

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP**  
**Instituto de Química - Câmpus de Araraquara**

**REBECA FERNANDES RAMOS**

**TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA AVALIAR A PROTEÇÃO CONTRA A  
CORROSÃO DE METAIS**

Araraquara  
2024



**REBECA FERNANDES RAMOS**

**TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA AVALIAR A PROTEÇÃO CONTRA A  
CORROSÃO DE METAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Estadual  
Paulista (UNESP), Instituto de Química,  
Araraquara, para obtenção do título de  
Bacharela em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Cecilio  
Sadao Fugivara

Araraquara

2024

R175t Ramos, Rebeca Fernandes  
Técnicas eletroquímicas para avaliar a proteção contra corrosão de metais / Rebeca Fernandes Ramos. -- Araraquara, 2024  
48 p. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara  
Orientador: Cecilio Sadao Fugivara

1. Corrosão. 2. Parafusos. 3. Revestimentos. 4. Aço inoxidável. 5. Inibidores. I. Título.


**REBECA FERNANDES RAMOS**

**TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA AVALIAR A PROTEÇÃO CONTRA A  
CORROSÃO DE METAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Estadual  
Paulista (UNESP), Instituto de Química,  
Araraquara, para obtenção do título de  
Bacharela em Engenharia Química.


Data da defesa: 09/12/2024

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **CECILIO SADAO FUGIVARA**  
Data: 07/01/2025 16:33:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara

Documento assinado digitalmente  
 **ANDRE HENRIQUE BARALDI DOURADO**  
Data: 06/01/2025 14:14:41-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado

Documento assinado digitalmente  
 **GUSTAVO NAKAMURA ALVES VIEIRA**  
Data: 04/01/2025 09:58:57-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer à FACTE pela bolsa de iniciação científica que recebi, que tornou a minha pesquisa possível. Também à FAPESP e a empresa Metaltork, que também contribuíram financeiramente com a elaboração deste trabalho, sendo a primeira com o financiamento da pesquisa do Guilherme, que me auxiliou com amostras e conhecimento, e a segunda pela bolsa-auxílio do meu estágio no primeiro semestre de 2024.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Cecílio Sadao Fugivara, pelos ensinamentos e pela paciência durante esse 1 ano e meio de iniciação científica, que com certeza me marcará para toda a vida. Na mesma linha, agradecerei ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti, que também contribuiu com muitos ensinamentos durante a minha iniciação científica, tanto acadêmicos quanto pra vida, além dos professores do curso de Engenharia Química, pelo mesmo motivo.

Por último, gostaria de agradecer aos meus pais, Rene e Luciane, e ao meu irmão, Tiago, por terem me apoiado durante a graduação, tanto financeiramente quanto moralmente. Também aos meus amigos, tanto de São Caetano quanto de Araraquara, pelos 5 anos vividos durante este período, resultando em ótimas experiências e aprendizados juntos, que ajudaram a me formar como pessoa.

“Uma sinfonia deve ser como o mundo.  
Precisa conter tudo.”

(Mahler, 1964)<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> ABRAHAM, Gerald. **A hundred years of music**. Vol. 85. Aldine Pub. Co., 1964. p. 261.

## RESUMO

Na indústria, um dos principais problemas que levam a necessidades frequentes de manutenção e eventual parada na produção, perda na qualidade dos produtos e acidentes é a corrosão, decorrente da exposição dos equipamentos e tubulações ao ambiente e aos fluidos de processo. Por isso, métodos de proteção contra corrosão são necessários, de modo a mitigar esses problemas e aumentar a vida útil dos materiais, tanto na indústria quanto em outras atividades que se utilizem de metais. Nesta monografia, foram estudados três métodos de proteção contra corrosão para três materiais diferentes: revestimentos organometálicos para parafusos, inibidores voláteis de corrosão para projéteis de chumbo e cobre, e passivação galvanostática para aço inox 316L, de modo a verificar a ação desses métodos na proteção contra corrosão, visando um aumento na resistência à corrosão dos materiais. Em relação ao aço inox, também foi estudada a passivação galvanostática em solução de ácido cítrico para substituir o ácido nítrico. Para obtenção das resistências à corrosão, utilizou-se de duas técnicas eletroquímicas: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) e Análise do Ruído Eletroquímico (ENA: *Electrochemical Noise Analysis*), com os objetivos de avaliar a proteção contra a corrosão e comparar os resultados obtidos pelas duas técnicas. A comparação foi feita para avaliar o uso da técnica de ENA na análise de proteção contra corrosão, tendo em vista que a técnica possui ainda pouca utilização industrial, porém apresenta menor custo do que a técnica de EIS e mais facilidade na aquisição dos dados. Os resultados obtidos mostraram uma relação próxima entre os valores de resistência à corrosão reportados pelas técnicas de EIS e ENA, porém não valores iguais, indicando que o uso de ambas as técnicas em ambientes industriais se apresenta, por ora, como a melhor opção para a verificação da resistência à corrosão. Em relação aos métodos de proteção contra a corrosão estudados, observou-se que todos os métodos resultaram em um aumento na resistência à corrosão, principalmente na aplicação do inibidor volátil de corrosão no projétil de cobre.

**Palavras-chave:** corrosão; EIS; ENA; parafuso; chumbo; cobre; aço inox 316L; revestimentos; VCI, passivação.

## ABSTRACT

In industry, one of the main problems leading to frequent maintenance needs and eventual production downtime, loss of product quality and accidents is corrosion, resulting from the exposure of equipment and piping to the environment and process fluids. Therefore, corrosion protection methods are necessary to mitigate these problems and increase the lifespan of materials, both in industry and in other activities that use metals. This thesis examines three corrosion protection methods for three different materials: organometallic coatings for bolts, volatile corrosion inhibitors for lead and copper projectiles, and galvanostatic passivation for 316L stainless steel, with the aim of evaluating the effectiveness of these methods in corrosion protection and enhancing the materials' corrosion resistance. Regarding stainless steel, galvanostatic passivation in citric acid solution was also studied as a replacement for nitric acid. To obtain corrosion resistance data, two electrochemical techniques were used: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Noise Analysis (ENA), in order to assess corrosion protection and compare the results obtained by both techniques. The comparison was made to evaluate the use of the ENA technique in corrosion protection analysis, considering that this technique is still minimally used in industry, but it is lower in cost than EIS and has easier data acquisition procedure. The results showed a close correlation between the corrosion resistance values reported by the EIS and ENA techniques, though not identical, indicating that the use of both techniques in industrial environments is currently the best option for corrosion resistance verification. Regarding the corrosion protection methods studied, it was observed that all methods resulted in an increase in corrosion resistance, particularly the application of the volatile corrosion inhibitor on the copper projectile.

**Keywords:** corrosion; EIS; ENA; bolt; lead; copper; 316L stainless steel; coatings; VCI; passivation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Quantidades dos elementos no filme passivo .....	13
<b>Figura 2:</b> Exemplo de circuito equivalente.....	16
<b>Figura 3:</b> Plano de Argand-Gauss para a impedância.....	16
<b>Figura 4:</b> Exemplo dos gráficos gerados após obtenção de dados de EIS .....	17
<b>Figura 5:</b> Parafuso P7294 da Metaltork.....	21
<b>Figura 6:</b> Arranjo experimental para ENA na parte roscada.....	22
<b>Figura 7:</b> Arranjo experimental para EIS na parte roscada.....	23
<b>Figura 8:</b> Circuito equivalente usado para tratamento dos dados de EIS dos parafusos .....	23
<b>Figura 9:</b> Circuito equivalente usado para tratamento dos dados de EIS do aço inox .....	24
<b>Figura 10:</b> Arranjo Experimental para as medidas de EIS.....	25
<b>Figura 11:</b> Arranjo Experimental para as medidas de ENA .....	26
<b>Figura 12:</b> Circuito equivalente usado para tratamento dos dados de EIS dos projéteis .....	26
<b>Figura 13:</b> Potencial em função do tempo medido para a parte roscada .....	28
<b>Figura 14:</b> Corrente em função do tempo medida para a parte roscada .....	29
<b>Figura 15:</b> Resistência em função da frequência para a parte roscada .....	29
<b>Figura 16:</b> Potencial em função do tempo medido para a cabeça.....	29
<b>Figura 17:</b> Corrente em função do tempo medida para a cabeça .....	30
<b>Figura 18:</b> Resistência em função da frequência para a cabeça.....	30
<b>Figura 19:</b> Resultados de EIS para a parte roscada.....	31
<b>Figura 20:</b> Resultados de EIS para a cabeça .....	31
<b>Figura 21:</b> Potencial e corrente em função do tempo para o aço inox como recebido .....	33
<b>Figura 22:</b> Potencial e corrente em função do tempo para o aço inox passivado ....	34
<b>Figura 23:</b> Gráficos de EIS para o aço inox.....	35
<b>Figura 24:</b> Potencial e corrente em função do tempo para chumbo sem inibidor.....	37
<b>Figura 25:</b> Resistência em função da frequência para chumbo sem inibidor .....	37
<b>Figura 26:</b> Potencial e corrente em função do tempo para chumbo com inibidor.....	38
<b>Figura 27:</b> Resistência em função da frequência para chumbo com inibidor .....	38
<b>Figura 28:</b> Potencial e corrente em função do tempo para cobre sem inibidor .....	38

<b>Figura 29:</b> Resistência em função da frequência para cobre sem inibidor .....	39
<b>Figura 30:</b> Potencial e corrente em função do tempo para cobre com inibidor .....	39
<b>Figura 31:</b> Resistência em função da frequência para cobre com inibidor .....	39
<b>Figura 32:</b> Gráficos de EIS para o chumbo .....	40
<b>Figura 33:</b> Gráficos de EIS para o cobre .....	41
<b>Figura 34:</b> Microscopias ópticas antes da imersão .....	42
<b>Figura 35:</b> Microscopias ópticas 1 dia após a imersão .....	42
<b>Figura 36:</b> Microscopias ópticas 2 dias após a imersão .....	42
<b>Figura 37:</b> Microscopias ópticas 7 dias após a imersão .....	43

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Resultados das medidas de EIS para os parafusos .....	32
<b>Tabela 2:</b> Resultados das medidas de ENA para os parafusos.....	32
<b>Tabela 3:</b> Resultados de ENA para o aço inox .....	34
<b>Tabela 4:</b> Resultados de EIS para o aço inox.....	35
<b>Tabela 5:</b> Resultados de ENA para chumbo e cobre .....	40
<b>Tabela 6:</b> Resultados de EIS para chumbo e cobre .....	41

## LISTA DE SÍMBOLOS

VCI	<i>Volatile Corrosion Inhibitor</i>
Z	Módulo da impedância
Z <sub>real</sub>	Impedância real
Z <sub>imag</sub>	Impedância imaginária
$\varphi$	Ângulo de fase
PSD	<i>Power spectral density</i>
PSD <sub>E</sub>	<i>Power spectral density</i> para o potencial
PSD <sub>I</sub>	<i>Power spectral density</i> para a corrente
R <sub>sn</sub>	Resistência gerada a partir do PSD
R <sub>m</sub> <sup>0</sup>	Resistência no limite da frequência tendendo a 0
f	Frequência
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Cromo III
mV	Milivolts
rms	<i>Root mean square</i>
kHz	Kilohertz
mHz	Milihertz
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
KCl	Cloreto de Potássio
mol/L	Mols por litro
Hz	Hertz
% (m/v)	Porcentagem em massa/volume
mm	Milímetros
ml	Mililitros
cm <sup>2</sup>	Centímetros quadrados
V	Volts
mV	Milivolts
k $\Omega$	Kiloohms
$\mu$ S	Microsiemens

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE EIS E ENA .....</b>	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 MEDIDAS DE EIS E ENA .....</b>	<b>20</b>
3.1.1 Medidas de EIS .....	20
3.1.2 Medidas de ENA .....	20
<b>3.2 PARAFUSOS REVESTIDOS M14, CLASSE 10.9 .....</b>	<b>21</b>
<b>3.3 AÇO INOX 316L .....</b>	<b>23</b>
<b>3.4 PROJÉTEIS DE CHUMBO E COBRE .....</b>	<b>24</b>
<b>4 RESULTADOS.....</b>	<b>28</b>
<b>4.1 AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM PARAFUSOS GEOMET 10.9.....</b>	<b>28</b>
<b>4.2 AVALIAÇÃO DA PASSIVAÇÃO DO AÇO INOX .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3 AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM PROJÉTEIS DE COBRE E CHUMBO .....</b>	<b>36</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Métodos de Proteção contra Corrosão

A proteção contra corrosão de metais é aplicada na indústria, empregando o método mais eficiente e economicamente mais viável. Nesta monografia, foram abordadas três metodologias diferentes de proteção metálica, que são revestimentos organometálicos (Geomet®), passivação de metais e inibidores de corrosão.

Os revestimentos organometálicos, comercialmente conhecidos como Geomet®, são comumente usados em parafusos, e consistem na aplicação de uma camada constituída principalmente de zinco e alumínio na superfície do material, segundo Ciser (2022) e Estudio Solar (2023). O zinco e o alumínio presentes nesta camada atuam como metal de sacrifício, impedindo que os elementos corrosivos cheguem ao metal base, oxidando a camada em seu lugar. Segundo LUCIANO *et al* (2014), o zinco e o alumínio constituintes da camada de revestimento são aplicados no material por meio de galvanização eletrostática; além disso, os autores escrevem que o método EIS é excelente para a verificação da eficiência do revestimento.

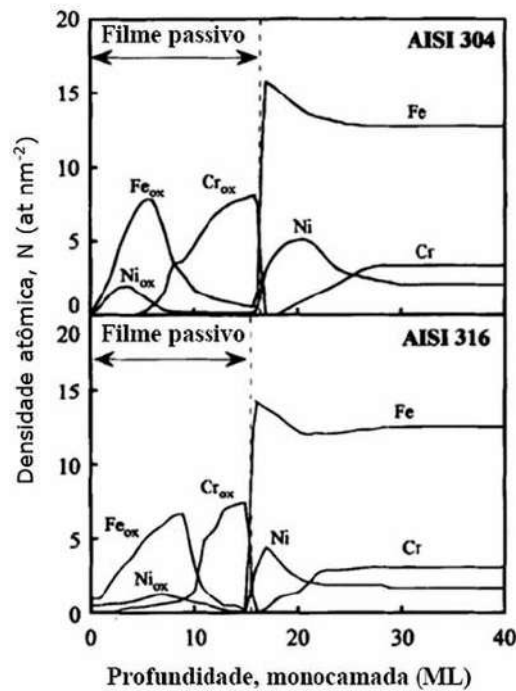
Segundo Estudio Solar (2023), além de proteção contra corrosão, a camada geomet confere ao material boa resistência mecânica, o que é ideal para os parafusos, visto que necessitam suportar grandes cargas. Além disso, esse revestimento não possui cromo ou chumbo em sua composição, conferindo-o uma característica sustentável, em razão desses dois elementos serem metais pesados, que podem ser prejudiciais ao meio-ambiente e às pessoas (CISER, 2022).

A passivação química ou anódica protege o metal por meio da formação de uma camada rica em óxidos estáveis na sua superfície. Os materiais passiváveis são aqueles que podem formar um filme passivo em sua superfície; o filme passivo formado na superfície do metal tem a capacidade de formar uma camada de óxidos estáveis, capaz de torná-los resistentes à corrosão em um meio aquoso agressivo (GUILHERME *et al*, 2022).

O filme passivo que cresce na superfície de materiais passiváveis apresenta as características de excelente aderência à superfície, baixa condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de autorregeneração (GUILHERME *et al*, 2022). No aço inoxidável, a principal constituinte desta camada passiva é o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , como apresentado na Figura 1, então o principal fator para a capacidade de

passivação de um material é a quantidade de cromo, juntamente com níquel, que o material apresenta em sua composição. Segundo Magalhães (2024), o que diferencia o aço inox do aço comum é justamente a quantidade de cromo em sua composição, que deve estar presente em pelo menos 10,5 % do material, e é o principal responsável pela ocorrência de passivação; o níquel, por sua vez, confere em sua ductibilidade além da passivação.

**Figura 1:** Quantidades dos elementos no filme passivo



Fonte: GUILHERME, 2016

Essa camada passiva rica em cromo pode ter sua espessura aumentada por meio da utilização de técnicas eletroquímicas, aumentando assim a proteção contra corrosão do material. Além disso, o grau de passivação pode ser quantificado por meio de técnicas eletroquímicas, como polarização cíclica e EIS, determinando as propriedades do filme passivo e a resistência à corrosão do material (GUILHERME *et al*, 2022).

A passivação, principalmente em relação a materiais que necessitam de uma certa assepsia como aqueles utilizados na indústria alimentícia, torna-se muito importante pois protege o material de sua degradação, e conseqüentemente o componente do processo de contaminações (GUILHERME *et al*, 2022). O método permite assim que se alcance uma segurança industrial a respeito de contaminações

microbiológicas, visto que a camada passiva torna o material de construção dos equipamentos usados no processo inertes.

A principal substância química para a realização do procedimento de passivação de aços inoxidáveis é o ácido nítrico, porém pesquisas têm sido feitas para que o ácido cítrico o substitua, principalmente pelos motivos de maior segurança dos trabalhadores e de descarte do produto, biodegradabilidade do ácido cítrico e menor custo (YASENSKY *et al*, 2009). Dos Santos *et al* (2017) reportam o procedimento para passivação potenciodinâmica do aço inox 316L com a utilização de solução 25 % (v/v) de ácido nítrico, aplicando um potencial inicial de -0,4 V com velocidade de varredura de 1 mV/s, a 25 °C durante 40 minutos. Por outro lado, Yasensky *et al* (2009) utilizaram-se de uma solução 4 % (m/v) de ácido cítrico para a passivação dos aços inox 304 e 410, durante 2 horas a 60 °C. Ambos os trabalhos citados reportam um aumento na resistência à corrosão e potencial de corrosão.

Por fim, os inibidores de corrosão são compostos químicos que protegem os materiais contra a corrosão, podendo ser adicionados à composição do material ou ao meio ao qual o material estará exposto (PROPEQ, 2023). Os inibidores podem ser anódicos, catódicos ou de adsorção, sendo que neste último se forma uma película na superfície do material que impede que trocas de elétrons com o meio ocorram (PROPEQ, 2023). Os inibidores de adsorção, o tipo utilizado nesta monografia, geralmente são constituídos de substâncias orgânicas com grupos polares muito básicos, como aminas (PROPEQ, 2023).

Os inibidores voláteis de corrosão, ou *volatile corrosion inhibitors* (VCI), por sua vez, funcionam por adsorção, que se vaporizam e depois condensam sobre a superfície do material a ser protegido, de modo que uma aplicação direta sobre o material não é necessária, visto que a sua fase gasosa é capaz de se adsorver na superfície completa do material (VALENTE, 2014). Na literatura, estão registrados ensaios eletroquímicos de EIS e Polarização Cíclica (CP) para a avaliação da eficiência dos VCI, principalmente por meio do contato dos materiais com eletrólito aquoso com uma quantidade de VCI dissolvido (VALENTE, 2014). As principais vantagens da utilização deste tipo de inibidor de corrosão são a sua fácil e consistente aplicação, baixo custo e porque não interfere nos tratamentos posteriores a serem feitos na superfície do material durante seu processo produtivo (VALENTE, 2014).

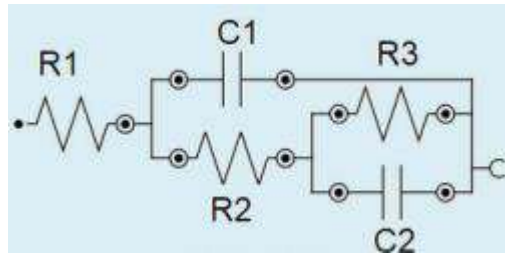
Segundo Bastidas *et al* (2005), o mecanismo de ação do VCI depende de como a substância que o constitui passa para a fase gasosa, e também de como há a

proteção do metal subsequente. Visto que a substância precisa ser vaporizada, sua pressão de vapor é de suma importância para sua eficiência, além da quantidade de vapor d'água presente no ambiente; para VCI's com aminas em sua composição, a pressão de vapor da amônia interferirá diretamente na ação do inibidor (BASTIDAS *et al*, 2005). Além disso, segundo Bastidas *et al* (2005) o VCI pode ser volatilizado dissociado ou não, porém na chegada à superfície do material o inibidor encontra-se dissociado. Dessa maneira, a proteção se dá a partir da fina camada que é adsorvida na superfície do metal por meio da dissociação do composto volatilizado na superfície.

## 1.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE EIS E ENA

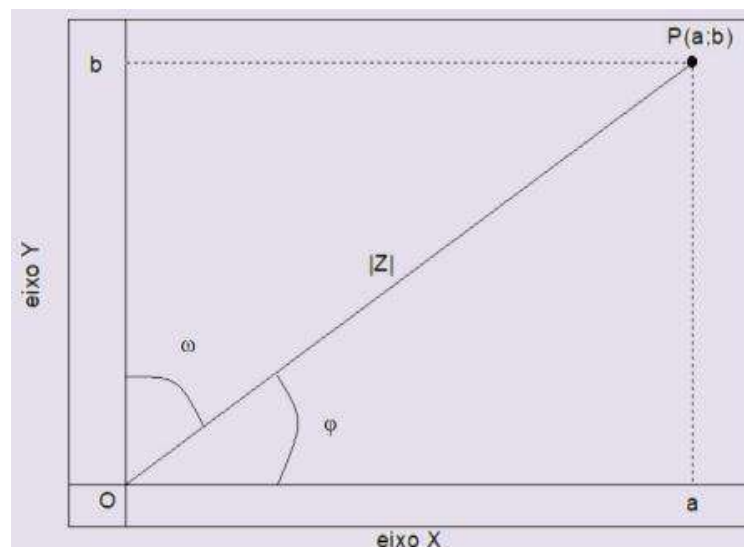
A verificação da resistência à corrosão de materiais pode ser feita por meio da realização de vários ensaios eletroquímicos, como o da perda de massa e curvas de polarização, estes que destroem a amostra a ser analisada. A destruição da amostra pode ser prejudicial para a análise, pois duplicatas ou posteriores novas análises podem ser necessárias, e a destruição da amostra não permite isso. Assim, duas técnicas disponíveis cujos ensaios não são destrutivos são a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) e Análise do Ruído Eletroquímico (ENA), sendo esta última desprovida da aplicação de potencial para verificação da corrosão.

Atualmente a técnica EIS é bastante empregada porque aplica por meio de um potenciostato, o potencial de circuito aberto com sobreposição de um potencial alternado senoidal de baixa amplitude. A medida de EIS é feita numa célula eletroquímica contendo 03 eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho (amostra a se analisar), eletrodo auxiliar de rede de platina de grande área e o eletrodo de referência para medida do potencial do eletrodo de trabalho. Estes eletrodos estão imersos num eletrólito que contém íons agressivos ao metal como os cloretos e íons  $H_3O^+$ . Os resultados experimentais das medidas de EIS são simulados por um circuito elétrico equivalente. A Figura 2 mostra um exemplo de circuito equivalente que pode ser utilizado, sendo R1, R2 e R3, os resistores e C1 e C2, os capacitores do circuito.

**Figura 2:** Exemplo de circuito equivalente

Fonte: RIBEIRO, 2020

O equacionamento para obtenção da impedância é baseado nas leis de Kirchhoff para circuitos contendo capacitores e resistores, e a impedância é obtida após a aplicação de Transformada de Laplace na equação, sendo obtidas a impedância real e a imaginária correspondentes, com o plano de Argand-Gauss apresentado na Figura 3 (RIBEIRO, 2020). Experimentalmente, são obtidas 10 medidas de impedância real e imaginária por década de frequência, e a impedância total constitui seu módulo, como mostrado na Equação 1. O ângulo de fase, constituindo a diferença de fase entre o potencial alternado aplicado e a corrente alternada gerada, resultando no arco-tangente do ângulo de inclinação do vetor impedância, tem sua equação apresentada na Equação 2.

**Figura 3:** Plano de Argand-Gauss para a impedância

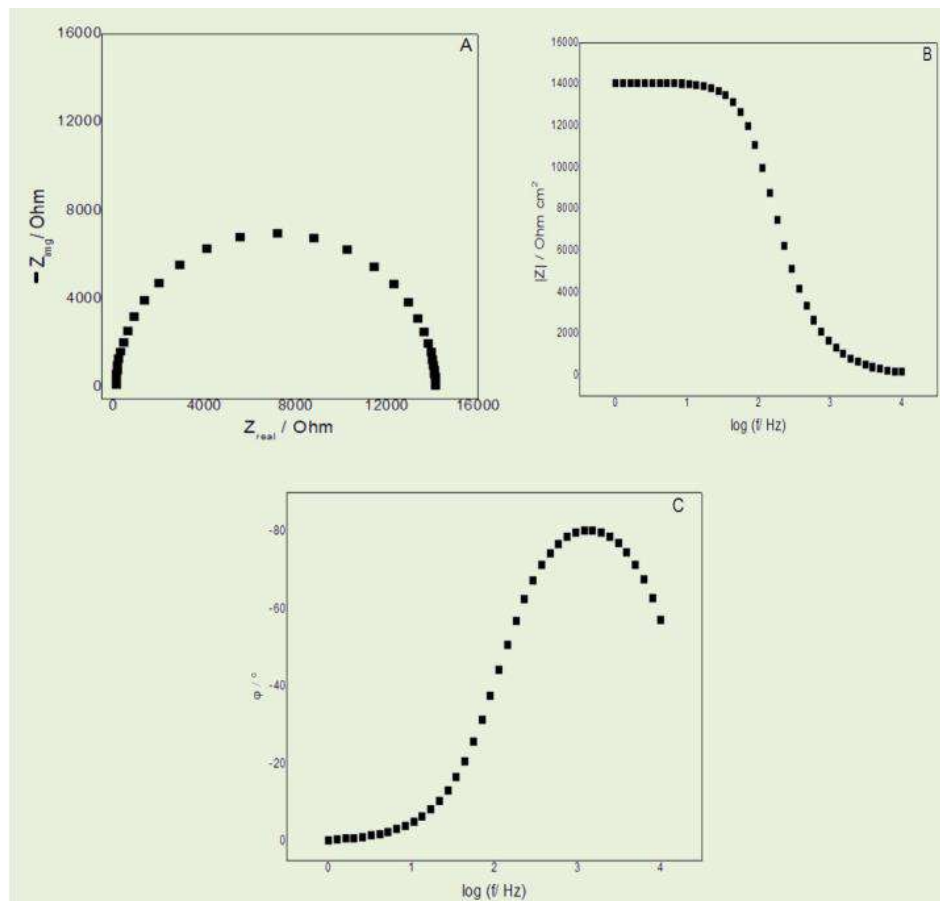
Fonte: RIBEIRO, 2020

$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \quad (1)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z_{imag}}{Z_{real}}\right) \quad (2)$$

Ao final do tratamento de dados, são obtidos três gráficos: impedância imaginária x impedância real, logaritmo do módulo da impedância x logaritmo da frequência e ângulo de fase x logaritmo da frequência, como exemplificado na Figura 4. O tratamento de dados é feito utilizando um software que ajusta os valores de  $Z_{real}$  e  $Z_{imag}$  a um circuito equivalente que representa o sistema eletroquímico. Entretanto, nestes circuitos os elementos capacitivos às vezes não se ajustam aos circuitos equivalentes, visto que as superfícies de materiais reais são heterogêneas e necessitam de um elemento de fase constante (CPE).

**Figura 4:** Exemplo dos gráficos gerados após obtenção de dados de EIS



**Fonte:** RIBEIRO, 2020

A outra técnica eletroquímica empregada para avaliar a corrosão dos metais é a ENA (COTTIS, 2001), o qual se baseia na medição das flutuações dos valores de corrente e potencial entre dois eletrodos de trabalho similares e de mesma área,

localizados em uma célula eletroquímica dotada de eletrodo de referência e eletrólito, durante um certo período de tempo. Nesta técnica, o potencial e corrente são medidos em circuito aberto com o potenciostato funcionando como um voltímetro de elevada impedância e de um amperímetro de resistência nula.

Para o tratamento de dados, usa-se a Transformada de Fourier para a transformação do domínio do tempo para o domínio da frequência. As medidas devem registrar um total de pontos de  $2^n$ , sendo  $n = 10, 11$  ou  $12$  para aplicar a Transformada de Fourier (FT). Os valores reais e imaginários de potencial e corrente em função da frequência obtidos pela FT fornecem seu PSD (*Power Spectrum Density*). A raiz quadrada da razão entre estes PSD constitui a função de resistência em função da frequência, como mostrado na Equação 3. Pela Equação 4 obtém-se a resistência à corrosão do material a ser analisado, e que pode ser comparado com a resistência obtida dos circuitos equivalentes na técnica de EIS.

$$Rsn = \sqrt{\frac{PSDE}{PSDi}} \quad (3)$$

$$Rsn^0 = \lim_{f \rightarrow 0} Rsn(f) \quad (4)$$

Os experimentos de EIS são realizados em um potenciostato, cujo custo de compra por importação é bastante elevado, enquanto os dados de ENA podem ser obtidos com voltímetros e amperímetros, tornando-se assim uma técnica mais barata.

## 2 OBJETIVOS

Nesta monografia foram estudados três materiais: a) parafusos de aço carbono revestidos com organometálicos, b) aço inoxidável 316L passivados para tanques industriais e c) inibidores voláteis de corrosão para projeteis balísticos contendo chumbo e cobre. A corrosão destes materiais foi avaliada pelas técnicas eletroquímicas, EIS e ENA, cujos resultados foram comparados.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MEDIDAS DE EIS E ENA

Os ensaios eletroquímicos realizados para as três aplicações discutidas nesta monografia foram muito semelhantes, visto que as mesmas técnicas para aquisição de dados de resistência à corrosão foram utilizadas para os três casos: EIS e ENA. Desse modo, uma descrição da aquisição de dados por meio das técnicas de EIS e ENA será apresentada nesta subseção.

##### 3.1.1 Medidas de EIS

As medidas de EIS foram feitas num Potenciostato/Galvanostato Gamry Reference 600, aplicando-se o potencial de circuito aberto e amplitude senoidal de 10 mV (rms), com varredura de frequência de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos por década. O eletrólito foi uma solução de NaCl 3,5 % (m/v) nas medidas com aço revestido e aço inoxidável. Os ensaios com inibidores dos projetéis balísticos foram feitos na solução de NaCl 0,010 mol/L com e sem adição do inibidor, com concentração 1 % (m/v). Os eletrodos de trabalho foram as amostras de parafusos revestidos, discos de aço inoxidável como recebido ou passivado e os projetéis balísticos contendo chumbo e cobre. O eletrodo auxiliar foi uma rede de titânio platinizada com 5 micrômetros de platina e como eletrodo de referência, o eletrodo de Ag/AgCl, KCl 3 mol/L com capilar de Luggin.

Os dados de EIS foram tratados por meio do programa ZView<sup>®</sup> (Scribner Associates), com cada aplicação tendo seu próprio circuito equivalente para ajuste dos dados experimentais. Os circuitos equivalentes utilizados para cada aplicação serão apresentados posteriormente.

##### 3.1.2 Medidas de ENA

As medidas de ENA foram feitas num Potenciostato/Galvanostato Gamry Reference 600, por meio do software ESA 410, realizando as medidas de potencial e corrente em função do tempo em condições de circuito aberto do ruído eletroquímico, sendo posteriormente tratados para obtenção da resistência. A frequência de

amostragem de aquisição foi de 2 Hz, e 2048 pontos experimentais para o potencial e a corrente foram coletados. O eletrólito foi uma solução de NaCl 3,5 % (m/V) nas medidas com aço revestido e aço inoxidável. Os ensaios com inibidores dos projetéis balísticos foram feitos na solução de NaCl 0,010 mol/L com e sem adição do inibidor com concentração de 1 % (m/v). Os eletrodos de trabalho foram 2 discos semelhantes de chumbo ou cobre com diâmetro de 3 mm e o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl, KCl 3 mol/L com capilar de Luggin.

No tratamento de dados para ENA, foi usada a função Transformada de Fourier no Excel segundo a metodologia desenvolvida por Barrozo *et al* (2020), obtendo-se primeiramente as funções PSD de potencial e corrente, e conseqüentemente a resistência à corrosão do ruído eletroquímico.

### 3.2 PARAFUSOS REVESTIDOS M14, CLASSE 10.9

Nesta aplicação, a amostra cuja resistência deve ser determinada é o parafuso P7294 fabricado pela Metaltork, apresentado na Figura 5, que têm as seguintes características de fabricação:

- Classe de resistência 10.9;
- Temperado e revenido;
- Sextavado flangeado M14-1,5X110;
- Aço carbono 41Cr4;
- Tratamento Superficial com flakes de zinco.

**Figura 5:** Parafuso P7294 da Metaltork



**Fonte:** Autoria própria, 2024

Inicialmente as amostras foram imersas em álcool propílico durante 5 minutos no ultrassom e secos com um secador a quente. Em seguida foram feitos os ensaios

eletroquímicos: medida do potencial de circuito aberto durante 20 minutos até estabilização do potencial, medida por 17 minutos e análise do ruído eletroquímico e finalmente, registro de EIS. Os experimentos foram feitos em duplicata tanto na parte roscada quanto na cabeça dos parafusos.

Para os ensaios de ENA, dois parafusos P7294 semelhantes de mesma área foram utilizados como eletrodos de trabalho. Para os experimentos na parte roscada, a altura imersa do parafuso foi de 80 mm, com um volume total na célula de 250 mL e área do parafuso de 57,2 cm<sup>2</sup>. Na cabeça, a altura imersa foi 30 mm, com volume total de 120 mL e área do parafuso de 48,7 cm<sup>2</sup>. Como exemplo de montagem experimental, para o experimento na parte roscada está mostrada na Figura 6; a montagem para o experimento na cabeça é feita de forma análoga, mas com o parafuso ao contrário.

**Figura 6:** Arranjo experimental para ENA na parte roscada



**Fonte:** Autoria própria, 2024

Para os ensaios de EIS, eletrólito e o eletrodo de referência foram os mesmos dos mencionados para medidas de ENA, assim como a montagem experimental, porém foi utilizado como eletrodo de trabalho o parafuso P7294 e como eletrodo auxiliar uma rede de titânio platinizada. Assim como para a montagem experimental

dos experimentos de ENA, é mostrada como exemplo para a parte roscada na Figura 7.

**Figura 7:** Arranjo experimental para EIS na parte roscada

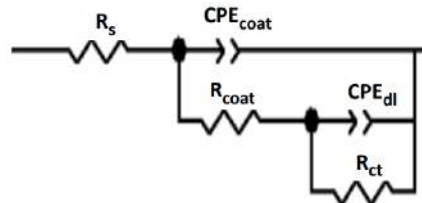


**Fonte:** Autoria própria, 2024

O circuito equivalente usado para tratar os dados de impedância está apresentado na Figura 8, assim como o significado de cada elemento contido nele.

**Figura 8:** Circuito equivalente usado para tratamento dos dados de EIS dos parafusos

Circuito equivalente do coating



$R_s$ ,  $R_{coat}$  e  $R_{ct}$  - resistência da solução eletrolítica, do poro no coating e transferência de carga, respectivamente.

$CPE_{coat}$  e  $CPE_{dl}$  elementos de fase constante do coating e da dupla camada elétrica

CPE substituiu o capacitor puro devido ao comportamento não ideal da superfície

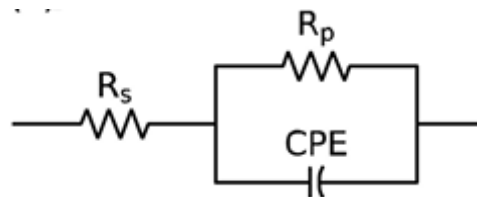
**Fonte:** Autoria própria, 2024

### 3.3 AÇO INOX 316L

As placas de aço inox 316 L empregados nos tanques industriais de armazenamento de suco de laranja foram fornecidas pela ACW Engenharia, Araraquara, SP. As amostras foram polidas com lixa 600 e 1200 para remoção de impurezas de suas superfícies, e em seguida foram submetidas à passivação galvanostática numa célula com eletrólito de ácido cítrico 7% (m/V) + nitrato de sódio 3% (m/V), corrente de 12 mA, durante 30 minutos e temperatura ambiente. As medidas de EIS e ENA foram feitas em NaCl 3,5 % (m/V). A área do eletrodo de trabalho exposta ao eletrólito foi de 0,16 cm<sup>2</sup>.

O circuito equivalente utilizado para o tratamento dos dados de EIS é apresentado na Figura 9, em que Revilla *et al* (2020) apresenta esse circuito como o melhor para o tratamento de dados de aço inox 316L passivado.

**Figura 9:** Circuito equivalente usado para tratamento dos dados de EIS do aço inox



Fonte: REVILLA *et al*, 2020

### 3.4 PROJÉTEIS DE CHUMBO E COBRE

Os projéteis de chumbo encamisado com cobre e apenas o chumbo foram fornecidos pelo Instituto de Criminalística de Campinas. Estas amostras foram cortadas numa cortadeira metalográfica da Buehler e polidas com lixa 600 e 1200. A área destas amostras exposta à solução de NaCl 0,010 mol/L foi de 0,16 cm<sup>2</sup>.

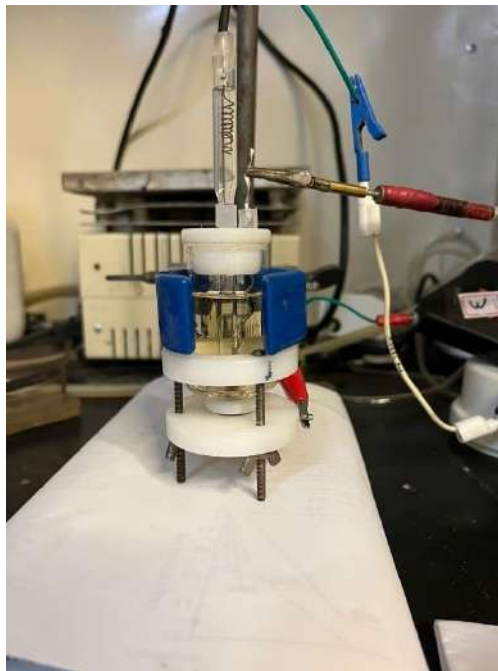
Foi medido o potencial de circuito aberto durante 10 minutos, quando permaneceu praticamente constante. Os ensaios de EIS foram feitos para os projéteis de chumbo e encamisado com cobre, na presença e ausência do inibidor VCI na solução de NaCl 0,010 mol/L.

Os ensaios de ENA foram feitos nas mesmas condições de EIS, mas empregando 02 eletrodos similares. As medidas de ENA foram obtidos com os seguintes eletrodos: a) Pb | Pb-Cl, b) Pb | Pb-Cl-Inib, c) Cu | Cu-Cl, d) Cu | Cu-Cl-Inib,

e) Pb|Cu-Cl, f) Pb|Cu-Cl-Inib. O eletrólito continha NaCl 0,010 mol/L e NaCl 0,010 mol/L + inibidor (Inib) 1% (m/V).

As medidas de EIS foram feitas numa célula eletroquímica com um orifício na base com um anel de vedação de 3,7 mm de diâmetro, como ilustrado na Figura 10. Nas medidas de ENA foi empregada a mesma célula, mas com outro eletrodo de mesma área mas embutido num tubo de vidro e fixada com epóxi, como apresentado na Figura 11.

**Figura 10:** Arranjo Experimental para as medidas de EIS



**Fonte:** Autoria própria, 2024

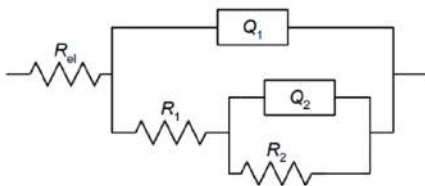
**Figura 11:** Arranjo Experimental para as medidas de ENA



**Fonte:** Autoria própria, 2024

Para tratamento dos dados advindos dos ensaios de EIS, foi utilizado o circuito equivalente apresentado na Figura 12, que mostra também o significado de cada elemento presente no circuito.

**Figura 12:** Circuito equivalente usado para tratamento dos dados de EIS dos projéteis



$R_{el}$  : resistência do eletrólito

Altas frequências.  $R_1$  : resistência transferência de carga da dissolução do metal

$Q_1$  : CPE, capacitância da dupla camada eletroquímica

Baixas frequências:  $R_2$  : resistência do filme superficial

$Q_2$  : CPE, capacitância do filme superficial

**Fonte:** Autoria própria, 2024

Para a microscopia óptica, as imagens foram obtidas no estereomicroscópio ZEISS com magnificação de 16 vezes. Na entrada das lentes foi acoplado um polarizador de luz HOYA para minimizar o reflexo da luz nas amostras. As amostras

de Pb, Cu e Pb|Cu imersas em solução de NaCl 3,5% com e sem adição do inibidor foram observadas durante 1, 2 e 7 dias.

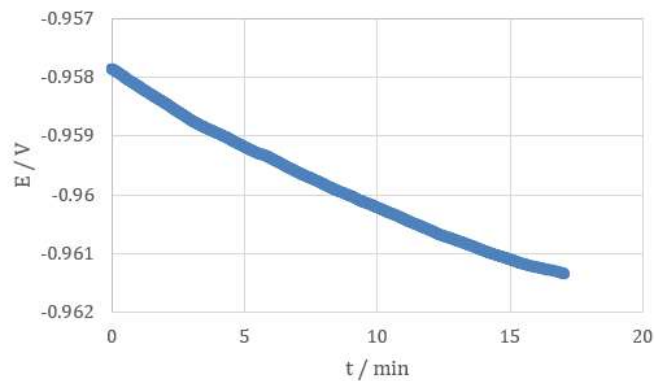
## 4 RESULTADOS

### 4.1 AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM PARAFUSOS GEOMET 10.9

Na parte roscada do parafuso, observam-se nas Figuras 13 e 14, as variações do potencial de circuito aberto e corrente em função do tempo, respectivamente. A partir destes dados foi obtida a variação do logaritmo da resistência do ruído eletroquímico ( $R_{sn}$ ) em função do logaritmo da frequência, que se encontra na Figura 15.

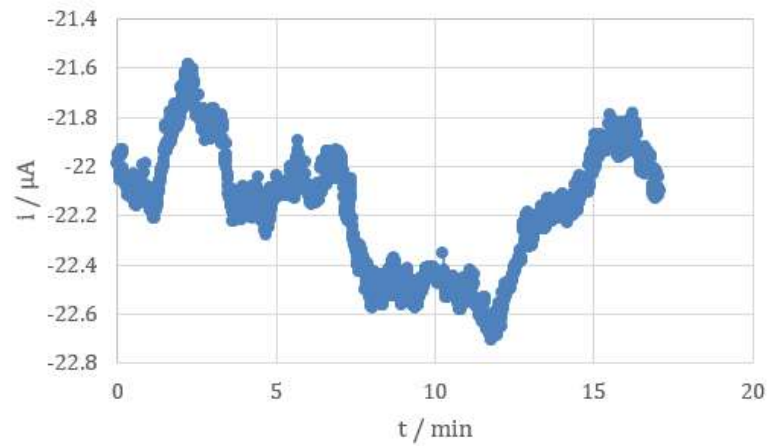
Na cabeça do parafuso, também foram medidas o potencial de circuito aberto e corrente nas Figuras 16 e 17, respectivamente, enquanto a Figura 18 mostra o gráfico de  $\log R_{sn}$  com  $\log$  da frequência.

**Figura 13:** Potencial em função do tempo medido para a parte roscada



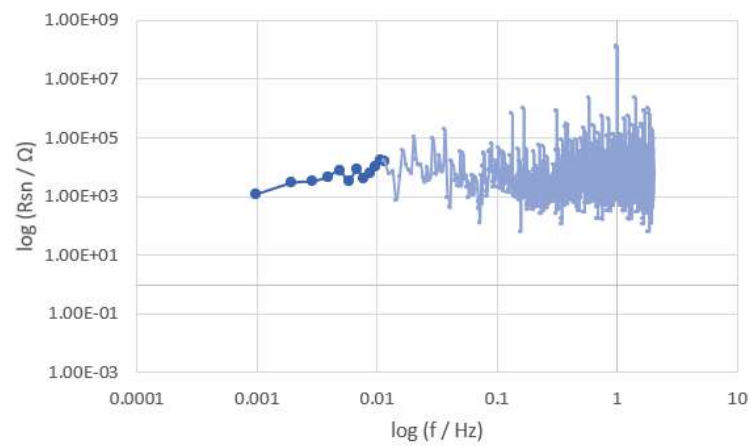
**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 14:** Corrente em função do tempo medida para a parte rosçada



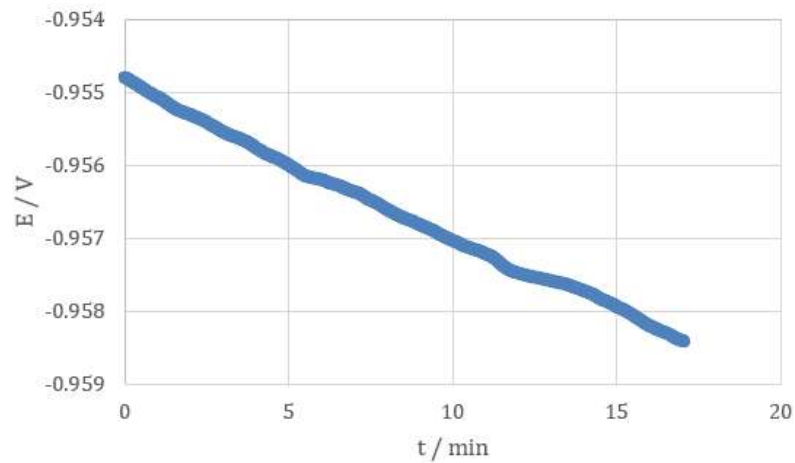
Fonte: Autoria própria, 2024

**Figura 15:** Resistência em função da frequência para a parte rosçada

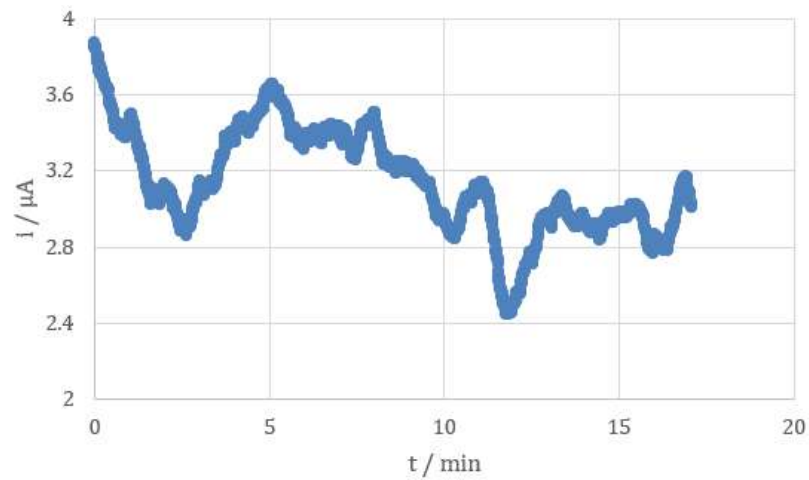


Fonte: Autoria própria, 2024

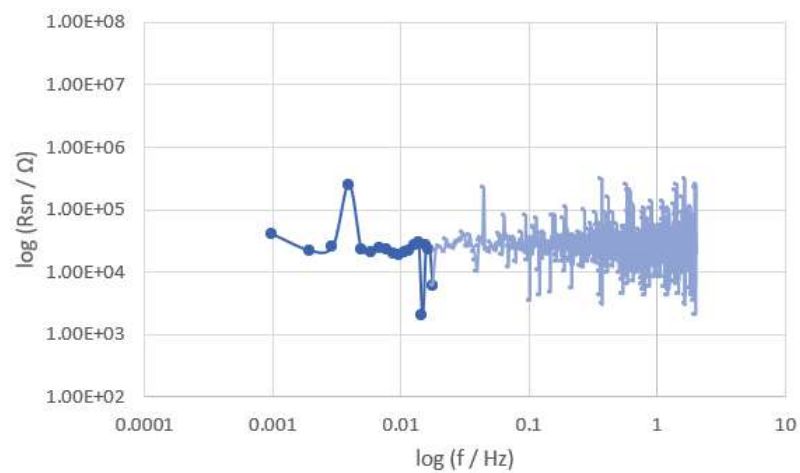
**Figura 16:** Potencial em função do tempo medido para a cabeça



Fonte: Autoria própria, 2024

**Figura 17:** Corrente em função do tempo medida para a cabeça

**Fonte:** Autoria própria, 2024

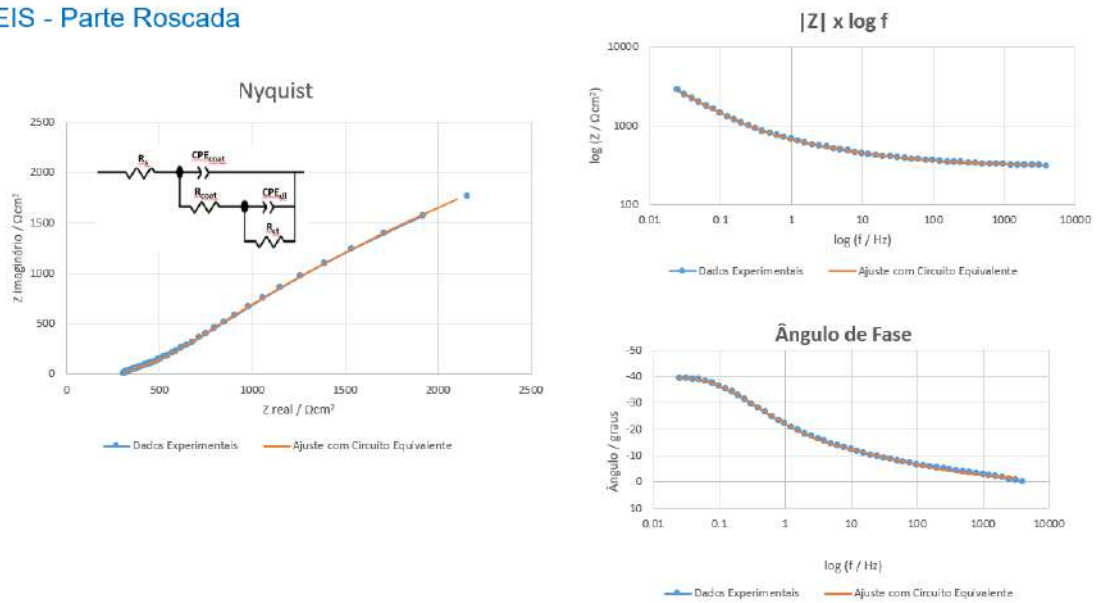
**Figura 18:** Resistência em função da frequência para a cabeça

**Fonte:** Autoria própria, 2024

Para as medidas de EIS, os gráficos de Nyquist e Bode obtidos contendo os dados experimentais e seu ajuste por meio de circuito equivalente estão dispostos na Figura 19 para a parte roscada, e 20 para a cabeça.

**Figura 19:** Resultados de EIS para a parte roscada

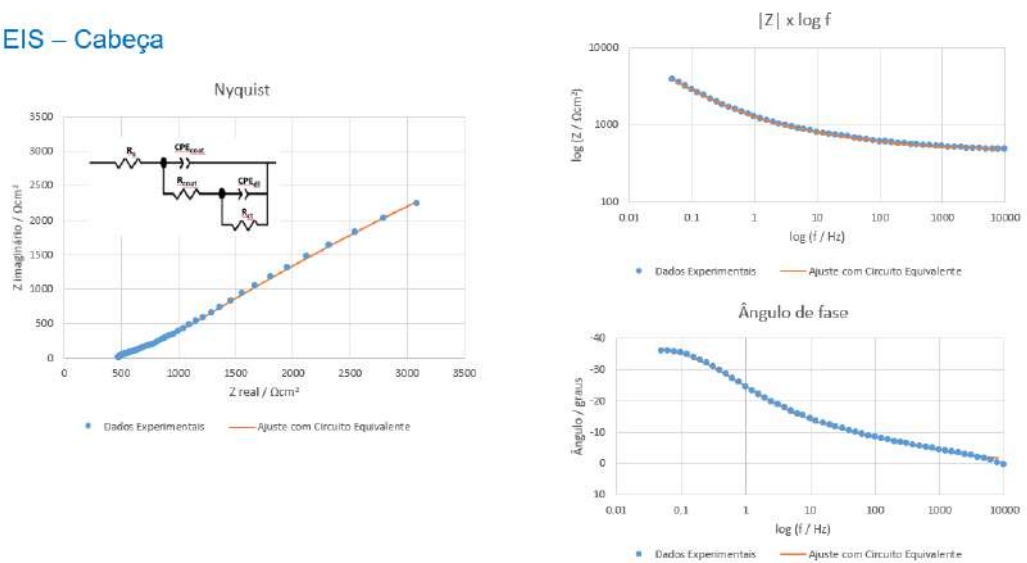
**EIS - Parte Roscada**



**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 20:** Resultados de EIS para a cabeça

**EIS – Cabeça**



**Fonte:** Autoria própria, 2024

A Tabela 1 mostra os resultados para os dados de EIS, sendo os números entre parênteses os erros associados ao uso do circuito equivalente, e a Tabela 2 mostra os de ENA.

**Tabela 1:** Resultados das medidas de EIS para os parafusos

Amostra $f_{\min}$	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPE1-T ( $\text{mSs}^n/\text{cm}^2$ )	$n_1$	R1 ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	CPE2-T ( $\text{mSs}^n/\text{cm}^2$ )	$n_2$	R2 (k $\Omega\text{cm}^2$ )	$\chi^2$
Rosca -1 25 mHz	37,4 (0,75)	0,26 (13)	0,51 (2,5)	0,11 (9,1)	0,42 (4,8)	0,45 (1,0)	21,1 (10)	$6,21 \cdot 10^{-3}$
Rosca -2 20 mHz	306 (0,48)	0,54 (15)	0,51 (4,5)	0,48 (20)	0,56 (16)	0,66 (4,8)	16,9 (16)	$3,93 \cdot 10^{-3}$
Cabeça - 1 16 mHz	540 (0,59)	0,22 (21)	0,49 (5,7)	0,62 (20)	0,32 (16)	0,58 (4,3)	30,3 (11)	$4,27 \cdot 10^{-3}$
Cabeça - 2 40 mHz	469 (0,57)	0,21 (20)	0,49 (5,2)	0,56 (20)	0,31 (15)	0,55 (3,8)	32,1 (12)	$2,78 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Autoria própria, 2024

**Tabela 2:** Resultados das medidas de ENA para os parafusos

Amostra	R (k $\Omega$ )
Rosca - 1	0,95
Rosca - 2	1,36
Cabeça - 1	0,73
Cabeça - 2	1,61

Fonte: Autoria própria, 2024

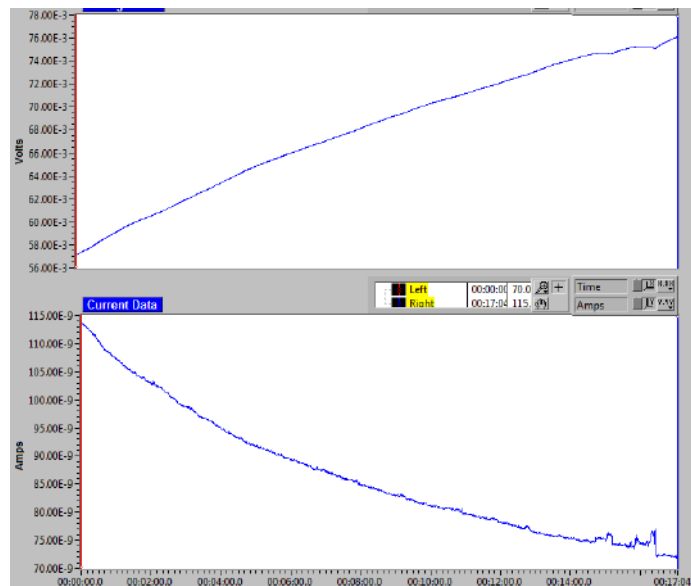
A Tabela 1 apresenta valores do CPE do revestimento e da dupla camada elétrica, que mostram que o revestimento e a interface entre o revestimento e o metal base apresentam valores de  $n$  próximos a 0,5, indicando processo difusional nos poros do revestimento e grande área de superfície, visto que possuem valores elevados de CPE para ambos os parafusos. O valor de resistência do revestimento é menor que na interfase metal-revestimento, indicando que a camada de superfície é mais ativa. Também é possível notar que a resistência contra a corrosão da cabeça é maior que a da parte roscada, o que é esperado, visto que a parte roscada apresenta maior área para ocorrência de corrosão, dotada de menor acesso para a sua proteção. Além disso, devido à geometria da parte roscada dotada de picos e vales bastante pronunciadas, torna mais difícil recobrir homoganeamente a superfície.

A Tabela 2 mostra os valores da resistência do ruído ( $R_{sn}$ ) obtido das medidas de ENA. Os valores de  $R_{sn}$  estão mais relacionadas com a resistência mais externa do revestimento em contato com a solução do NaCl. A comparação dos valores de R2 das medidas de EIS, relacionados com o revestimento em contato com a solução com os valores de  $R_{sn}$  mostram a mesma tendência das resistências da parte roscada e da cabeça do parafuso.

## 4.2 AVALIAÇÃO DA PASSIVAÇÃO DO AÇO INOX

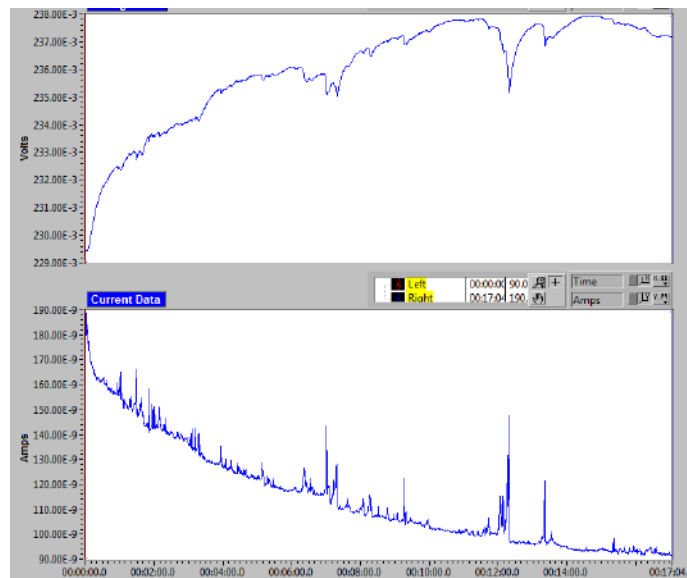
Os experimentos foram feitos com o aço inox como recebido, ou seja, sem a passivação, e após passivado. Diferentemente do que foi apresentado na seção anterior, os dados foram tratados por meio do próprio programa de tratamento para ENA do Gamry 600, mas que também fornece resultados de corrente e potencial em função do tempo e resistência à corrosão em função da frequência. Os gráficos de corrente e potencial em função do tempo para o aço inox como recebido estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 21 e 22, e os resultados obtidos de resistência à corrosão estão na Tabela 3.

**Figura 21:** Potencial e corrente em função do tempo para o aço inox como recebido



Fonte: Gamry 600, 2024

**Figura 22:** Potencial e corrente em função do tempo para o aço inox passivado



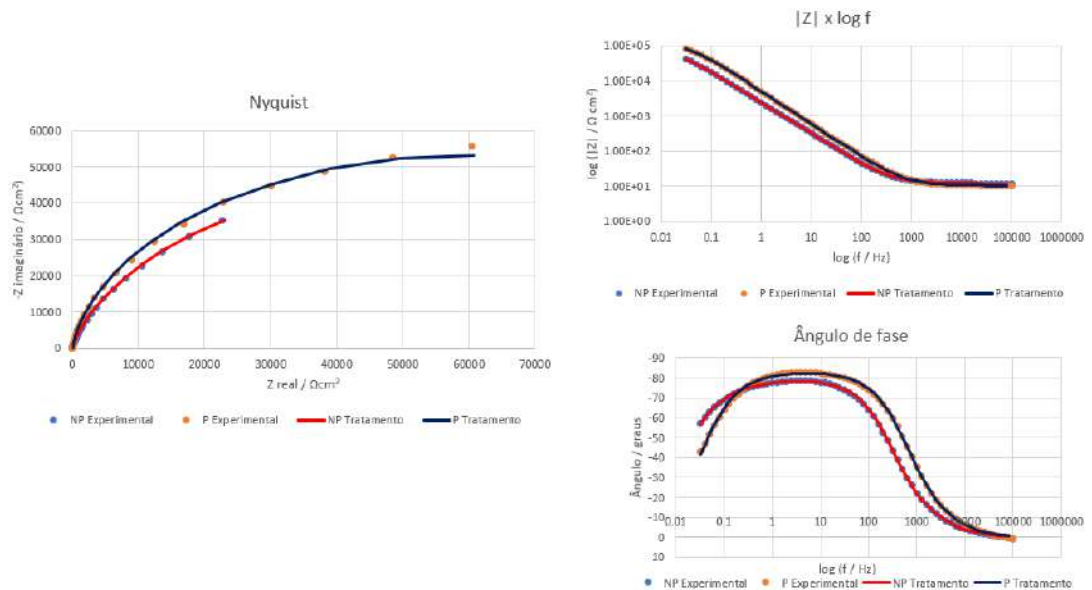
Fonte: Gamry 600, 2024

**Tabela 3:** Resultados de ENA para o aço inox

Amostra	R (k $\Omega$ )
Não passivado	130
Passivado	216

Fonte: Autoria própria, 2024

As mesmas amostras mencionadas na seção anterior foram utilizadas no experimento de EIS, sendo tratadas no programa Zview® com o circuito equivalente mencionado na Seção 3.3. Os gráficos obtidos de Nyquist e Bode para o aço como recebido e passivado encontram-se na Figura 23, e os resultados na Tabela 4.

**Figura 23:** Gráficos de EIS para o aço inox

Fonte: Autoria própria, 2024

**Tabela 4:** Resultados de EIS para o aço inox

Amostra $f_{\min}$	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	CPE-T ( $\mu\text{Ss}^n/\text{cm}^2$ )	n	R1 ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$\chi^2$
Não passivado 31 mHz	12,1 (0,30)	81,6 (0,33)	0,88 (0,09)	99,5 (2,2)	$1,86 \cdot 10^{-4}$
Passivado 31 mHz	10,7 (0,31)	36,7 (0,33)	0,92 (0,07)	118 (1,2)	$1,86 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Autoria própria, 2024

Primeiramente, em relação à técnica de ENA, temos pela Tabela 3 que a resistência à corrosão aumenta de 130 k $\Omega$  para 216 k $\Omega$  a partir da passivação, o que significa um aumento de cerca de 66 % neste parâmetro, demonstrando a eficácia da camada passiva formada na superfície do material. O outro parâmetro revelado por essa técnica é o potencial em função do tempo, em que a Figuras 21 e 22 revelam uma média de 66 mV para o aço inox como recebido e 235 mV para o aço passivado. Estes resultados de potencial revelam o mesmo que os de resistência à corrosão, que a passivação é responsável pelo aumento da proteção contra a corrosão do material, visto que um maior potencial indica que o material está menos suscetível a sofrer oxidação, e conseqüentemente corrosão (ATKINS & JONES, 2009).

Segundamente, em relação à técnica de EIS, a Tabela 4 mostra que a resistência contra corrosão do material (R1) aumentou de 99,5 k $\Omega$  para 118 k $\Omega$ , totalizando cerca de 20 %. Além disso, tem-se na Figura 23 um aumento no arco do

gráfico Nyquist passivado em relação ao não passivado, indicando aumento na resistência à corrosão, juntamente com os maiores valores indicados nos outros dois gráficos para o material passivado. Em relação ao valor do componente de fase constante, há uma diminuição de 81,6  $\mu\text{S}$  para 36,7  $\mu\text{S}$ , indicando que a capacitância da superfície do material diminuiu, o que demonstra um aumento na resistência à corrosão, visto que indica a ocupação da região pela camada passiva, além de uma superfície menos rugosa (CÓRDOBA-TORRES, 2017). Dessa maneira, os dois parâmetros mencionados, assim como na técnica de ENA, indicam o aumento na resistência à corrosão do aço inox após a passivação.

O aumento menos expressivo na resistência à corrosão após a passivação, comparado aos outros métodos apresentados nesta monografia, pode ter relação com o uso da temperatura ambiente no procedimento da passivação, conforme citado na Seção 3.3, que favorece menos a passivação que o uso de altas temperaturas nesse processo. A temperatura ambiente foi utilizada, entretanto, de modo a estudar a viabilidade da aplicação desta temperatura durante o procedimento industrial, que facilita a operação dos trabalhadores pela ausência da necessidade de trabalhar em altas temperaturas.

Por fim, os resultados obtidos a partir das duas técnicas são comparados. Assim como nos casos abordados nas seções anteriores, os resultados obtidos por meio das técnicas de ENA e EIS para o aço inox mostram a mesma tendência: que a resistência à corrosão aumenta por meio da passivação, fato verificado em todos os parâmetros de análise. Além disso, os resultados de resistência são parecidos, porém resultados ainda mais próximos poderiam ter sido obtidos se mais tempo tivesse sido utilizado para estabilizar os potenciais dos sistemas anteriormente à realização dos experimentos. Desse modo, assim como nas outras aplicações abordadas nesta monografia, os resultados apresentados pelas duas técnicas são comparáveis para avaliar a resistência à corrosão a partir da passivação do aço inox.

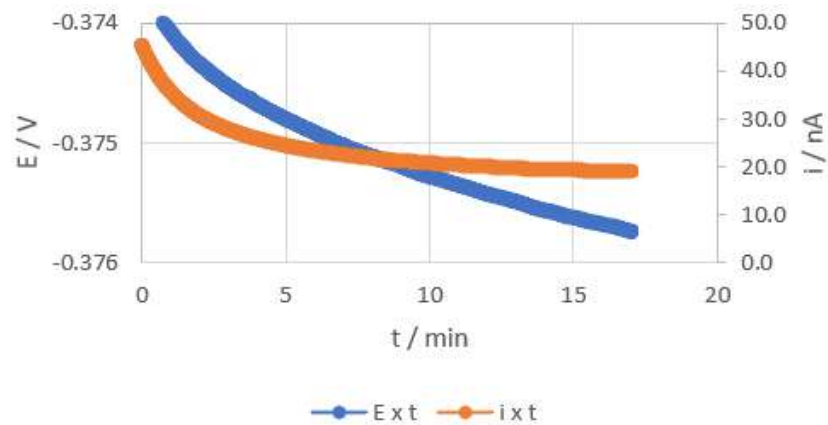
#### **4.3 AVALIAÇÃO DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM PROJÉTEIS DE COBRE E CHUMBO**

A corrosão dos projeteis de chumbo encamisado com cobre foi analisado na ausência e presença de inibidores voláteis de corrosão (VCI) composta de mistura de sais de aminas com ácido carboxílico e compostos a base de triazol fornecidas pela

empresa PGPack de Curitiba, PR. A corrosão dos projéteis foram avaliadas por medidas de EIS, ENA e microscopia óptica na presença e ausência do inibidor.

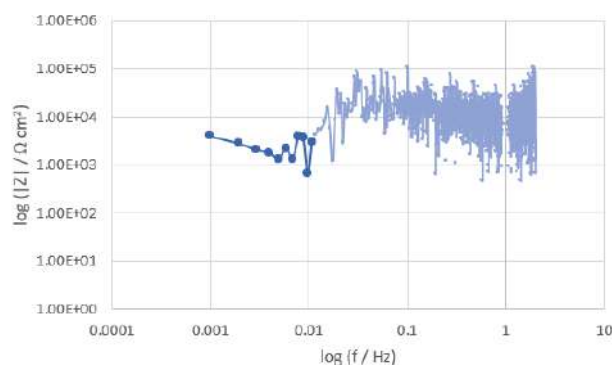
Os gráficos de potencial e corrente em função do tempo, bem como a resistência em função da frequência, são mostrados para os projéteis de chumbo sem adição de inibidor nas Figuras 24 e 25 e com a adição de inibidor nas Figuras 26 e 27, respectivamente. Para os projéteis de cobre, esses gráficos estão presentes na ausência de inibidor nas Figuras 28 e 29, e na presença de inibidor nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

**Figura 24:** Potencial e corrente em função do tempo para chumbo sem inibidor



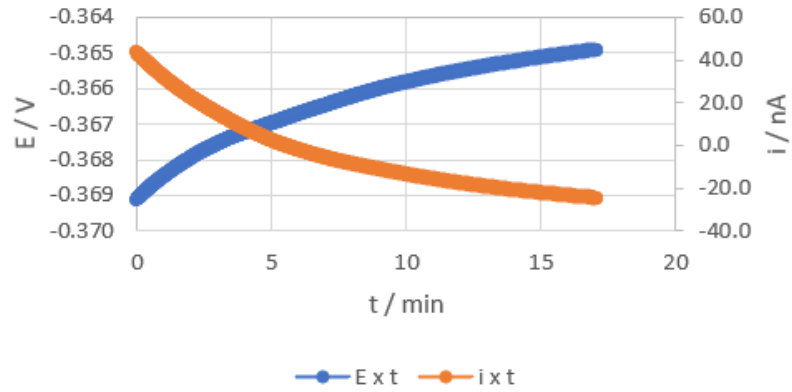
**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 25:** Resistência em função da frequência para chumbo sem inibidor



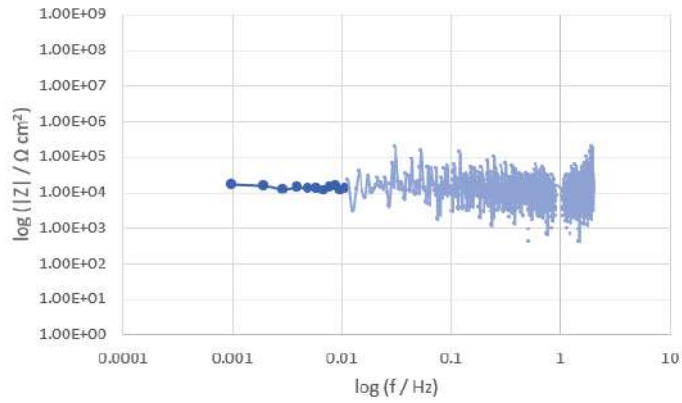
**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 26:** Potencial e corrente em função do tempo para chumbo com inibidor



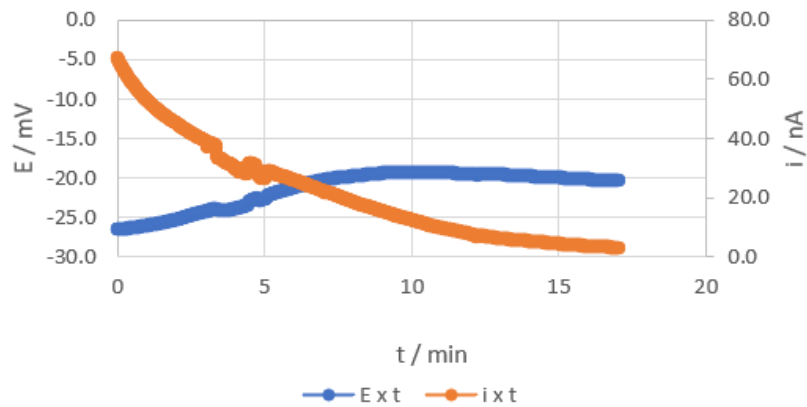
**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 27:** Resistência em função da frequência para chumbo com inibidor

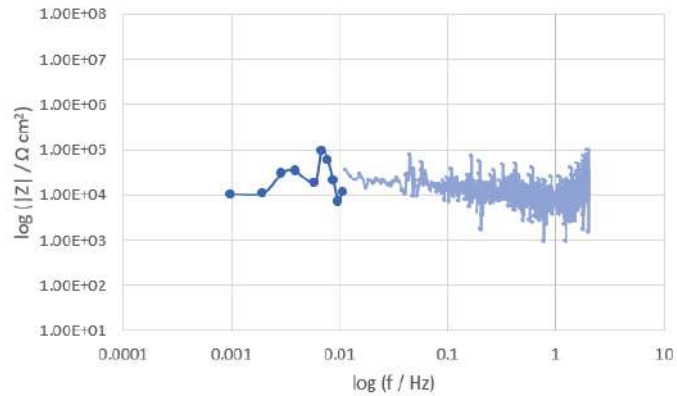


**Fonte:** Autoria própria, 2024

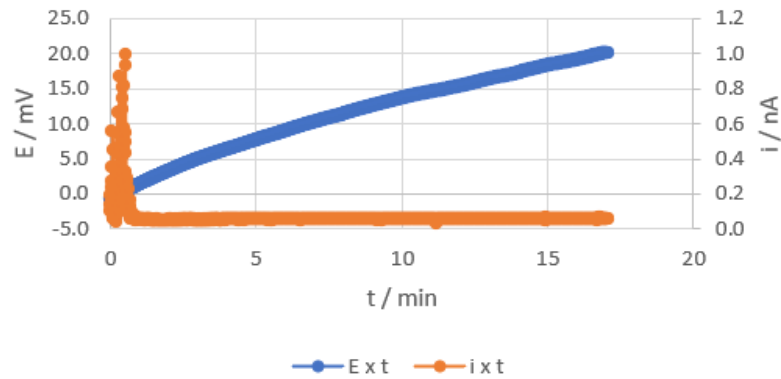
**Figura 28:** Potencial e corrente em função do tempo para cobre sem inibidor



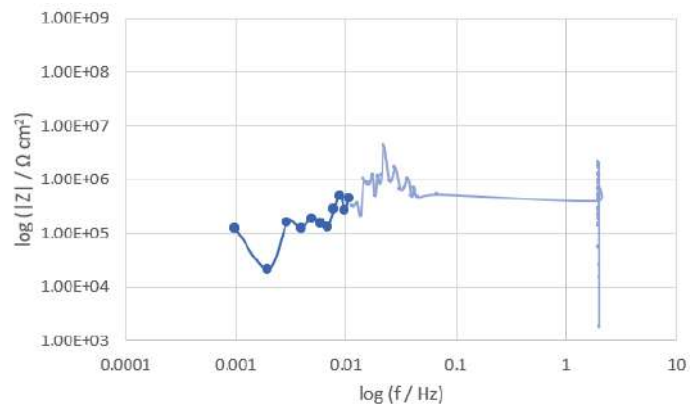
**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 29:** Resistência em função da frequência para cobre sem inibidor

Fonte: Autoria própria, 2024

**Figura 30:** Potencial e corrente em função do tempo para cobre com inibidor

Fonte: Autoria própria, 2024

**Figura 31:** Resistência em função da frequência para cobre com inibidor

Fonte: Autoria própria, 2024

Após o tratamento dos dados obtidos através do programa descrito, as resistências à corrosão dos quatro casos estudados foram obtidas. As resistências à corrosão das amostras chumbo sem inibidor (Pb | Cl), chumbo com inibidor (Pb | Inib),

cobre sem inibidor (Cu | Cl) e cobre com inibidor (Cu | Inib) estão dispostas na Tabela 5.

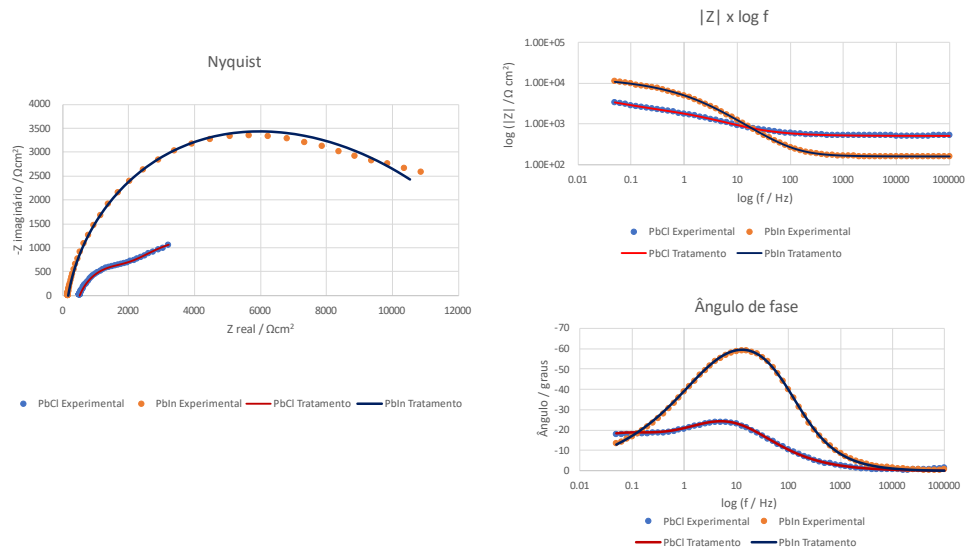
**Tabela 5:** Resultados de ENA para chumbo e cobre

Amostra	R (kΩ)
Pb   Cl	4,55
Pb   Inib	14,7
Cu   Cl	13,2
Cu   Inib	83,2

Fonte: Autoria própria, 2024

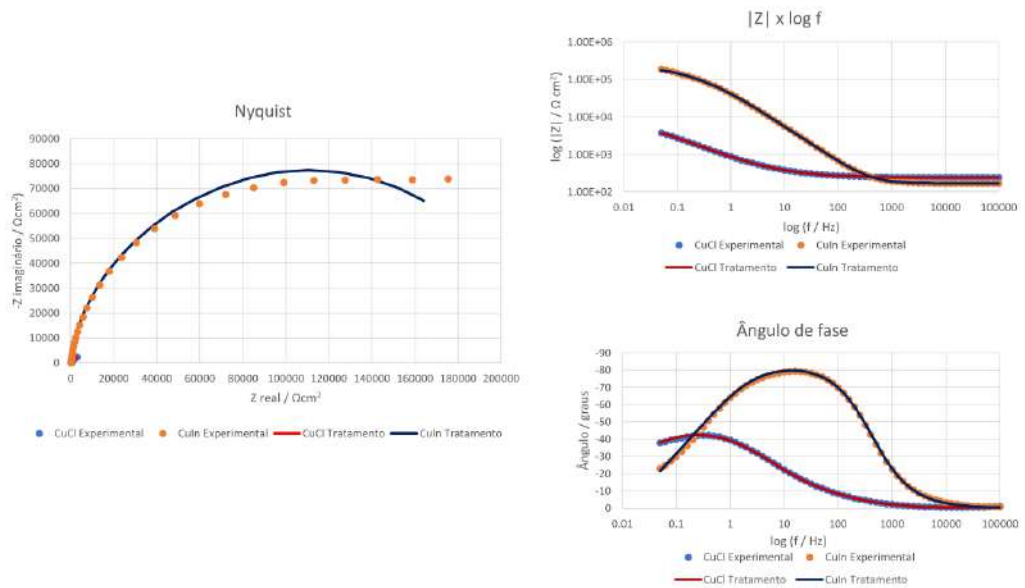
As mesmas amostras mencionadas na seção anterior foram submetidas ao experimento de EIS, e os dados obtidos foram tratados conforme o mencionado na seção 3.1, com a utilização do circuito equivalente apresentado na Seção 3.4. Os gráficos foram feitos no programa Excel, e os gráficos de Nyquist e Bode para as amostras de projéteis de chumbo estão dispostos na Figura 32, enquanto para as amostras de projéteis de cobre são apresentados na Figura 33.

**Figura 32:** Gráficos de EIS para o chumbo



Fonte: Autoria própria, 2024

**Figura 33:** Gráficos de EIS para o cobre



**Fonte:** Autoria própria, 2024

A partir do tratamento dos dados no programa Zview®, pôde-se obter o valor das resistências previstas no circuito equivalente que descreve a célula eletroquímica, apresentado na Seção 3.4, além dos valores dos componentes de fase constante. Esses resultados são apresentados na Tabela 6, em que também são apresentados os erros relativos ao ajuste entre parênteses e a somatória dos erros ao final da tabela.

**Tabela 6:** Resultados de EIS para chumbo e cobre

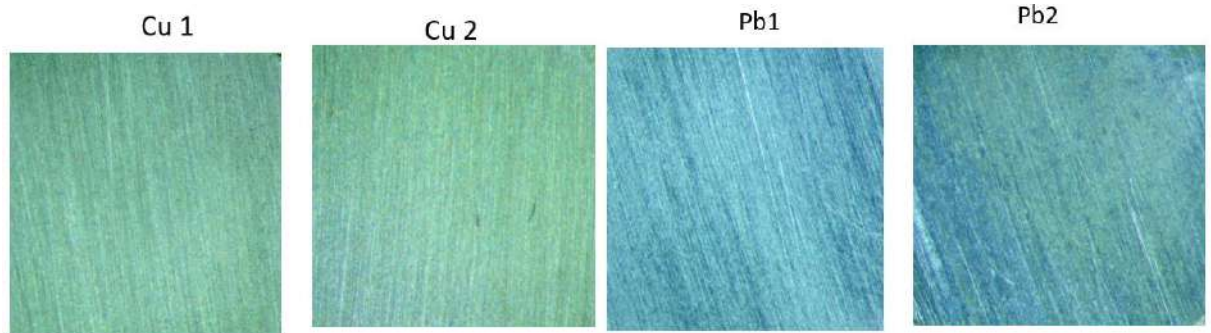
Amostra $f_{\text{min}}$	$R_s$ ( $\Omega \text{cm}^2$ )	CPE1-T ( $\mu \text{Ss}^n / \text{cm}^2$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ )	CPE2-T ( $\mu \text{Ss}^n / \text{cm}^2$ )	$n_2$	$R_2$ (k $\Omega \text{cm}^2$ )	$\chi^2$
Pb   Cl 20 mHz	529 (0,12)	99,0 (2,2)	0,67 (0,61)	1,76 (9,6)	877 (3,3)	0,58 (3,3)	4,04 (5,9)	$2,81 \cdot 10^{-5}$
Pb   Inib 50 mHz	158 (0,15)	22,4 (1,8)	0,85 (0,33)	4,79 (8,5)	103 (8,4)	0,48 (6,6)	9,17 (8,2)	$4,96 \cdot 10^{-5}$
Cu   Cl 31 mHz	243 (0,14)	84,7 (28)	0,80 (4,2)	0,07 (19)	380 (6,0)	0,57 (1,1)	12,2 (1,7)	$2,53 \cdot 10^{-5}$
Cu   Inib 50 mHz	169 (0,32)	3,68 (1,1)	0,94 (0,2)	101 (6,1)	9,16 (11)	0,72 (7,7)	119 (10)	$2,17 \cdot 10^{-4}$

**Fonte:** Autoria própria, 2024

A superfície dos metais foi avaliada com e sem a presença do inibidor em solução pelo período de uma semana, sendo fotografadas por meio da microscopia

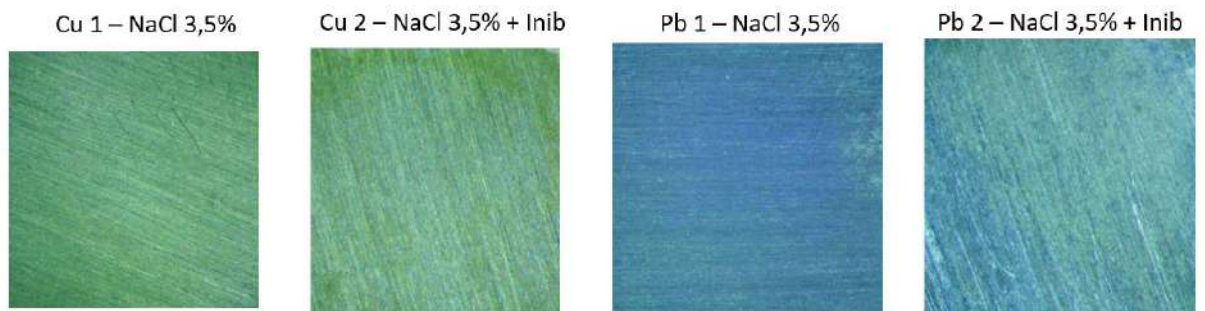
óptica as amostras antes da imersão, além de 1, 2 e 7 dias após a imersão. As imagens obtidas são apresentadas nas Figuras 34 a 37.

**Figura 34:** Microscopias ópticas antes da imersão



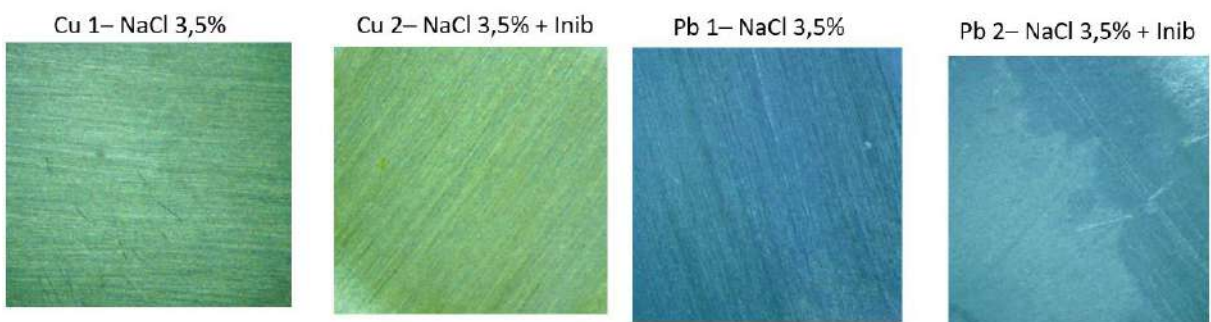
**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 35:** Microscopias ópticas 1 dia após a imersão

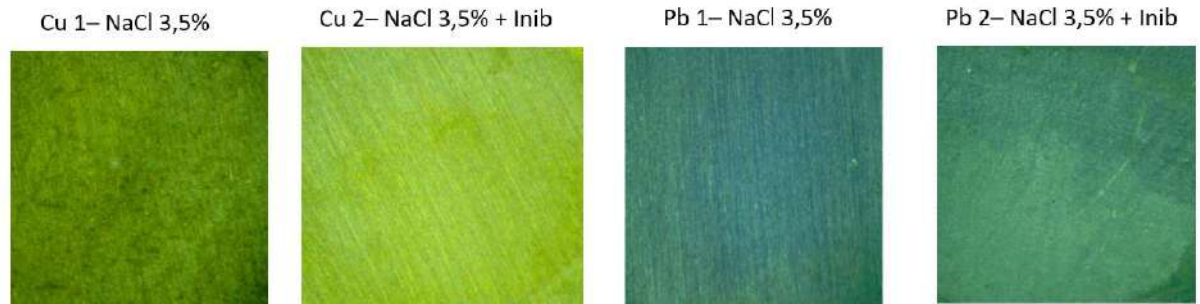


**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 36:** Microscopias ópticas 2 dias após a imersão



**Fonte:** Autoria própria, 2024

**Figura 37:** Microscopias ópticas 7 dias após a imersão

**Fonte:** Autoria própria, 2024

Em relação aos resultados de ENA, observa-se primeiramente que o cobre apresenta resistência à corrosão maior que o chumbo, visto que as resistências apresentadas na Tabela 5 são maiores para o cobre nos dois casos: sem e com inibidor; esse resultado é esperado, em razão do maior potencial padrão do cobre (+0,34 V) em relação ao chumbo (-0,13 V), o que indica que o chumbo será oxidado com maior facilidade em um ambiente oxidante como na presença de íons cloreto (ATKINS & JONES, 2009). Em segundo lugar, vê-se que a presença do inibidor fez com que a resistência à corrosão dos dois materiais aumentasse: para o chumbo aumentou cerca de 3,2 vezes, de 4,55 k $\Omega$  para 14,7 k $\Omega$ , enquanto para o cobre cerca de 6,3 vezes, de 13,2 k $\Omega$  para 83,2 k $\Omega$ . Dessa maneira, o experimento de ENA mostrou que o inibidor utilizado é eficaz para os materiais estudados, com destaque para o cobre, que teve sua resistência à corrosão aumentada em mais de 6 vezes por meio deste método de proteção contra corrosão.

Outro resultado que é fornecido pela utilização da técnica de ENA é o potencial em função do tempo durante o experimento, que mostra o quão suscetível o material está para ser corroído. Dessa maneira, esse dado é outra maneira de mostrar, mais qualitativamente, se o método de proteção contra corrosão está sendo eficaz ou não. Observando as Figuras 24 e 26, temos que o potencial aumentou da ordem de -375 mV para -368 mV com a ação do inibidor, demonstrando sua ação. Para as Figuras 28 e 30, observa-se um aumento de -20 mV para a ordem de 10 mV, demonstrando também um aumento mais expressivo na proteção contra corrosão com o uso do inibidor no material de cobre.

Os resultados de EIS, por sua vez, mostraram as mesmas tendências aos resultados de ENA: as resistências à corrosão do cobre, sem e com inibidor, são maiores às do chumbo para estas situações, e a presença do inibidor resulta no

aumento da resistência à corrosão, tendo em vista os resultados na Tabela 6. Para o chumbo, a resistência à corrosão do filme superficial, que é a resistência obtida em baixas frequências, aumentou cerca de 2,3 vezes, de 4,04 k $\Omega$  para 9,17 k $\Omega$  com a presença do inibidor, enquanto para chumbo aumentou cerca de 9,7 vezes, de 12,2 k $\Omega$  para 119 k $\Omega$ . Estes resultados reforçam o que foi apresentado para os resultados de ENA, que o inibidor é eficaz para a proteção do chumbo e do cobre contra a corrosão, sendo mais eficaz para o cobre.

Outro resultado fornecido pela técnica de EIS é a capacitância do sistema, em relação à dupla camada eletroquímica (CPE1) e ao filme superficial (CPE2). Para o chumbo, a capacitância da dupla camada eletroquímica diminuiu cerca de 4,4 vezes na presença do inibidor, de 99  $\mu$ S para 22,4  $\mu$ S, enquanto do filme superficial diminuiu cerca de 8,5 vezes, de 877  $\mu$ S para 103  $\mu$ S. Para o cobre, houve uma diminuição de cerca de 23 vezes na capacitância da dupla camada elétrica, de 84,7  $\mu$ S para 3,68  $\mu$ S, e para o filme superficial cerca de 41,5 vezes, de 380  $\mu$ S para 9,16  $\mu$ S. Tanto para os eletrodos de Pb como no Cu, observou-se que na presença do inibidor, os valores de CPE diminuem bastante, indicando diminuição da rugosidade superficial do eletrodo. A diminuição nos CPE pode ser causada pela adsorção do VCI na superfície do Pb e Cu, combinada com o ataque dos íons cloretos na superfície, produzindo um polimento na superfície e aumentando a espessura do filme superficial.

Desse modo, este resultado proveniente do experimento de EIS auxilia na comprovação que o inibidor é eficaz para ambos os metais, porém mais para o cobre.

Por fim, podemos comparar os resultados obtidos através dos dois experimentos: ENA e EIS; essa comparação é baseada na resistência obtida em baixas frequências, visto que é nessa região que o ENA opera. Olhando para as Tabelas 5 e 6, temos que os resultados obtidos para os dois experimentos são bem parecidos, principalmente se tratando dos experimentos sem a presença do inibidor. Além disso, mostram a mesma tendência de aumento expressivo na resistência na presença do inibidor, os dois evidenciando que esse aumento é maior para o cobre do que para o chumbo. Dessa maneira, os experimentos executados em ENA e EIS comprovam que estes métodos são comparáveis em relação à resistência à corrosão do material.

Em relação às micrografias apresentadas nas Figuras 34 a 37, temos que corroboram com os resultados obtidos nas medidas de ENA e EIS, mostrando que o inibidor está protegendo o Cu e Pb do ataque dos íons cloretos.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos das medidas de EIS e mostram a mesma tendência nos valores das resistências do ruído eletroquímico e da impedância. Desse modo, assim como nas outras aplicações abordadas nesta monografia, os resultados apresentados pelas duas técnicas são comparáveis para avaliar a resistência à corrosão a partir da passivação do aço inox.

Sobre a comparação entre as técnicas de EIS e ENA, observou-se que, nas três aplicações, os resultados de ambas as técnicas se mantiveram comparáveis, ainda que não idênticos. Tal constatação mostra que ambas as técnicas podem ser usadas para a avaliação da proteção contra corrosão e/ou corrosão, o que comprova que a técnica de ENA, mais barata e de mais fácil aplicação, pode ser utilizada em âmbito científico ou na indústria, juntamente com a técnica de EIS, para os fins citados. Conclui-se também que é mais recomendável o uso simultâneo das técnicas por hora, visto que os resultados obtidos para as duas técnicas não são idênticos, e mais estudos nessa área devem ser conduzidos para que a técnica de ENA possa ser usada para esses fins na ausência da técnica de EIS.

Em relação à avaliação da efetiva proteção contra corrosão dos materiais abordados nesta monografia, foi constatado a partir dos resultados obtidos dos experimentos que todas as técnicas foram eficientes para este fim, em especial o uso de VCI para proteção dos projéteis de cobre, que apresentou o maior aumento na resistência contra corrosão no trabalho todo. Dessa maneira, os resultados comprovaram a eficácia dos métodos de proteção contra corrosão abordados.

## REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. 5 ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009. 532 p.
- BARROZO, S. et al. **Electrochemical noise analysis to obtain the R<sub>sn</sub> value via FFT using Excel**. 2020. *Eclética Química Journal*, v. 45, n. 4, p. 57-70. Disponível em: <https://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/eletica/article/view/1172>. Acesso em: 24 out. 2024.
- 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.
- CISER. **Conheça os principais tipos de revestimento para parafuso e veja os usos**. 2022. Disponível em: <https://blog.ciser.com.br/tudo-sobre-fixadores/7-tipos-de-revestimento-para-parafuso/#:~:text=O%20revestimento%20organomet%C3%A1lico%20%E2%80%94%20ou%20geomet%C3%A9,merc%C3%BArio%20e%20chumbo%20esse%20processo%20%C3%A9%20mais%20sustent%C3%A1vel>. Acesso em: 12 out. 2024.
- CÓRDOBA-TORRES, P. **Relationship between constant-phase element (CPE) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity**. 2017. *Electrochimica Acta*, v. 225, p. 592-604. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616326330>. Acesso em: 28 out. 2024.
- COTTIS, R. A. et al. **Interpretation of electrochemical noise data**. *Corrosion Science*, v. 57, p. 265-285, 2001.
- DOS SANTOS Jr., A. G.; BIEHL, L. V.; ANTONINI, L. M. **Efeito do tratamento de passivação química na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e austenítico AISI 316L**. 2017. *Revista Matéria*, v. 23, n. 1. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/P4RXzHkyVpGskZ5cyxJWVKS/>. Acesso em: 13 nov. 2024.
- GUILHERME, L. H. **Influência da fase sigma na corrosão em microrregiões de juntas soldadas por processos MIG do aço inoxidável ANSI 316L**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- GUILHERME, L. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. **Qualificação da superfície de tanques de bioprocessamento asséptico ANSI 316L utilizando medidas eletroquímicas in situ**. 2022. *Revista Matéria*, v. 27, n. 4. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/RKDR3mZCYppWdYFF8h5w65m/?lang=pt>. Acesso em: 24 out. 2024.
- LUCIANO, M. A.; CASTRO, M. M. R.; LINS, V. F. C. **Resistência à corrosão de revestimento organometálico aplicado em tanques de combustível usando a espectroscopia de impedância eletroquímica em biocombustível – Parte I**. 2014. *Tecnol. Metal. Mater. Min.*, v. 11, n. 3, p.244-250. Disponível em: <https://tecnologiammm.com.br/doi/10.4322/tmm.2014.036>. Acesso em: 24 out. 2024.
- MAGALHÃES, L. **Aço Inox**. 2024. Disponível em: <https://www.todamateria.com.br/aco-inox/>. Acesso em: 12 out. 2024.

PROPEQ. **Inibidores de corrosão: o que são e quais os seus tipos?** 2023. Disponível em: <https://propeq.com/inibidores-de-corrosao-o-que-sao-e-quais-os-seus-tipos/>. Acesso em: 10 out. 2024.

REVILLA, R. I. et al. ***EIS comparative study and critical Equivalent Electrical Circuit (EEC) analysis of the native oxide layer of additive manufactured and wrought 316L stainless steel.*** 2020. Corrosion Science, v. 167, artigo 108480. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X19318128>. Acesso em: 28 out. 2024.

RIBEIRO, J. **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta nas Investigações Eletroquímicas.** 2020. Revista Virtual de Química, v. 12, n. 6, p. 1626-1641. Disponível em: <https://rvq.sbq.org.br/pdf/v12n6a19>. Acesso em: 24 out. 2024.

STUDIO SOLAR. **Escolhendo entre Parafusos Geomet e Parafusos Inox: Entendendo as Diferenças.** 2023. Disponível em: <https://studiosolar.com.br/escolhendo-entre-parafusos-geomet-e-parafusos-inox-entendendo-as-diferencas/>. Acesso em: 12 out. 2024.

VALENTE JUNIOR, M. A. G. **Avaliação de inibidores voláteis de corrosão por técnicas eletroquímicas sobre o aço.** 2014. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

YASENSKY, D.; REALI, J.; LARSON, C.; CARL, C. ***Citric Acid Passivation of Stainless Steel.*** Cabo Canaveral: Kennedy Space Center, 2009. Disponível em: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20110001362>. Acesso em: 13 nov. 2024.