

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Ação de inibidores voláteis de corrosão em aço carbono AISI 1020**

Cássia Luara Costella Acauan<sup>a</sup>, Lisete Cristine Scienza<sup>b</sup>

### ***Abstract***

The volatile corrosion inhibitors (VCIs) are temporary protective formed by mixtures of salts of organic compounds. These compounds tend to sublime and deposit on the metal surface to form a thin protective layer adsorbed to the metal, which impairs the corrosion reactions. Several factors may interfere in the inhibitory action of VCI's, including pH, concentration, exposure time, the nature of substrato, among many others. The aim of the present study was to evaluate the performance of commercial VCIs, in the liquid form (liquid VCI) and embedded in a polymer film (plastic VCI), on the corrosion protection of carbon steel. Samples of AISI 1020 carbon steel were exposed to VCIs during 24 h for the method of evaluating efficiency of inhibition and 48 h for the polarization curves. The efficiency of inhibition was determined by a method which simulates a high humidity environment. The potentiodynamic polarization curves were performed in 0.1 M NaCl solution. It was found that the liquid VCI presented an efficiency of about 40% higher compared to the plastic VCI. The adsorption of the inhibitor on the metallic surface caused ennobling of corrosion potential relative to unprotected steel, however it was more significant effect in the case of liquid VCI. The liquid VCI showed greater protective effect, reducing the both anodic and cathodic current densities.

**Keywords:** VCIs, carbon steel, corrosion.

### **Resumo**

Os inibidores voláteis de corrosão (VCIs) são protetivos temporários formados por misturas de sais derivados de compostos orgânicos. Estes compostos tendem a sublimar e depositar-se sobre a superfície metálica formando uma fina camada protetora adsorvida no metal, a qual dificulta as reações de corrosão. Vários fatores podem interferir na ação inibidora dos VCI's, incluindo pH, concentração, tempo de exposição, a natureza do substrato, entre muitos outros. O objetivo do presente estudo foi avaliar o desempenho das VCI comerciais, sob a forma líquida (VCI líquido) e incorporado numa película de polímero (plástico VCI), na proteção à corrosão do aço carbono. Amostras de AISI 1020 aço carbono foram expostas a VCI durante 24 h para o método de avaliação da eficiência de inibição e 48 h para as curvas de polarização. A eficiência de inibição foi determinada através de um método que simula um ambiente de alta umidade. As curvas de polarização foram realizadas em solução de NaCl 0,1

<sup>a</sup> Estudante de Engenharia Química - Universidade de Caxias do Sul

<sup>b</sup> PhD - Professor adjunto - Universidade de Caxias do Sul

---

M. Verificou-se que o líquido VCI apresentou uma eficácia de cerca de 40 % superior em comparação com o plástico VCI. A adsorção do inibidor na superfície do metal provocada enobrecimento do potencial de corrosão em relação ao aço desprotegido, no entanto, era um efeito mais significativo no caso do líquido VCI. O VCI líquido mostrou maior efeito protetor, reduzindo ambas as densidades de corrente anódica e catódica.

**Palavras-chave:** VCIs, aço carbono, corrosão.

## **Introdução**

---

A corrosão é um fenômeno que pode ocorrer em qualquer material metálico por ação química ou eletroquímica. A deterioração deste material é extremamente prejudicial, causando alterações em sua estrutura e propriedades mecânicas e químicas. Nas indústrias, este fenômeno ocorre nas mais diversas áreas, durante etapas de fabricação, estocagem e/ou transporte de produtos. Por esse motivo, a prevenção à corrosão nos processos produtivos é de extrema importância, tanto em termos econômicos como técnicos, para garantir a funcionalidade do produto.

O custo relacionado a problemas de corrosão pode ser parte significativa dos gastos de diversos negócios, visto que em muitos casos a recuperação dos materiais oxidados não é possível. Para evitar os prejuízos, as empresas utilizam de métodos que tendem a diminuir ou inibir o risco de corrosão durante seus processos. Dentre os mais comuns, encontram-se os protetivos temporários, os quais possuem facilidade de aplicação e remoção, evitando a oxidação dos materiais metálicos durante períodos de tempo relativamente curtos. Nesta categoria incluem-se os produtos como óleos, graxas, os inibidores voláteis de corrosão (VCIs) e embalagens, entre outros.

Os VCIs auxiliam na redução da oxidação, não geram danos ao material e podem ser facilmente removidos após o uso. São produtos que possuem em sua estrutura substâncias inibidoras, as quais tendem a volatilizar-se e depositar-se sobre o material metálico, formando barreiras contra a umidade e outras substâncias agressivas. A grande diferença destes inibidores está na sua capacidade de transportar-se da condição inicial até o metal a ser protegido (1).

Atualmente os VCIs são geralmente formados por sais orgânicos, como benzoatos e carbonatos de aminas, os quais têm sua ação inibidora proveniente dos radicais ácidos, nitritos e cromatos, entre outros. Já os cátions orgânicos, como a dicitlohexilamina e o dicitlohexilamônio, são responsáveis pelo arraste destes inibidores até a superfície do metal (2). Os sais inibidores, geralmente provenientes da reação entre uma base fraca volátil e um ácido fraco, apesar de ionizáveis em água, são resistentes à hidrólise, de maneira que a estabilidade do filme é mantida por mais tempo e em diversas condições (3).

De acordo com Cardoso et al. (4), o desempenho destes materiais não sofre mudanças significativas, mesmo quando o metal já foi exposto ao ambiente corrosivo por algum tempo. Essa característica está relacionada a diversas variáveis como o meio de propagação, a composição do VCI, a pressão de vapor e a estrutura metálica (4).

De maneira geral, os VCIs podem ser divididos em dois grandes grupos de acordo com seu estado físico inicial: sólidos e líquidos. (5). Os VCIs sólidos constituem a mais antiga forma e também a responsável pela designação de inibidor volátil. Tratam-se de protetivos

impregnados em materiais sólidos, os quais sublimam e atingem a superfície metálica por convecção e difusão (6). Os VCIs são extrudados juntamente com materiais poliméricos ou incorporados a bases celulósicas como papel, papelão, rafta, entre outros. Isso faz com que o produto seja liberado para o ambiente gradativamente, aumentando o tempo de duração do mesmo (7). A principal característica deste tipo de VCI é o transporte das partículas na fase gasosa, o qual permite a aplicação sem contato direto. O filme formado por esse tipo de inibidor é muito fino e não interfere na superfície metálica, ou seja, após sua aplicação não há resíduos ou películas aparentes sobre os metais (8).

A utilização de VCIs na forma líquida consiste em dissolver os compostos inibidores em um solvente líquido, o qual servirá como solução inibidora. A aplicação deste protetivo, diferentemente do VCI sólido, exige um contato direto através de imersão, pulverização ou fricção do produto sobre o metal. Após algum tempo o solvente evapora, deixando na superfície metálica os sais inibidores na forma de cristais (2). A vantagem deste método está na espessura da camada obtida, a qual é maior do que a formada pelas moléculas gasosas. Por outro lado, além da dificuldade de aplicação, os VCIs líquidos deixam resíduos salinos no metal que podem ser indesejáveis em alguns produtos. O nível de resíduo depende da forma de aplicação e do formato da peça, o qual pode facilitar o acúmulo do líquido em determinadas regiões (9).

A diversidade destes inibidores é cada vez maior, de maneira que diferentes composições e formas são encontradas no mercado. A compreensão do produto, do meio de utilização, bem como do mecanismo de funcionamento é imprescindível para a escolha correta do VCI. Diferentes protetivos podem apresentar uma eficiência divergente ao serem aplicados em um mesmo material, sob condições idênticas. Portanto, é necessário avaliar o desempenho destes compostos a fim de inibir ao máximo possível os efeitos da corrosão.

Este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de VCIs comerciais, na forma líquida (VCI líquido) e incorporado a um filme polimérico (plástico VCI) aplicados em aço carbono a fim de determinar a eficiência de inibição dos mesmos por métodos gravimétrico e eletroquímico.

## **Metodologia**

---

### *Materiais*

Os materiais utilizados como amostras nos ensaios tratam-se de chapas de aço AISI 1020, com 1,5 mm de espessura ou barras de aço AISI 1020 com 35 mm de diâmetro e 15 mm de espessura, dependendo do método utilizado. Todos os substratos metálicos foram lixados com lixa P100 e limpos com álcool isopropílico 99,8%.

Empregou-se como VCI líquido o produto comercial IVCyr DS 1025 STD, composto por um sal de amina carboxilada na concentração de 40%. Para o inibidor impregnado em polímero, utilizou-se um filme plástico VCI, translúcido, com 40 µm de espessura. A composição do plástico VCI não foi informada pelo fabricante.

### *Método da eficiência de inibição*

O método empregado para avaliação da eficiência de inibição consistiu em expor as amostras à umidade, baseado no método proposto por Zhang et al. (1), os corpos de prova são mantidos suspensos, em recipientes de vidro, com uma pequena quantidade de água destilada em seu interior. O sistema é fechado e conservado em estufa sobre temperatura de 70 °C para acelerar

o processo. No presente trabalho foram utilizados recipientes de 500 mL, com 25 mL de água destilada em seu interior. Os sistemas foram isolados com um filme plástico e as amostras foram suspensas com fio de nylon, conforme mostrado na Figura 1. A temperatura de trabalho foi mantida entre 68 °C e 75 °C em estufa durante 18 dias. Após a pesagem dos corpos de prova foi verificada a perda de massa ocasionada pelo processo de corrosão para calcular a taxa de corrosão de acordo com a Equação 1 (1). Considerou-se para o cálculo uma área superficial de 3586 mm<sup>2</sup> por amostra e 432 h de exposição. Com os valores de taxa de corrosão, determinou-se a eficiência de inibição à corrosão através da Equação 2 (1). O ensaio foi realizado em triplicata.

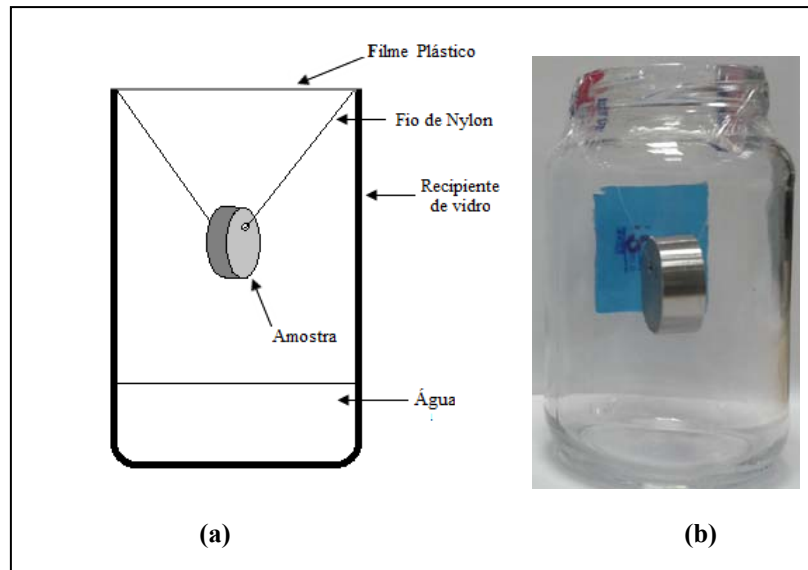


Figura 1 – Método de avaliação da eficiência de inibição. (a) Esquema do dispositivo utilizado e (b) imagem do sistema real com plástico VCI.

$$CR = \frac{W_0 - W_1}{A \times t} \quad (1)$$

Sendo:

CR: taxa de corrosão.

W<sub>0</sub>: massa inicial do metal.

W<sub>1</sub>: massa do metal após um tempo de exposição.

A: área do metal.

t: tempo de exposição.

$$IE\% = \frac{CR_1 - CR_2}{CR_1} \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

IE%: eficiência percentual de inibição à corrosão.

CR<sub>1</sub>: taxa de corrosão sem inibidor.

CR<sub>2</sub>: taxa de corrosão com inibidor.

### Curvas de polarização

Os ensaios foram realizados com o auxílio de um potenciostato IviumStat. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas a partir do potencial catódico na direção anódica,

utilizando uma solução de NaCl 0,1 M. Os corpos de prova foram chapas de aço, onde a área de teste foi delimitada em 1 cm<sup>2</sup>, através do emprego de cera de abelha nas demais áreas. Uma das amostras foi submetida à imersão no VCI líquido e outra foi embalada no plástico VCI, durante 48 h, conforme a metodologia utilizada por Kina (10). Uma amostra sem protetivo foi utilizada para fins comparativos. A célula eletrolítica foi composta de um eletrodo de trabalho (amostra), um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) com KCl acoplado em um capilar de Luggin e um contraeletrodo de platina. Foi aplicada uma velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup> e uma variação de -300 mV (ECS) até +300 mV (ECS) em torno do potencial de circuito aberto. Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica são apresentados na forma de gráficos do potencial em V (ECS), em função do logaritmo da densidade de corrente (I) em A.cm<sup>-2</sup>. A eficiência de inibição à corrosão foi calculada pela Equação 3 (11). O ensaio foi realizado em triplicata.

$$\eta\% = \frac{i_{corr}^* - i_{corr}}{i_{corr}^*} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

$\eta\%$ : eficiência percentual de inibição.

$i_{corr}^*$ : densidade de corrente de corrosão na ausência de inibidor.

$i_{corr}$ : densidade de corrente de corrosão na presença de inibidor.

O ensaio de eficiência consiste em simular um ambiente de elevada umidade, no qual é colocada a amostra que se pretende avaliar. Percebeu-se no primeiro dia que as barras de aço sem protetivo iniciaram o processo de corrosão imediatamente, enquanto que as amostras submetidas aos VCIs não apresentaram nenhum sinal de oxidação, conforme mostra a Figura 2. A evolução da corrosão com o tempo é apresentada na Tabela 1.

O processo de corrosão da amostra com plástico VCI iniciou após 72 h de ensaio e a sua evolução foi mais lenta em comparação ao aço sem inibidor. Após a primeira semana de exposição a amostra passou a se comportar de maneira similar ao aço carbono sem inibidor, demonstrando aceleração do processo de corrosão. Este fato mostra que o inibidor foi eficiente no início do processo, mas sua eficiência foi reduzida após certo período devido à extinção da camada protetora criada pelo VCI, possivelmente ocasionada pela solubilização no vapor d'água presente no meio.

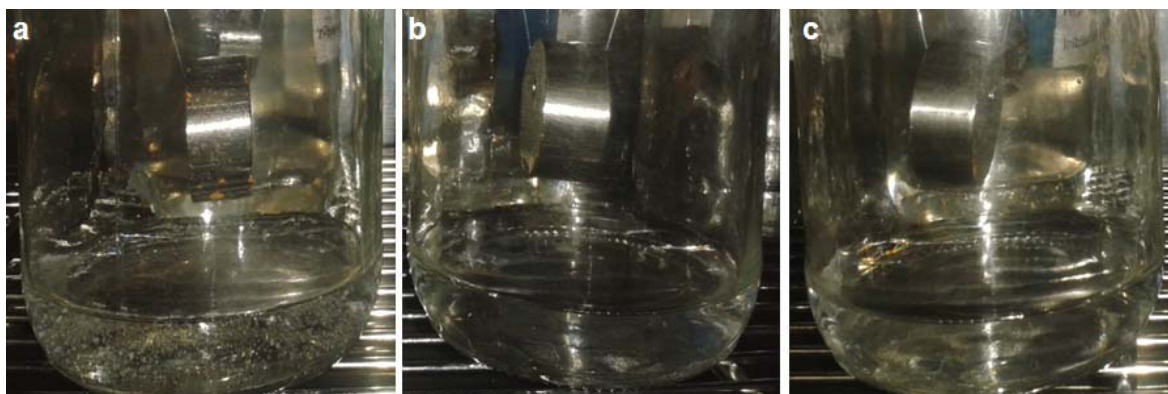


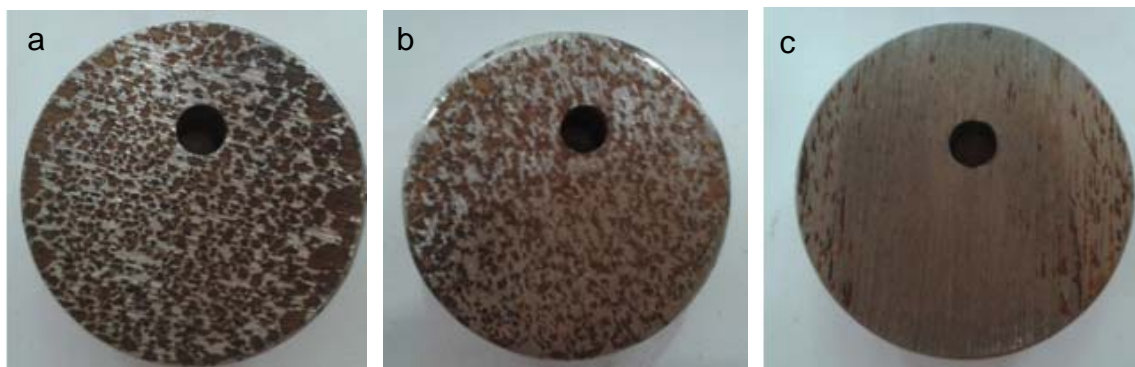
Figura 2 - Corpos de prova após 24 horas de exposição à umidade: (a) sem inibidor, (b) com VCI líquido e (c) com plástico VCI.



**Tabela 1 - Evolução da corrosão no método e avaliação de eficiência de inibição**

Tempo de ensaio (h)	Amostra sem inibidor	Amostra com plástico VCI	Amostra com VCI líquido
0	sem oxidação	sem oxidação	sem oxidação
24	pontos de corrosão	sem oxidação	sem oxidação
48	corrosão em toda a superfície	sem oxidação	sem oxidação
72	corrosão em toda a superfície	pontos de corrosão	sem oxidação
168	corrosão em toda a superfície	pontos de corrosão	sem oxidação
192	corrosão em toda a superfície	corrosão em toda a superfície	sem oxidação
216	corrosão em toda a superfície	corrosão em toda a superfície	sem oxidação
360	corrosão em toda a superfície	corrosão em toda a superfície	sem oxidação
384	corrosão em toda a superfície	corrosão em toda a superfície	pontos de corrosão
408	corrosão em toda a superfície	corrosão em toda a superfície	pontos de corrosão
432	corrosão em toda a superfície	corrosão em toda a superfície	pontos de corrosão

A amostra com VCI líquido não sofreu corrosão aparente até o 15º dia de exposição. No 16º dia foi possível perceber um início de oxidação na extremidade da peça. No entanto, o aspecto visual dos produtos de corrosão mostrou-se diferente das demais amostras, formando linhas que acompanhavam as depressões superficiais ocasionadas pelo corte da peça. Os cristais formados pelo VCI líquido também são removidos do metal pela umidade do ar, no entanto o processo ocorre mais lentamente devido à possível maior espessura inicial da camada inibidora e/ou à maior estabilidade dos compostos que constituem o VCI líquido. A Figura 3 mostra o aspecto das amostras após 18 dias de exposição.



**Figura 3 - Amostras antes e após o ensaio de eficiência de inibição: (a) sem inibidor, (b) com plástico VCI e (c) com VCI líquido.**

É possível perceber uma grande diferença entre a amostra com VCI líquido e as demais. Os produtos de corrosão para as amostras sem protetivo e com plástico VCI apresentaram-se em formato esférico, aparentemente mais intenso no caso do aço não protegido, assemelhando-se à corrosão alveolar. No caso da amostra com VCI líquido, a corrosão manifestou-se na forma de linhas, seguindo a orientação das depressões da superfície lixada. Percebe-se que a corrosão deste último ocorreu apenas nas extremidades da peça, indicando a formação de um filme protetivo irregular. Estas irregularidades podem ter originado zonas de aeração diferencial, intensificando a corrosão através da formação de pilhas. Com os valores de taxa

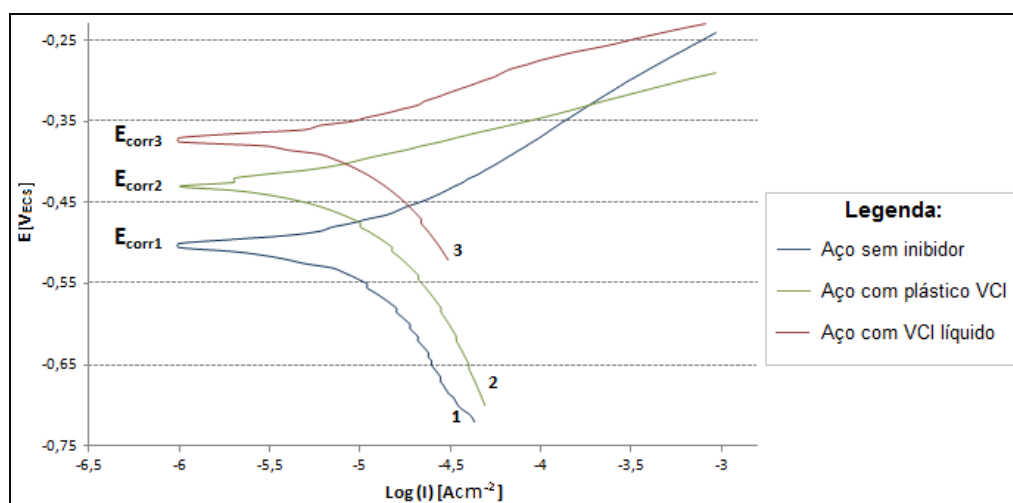
de corrosão, obtidos no cálculo com a Equação 1, determinou-se a eficiência de inibição, através da Equação 2, sendo os resultados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Resultados obtidos na avaliação da eficiência de inibição após 432 h de ensaio**

Amostra	Taxa de corrosão ( $\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	Eficiência (%)
Aço carbono	3,36	-
Aço carbono com Plástico VCI	1,42	57,6
Aço carbon com VCI líquido	0,77	76,9

Ao realizar a mesma metodologia com um VCI incorporado em polímero, Zhang et al. (12) obtiveram uma eficiência de 93,7% para o BPMU e 79,8% para o MPMU, com 72 h de ensaio. A variação entre os resultados obtidos pelos autores e os deste trabalho pode estar relacionada aos diferentes tempos de ensaio e à natureza dos compostos inibidores. Os resultados comprovam que o VCI líquido utilizado possui maior durabilidade quando exposto à umidade do que o plástico VCI empregado. Este fato está associado à natureza dos inibidores, à estabilidade dos compostos cristalinos e à espessura da camada criada sobre o metal. Estas variáveis provocaram a remoção mais rápida da camada de inibidor no caso do plástico VCI, deixando o metal exposto diretamente à umidade. Durante o ensaio com o aço carbono sem inibidor foi possível observar a formação de bolhas ao redor do corpo de prova e a mudança de cor da solução de teste, passando de incolor para um tom amarelado.

Ao submeter à polarização, Figura 4, verificou-se que o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) foi deslocado para valores mais nobres quando o aço carbono foi exposto aos VCI's. Não foram verificadas zonas de passivação, contudo, as densidades de correntes anódicas e catódicas foram reduzidas com a aplicação dos VCIs. Foi empregado o método de Tafel para medir a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ), cujos valores estão apresentados na Tabela 3.



**Figura 4 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono sem inibidor e com os VCIs em NaCl 0,1M.**

**Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos do ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,1M**

<b>Amostra</b>	<b>E<sub>corr</sub> (V (ECS))</b>	<b>I<sub>corr</sub> (A.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>R<sub>p</sub> (Ω)</b>
Aço carbono	-0,504	1,044E-05	3233
Aço carbono com plástico VCI	-0,402	9,980E-06	2189
Aço carbono com VCI líquido	-0,385	6,685E-06	2655

A resistência à corrosão é verificada com o emprego dos inibidores. Os valores de potencial de corrosão aumentaram e os de corrente de corrosão diminuíram, sendo que o corpo de prova com VCI líquido apresentou os melhores resultados. Isso corrobora com os resultados obtidos no ensaio de eficiência de inibição, onde o plástico VCI proporcionou menor proteção ao aço carbono em comparação ao VCI líquido.

A partir dos valores de corrente de corrosão obtidos, calculou-se a eficiência de inibição, com o uso da Equação 3. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para cada um dos inibidores.

**Tabela 4 – Valores de eficiência de inibição a partir da corrente de corrosão**

<b>Corpo de prova</b>	<b>I<sub>corr</sub> (A.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>η (%)</b>
Aço carbono com plástico VCI	9,980E-06	4%
Aço carbono com VCI líquido	6,685E-06	36%

Ao comparar os resultados deste trabalho com os obtidos por Kina (10), percebe-se que ambos os VCIs testados apresentaram melhores resultados que o 2-mercaptimidina nas concentrações de 2,5 mg.L<sup>-1</sup> e 10 mg.L<sup>-1</sup>, testados pelo autor. No entanto, o plástico VCI e o VCI líquido resultaram em valores de eficiência menores em comparação ao ensaio em solução de 5 mg.L<sup>-1</sup> realizado pelo autor. Evidentemente diversos fatores como a capacidade de adsorção do inibidor, a superfície metálica, o tempo de exposição, a estabilidade do composto formado, entre outros, influenciam na eficiência da proteção.

## **Conclusões**

Durante o presente estudo, pode-se constatar que os VCIs utilizados são capazes de proporcionar proteção contra a corrosão do aço AISI 1020. O VCI líquido demonstrou ser mais eficiente em todos os ensaios realizados, apresentando um resultado baseado na taxa de corrosão de 77% na avaliação de eficiência de inibição em comparação com 58% para o plástico VCI. O efeito percebido pode ser decorrente de diversos fatores como a composição do protetivo, a espessura da camada formada, a estabilidade dos compostos cristalinos, a pressão de vapor do inibidor, o tempo de formação dos cristais sobre o metal, entre outros.

As curvas de polarização potenciodinâmica também demonstraram a maior resistência à oxidação fornecida pelo VCI. O enobrecimento do potencial de corrosão e a redução da corrente de corrosão confirmaram a capacidade de proteção dos inibidores testados, mesmo sem ocorrer a passivação do metal. A eficiência calculada através da corrente de corrosão no experimento foi de 36% para o VCI líquido e 4% para o plástico VCI.



Concluiu-se que os inibidores testados neste trabalho mostraram-se eficientes, diminuindo a ocorrência de oxidação no aço AISI 1020, sendo o VCI líquido considerado o mais efetivo entre os produtos testados.

### Referências bibliográficas

---

- (1) ZHANG, D. Q. et al. Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel. **Corrosion Science**, New York, v. 48, p. 1437-1448, jun. 2005.
- (2) WOLYNEC, S. et al. **Proteção contra corrosão durante armazenamento e transporte**. 2 ed. São Paulo: IPT; 1997. 222 p. ISBN 8509000956.
- (3) SBARAI, Carlos. Inibidores de corrosão: Soluções para proteger o meio ambiente. **Corrosão & Proteção**, Rio de Janeiro, n. 30, p. 15-19, set./dez. 2011.
- (4) CARDOSO, J. L. et al. Avaliação de inibidores de corrosão e da influência do tempo de pré-corrosão na prevenção de corrosão preferencial em juntas soldadas aplicadas a sistemas de produção de gás. In: INTERNATIONAL CORROSION MEETING, 32., 2012, Salvador. **Anais...** Salvador: ABRACO, 2012. 15p. 1 CD-ROM.
- (5) GEMELLI, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.
- (6) GENOVEZ, M. C. et al. Inibidores de Corrosão Utilizando a Tecnologia V-Active VCI: Conceito e Aplicação. In: INTERNATIONAL CORROSION MEETING, 32., 2012, Salvador. **Anais...** Salvador: ABRACO, 2012. 10p. 1 CD-ROM.
- (7) FREIRE, K. R. R. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto. 2005. 192 f. **Dissertação de Mestrado** em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- (8) BASTIDAS, D. M. et al. Volatile corrosion inhibitors: a review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Brighton, v. 52, p.71-77, nov. 2005.
- (9) ROSA, P.C. Estudo da eficiência de inibidores voláteis de corrosão para o aço Galvannealed. 2009. 113 f. **Dissertação de Mestrado** em Química da Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- (10) KINA, A. Y. Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO<sub>2</sub>. 2011. 79 f. **Dissertação de Mestrado** em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- (11) PERES, R. S. Propriedades anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré-tratamento para o aço carbono 1020. 2010. 84 f. **Dissertação de Mestrado** em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- (12) ZHANG, D. Q. et al. Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel. **Applied Surface Science**, New York, v. 235, p. 1343-1348, fev. 2006.