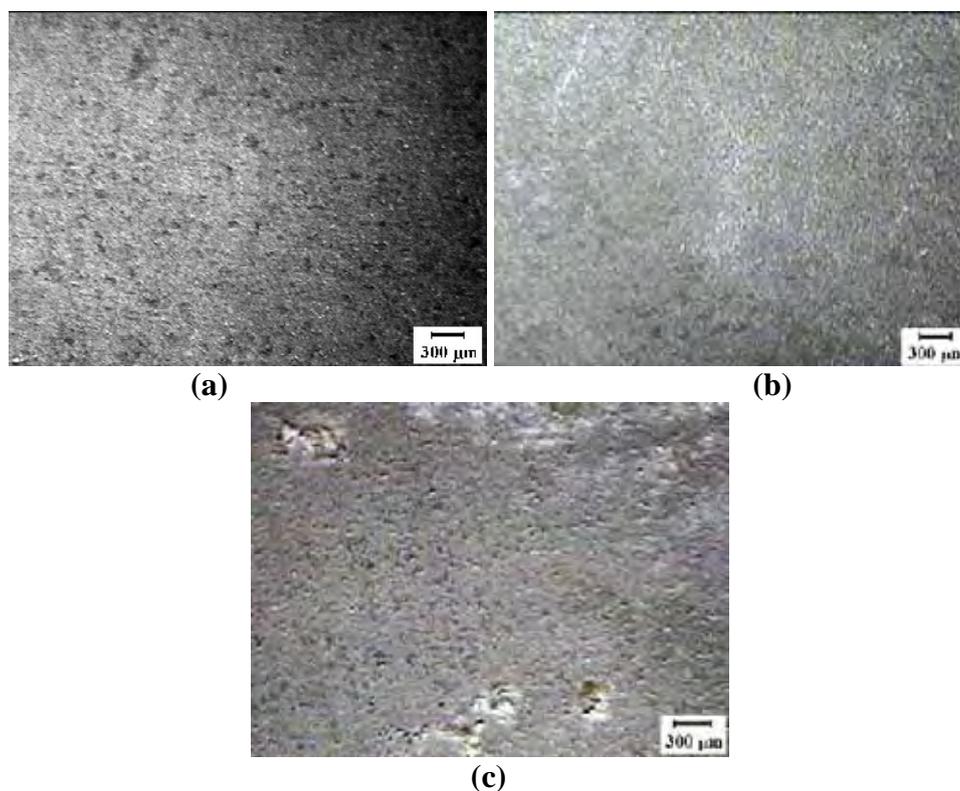
**Figura 58.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto, na câmara úmida, à etanolamina por: (a) 32 dias, com óleo de laminação; (b) 29 dias, sem óleo de laminação.



**Figura 59.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed com óleo de laminação exposto, na câmara úmida, ao benzoato dicitclohexilamina por: (a) 21 dias, com óleo de laminação; (b) 76 dias, com óleo de laminação; (c) 25 dias, sem óleo de laminação.

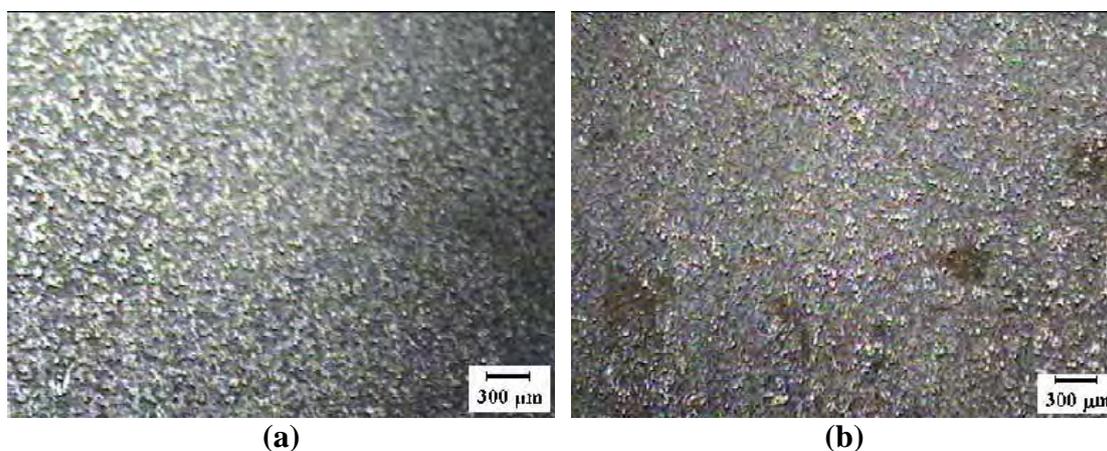
Empregando caprilato de dicitclohexilamina (CDi) como VCI na amostra oleada, os primeiros sinais de corrosão apareceram após 50 dias (Figura 60a) na forma de pequenas manchas escuras dentro de poros, provavelmente resultante de óxidos formados próximos ao substrato. Após 60 dias a corrosão tornou-se bastante pronunciada com várias manchas brancas (Figura 60b). Com a amostra não oleada e

utilizando CDi, após 50 dias apresentou sinais intensos de corrosão (Figura 60c), enquanto que na amostra oleada isto ocorreu após 60 dias.



**Figura 60.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed com óleo de laminação exposto, na câmara úmida, ao caprilato dicitlohexilamina por: (a) 50 dias, com óleo de laminação; (b) 60 dias, com óleo de laminação; e (c) 50 dias, sem óleo de laminação.

Na amostra com óleo de laminação e exposta ao BEt a proteção não ultrapassou 29 dias (Figura 61a) e na amostra não oleada em apenas 20 dias surgiram manchas avermelhadas (Figura 61b), indicando que houve ataque do substrato de aço.



**Figura 61.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed exposto, na câmara úmida, ao benzoato de etanolamina por: (a) 29 dias, com óleo de laminação; (b) 20 dias, sem óleo de laminação.

No ensaio 4, igualmente ao ensaio 3, as amostras de Galvannealed foram envolvidas com plástico isento de VCI para verificar apenas o efeito do VCI na forma de sais colocados dentro de sachês ou como aminas líquidas em frascos tampados com membrana de Teflon de 5  $\mu\text{m}$  que limita a saída de vapores do VCI. Verificou-se (Tabela 6) que na amostra desengraxada, a corrosão surgiu após 18 dias na câmara úmida. Na presença de BDi, o tempo aumentou para 25 dias, mas com BEt diminuiu para 20 dias. Os melhores resultados foram obtidos com o CDi e Dic que protegeram as amostras durante 50 dias sem óleo, e com óleo a proteção foi superior a 60 dias.

**Tabela 6.** Resumo dos resultados obtidos no ensaio 4.

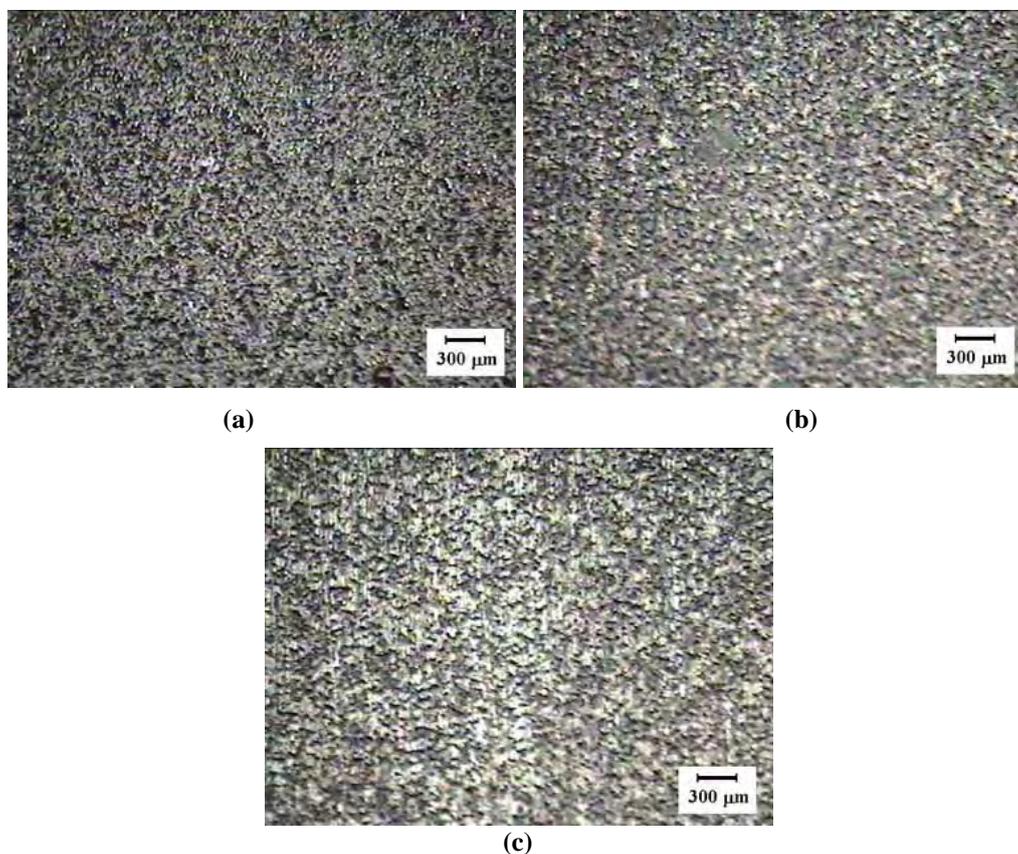
VCI	Tempo de corrosão da amostra (dias)	
	Sem óleo	Com óleo
Controle	18	-
Benzoato de dicitlohexilamina	25	76
Benzoato de etanolamina	20	29
Caprilato de dicitlohexilamina	50	60
Dicitlohexilamina	50	64
Etanolamina	29	32

#### ***Ensaio 5:***

Após definição dos parâmetros através dos ensaios 1 a 4, foi realizado um novo ensaio com novo lote de amostra. Este novo lote tem como característica um tratamento térmico de superfície (realizado pelo fornecedor) que proporciona uma superfície mais homogênea, com controle de qualidade mais rigoroso do substrato; este novo tratamento das chapas de Galvannealed surgiu da necessidade de evitar o aparecimento de pontos escuros na pintura de cores claras. Foram testados todos os VCIs propostos (cinco VCIs) na forma de líquidos ou sais, não foi aplicado óleo de laminação e as amostras foram envolvidas em plásticos isentos de VCI. Para uma melhor confiabilidade nos resultados foram realizadas duplicatas das amostras bem como de amostras controle (sem VCI). Os frascos para acomodação dos VCIs líquidos utilizado neste ensaio foram os mesmos utilizados no ensaio 4, com um diâmetro de vazão de aproximadamente 1 cm, coberto por uma camada de filme micro poroso.

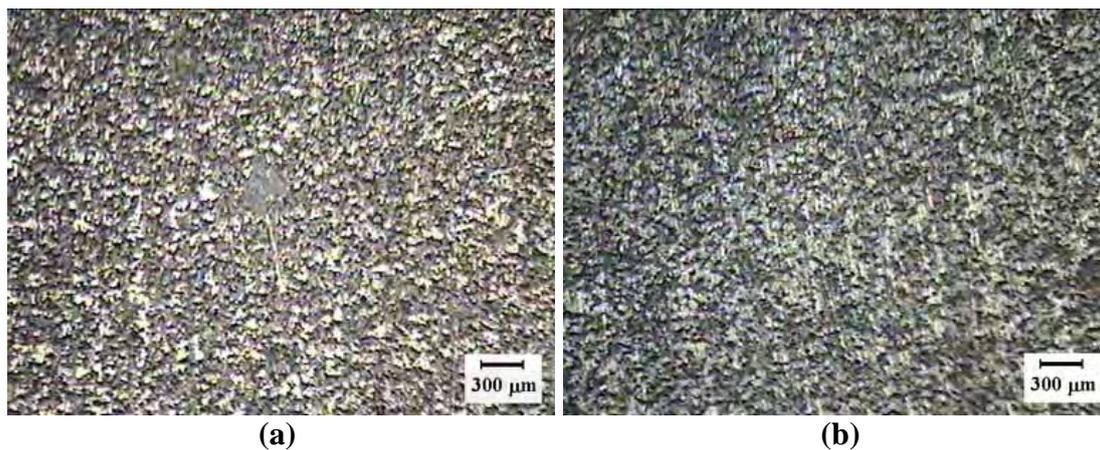
Nestas condições, após 18 dias de ensaio, uma das amostras controle apresentou os primeiros sinais de corrosão (Figura 62a). Após 26 dias, ambas as

amostras controle estavam com pequenos danos (Figuras 62b-c). Com 32 dias de ensaios, as amostras controle se mostraram bastante danificadas, e foram retiradas do ensaio (Figuras 63a-b).

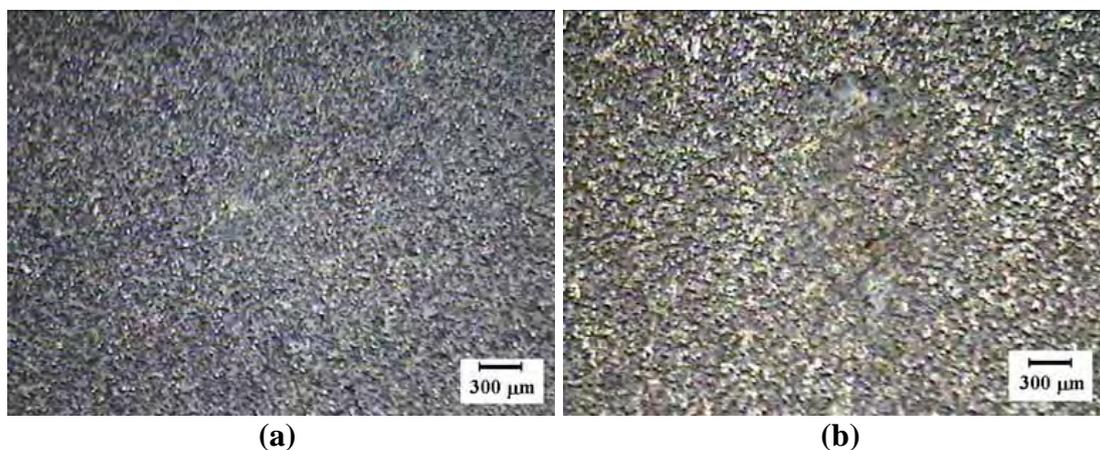


**Figura 62.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed isento de VCI após: (a) 18 dias, controle-2; (b) 26 dias, controle-1; e (c) 26 dias, controle-2.

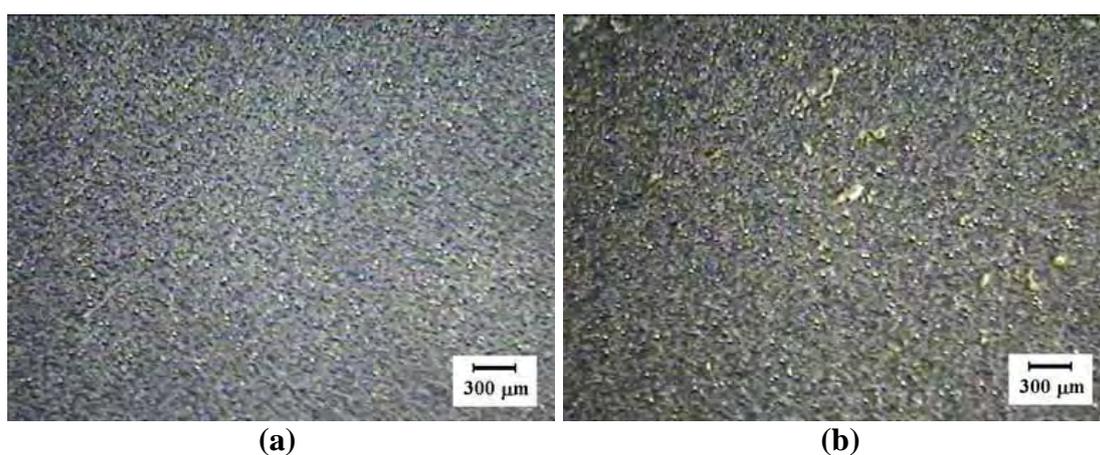
No ensaio utilizando Dic como inibidor, a amostra-2 apresentou sinais de corrosão após 11 dias (Figura 64a), intensificados após 18 dias de ensaio (Figura 64b). Após 26 dias de ensaio foram observados na amostra 1 os primeiros indícios de corrosão (Figura 65a), no mesmo período a amostra 2 já se encontrava em estado avançado de corrosão (Figura 65b). Com 32 dias de ensaio, as amostras 1 e 2 são exemplos claros da corrosão branca nas amostras de Galvannealed (Figuras 66a-b).



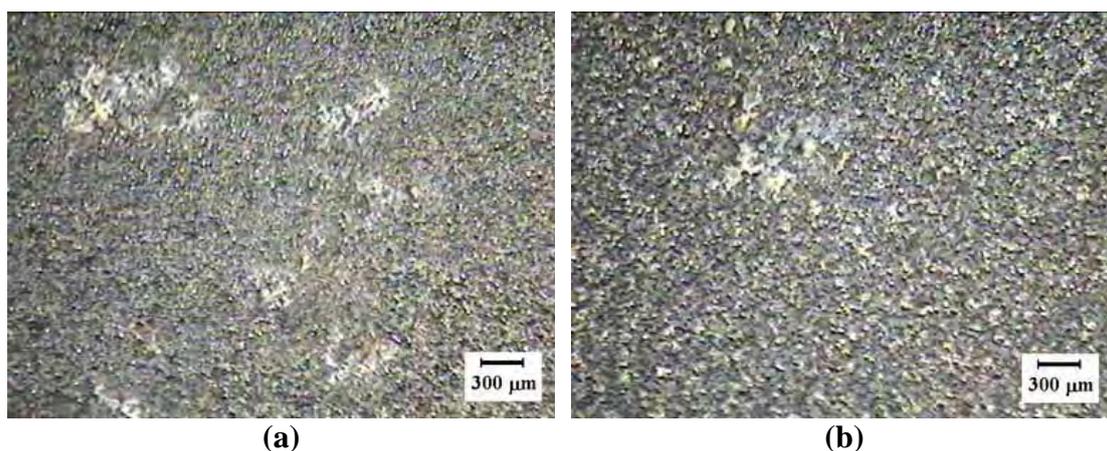
**Figura 63.** Imagens obtidas por MO do Galvannealed isento de VCI após 32 dias: (a) controle-1; (b) controle-2.



**Figura 64.** Imagens obtidas por MO da amostra-2 expostas à dicitlohexilamina por: (a) 11 dias; (b) 18 dias.



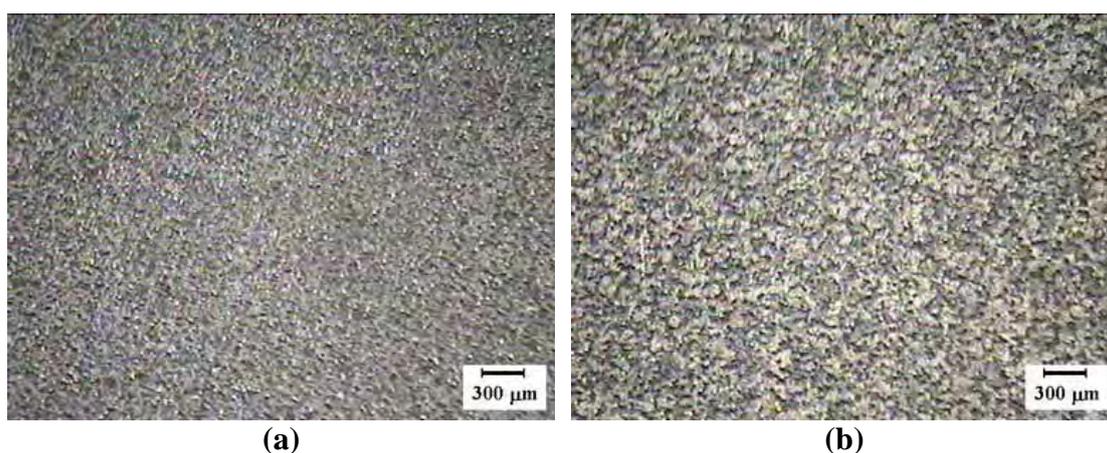
**Figura 65.** Imagens obtidas por MO das amostras expostas à dicitlohexilamina por 26 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.



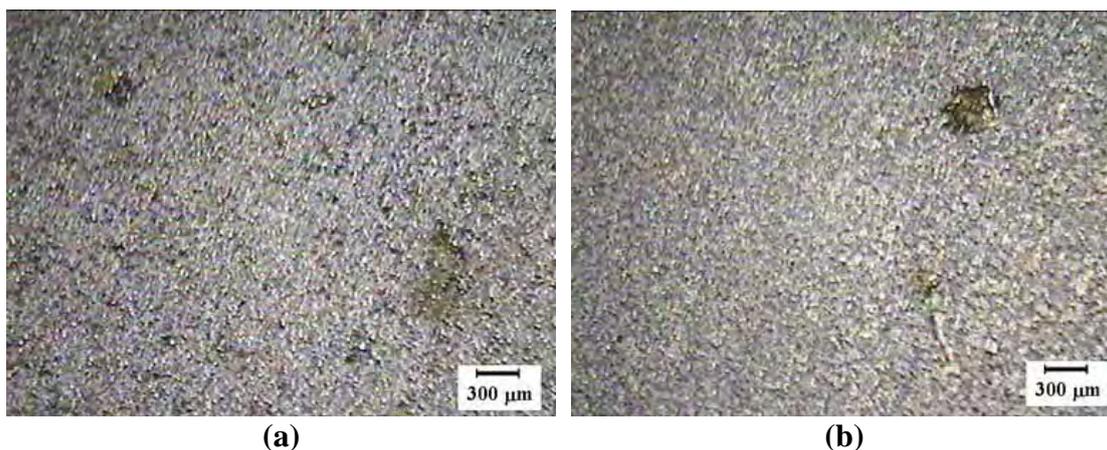
**Figura 66.** Imagens obtidas por MO das amostras expostas à dicitlohexilamina por 32 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.

Em ambiente com Eta, foi possível observar modificações nas superfícies já nos primeiros dias (Figuras 67a-b), que se intensificaram e passaram a ser localizadas com 11 dias de ensaio (Figuras 68a-b). Nas imagens após 18 dias de ensaio (Figuras 69a-b) foram observadas manchas características de condensação da amina, o que era esperado devido ao caráter higroscópico da etanolamina.

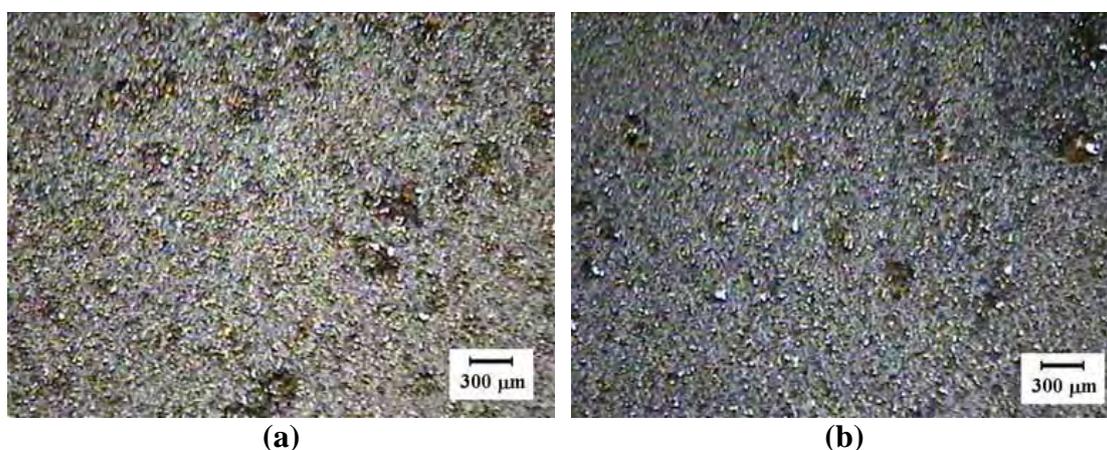
Também foi observado que o volume de etanolamina dentro do frasco de vidro aumentou em cerca de 50%, provavelmente pela elevada solubilidade desta amina com a água. Este fato não foi observado com a dicitlohexilamina, cuja solubilidade em água é muito baixa.



**Figura 67.** Imagens obtidas por MO das amostras expostas à etanolamina por 4 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.



**Figura 68.** Imagens obtidas por MO das amostras expostas à etanolamina por 11 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.



**Figura 69.** Imagens obtidas por MO das amostras expostas à etanolamina por 18 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.

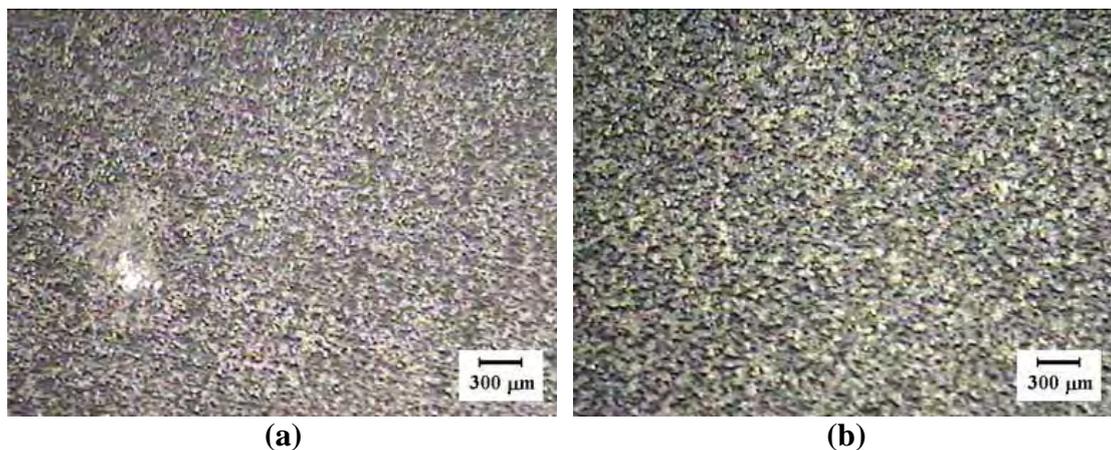
Nas amostras expostas ao CDI as imagens com 18 dias (Figura 70) evidenciam que o início da corrosão pode ter se dado alguns dias antes, próximo de 15 dias já que nas imagens anteriores (11 dias) nenhum sinal havia sido detectado, mas ainda assim os sinais com 18 dias foram intensos. Com 26 dias de ensaios os danos às amostras já se destacavam por toda a superfície (Figuras 71a-b).

Em contato com o vapor de BDi, a amostra 2 deste ensaio apresentou sinais de corrosão amarelados em apenas 4 dias de ensaio na câmara úmida (Figura 72a). Após 18 dias a amostra-1 apresentou os primeiros sinais localizados (Figura 73a) e a amostra-2 apresentou sinais de corrosão mais intensos (Figura 72b). Após 26 dias corrosão na amostra-1 apresentou intensa corrosão em diversos pontos (Figura 73b).

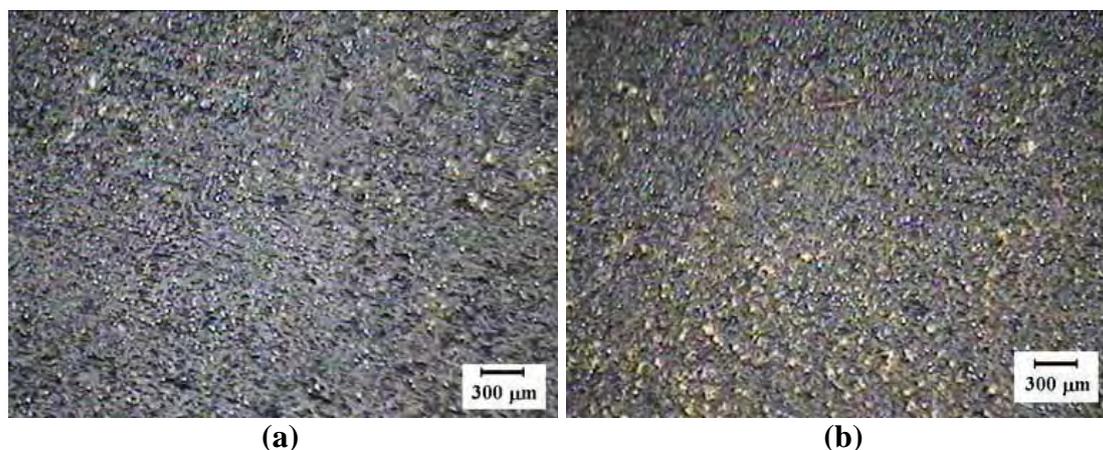
Nas amostras expostas ao benzoato de etanolamina, foi observada alteração da coloração da superfície na amostra-1 após 11 dias (Figura 74a) e na amostra-2, sinais de corrosão localizada após 18 dias (Figura 74b). Após 26 dias, os danos nas amostras-1 e 2 foram generalizados (Figura 75).



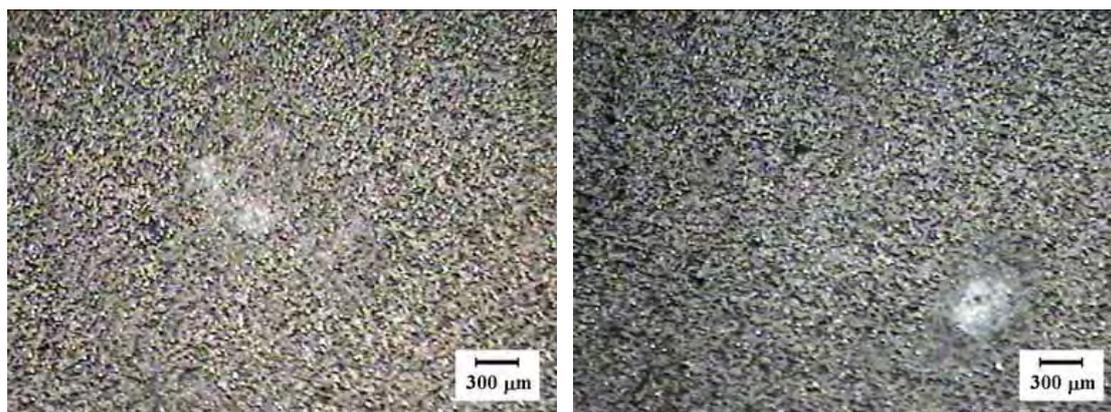
**Figura 70.** Imagem obtida por MO da amostra-1 exposta ao caprilato de dicitlohexilamina por 18 dias.



**Figura 71.** Imagens obtidas por MO das amostras expostas ao caprilato de dicitlohexilamina por 26 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.



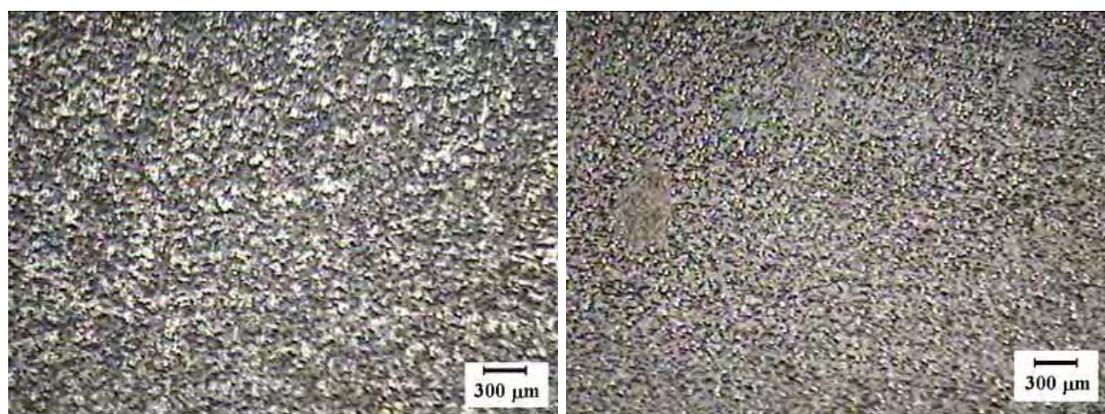
**Figura 72.** Imagens obtidas por MO da amostra-2 expostas ao benzoato de dicitlohexilamina por: (a) 4 dias ; (b) 18 dias.



(a)

(b)

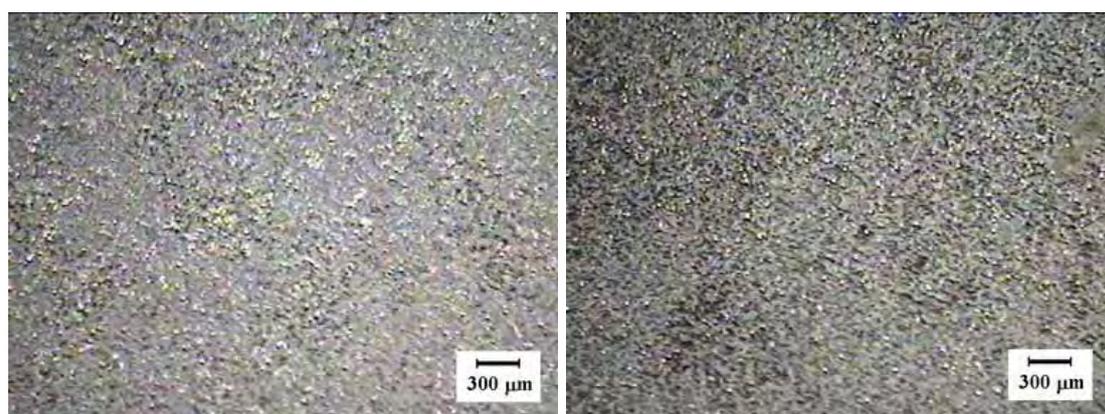
**Figura 73.** Imagens obtidas por MO da amostra-1 exposta ao benzoato de diciclohexilamina na câmara úmida por: (a) 18 dias; (b) 26 dias.



(a)

(b)

**Figura 74.** Imagens obtidas por MO das amostras expostas ao benzoato de etanolamina por: (a) 11 dias, amostra-1; (b) 18 dias, amostra-2.



(a)

(b)

**Figura 75.** Imagens obtidas por MO das amostras expostas ao benzoato de etanolamina por 26 dias: (a) amostra-1; (b) amostra-2.

Foi observado que o BEt dentro do sachê ficou com aparência de um gel, solubilizando-se quase totalmente e permeando o sachê.

Os resultados do ensaio 5 mostram uma melhor resistência à corrosão com a amostra como recebida e desengraxada (controle), quando a corrosão surgiu após 32 dias na câmara úmida. Nesta nova amostra, os VCIs na forma de sais ou líquidos parecem causar um efeito deletério, reduzindo a proteção contra a corrosão. Como esperado, o efeito maior de degradação da amostra ocorreu com os vapores de etanolamina. A Tabela 7 apresenta o resumo dos resultados do ensaio 5.

**Tabela 7.** Resumo dos resultados obtidos no ensaio 5.

VCI	Tempo de corrosão da amostra (dias)	
	Amostras 1	Amostras 2
Controle	32	32
Benzoato de dicitlohexilamina	26	18
Benzoato de etanolamina	26	26
Caprilato de dicitlohexilamina	18	26
Dicitlohexilamina	32	18
Etanolamina	11	11

*Análise geral dos ensaios de câmara úmida:*

Os dados obtidos nos ensaios 1 e 2, contribuíram na adaptação do teste de câmara úmida, porém, não podem ser comparado aos demais resultados por se tratarem de VCIs impregnados em plástico, diferente dos subseqüentes, onde os VCIs foram utilizados em quantidades superiores e em embalagens próprias. Os resultados do ensaio 1 evidenciam que a alta concentração de etanolamina prejudica a proteção. Do ensaio 2 pode-se observar que o plástico rico em BDI proporciona melhor proteção do que o plástico utilizado no ensaio 1.

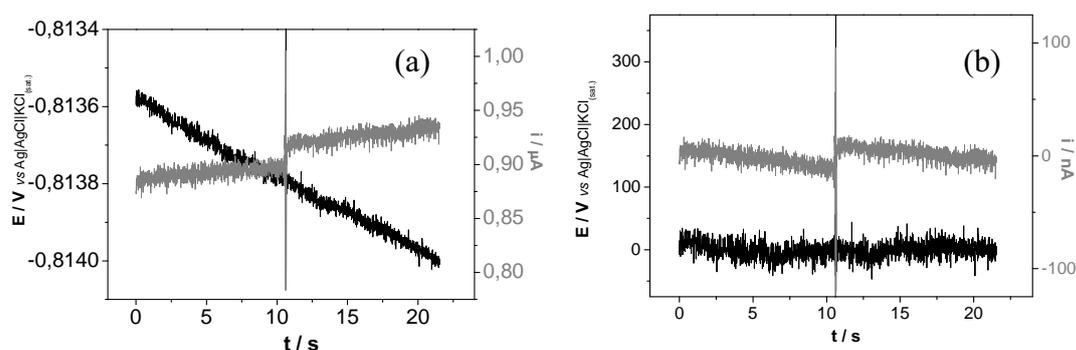
Dos resultados obtidos no ensaio 3 não foram percebidas variações significativas no tempo de corrosão das amostras, dificultado a sua análise. Este ensaio foi significativo para a adaptação do método, já que o acondicionamento da amostra é importante para a avaliação da eficiência protetora do VCI.

Os ensaios 4 e 5 seguiram critérios semelhantes entre si, porém os resultados foram irregulares. Em aspectos gerais, no ensaio 4 o CDi e a Dic, apresentaram os melhores resultados, enquanto que para o ensaio 5, comparando as amostras 1 e 2(duplicatas), o BEt proporcionou boa resistência em ambas. Neste último ensaio, a boa

resistência à corrosão da amostra controle, se comparados às outras amostras, dificultou ainda mais a análise dos resultados, só é possível perceber uma baixa eficiência das amostras expostas à etanolamina. A grande quantidade de inibidor para cada amostra (0,2 a 0,5 g cm<sup>-2</sup>) prejudica a inibição ou, mesmo, favorece a corrosão. Uma grande concentração de inibidor na superfície pode formar manchas, que se confundem com os sinais de corrosão, ou mesmo auxiliar na absorção de umidade do ambiente aceleram o processo de corrosão que depende da concentração de água.

### 3. Análise do ruído eletroquímico

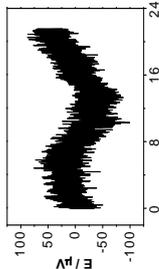
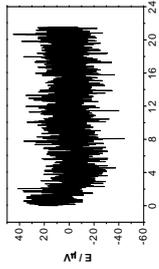
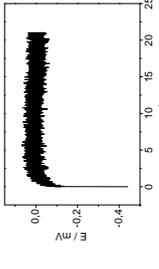
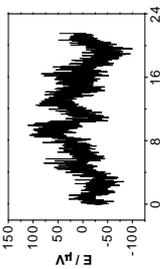
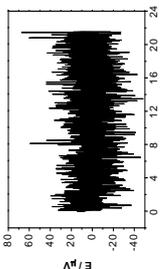
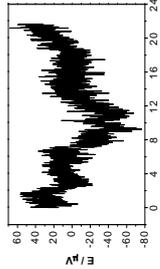
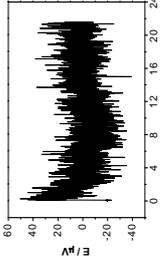
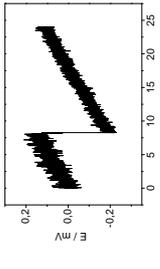
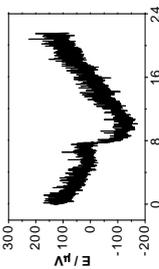
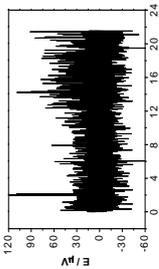
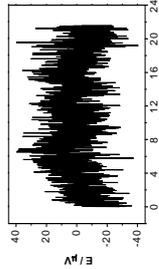
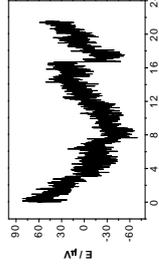
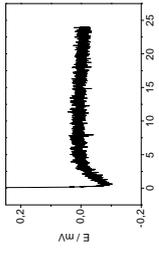
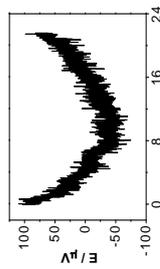
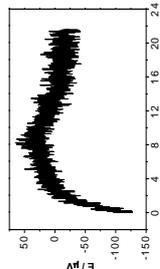
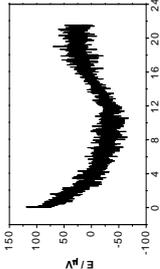
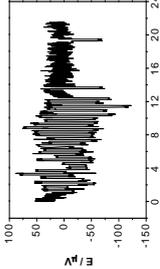
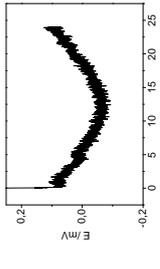
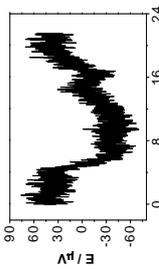
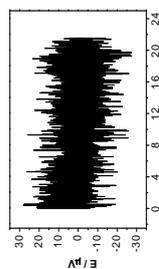
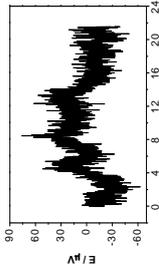
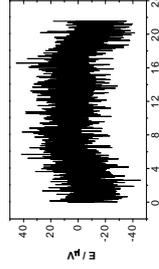
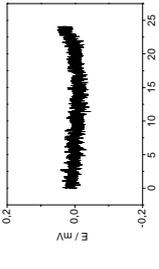
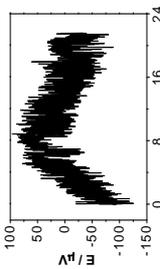
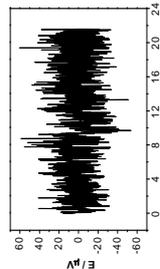
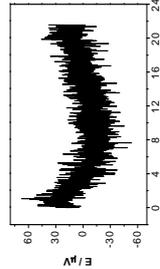
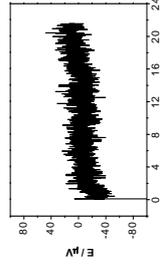
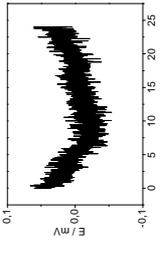
Os valores de Ruído Eletroquímico (ENA) de potencial e corrente foram tratados de modo a remover a tendência de corrente. A Figura 76 mostra a variação da corrente (I) e potencial (E) em função do tempo antes (Figura 76a) e após (Figura 76b) remoção da tendência linear (DC Trend) para uma amostra de Galvannealed em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> mantido em circuito aberto por 1 hora, esta condição foi escolhida como exemplo pois foram obtidos resultados mais lineares após a remoção da tendência linear. A aquisição dos valores de corrente e potencial foi feita a 100 Hz. A remoção da tendência linear foi conduzida por meio de um polinômio de primeira ordem. Este procedimento de DC Trend foi realizado para todos os resultados.



**Figura 76.** ENA do Galvannealed após contato com o eletrólito (NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>) por 1 hora:(a) antes e (b) após DC Trend.

Os registros das flutuações de potencial em função do tempo entre os dois eletrodos de trabalho podem ser observados nos gráficos inseridos na Tabela 8. Nesta tabela constam os gráficos de E para a amostra como recebida (controle) e para as demais amostras com inibidor.

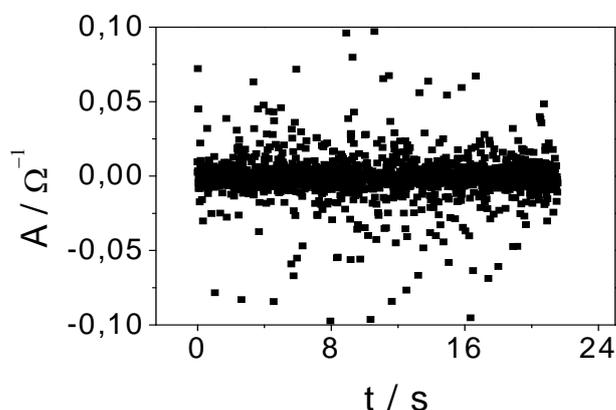
**Tabela 8.** Registro de potencial em função do tempo para ENA - após DC Trend – nos diferentes períodos e VCIs testados.

Câmara/ eletrodo	1 dia / 1 hora	1 dia / 6 horas	7 dias / 1 hora	7 dias / 6 horas	1 dia / 6 horas (pH 3)
Controle		-		-	
BDi					
Dic					
CDi					
BEt					
Eta					

Os resultados são apresentados conforme o tempo de exposição aos VCIs na câmara úmida (1 e 7 dias) e em contato com o eletrólito NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (1 e 6 horas). Observam-se diferenças significativa somente nas amostras em eletrólito com pH 3, onde as flutuações foram bem maiores, possivelmente, devido à maior mobilidade dos íons H<sup>+</sup> acelerando o processo de corrosão, principalmente a corrosão localizada.

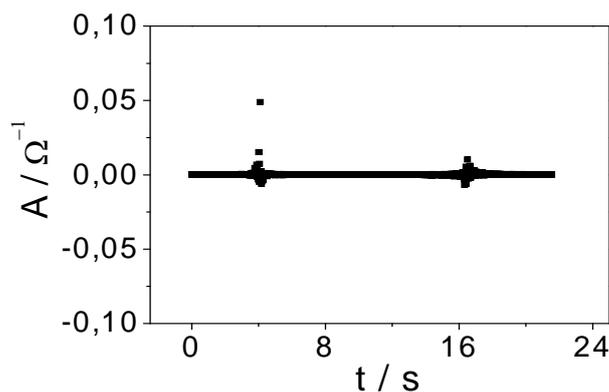
Os valores de ruído de corrente e potencial foram analisados em termos de admitância, isto é, razão entre a corrente e potencial. Com os valores de admitância é possível obter algumas informações sobre o estado da superfície.

A Figura 77 apresenta um gráfico de admitância do Galvannealed previamente tratado em ambiente fechado contendo benzoato de etanolamina durante 1 dia a 40 °C e posteriormente imerso em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Este espectro de admitância é característico de corrosão localizada.



**Figura 77.** Espectro de admitância do BEt, 1 dia de câmara úmida, 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

O processo de corrosão uniforme apresenta um espectro com pouca dispersão, como observado na Figura 78, para uma amostra sem VCI (controle) após 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, previamente acondicionada por 1 dia a 40 °C. Este comportamento possivelmente é decorrente da formação de uma camada de óxidos/hidróxidos mais compacta que origina uma corrosão mais uniforme na superfície.



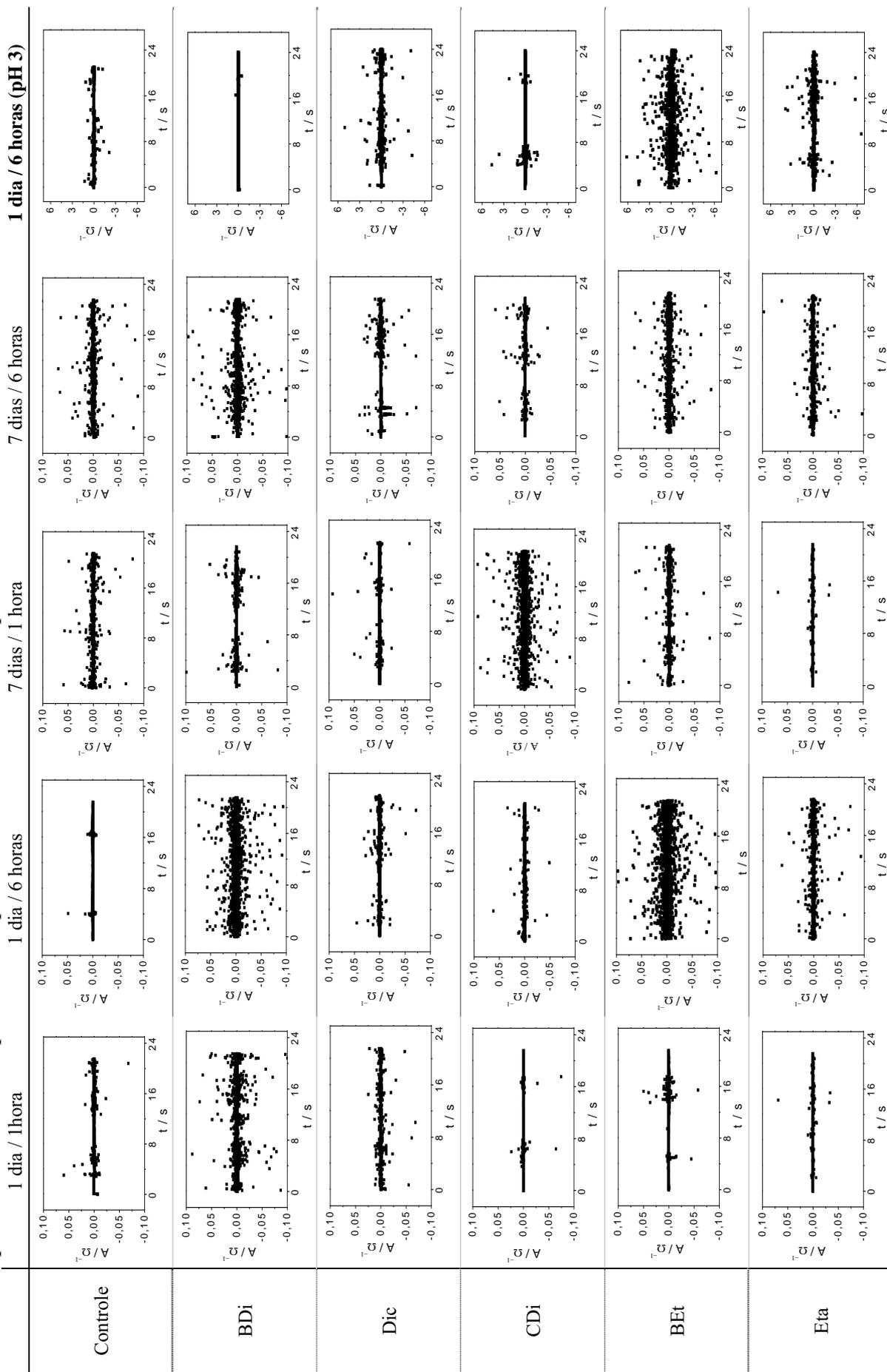
**Figura 78.** Espectro de admitância da amostra controle, 1 dia de câmara úmida, 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Como podemos observar na Tabela 9, o espectro de admitância da amostra como recebida (controle) apresenta pequenas flutuações para as que foram pré-tratadas durante 1 dia a 40 °C. Quando o pré-tratamento é feito por 7 dias, observam-se maiores flutuações nos valores de admitância.

Nas amostras do Galvannealed pré-tratadas em BDi durante 1 dia, observa-se durante imersão por 1 e 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, grandes flutuações nos espectros. O mesmo também é observado após pré-tratamento durante 7 dias. Nestes casos, provavelmente, a superfície não está protegida e sofre ataque pelos íons cloreto. Na amostra tratada com Dic, não se observa flutuações significativas nos espectros, indicando que a superfície desta amostra deve estar recoberta com um filme protetor, onde não deve ser favorecida a corrosão localizada. Com o CDi foi observado grandes flutuações apenas na amostra tratada durante 7 dias e após 1 hora em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O tratamento por 1 dia produz pequenas flutuações na amostra imersa por 1 e 6 horas no eletrólito NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Isto indica que o CDi deve ter formado um filme protetor que dificulta o ataque pelos íons cloreto. Com o BEt, as flutuações após 1 hora são pequenas, mas depois de 6 horas tornam-se bastante intensas, provavelmente, porque houve corrosão localizada. O mesmo comportamento pode ser observado no tratamento com Eta, que na primeira hora na solução de NaCl apresenta baixas flutuações e aumenta depois de 6 horas. Nos espectros de admitância das amostras em eletrólito acidificado observamos corrosão uniforme predominante para as amostras expostas ao BDi, Dic e CDi.

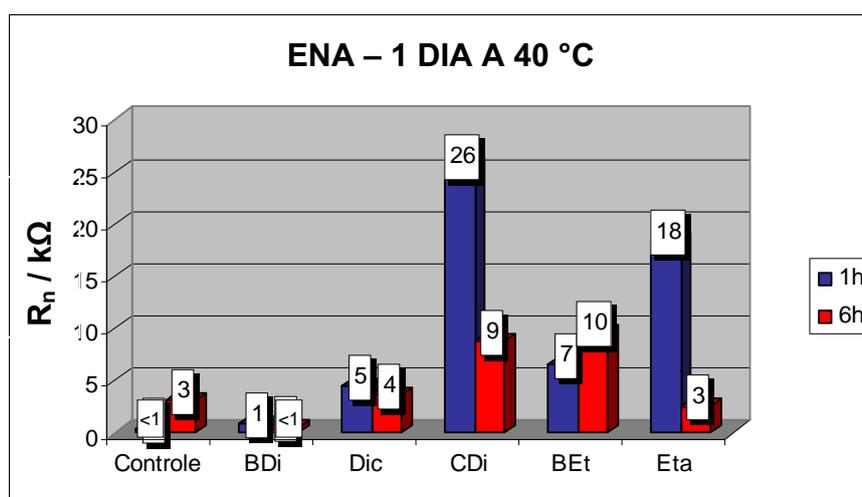
De modo geral, as baixas flutuações nos espectros de admitância para os VCIs a base de dicitohexilamina indicam maior estabilidade da superfície e, portanto, concordam com resultados observados na câmara úmida.

**Tabela 9.** Espectros de admitância para ENA - após DC Trend - nos diferentes períodos e VCI testados.



O gráfico da Figura 79 apresenta as resistências obtidas através dos valores de desvio padrão dos ruídos de potencial e corrente, para as amostras mantidas durante 1 dia em ambiente fechado a 40 °C na presença e ausência de VCI. Nesta figura verifica-se que na amostra como recebida, o valor de  $R_n$  é baixo na primeira hora de imersão ( $< 1 \text{ k}\Omega$ ) e aumenta para 3  $\text{k}\Omega$  depois de 6 horas de imersão, devido à formação de espécies que precipitam na superfície do eletrodo como os óxidos zinco e ferro.

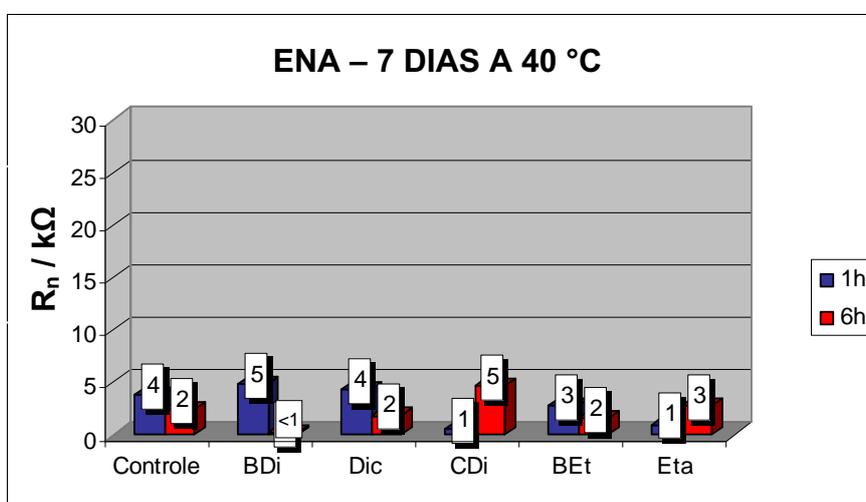
O maior valor de resistência  $R_n$  foi obtido com a amostra pré-tratada em ambiente contendo CDi. Na primeira hora de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a resistência inicial foi de 26  $\text{k}\Omega$ , mas diminuiu para 9  $\text{k}\Omega$  depois de 6 horas de imersão, possivelmente devido à dissolução da camada de óxido da superfície. Este resultado está de acordo com o observado na câmara úmida. Entretanto, o pré-tratamento com etanolamina também resultou em valores elevados de  $R_n$ , cerca de 18  $\text{k}\Omega$  após 1 hora de imersão e depois de 6 horas diminuiu para 3  $\text{k}\Omega$ . Neste caso, medidas com amostra imersa na solução não concordou com o observado na câmara úmida.



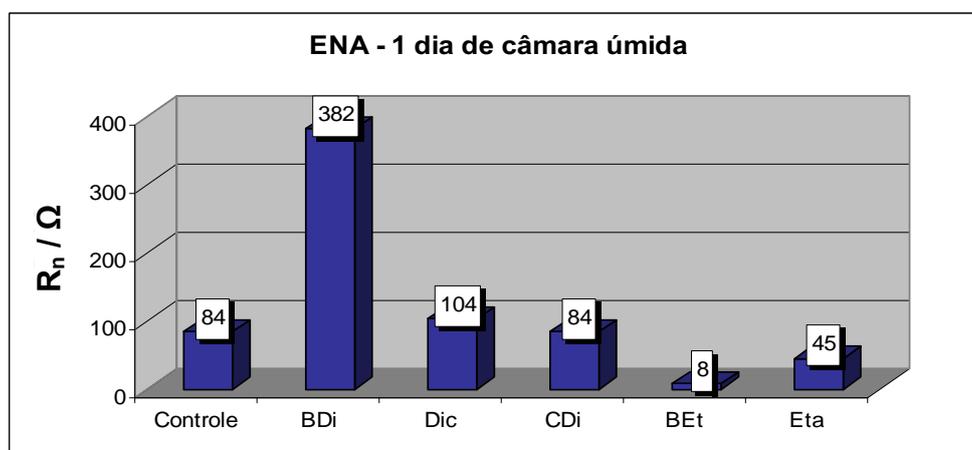
**Figura 79.** Resistência de ruído ( $R_n$ ) das amostras após 1 dia na câmara a 40 °C. Eletrólito: NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Quando as amostras foram pré-tratadas durante 7 dias (Figura 80) na presença e ausência do VCI, não foram observadas variações significativas nos valores de  $R_n$  para as amostras imersas em  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura 81 temos os valores de  $R_n$  das amostras pré-tratadas durante 1 dia a  $40^\circ\text{C}$  e imersas em solução de  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3. Observa-se que em eletrólito acidificado, os valores de  $R_n$  são menores (cerca de 100 vezes) que os medidos em  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Além disso, neste gráfico, o maior valor de  $R_n$  corresponde à amostra tratada com BDi,  $382 \text{ k}\Omega$ , enquanto que com CDi o valor de  $R_n$  é de  $84 \text{ }\Omega$ . Mais uma vez os VCIs a base de dicitclohexilamina indicaram ser os mais eficientes.



**Figura 80.** Resistência de ruído ( $R_n$ ) das amostras após 7 dias na câmara a  $40^\circ\text{C}$ . Eletrólito:  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



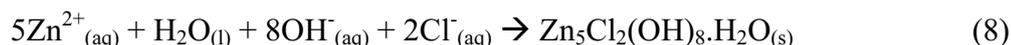
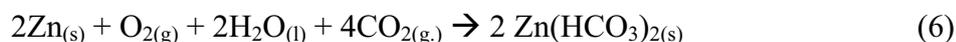
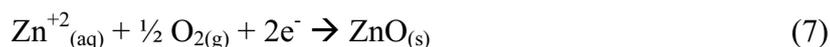
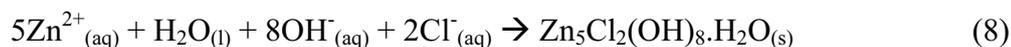
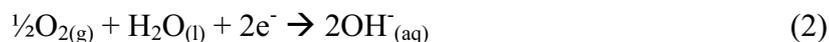
**Figura 81.** Resistência de ruído ( $R_n$ ) das amostras após 1 dia na câmara úmida. Eletrólito:  $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3.

Na Figura 82 está um exemplo da imagem obtida por micrografia óptica da superfície após o ensaio de ENA.



**Figura 82.** Micrografia óptica da amostra exposta ao BEt por 1 dia a 40 °C e 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

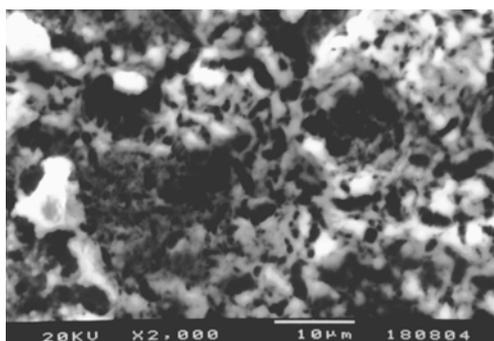
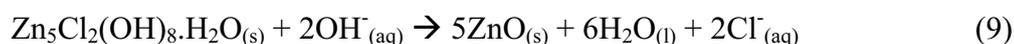
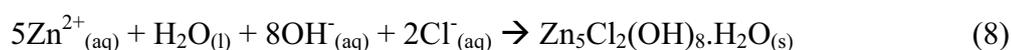
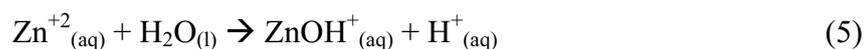
Os principais processos que podem estar ocorrendo na superfície do Galvannealed, durante o ensaio, que explicam as flutuações dos espectros são o processo anódico de dissolução na superfície do zinco pelo cloreto (equações 1, 2 e 8) seguido da passivação causada pela redução do oxigênio (equação 7)



Na amostra exposta ao CDi por 1 dia a 40 °C e 1 hora de contato com eletrólito (Figura 79), o elevado valor de  $R_n$ , pode ser decorrente do filme de inibidor espesso e poroso formado na superfície (como visto através de MEV, Figura 83) que solubiliza após 6 h nesta solução. Os valores de  $R_n$  para amostras expostas por 7 dias aos VCIs

mostraram pouca variação e, por essa razão, o tempo de 1 dia de exposição foi escolhido para os ensaios em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3.

Os ensaios em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3, apresentaram flutuações bem maiores se comparados aos anteriores, e valores de R<sub>n</sub> menores, porém mais distintos entre si. O aumento da concentração de íons H<sup>+</sup> pode afetar os seguintes equilíbrios:



**Figura 83.** Imagem obtida por MEV do Galvannealed exposto ao caprilato de dicitlohexilamina por 7 dias a 40 °C.

De uma forma geral, o melhor VCI deve ter maior valor R<sub>n</sub> e corrosão uniforme, o que é observado para o **CDi** com 1 dia de exposição e 1 ou 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e **BDi** com 1 dia de exposição e 1 ou 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3. A seguir, são apresentadas as micrografias destas amostras bem como dos respectivos controles nas mesmas condições (Figuras 84 e 85).



**Figura 84.** Imagens obtidas por MO da amostra após 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, exposta por 1 dia a CDi (a) e a amostra controle (b) na mesma condição.



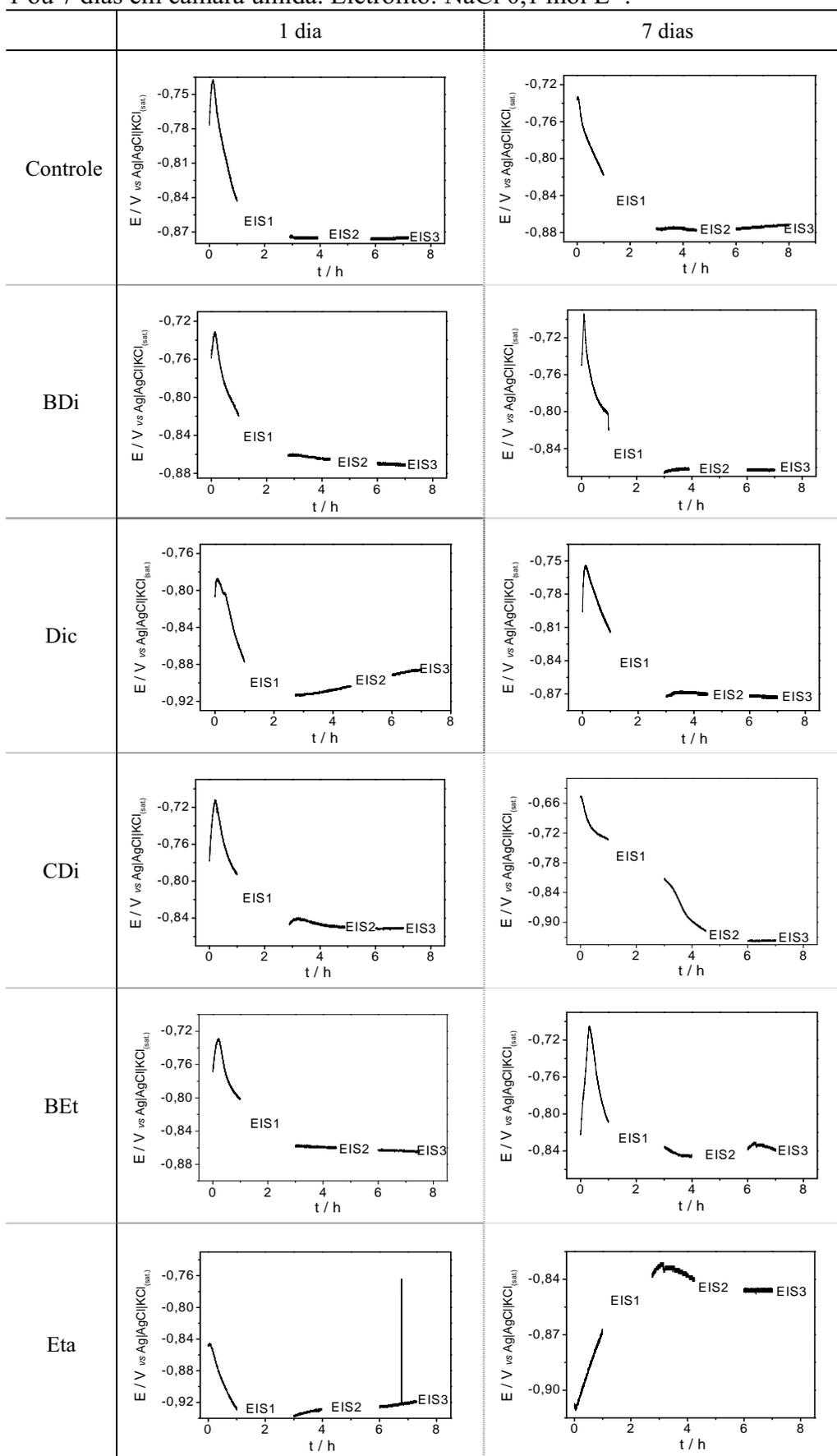
**Figura 85.** Imagens obtidas por MO da amostra após 6 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3, exposta por 1 dia ao BDi (a) e a amostra controle (b) na mesma condição.

#### 4. Medidas de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica

Foram registrados os potenciais de circuito aberto antes e após as impedâncias. Na Tabela 10 estão apresentados os gráficos de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) do Galvannealed em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, previamente mantido a 40 °C durante 1 ou 7 dias. Observa-se uma queda de potencial na primeira hora de imersão para maioria dos VCIs, provavelmente, devido ao ataque dos íons cloreto na superfície de óxidos de zinco.

Com exceção das amostras expostas à etanolamina, onde os valores de  $E_{CA}$  foram inferiores, as demais amostras apresentaram potenciais de circuito aberto próximos de -0,87 V, que corresponde ao potencial próximo do equilíbrio do zinco/óxido de zinco na solução de NaCl.

**Tabela 10.** Registro de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) para as amostras após 1 ou 7 dias em câmara úmida. Eletrólito: NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

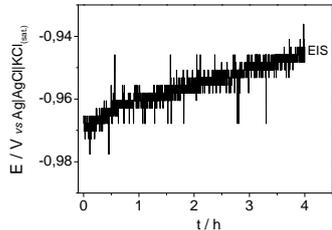
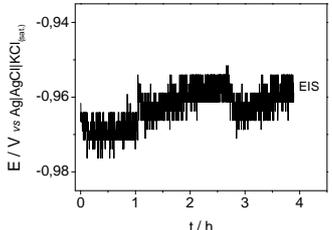
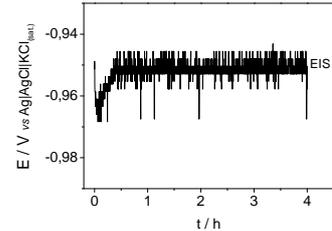
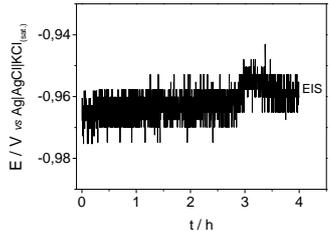
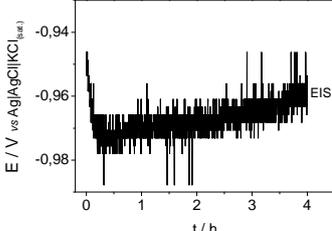
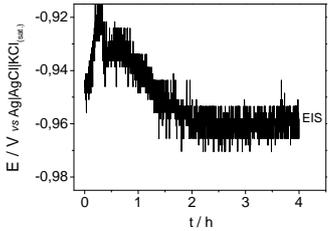
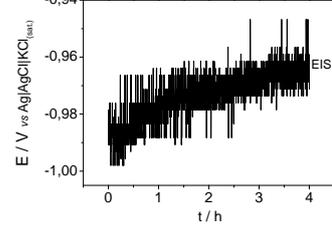
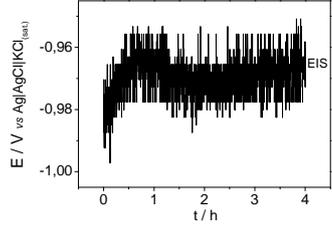
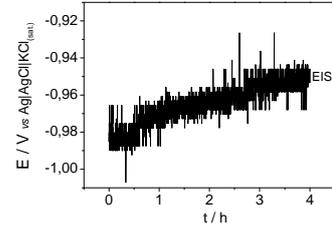
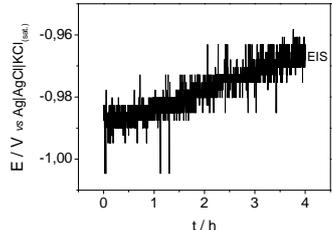
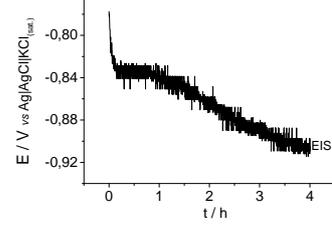
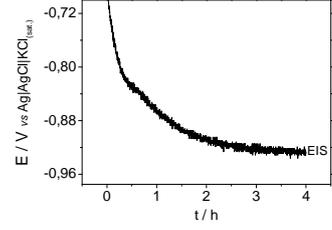


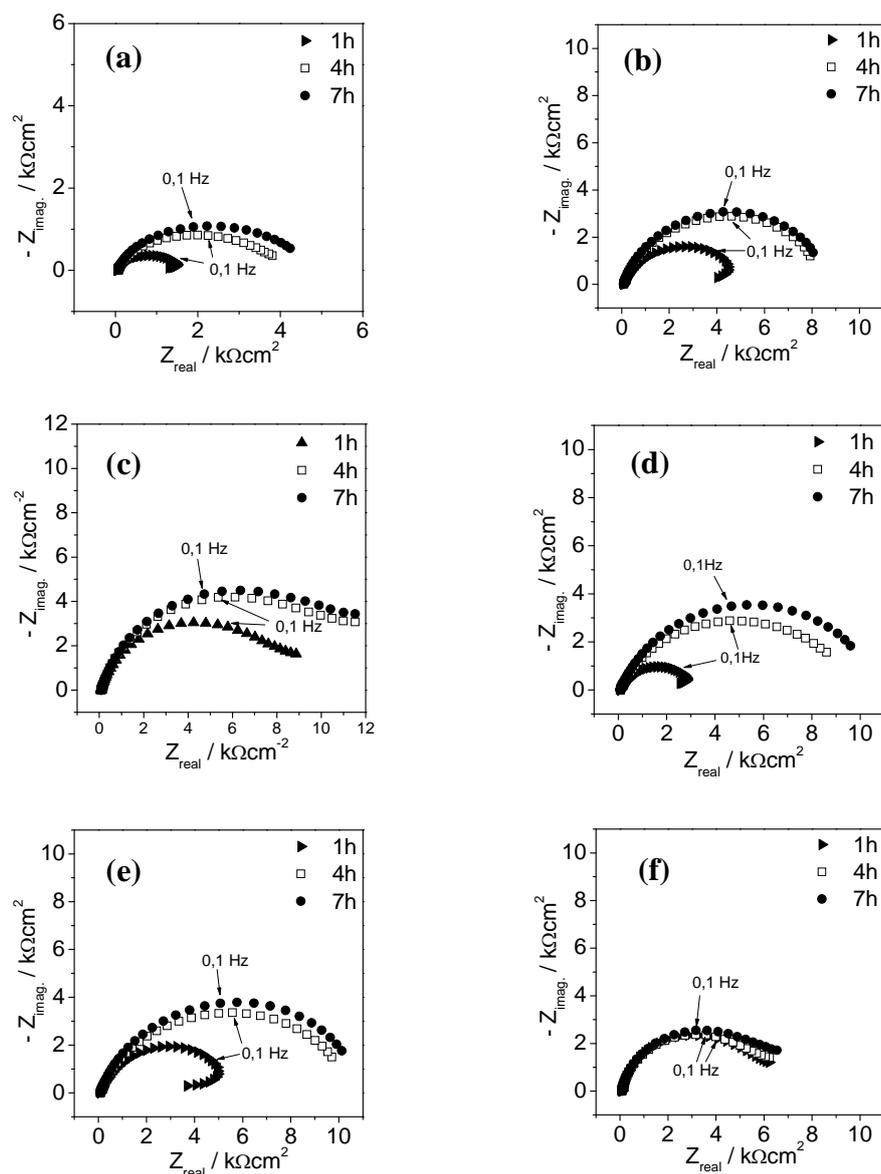
A amostra exposta ao CDi por 7 dias (Tabela 10) apresentou um aumento no valor inicial de  $E_{CA}$  para cerca de  $-0,65$  V, possivelmente devido a formação de uma película protetora de espécies adsorvidas, neste caso também há uma queda no potencial com o tempo de imersão, o que pode ser atribuído a solubilização das espécies adsorvidas e/ou a película de óxidos-hidróxidos. A exposição do Galvannealed à etanolamina por 1 ou 7 dias fez com que o  $E_{CA}$  médio fosse menor que o das demais amostras, isto indica que o contato com o vapor de etanolamina deve causar deterioração na camada protetora de óxido de zinco.

Também foi realizado medidas com Galvannealed em NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3 (Tabela 11). Com exceção das amostras expostas à etanolamina, onde o  $E_{CA}$  foram superiores, as demais amostras apresentaram potenciais de circuito aberto próximos a  $-0,96$  V. A diminuição do pH do eletrólito tende a favorecer a dissolução de óxidos, o que pode ter acarretado na diminuição do  $E_{CA}$ , além disso, neste ensaio foi utilizado um novo lote de amostras, que podem ter características diferentes e com isso alteram o  $E_{CA}$ .

Na Figura 86 estão os diagramas de impedância para o Galvannealed exposto ou não aos inibidores de corrosão VCI e imersos em solução de NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O valor de resistência em frequências mais elevadas corresponde à resistência do eletrólito. Em frequências mais baixas são observadas as resistências relacionados com os processos de transferência de carga ( $R_{TC}$ ). Após 1 hora de imersão foi observado um arco capacitivo com resistência menor que os demais. Tal comportamento pode ser causado pela ruptura pelos íons cloreto do filme formado na superfície a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após 4 ou 7 horas há um aumento significativo na impedância, atribuído à formação de produtos de corrosão que bloqueiam a superfície e aumentam a resistência à corrosão.

**Tabela 11.** Registro de potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) para as amostras após 1 dia em câmara úmida. Eletrólito: NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3.

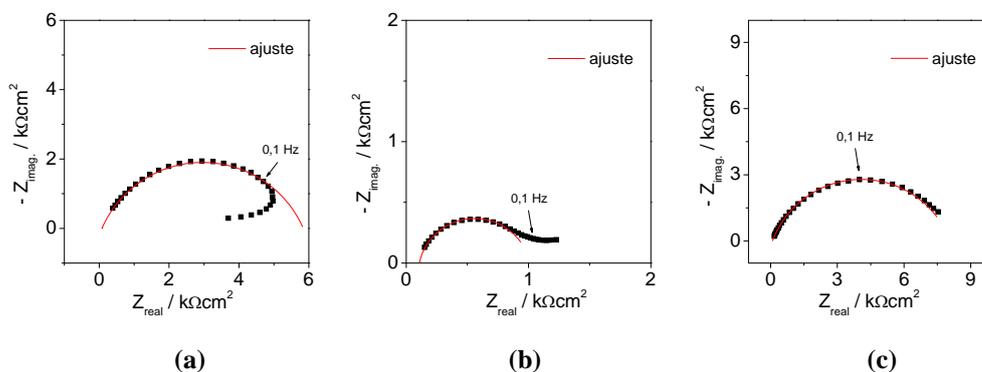
	Célula 1	Célula 2
Controle		
BDi		
Dic		
CDi		
BEt		
Eta		



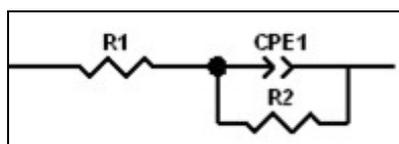
**Figura 86.** Diagramas de impedância no plano complexo do Galvannealed acondicionado em estufa a 40 °C por **1 dia**: (a) controle; (b) BDi; (c) Dic; (d) CDi; (e) BEt; (f) Eta. Diagramas registrados em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> após diferentes tempos de imersão: (▶)1h, (□)4h e (●)7h.

Os espectros de impedância (exemplo na Figura 87) foram ajustados pelo programa ZView empregando um circuito equivalente representado na Figura 88. Neste circuito, **R1** é a resistência da solução, **CPE1** (elemento de fase constante) está relacionado com a capacitância da interfase metal-solução, **R2** a resistência de transferência de carga ( $R_{TC}$ ). A CPE pode ser relacionada a um capacitor em sistemas onde há distribuição heterogênea de corrente na superfície do eletrodo. Essa distribuição heterogênea de corrente causa depressão no arco capacitivo e pode estar relacionada à rugosidade ou heterogeneidades da superfície do eletrodo. Os valores obtidos do ajuste

com este circuito nas amostras pré-tratadas por 1 dia a 40 °C e acondicionados em diferentes VCIs estão apresentados na Tabela 12.



**Figura 87.** Exemplo de dados ajustados através do modelo de circuitos equivalentes: **(a)** amostra exposta por 1 dia ao BEt e após 1 hora em contato com o eletrólito NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; **(b)** amostra exposta por 1 dia a Dic e após 4 horas em contato com o eletrólito NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3; **(c)** amostra exposta ao BDi por 7 dias e após 7 horas em contato com o eletrólito NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 88.** Circuito equivalente que ajusta os dados de EIS do Galvannealed nos diferentes VCIs.

**Tabela 12.** Dados obtidos através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após **1 dia** a 40 °C e em contato com o VCI, nos diferentes temas de imersão em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

		R1 (Ω cm <sup>2</sup> )		CPE1-T (S cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )		CPE1-P		R2 (Ω cm <sup>2</sup> )		Chi-Squared
		VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	
BDi	1h	73,07	1,85	1,0E-04	1,80	0,73	0,60	4844	1,75	2,1E-03
BDi	4h	77,18	0,97	1,4E-04	0,88	0,78	0,33	8256	0,87	1,6E-03
BDi	7h	77,48	0,56	1,7E-04	0,51	0,79	0,20	8582	0,57	6,0E-04
BEt	1h	79,44	1,51	7,0E-05	1,55	0,74	0,47	5762	1,58	1,2E-03
BEt	4h	79,82	1,14	1,2E-04	0,91	0,76	0,34	10086	0,91	1,5E-03
BEt	7h	82,20	0,49	1,4E-04	0,41	0,78	0,16	10898	0,47	3,7E-04
CDi	1h	79,61	1,65	1,3E-04	1,69	0,68	0,60	3179	1,42	1,2E-03
CDi	4h	80,89	0,97	1,5E-04	0,76	0,73	0,30	9128	0,83	1,1E-03
CDi	7h	83,89	0,41	1,6E-04	0,33	0,75	0,13	10568	0,41	2,3E-04
Dic	1h	80,66	0,67	9,6E-05	0,69	0,81	0,23	8227	0,84	6,0E-04
Dic	4h	82,69	0,39	1,4E-04	0,36	0,81	0,14	11576	0,59	2,7E-04
Dic	7h	83,32	0,51	1,7E-04	0,44	0,80	0,18	12550	0,75	5,0E-04
Eta	1h	72,32	1,29	1,4E-04	1,58	0,87	0,53	5813	1,70	4,2E-03
Eta	4h	73,87	1,12	1,9E-04	1,39	0,88	0,51	5849	1,66	4,3E-03
Eta	7h	74,00	0,94	2,3E-04	1,10	0,87	0,43	6274	1,59	3,0E-03

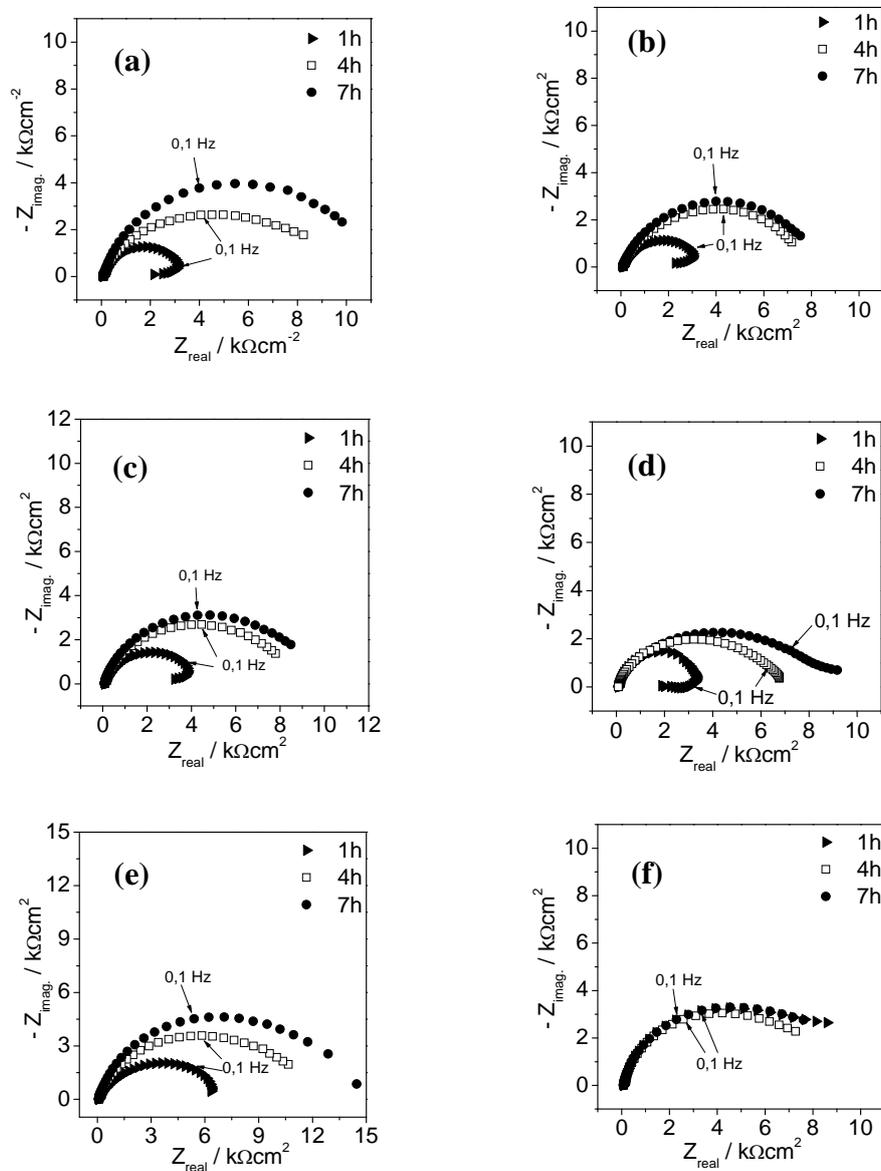
Foi possível obter ajustes aceitáveis para maioria dos diagramas de impedância com o circuito proposto, com exceção para alguns resultados com 1 hora de imersão, provavelmente porque os valores de impedância em baixas frequências não se encontram na condição de estado estacionário, isto é, ainda estão evoluindo e por essa razão os valores aproximados de  $R_2$ , nestes casos, foram obtidos por extrapolação. O valor médio para a resistência do eletrólito ( $R_1$ ) foi de aproximadamente  $78 \Omega \text{ cm}^2$ . O elemento CPE que está relacionada com a capacitância da dupla camada elétrica (DCE) é composto de: CPE1-T e CPE1-P. O grau de heterogeneidade está relacionado com CPE1-P, que quando é igual a 1, corresponde a um capacitor e valores entre 0,5 a 1 indicam heterogeneidade da superfície, como observado em todos os ensaios. Na Tabela 13 observa-se que a resistência de transferência de carga aumenta com o tempo de imersão no eletrólito - o que pode ser estar associado à formação de um filme passivo - com exceção da amostra exposta à etanolamina, em que a resistência de transferência de carga é constante, provavelmente devido à dissolução parcial do filme passivo, pois o caráter básico dessa amina deve conduzir a formação de mais óxidos sobre a superfície.

**Tabela 13.** Valores aproximados de resistência de transferência de carga ( $k\Omega$ ) obtidas através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após **1 dia** a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e em contato com VCI.

VCI t /h	Controle*	BDi	Dic	CDi	BEt	Eta
1	2	5	8	3	6	6
4	4	8	12	9	10	6
7	5	9	13	10	11	6

\*resultados obtidos por extrapolação

Comportamentos muito semelhantes foram observados nas amostras expostas aos VCIs por 7 dias a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 89). Os parâmetros obtidos dos ajustes por circuitos equivalentes estão na Tabela 14. Verifica-se que os valores de  $R_{TC}$  são maiores para as amostras como recebida e tratada em ambientes contendo Dic e Eta (Tabela 15).



**Figura 89.** Diagramas de impedância no plano complexo do Galvannealed acondicionado em estufa a 40 °C por 7 dias: (a) controle; (b) BDi; (c) Dic; (d) CDi; (e) BEt; (f) Eta. Diagramas registrados em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> após diferentes tempos de imersão: (▲)1h, (□)4h e (●)7h.

**Tabela 14.** Dados obtidos através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após **7 dias** a 40 °C e em contato com o VCI, nos diferentes tempos de imersão em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

		R1 (Ω cm <sup>2</sup> )		CPE1-T (S cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )		CPE1-P		R2 (Ω cm <sup>2</sup> )		Chi-Squared
		VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	
Controle	1h	80,92	1,09	9,0E-05	1,42	0,79	0,43	3513	1,26	1,0E-03
Controle	4h	79,66	0,85	1,6E-04	0,91	0,78	0,34	7165	1,41	1,1E-03
Controle	7h	85,96	0,55	2,0E-04	0,51	0,82	0,21	10729	0,70	7,9E-04
BDi	1h	78,85	1,84	1,1E-04	1,91	0,70	0,64	3523	1,61	1,7E-03
BDi	4h	80,34	1,07	1,5E-04	0,95	0,75	0,37	7427	0,95	1,5E-03
BDi	7h	82,63	0,49	1,8E-04	0,46	0,78	0,18	7961	0,53	4,3E-04
BEt	1h	63,70	4,08	7,6E-05	2,66	0,70	0,88	6404	2,47	4,2E-03
BEt	4h	81,66	1,41	1,1E-04	1,25	0,79	0,45	10258	1,39	2,8E-03
BEt	7h	84,98	0,68	1,4E-04	0,59	0,81	0,23	12916	0,84	8,7E-04
CDi	1h	54,92	8,12	4,0E-06	2,82	0,86	0,55	3646	1,03	4,5E-04
CDi	4h	49,72	8,18	1,8E-05	2,85	0,75	0,72	6047	1,49	2,3E-03
CDi	7h	53,80	6,83	2,9E-05	3,08	0,73	0,84	7198	1,99	4,0E-03
Dic	1h	74,56	1,84	9,5E-05	2,17	0,76	0,68	4077	2,15	2,4E-03
Dic	4h	76,12	1,43	1,4E-04	1,34	0,79	0,50	7837	1,28	3,6E-03
Dic	7h	77,08	1,01	1,7E-04	0,95	0,81	0,37	8766	1,05	2,2E-03
Eta	1h	78,09	0,71	2,2E-04	0,81	0,87	0,32	7881	1,46	1,7E-03
Eta	4h	77,43	0,61	3,0E-04	0,68	0,86	0,29	7561	1,23	1,5E-03
Eta	7h	77,11	0,61	3,3E-04	0,63	0,86	0,29	8217	1,24	1,5E-03

**Tabela 15.** Valores aproximados de resistência de transferência de carga (kΩ) obtidas através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após **7 dias** a 40 °C e em contato com o VCI.

VCI t/h	Controle	BDi	Dic	CDi	BEt	Eta
1	4	4	4	4	6	9
4	7	7	8	6	10	8
7	11	8	9	7	13	8

Na micrografia óptica da amostra exposta à Eta por 1 dia e após 7 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Figura 90), observa-se o aparecimento de manchas brancas na superfície, característico dos produtos de corrosão do zinco.



**Figura 90.** Imagens obtidas por MO da amostra exposta a Eta por 1 dia a 40 °C e 7 horas em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Nas Tabelas 16 e 17 estão os valores obtidos através da análise por circuito equivalente das amostras de Galvannealed, pré-tratadas durante 1 dia em câmara úmida em ambiente contendo VCI. Os diagramas foram obtidos após imersão de 4 horas em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3. Na tabelas 16 verifica-se que o valor de R<sub>TC</sub> para a amostra como recebida é de 442 Ωcm<sup>2</sup>. As amostras pré-tratadas com BDi, CDi e BEt apresentaram R<sub>TC</sub> variando entre 231 a 409 Ωcm<sup>2</sup>, um pouco abaixo da amostra como recebida. Entretanto, os maiores valores obtidos foram com as amostras pré-tratadas em etanolamina e dicitlohexilamina, cujos valores de R<sub>TC</sub> foram de 1283 e 719 Ωcm<sup>2</sup>, respectivamente.

**Tabela 16.** Dados obtidos através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após 1 dia de câmara úmida e 4 horas em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3 – célula 1.

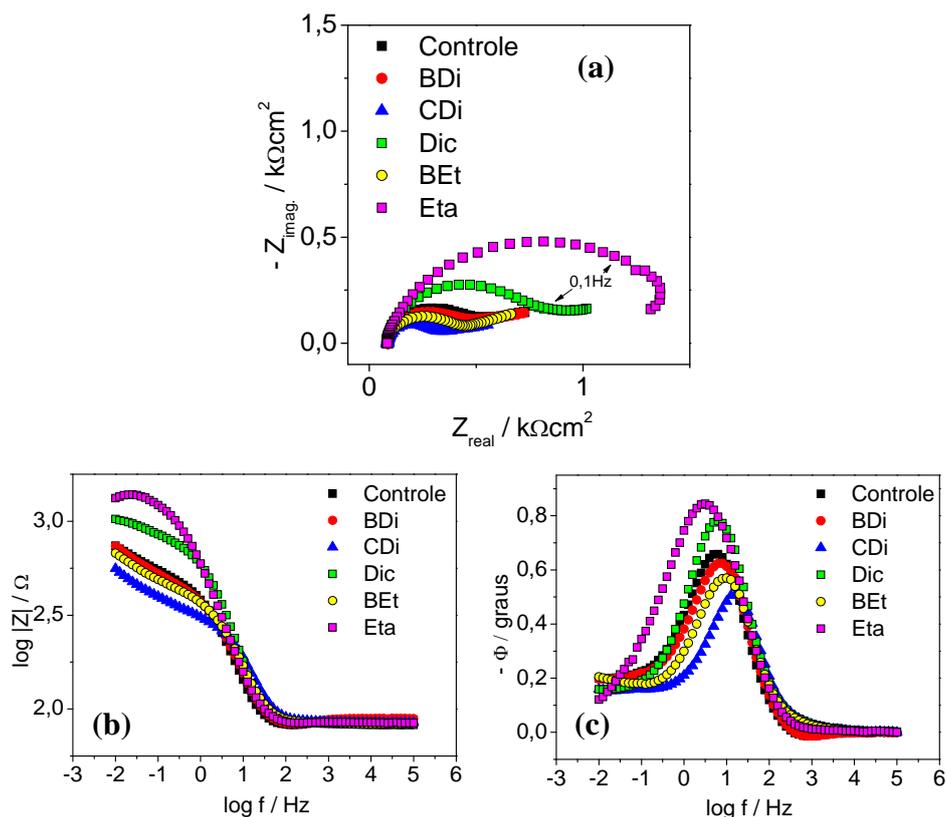
Célula 1	R1 (Ω cm <sup>2</sup> )		CPE1-T (S cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )		CPE1-P		R2 (Ω cm <sup>2</sup> )		Chi-Squared
	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	
Controle	78,52	1,17	3,5E-04	4,03	0,83	1,35	442	2,15	4,7E-03
BDi	79,06	1,35	3,3E-04	4,75	0,82	1,57	409	2,30	5,5E-03
Dic	81,14	0,74	2,1E-04	2,08	0,86	0,64	719	1,17	1,5E-03
CDi	83,25	0,78	1,7E-04	4,42	0,87	1,15	231	1,73	1,4E-03
BEt	81,75	0,65	2,6E-04	2,73	0,83	0,83	345	1,31	1,1E-03
Eta	79,27	0,91	3,3E-04	2,10	0,80	0,78	1283	2,29	2,1E-03

**Tabela 17.** Dados obtidos através da análise por circuitos equivalentes, para as amostras após 1 dia de câmara úmida e 4 horas em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3 – célula 2.

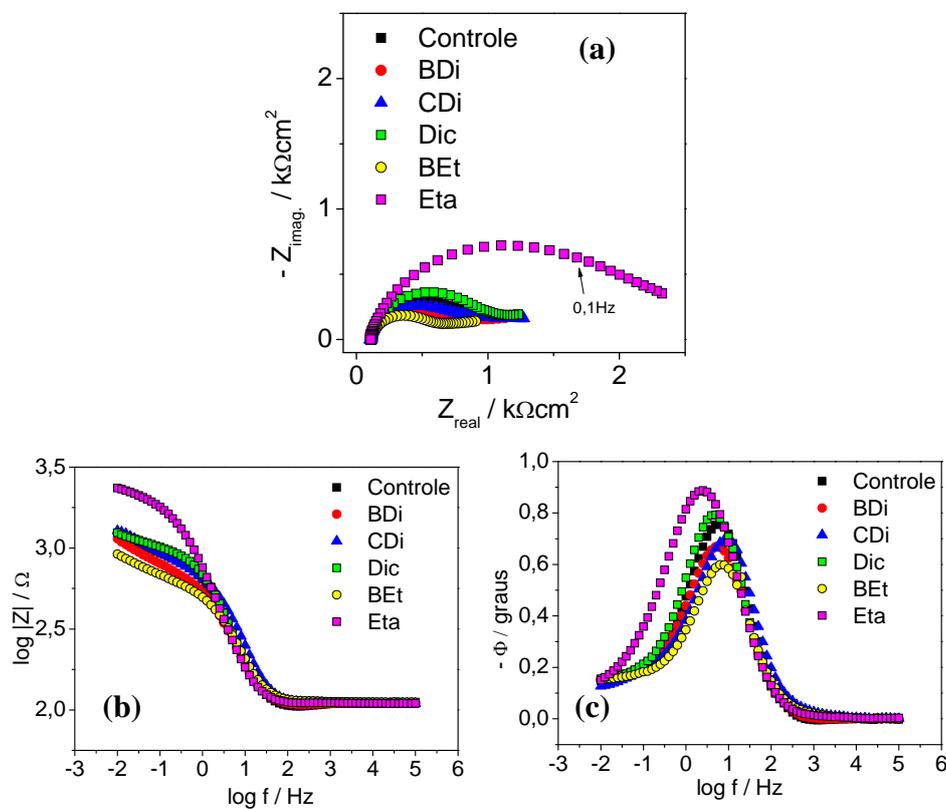
Célula 2	R1 (Ω cm <sup>2</sup> )		CPE1-T (S cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )		CPE1-P		R2 (Ω cm <sup>2</sup> )		Chi-Squared
	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	VALOR	ERRO %	
Controle	99,70	1,46	1,9E-04	4,41	0,86	1,39	779	2,42	6,5E-03
BDi	102,60	0,96	2,7E-04	2,86	0,82	0,99	653	1,55	2,4E-03
Dic	108,50	0,80	2,0E-04	2,37	0,87	0,77	892	1,47	2,3E-03
CDi	106,40	0,84	1,5E-04	2,98	0,85	0,87	680	1,67	1,7E-03
BEt	109,20	0,70	2,2E-04	2,96	0,84	0,91	489	1,57	1,4E-03
Eta	105,80	0,59	2,6E-04	1,31	0,83	0,50	1849	1,51	1,2E-03

Em eletrólito NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3, podemos observar uma queda na impedância (Figuras 91 e 92) se comparado aos ensaios anteriores em eletrólito NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> no mesmos tempos em estufa e de imersão (Figura 93), esta diminuição na impedância pode estar associado à dissolução do filme passivo formado na superfície devido agressividade do meio ácido.

Os diagramas de Bode-ângulo de fase para as amostras em eletrólito acidificado (Figuras 91c, 92c e 93c) sugerem apenas uma constante de tempo. Isto concorda com o circuito equivalente proposto para todos os ajustes.

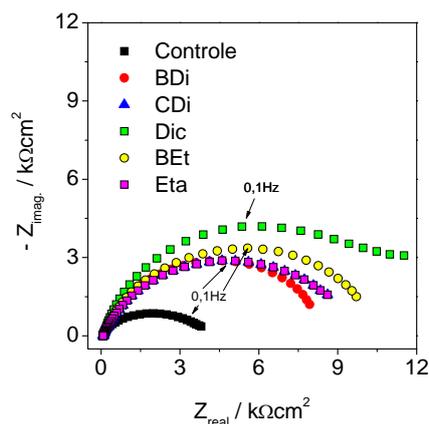


**Figura 91.** Resultados de EIS em NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3, célula 1. (a) Nyquist; (b) Bode; (c) Bode fase.



**Figura 92.** Resultados de EIS em NaCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3, célula 2. (a) Nyquist; (b) Bode; (c) Bode fase.

A Figura 93 é um diagrama resultados do apanhado dos resultados para as amostras exposta aos VCIs por 1 dia e após 4 horas no eletrólito, NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> sem ajuste de pH. É possível observar um melhor distinção dos resultados se comparados ao resultados em meio ácido (Figuras 91 e 92). A Dic apresentou maior resistência à corrosão, seguida do BEt. Contudo, nestas condições, não foi observado o comportamento deletério da etanolamina, que foi destacado no ensaio de câmara úmida.



**Figura 93.** Espectro de Nyquist dos dados obtidos nos testes preliminares em NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, apanhado dos resultados para as amostras exposta aos VCIs por 1 dia e após 4 horas no eletrólito.

## Conclusão

Os VCIs testados (BDi, BEt, CDi, Dic, Eta) foram adequados para contribuir no aumento da resistência à corrosão sobre o Galvannealed, contudo, ao se comparar as diversas técnicas e condições utilizadas não foi possível determinar qual VCI é mais eficiente. O que fica bastante evidenciado é que a etanolamina tem um comportamento indesejado, já que condensa em grande quantidade na superfície na maioria dos experimentos. A dificuldade encontrada na escolha de um VCI com melhores propriedades protetoras frente à corrosão, através do ensaio de câmara úmida, pode estar relacionada ao fato que durante os experimentos foi necessário remover a amostra do ambiente saturado com VCI. Esta conduta pode ter contribuído com a volatilização de parte do VCI para o ambiente externo sendo necessário um novo tempo para estabelecer o equilíbrio que ocorre a partir da volatilização do VCI sobre o Galvannealed.

Os resultados dos ensaios de câmara sugerem que este é o método mais eficiente na avaliação de VCIs, porém, neste estudo a adição de VCI em quantidades excessivas, com o intuito de melhorar a proteção, pode ter acarretado a corrosão das amostras ou dificultado a avaliação das micrografias na observação dos sinais de corrosão. Além disso, como neste ensaio o resultado depende do observador e não há um padrão para comparação, não é possível conseguir resultados exatos de tempo de corrosão. Apesar das dificuldades encontradas, foi possível obter um sistema de câmara úmida relativamente simples e útil na avaliação simultânea de VCIs, o que não é possível no método convencional (segundo normas IEC/ABNT). A continuação deste trabalho pode permitir a correção das falhas levantadas e aplicação mais eficiente desta metodologia aplicada aos VCIs.

A proposta alternativa a partir do emprego de técnicas eletroquímicas para substituir o método da câmara úmida não foi eficaz, apesar de revelar alguns resultados interessantes. Estes ensaios em meio aquoso não apresentaram boa distinção entre os resultados para amostras com e sem inibidor, bem como diferenças significativas entre eles, mesmo após correções na metodologia proposta inicialmente. Uma possível explicação para a não reprodutibilidade dos dados experimentais obtidos pode estar relacionada à instabilidade do sistema, uma vez que o VCI sendo volátil se difunde para o ambiente durante o manuseio da amostra e o restante se solubiliza com o tempo de imersão no eletrólito, dificultando a reprodutibilidade dos dados.

## Referências

- 1 BASTIDAS, D. M.; CANO, E.; MORA, E. M. Volatile corrosion inhibitors: a review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 52, n. 2, p. 71-77, 2005.
- 2 VOURINEN, E.; KÁLMÁN, E.; FOCKE, W. Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging. **Surface Engineering**, v. 20, n. 4, p. 281-284, 2004.
- 3 FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Ação de inibidores voláteis de corrosão (IVC) na proteção de chapas de aço com revestimento de zinco. In: CONFERÊNCIA DE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 6; CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22., 2002, Salvador. **Anais...** Salvador: Monferrer Produções Gráficas e Digitais, 2002.
- 4 ZHANG, D.; AN, Z.; PAN, Q.; GAO, L.; ZHOU, G. Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1343-1348, 2006.
- 5 CHRISTOV, M.; POPOVA, A. Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements. **Corrosion Science**, v. 46, n. 7, p. 1613-1620, 2004.
- 6 MARDER, A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. **Progress in Materials Science**, v. 45, p.191-271, 2000.
- 7 ROUT, T. K.; BANDYOPADHYAY, N.; VENUGOPALAN, T.; BHATTACHARJEE, D. Mechanistic interpretation of electrochemical behaviour of galvannealing coating in saline environment. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2841-2854, 2005.
- 8 SUBRAMANIAN, A.; KUMAR, R. R.; NATESAN, M.; VASUDEVAN, T. The performance of VPI-coated paper of temporary corrosion prevention of metals. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 49, n. 5, p. 354-363, 2002.
- 9 DAMBORENEA, J.; BASTIDAS, J. M.; VÁSQUEZ, A. J. Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2M hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 3, p. 455-459, 1997.

10 GÓMEZ, B.; LIKHANOVA, N. V.; DOMÍNGUEZ AGUILAR, M. A.; OLIVARES, O.; HALLEN, J. M.; MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M. Theoretical study of a new group of corrosion inhibitors. **Journal Physical Chemistry A**, v. 109, n. 39, p. 8950-8957, 2005.

11 ANDREEV, N. N.; IBATULLIN, K. A. On the prediction of the vapor's pressure of salt-type volatile inhibitors. **Protection of Metals**, v. 38, n. 1, p. 13-16, 2002.

12 VALDEZ, S. B.; ZLATEV, R. K.; SCHORR, W. M.; ROSAS, G. N. Rapid method for corrosion protection determination of VCI films. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 53, n. 6, p. 362-366, 2006.

13 VOSTA, J.; ELIÁSEK, J. Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry. **Corrosion Science**, v. 11, p. 223-229, 1971.

14 VOSTA, J.; ELIÁSEK, J.; KNIZEK, P. A quantum-chemical study of the corrosion inhibition of iron by means of aniline derivatives in hydrochloric acid. **Corrosion-Nace**, v. 32, n. 5, p. 183-187, 1976.

15 LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. 89th ed. New York: CRC Press, 2008.

16 VOURLIAS, G.; PISTOFIDIS, N.; CHALIAMPALIAS, D.; PAVLIDOU, E.; STERGIOUDIS, G. On the corrosion mechanism of zinc pack coatings deposited on low carbon steel: results of laboratory tests. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 152-160, 2007.

17 TANG, N. Y.; YU, X. B.; COADY, F. N. Phase transition in galvanneal coatings. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 879-881, 2003.

18 DIONNE, S. The characterization of continuous hot-dip galvanized and galvannealed steels. **The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 53, n. 3, p. 32-40, 2006.

19 MISHRA, R. Quantification of galvannealed coating phases using the galvanostatic technique. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39A, p. 2275-2277, 2008.

20 LEONARD, R.W. **Metal Handbook**. 10th ed. Materials Park: ASM International 2005. v. 1.

- 21 RAJA, V. S.; PANDAY, C. K.; SAJI, V. S.; VAGGE, S. T.; NARASIMHAN, K. An electrochemical study on deformed galvanized steel sheets. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 2296-2302, 2006.
- 22 KATO, T.; HONG, M. H.; NUNOME, K.; SASAKI, K.; KURODA, K.; SAKA, H. Cross-sectional TEM observation of multilayer structure of a galvanized steel. **Thin Solid Films**, v. 319, p. 132-139, 1998.
- 23 QUEIROZ, F. M.; COSTA, I. Electrochemical, chemical and morphological characterization of galvanized steel coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 7024-7035, 2007.
- 24 TADA, E.; SUGIWARA, K.; KANEKO, H. Distribution of pH during galvanic corrosion of a Zn/steel couple. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1019-1026, 2004.
- 25 GRINCEVICHE, L.; SUDAVICHUS, A.; VALENTELIS, L.; VISHOMIRSKIS, R. The composition of zinc interphase layers. **Metal Finishing**, v. 95, n. 11, p. 10-13, 1997.
- 26 TADA, E.; SATOH, S.; KANEKO, H. The spatial distribution of  $Zn^{2+}$  during galvanic corrosion of a Zn/steel couple. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2279-2285, 2004.
- 27 BAES Jr., F. C.; MESMER, E. R. **The hydrolysis of cations**. New York: John Wiley & Sons, 1976. 489 p.
- 28 POURBAIX, M. **Lectures on electrochemical corrosion**. New York: Plenum Press, 1973. p. 143-144.
- 29 FALK, T.; SVENSSON, J. E.; JOHANSSON, L. G. The influence of  $CO_2$  and NaCl on the atmospheric corrosion of zinc: a laboratory study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 9, p. 2993-2999, 1998.
- 30 PROSEK, T.; THIERRY, D.; TAXÉN, C.; MAIXNER, J. Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2676-2693, 2007.
- 31 PEULON, S.; LINCOT, D. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 3, p. 864-874, 1998.

32 LINDSTRÖM, R.; SVENSSON, J.; JOHANSSON, L. The atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl: the influence of carbon dioxide and temperature. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 5, p. 1751-1757, 2000.

33 LAMBERT, M. R.; TOWNSEND, H. E.; HART, R. G.; FRYDRYCH, D. J. Accelerated corrosion tests of precoated sheet steels for automobiles. **Industrial & Engineering Chemistry Research and Development**, v. 24, n. 3, p. 378-384, 1985.

34 SCHUBERT, R.; NEUBURGER, G. Rapid determination of corrosion chamber uniformity. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 4, p. 1048-1051, 1990.

35 INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC-68-2-30**: basic environmental testing procedures. Genève, 1980. 21 p.

36 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **CB-43**: avaliação da eficiência protetiva de IVC. Rio de Janeiro, 2002. 10 p.

37 FUKUDA, T.; MIZUNO, T. The evaluation of pitting corrosion from the spectrum slope of noise fluctuation on iron and 304 stainless steel electrodes. **Corrosion Science**, v. 38, n. 7, p. 1085-1091, 1996.

38 MANSFELD, F.; XIAO, H.; LEE, C. C. Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites. **Progress in Organic Coatings**, v. 30, p. 89-100, 1997.

39 MANSFELD, F.; HAN, L. T.; LEE, C. C. Analysis of electrochemical noise data for polymer coated steel in the time and frequency domains. **Journal Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. L286-L289, 1996.

40 MANSFELD, F.; SUN, Z.; HSU, C. H. Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3651-3664, 2001.

41 NAGIUB, A.; MANSFELD, F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition using electrochemical noise analysis. **Corrosion Science**, v. 43, p. 2001-2009, 2001.

42 SMULKO, J.; DAROWICKI, K. Nonlinearity of electrochemical noise caused by pitting corrosion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 545, p. 59-63, 2003.

- 43 AL-MAZEEDI, H. A. A.; COTTIS, R. A. A practical evaluation of electrochemical noise parameters as indicators of corrosion type. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2787-2793, 2004.
- 44 ANITA, T.; PUJAR, M. G.; SHAIKH, H.; DAYAL, R. K.; KHATAK, H. S. Assessment of stress corrosion crack initiation and propagation in AISI type 316 stainless steel by electrochemical noise technique. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2689-2710, 2006.
- 45 MABBUTT, S.; MILLS, D. J.; WOODCOCK, C. P. Developments of the electrochemical noise method (ENM) for more practical assessment of anti-corrosion coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 192-196, 2007.
- 46 ACUÑA-GONZÁLEZ, N.; GARCÍA-OCHOA, E.; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, J. Assessment of the dynamics of corrosion fatigue crack initiation applying recurrence plots to the analysis of electrochemical noise data. **International Journal of Fatigue**, v. 30, p.1211-1219, 2008.
- 47 ALLAHKARAM, S. R.; KHODAYARI, M. Electrochemical noise analysis of carbon steel in simulated concrete pore solution affected by CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> using wavelet transform. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, n. 5, p. 250-256, 2008.
- 48 CUEVAS-ARTEAGA, C. Corrosion study of HK-40m alloy exposed to molten sulfate/vanadate mixtures using the electrochemical noise technique. **Corrosion Science**, v. 50, p. 657-658, 2008.
- 49 NA, K.; PYUN, S. Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4, AA7075-T651 and AA7475-T761 aluminium alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis. **Corrosion Science**, v. 50, p. 248-258, 2008.
- 50 RAMÍREZ-PORRAS, A. Flicker noise analysis of laminar voltage signals of porous silicon films. **Microelectronics Journal**, v. 39, p. 1368-1370, 2008.
- 51 SARMIENTO, E.; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, J. G.; URUCHURTU, J. A study of the corrosion inhibition of carbon steel in a bromide solution using fractal analysis. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 46-51, 2008.
- 52 ZHANG, T.; LIU, X.; SHAO, Y.; MENG, G.; WANG, F. Electrochemical noise analysis on the pit corrosion susceptibility of Mg–10Gd–2Y–0.5Zr, AZ91D alloy and pure magnesium using stochastic model. **Corrosion Science**, v. 50, p. 3500-3507, 2008.

53 TAN, Y. J.; BAYLEY, S.; KINSELLA, B. The monitoring of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical noise analysis (ENA). **Corrosion Science**, v. 38, n. 10, p. 1681-1695, 1996.

54 BRETT, C. M. A.; GOUVEIA-CARIDADE, C.; ACCIARI, H. A. Electrochemical noise and electrochemical impedance of corroding systems: an assessment of data quality. In: THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS, 2005, Lisboa. **Anais...** Lisboa: SPM, 2005. 1 CD-ROM.

55 WHARTON, J. A.; WOOD, R. J. K. Influence of flow conditions on the corrosion of AISI 304L stainless steel. **Wear**, v. 256, p. 525-536, 2004.

56 SANTOS, D.; RAMINHOS, H.; COSTA, M. R.; DIAMANTINO, T.; GOODWIN, F. Performance of finish coated galvanized steel sheets for automotive bodies. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 265-273, 2008.

57 BIERWAGEN, G. P.; WANG, X.; TALLMAN, D. E. *In situ* study of coatings using embedded electrodes for ENM measurements. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, p. 163-175, 2003.

58 PLANINSIC, P.; PETEK, A. Characterization of corrosion processes by current noise wavelet-based fractal and correlation analysis. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5206-5214, 2008.

59 LAUER, G.; MANSFELD, F. Technical note measurement of galvanic corrosion current at zero external impedance. **Corrosion-Nace**, v. 26, n. 11, p. 504-506, 1970.

60 MANSFELD, F.; XIAO, H. Electrochemical noise analysis of iron exposed to NaCl solutions of different corrosivity. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 140, n. 8, p. 2205-2209, 1993.

61 MANSFELD, F.; HAN, L. T.; LEE, C. C. Analysis of electrochemical noise data for polymer coated steel in the time and frequency domains. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. L286-L289, 1996.

62 GREISIGER, H.; SCHAUER, T. On the interpretation of the electrochemical noise data for coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, p. 31-36, 2000.

63 NAGIUB, A. M. Electrochemical noise analysis and electrochemical impedance spectroscopy for pure copper in chloride media. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 24, p. 247-252, 2006.

- 64 COTTIS, R. A. The significance of electrochemical noise measurements on asymmetric electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7585-7589, 2007.
- 65 MABBUTT, S. J.; BIERWAGEN, G. P.; MILLS, D. J. New experimental arrangement for the acquisition of electrochemical chemical noise data from high resistance organic anti-corrosive coatings. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 49, n. 4, p. 264-269, 2002.
- 66 MANSFELD, F.; HAN, L. T.; LEE, C. C.; ZHANG, G.; XIAO, H. Analysis of electrochemical impedance noise data for polymer coated metals. **Corrosion Science**, v. 39, n. 2, p. 255-279, 1997.
- 67 COTTIS, R. A. Interpretation of electrochemical noise data. **Corrosion**, v.57, n. 3, p. 265-285, 2001.
- 68 PARK, C.; KWON, H. Electrochemical noise analysis of localized corrosion of duplex stainless steel aged at 475 °C. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 355-360, 2005.
- 69 SANCHEZ-AMAYA, J. M.; COTTIS, R. A.; BOTANA, F. J. Shot noise and statistical parameters for the estimation of corrosion mechanisms. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3280-3299, 2005.
- 70 LEE, C. C.; MANSFELD, F. Analysis of electrochemical noise data for a passive system in the frequency domains. **Corrosion Science**, v. 40, n. 6, p. 959-962, 1998.
- 71 KUCERA, P.; MACÁK, J.; SAJDL, P.; NOVOTNÝ, R. Evaluation of 08CH18N10T stainless steel corrosion in subcritical water by electrochemical noise analysis. **Materials and Corrosion**, v. 59, n. 9, p. 719-726, 2008.
- 72 GOUVEIA-CARIDADE, C.; PEREIRA, M. I. S.; BRETT, C. M. A. Electrochemical noise and impedance study of aluminium in weakly acid chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 785-793, 2004.
- 73 MANSFELD, F.; SUN, Z.; HSU, C. H.; NAGIUB, A. Concerning trend removal in electrochemical noise measurements. **Corrosion Science**, v. 43, p. 371-352, 2001.
- 74 ASHASSI-SORKHABI, H.; SEIFZADEH, D. Analysis of raw and trend removed EN data in time domain to evaluate corrosion inhibition effects of New Fuchsin dye on steel corrosion and comparison of results with EIS. **Journal of the Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 1545-1552, 2008.

- 75 CHEN, J. F.; BOGAERTS, W. F. The physical meaning of noise resistance. **Corrosion Science**, v. 37, n. 11, p. 1839-1842, 1995.
- 76 THU, Q. L.; BIERWAGEN, G. P.; TOUZAIN, S. EIS and ENM measurements for three different organic coatings on aluminum. **Progress in Organic Coatings**, v. 42, p. 179-187, 2001.
- 77 MAHJANI, M. G.; SABZALI, M.; JAFARIAN, M. An investigation of the effects of inorganic inhibitors on the corrosion rate of aluminum alloy using electrochemical noise measurements and electrochemical impedance spectroscopy. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, n. 4, p. 208-216, 2008.
- 78 MONTICELLI, C.; ZUCCHI, F.; BONOLLO, F.; BRUNORO, G.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. Application of electrochemical noise analysis to study the corrosion behavior of aluminum composites. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 2, p. 405-410, 1995.
- 79 AMIRA, S.; DUBÉ, D.; TREMBLAY, R.; GHALI, E. Influence of the microstructure on the corrosion behavior of AXJ530 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1508-1517, 2008.
- 80 GARCÍA-OCHOA, E.; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, J.; CORVO, F.; USAGAWA, Z.; DZIB-PÉREZ, L.; CASTAÑEDA, A. Application of electrochemical noise to evaluate outdoor atmospheric corrosion of copper after relatively short exposure periods. **Journal of the Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 1363-1368, 2008.
- 81 MARTINI, E. M. A.; MULLER, I. L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 42, p. 443-454, 2000.
- 82 GRIMM, R. D.; WEST, A. C.; LANDOLT, D. AC impedance study of anodically formed salt films on iron in chloride solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 6, p. 1622-1629, 1992.
- 83 ABREU, C. M.; IZQUIERDO, M.; KEDDAM, M.; NÓVOA, R. X.; TAKENOUTI, H. Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 15, p. 2405-2415, 1996.

84 SZAUER, T. The corrosion inhibition of iron by amines and fatty acids placed in protective coatings. **Corrosion Science**, v. 23, n. 5, p. 481-494, 1983.

85 TAN, Y. J.; BAILEY, S.; KINSELLA, B. An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Corrosions Science**, v. 38, n. 9, p. 1545-1561, 1996.

86 BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern electrochemistry: fundamentals of electrodictics**. 2nd ed. New York: Plenum, 1923. p. 1035-1400.

87 MAGNANI, M. **Estudo da resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga AA7050 mediante aspersão térmica oxicomustível de alta velocidade (HVOF)**. 2008. 240 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

88 BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 1073-1082, 1996.

89 PIRNÁT, A.; MÉSZÁROS, L.; LENGYEL, B. Study of the formation of chromate layer on zinc by impedance technique. **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 515-522, 1990.

90 LEE, G. L.; SELMAN, J. R. AC-superimposed-on-DC characteristics of fuel cell electrode reactions - part I. Partially submerged smooth electrode. **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 2281-2290, 1993.