

AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE RECOBRIMENTOS COMPÓSITOS DEPOSITADOS EM AÇO¹

Jorge Ferreira da Silva Filho²
Henrique Freire de Oliveira³
Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva⁴
Vanessa de Freitas Cunha Lins⁴

Resumo

As sérias conseqüências da corrosão têm se tornado um problema de alcance mundial. A busca por métodos alternativos de prevenção e proteção representa uma maneira de promover o desenvolvimento sustentável, evitando-se danos ao meio ambiente. Os recobrimentos compósitos de poli (tereftalato de etileno) que são encontrados no lixo urbano e podem ser reciclados são recobrimentos de grande potencial e economicamente viáveis. O objetivo deste trabalho é produzir recobrimentos compósitos de matriz polimérica em aço, com flocos e pós de vidro, e pó de zinco, nos teores de 0,1%, 1,0% e 10%. A resistência à corrosão foi avaliada usando-se testes de imersão em ácido sulfúrico, testes em câmara de névoa salina, e testes de polarização potenciodinâmica.

Palavras-chave: Corrosão; Recobrimentos compósitos; Poli (tereftalato de etileno).

ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF COMPOSITE COATINGS DEPOSITED ON STEEL

Abstracts

The serious consequences of the corrosion process have become a problem of worldwide significance. The search for alternative methods of corrosion prevention and protection represents a way to promote a sustainable development, avoiding damages in the environment. The poly (ethylene terephthalate) composite coatings, which are found in the urban waste and can be submitted to recycling, are coatings with a high potential, and economically viable. The aim of this work is to produce poly (ethylene terephthalate) composite coatings on steel, with glass flakes, glass powder, and zinc powder, in the concentrations of 0.1%, 1.0% and 10%. The corrosion resistance of the conjugates was evaluated using immersion tests in sulfuric acid, salt spray tests, and electrochemical tests of potentiodynamic polarization.

Key words: Corrosion; Composite coatings; Poly (ethylene terephthalate).

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, a ser realizado em Vitória, 23-27 de julho de 2007

² Mestre, Engenheiro Químico, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais

³ Estudantes de Graduação, Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais

⁴ Doutor, Engenheiro Químico, Professor, Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG

1 INTRODUÇÃO

A corrosão se apresenta sob diversas formas em grande parte dos materiais metálicos utilizados nos tanques, tubulações, e equipamentos industriais. Em países desenvolvidos como Japão, Reino Unido e EUA, as perdas na economia nacional devido à corrosão são estimadas em cerca de 5% do PIB desses países.⁽¹⁾

Torna-se necessário, então, a busca de formas de prevenção ou proteção contra a corrosão. Dentre as formas de proteção anti-corrosiva destacam-se a proteção catódica e anódica, o uso de inibidores, a aplicação de recobrimentos inorgânicos como os fosfatos, orgânicos como as tintas, e a aplicação de recobrimentos poliméricos e blendas.^(2,3)

Devido a seu baixo custo e boas propriedades mecânicas, o aço carbono é largamente utilizado em equipamentos industriais, no entanto, este aço é bastante susceptível ao ataque corrosivo.^(2,3)

Os recobrimentos de poli(tereftalato de etileno), PET, e suas blendas vêm sendo pesquisados, com resultados promissores, para aplicações que requeiram resistência química e boas propriedades tribológicas.⁽⁴⁻⁹⁾

No mundo inteiro, recipientes de PET têm sido cada vez mais utilizados como uma alternativa para embalar bens de consumo, por demonstrarem excelentes resistências mecânica e química e baixo custo. À medida que cresce o poder aquisitivo dos brasileiros e a diversidade dos produtos embalados pelo polímero, cresce também a procura desses e doravante a demanda pelas embalagens, conforme visto na Tabela 1. O resultado é a considerável proporção representada pelo PET no lixo urbano, e a crescente necessidade pela sua reciclagem.

Tabela 1: Consumo de embalagens de PET e seu índice de reciclagem no Brasil nos últimos anos.⁽¹⁰⁾

Ano	Consumo para embalagens (ktons)	Índice de reciclagem (%)
1994	80	18,8
1995	120	25,4
1996	150	21,0
1997	185,7	16,2
1998	223,6	17,9
1999	244,8	20,4
2000	255,1	26,3
2001	270	32,9
2002	300	35,0
2003	330	43,0
2004	360	47,0
2005	374	47,0

No Brasil, a reciclagem de PET em escala industrial é recente, mas o percentual de PET reciclado vem crescendo na última década, e no ano de 2005, 47% das embalagens de PET pós-consumo foram recicladas, como mostra a Tabela 1.

O PET reciclado tem diversos fins, como é possível inferir da Figura 1. Entretanto, como em todo o mundo, pouco do material é reaproveitado em recobrimentos, uso que poderia estimular ainda mais o seu processo de reciclagem.⁽¹¹⁾

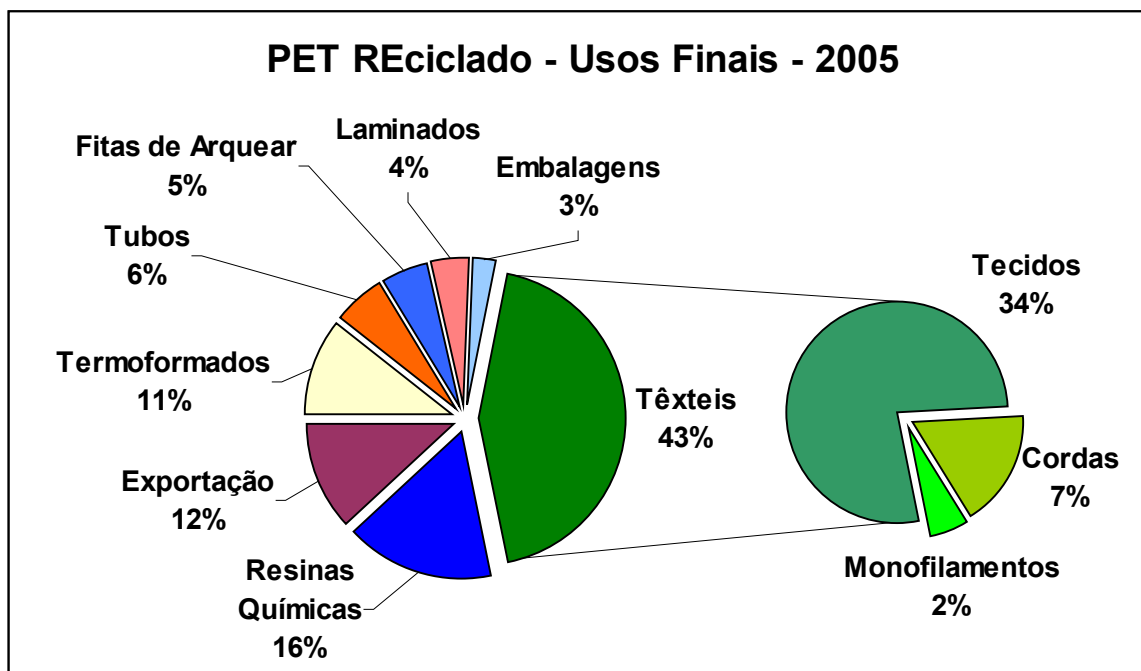


Figura 1: Usos finais do PET reciclado no Brasil em 2005.⁽¹²⁾

Esse trabalho tem como objetivo produzir recobrimentos compósitos de matriz de PET com vidro e zinco, depositados em aço, e estudar sua resistência à corrosão usando-se testes de imersão total, ensaios em câmara de névoa salina, e testes de polarização potenciodinâmica. Considerando-se a temperatura de *melting* do PET, 250-265°C,⁽¹³⁾ é possível refundi-lo e aplicá-lo como recobrimento em metais, no intuito de protegê-los de corrosão.

A seleção de pó de vidro se deu em virtude da porosidade, resistência à altas temperaturas e inércia química do vidro. A porosidade do material pode contribuir para que o vidro adsorva o hidrogênio atômico e reduza a taxa de corrosão em meio ácido. Já os flocos de vidro atuam também como barreiras físicas, retardando a entrada de agentes agressivos como a água. O zinco foi escolhido por apresentar alta sobrepotencial de hidrogênio,^(2,3) polarizando o catodo e retardando a corrosão. A aplicação do PET reciclado em recobrimentos para prevenção e controle de corrosão em metais pode contribuir para a solução simultânea da corrosão em máquinas e estruturas e da reciclagem desse polímero, dois dispendiosos problemas de países industrializados em todo o mundo.

2 METODOLOGIA

O substrato utilizado para a aplicação dos recobrimentos foi o aço carbono 1020. A composição química do aço foi determinada por espectrometria de emissão de plasma em um aparelho de especificação ICP-ARL 3410. As amostras foram inicialmente submetidas a um jateamento, usando-se o equipamento NORTORF SV-600 com grãos não metálicos. Antes da aplicação do recobrimento, as amostras também foram submetidas a decapagem em uma solução de ácido clorídrico 50% (p/v), contendo inibidor de hexametilenotetramina.

Foram produzidos recobrimentos compósitos de matriz polimérica de PET pós-consumo, com pó de vidro, flocos de vidro micronizados e pó de zinco. Os teores em massa de aditivos utilizados nos compósitos foram de 0,1%, 1,0% e 10% em peso.

O pó de vidro foi obtido de lâmpadas fluorescentes, que foram submetidas a um processo de moagem. Os flocos de vidro GF005, extra resistentes à corrosão, foram fornecidos pela companhia CORROCOAT, tendo espessura de 3,5-5,5 μm e proporção mínima de 88% tendo diâmetro menor que 50 μm . O pó de zinco foi fornecido pela empresa Votorantim Metais e possuía um teor de zinco de 90-95%.

Os constituintes do compósito foram pesados de maneira a se obter um recobrimento de aproximadamente 1 mm de espessura, levando-se em conta os seus respectivos valores de densidade. Os componentes foram misturados mecanicamente e aplicados no substrato metálico previamente aquecido em uma mufla a 300°C. As amostras foram expostas apenas o tempo necessário para que o PET atingisse a temperatura de melting e posteriormente mergulhadas em banho de gelo, para se obter o PET em estado amorfo, condição que confere melhores propriedades ao recobrimento.⁽⁹⁾

Após a obtenção dos recobrimentos, estes foram submetidos à exposição à névoa salina, imersão total em ácido sulfúrico, e foi realizado um ensaio de polarização potenciodinâmica. Para todos os experimentos, as faces dos substratos não recobertas com compósitos foram protegidas com parafina.

No ensaio de imersão, as amostras foram imersas individualmente em uma solução de ácido sulfúrico 98g/L durante trinta dias. Além das amostras com recobrimento, também foi preparada uma amostra completamente revestida com parafina para comparação. As concentrações de ferro foram medidas pelo método de absorção atômica, usando-se um espectrômetro da Thermo Electron Corporation.

Os testes eletroquímicos foram realizados, usando-se a técnica de polarização potenciodinâmica em um potenciostato PG-29 da Omnimetria Instrumentos, utilizando um eletrodo de referencia Ag/AgCl, um fio de platina como eletrodo auxiliar e como eletrólito uma solução de ácido sulfúrico 9,8g/L. A taxa de varredura utilizada foi de 0,167mV.s⁻¹ em um intervalo de -0,75V a 0,75V. Nesse experimento, também foi analisado um substrato revestido apenas com parafina.

O ensaio em câmara de névoa salina foi realizado de acordo com a Norma ASTM B-117, com duração de 30 dias. Foram expostas duas amostras correspondentes a cada recobrimento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do aço carbono foi 0,21% (p/p) de carbono, 0,4% (p/p) Mn, 0,04% (p/p) P, 0,05% (p/p) S, característica de sua classificação como AISI 1020.

Na Tabela 2, são apresentados os resultados da análise usando-se absorção atômica da solução ácida, após os testes de imersão total em H₂SO₄ 98g/L. Os valores da concentração de ferro em solução foram calculados, subtraindo-se os teores de íons ferro em solução obtidos para o aço recoberto com parafina. É possível verificar que o melhor desempenho frente à corrosão aquosa no meio ácido foi obtido para os conjugados com os menores teores de flocos de vidro, pó de zinco e pó de vidro.

Tabela 3: Resultados da análise da solução após o teste de imersão

Amostra	Composição	Concentração de Fe (mg/L)	Concentração de Fe (mg/L) Corrigida *
F001	Flocos 0,1%	635,0	108,5
F010	Flocos 1,0%	1189,6	663,1
F100	Flocos 10%	1128,0	601,5
V001	Vidro 0,1%	567,2	40,7
V010	Vidro 1,0%	1097,7	571,2
V100	Vidro 10%	1128,0	601,5
Z001	Zinco 0,1%	706,8	180,3
Z010	Zinco 1,0%	1097,6	571,1
Z100	Zinco 10%	969,7	443,2
BRANCO	Parafina	526,5	0

* A concentração encontrada para a amostra correspondente ao branco, peça totalmente revestida com parafina, foi subtraída dos resultados.

Estes resultados são esperados já que as amostras cujo constituinte está em menor concentração devem possuir uma estrutura mais compacta em relação aos com maior concentração, aumentando com isso a dificuldade de acesso da solução à superfície do substrato.

Nos resultados do teste de exposição à nevoa salina, as amostras não apresentaram avanço de corrosão a partir do risco, como pode ser visto na Figura 2.



Figura 2: Amostra recoberta com PET e 1,0% de flocos de vidro

No entanto, nas amostras com 1% (p/p) de pós de vidro e de zinco foram observadas algumas manchas de ferrugem na superfície do recobrimento, indicando falhas ou poros no mesmo. Estas duas amostras são mostradas nas Figuras 3 e 4.

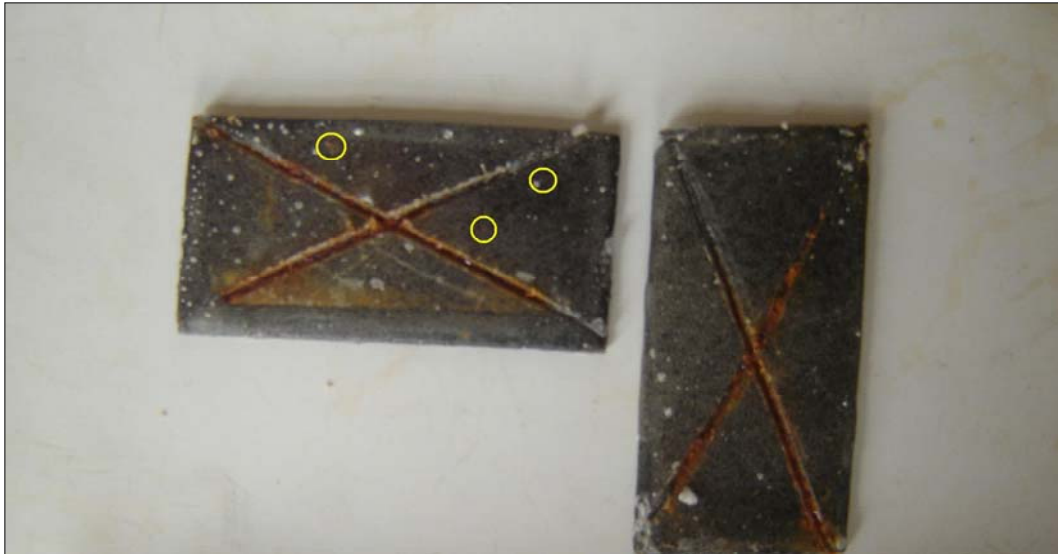


Figura 3: Amostra recoberta com PET e 1,0% de pó de vidro. Os círculos indicam os pontos onde ocorreu corrosão na superfície da amostra

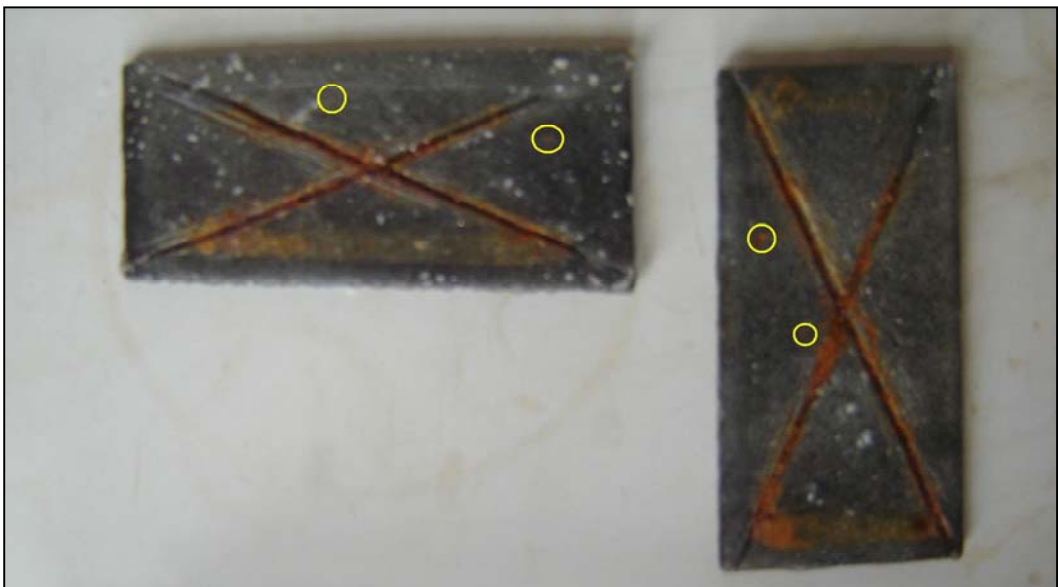


Figura 4: Amostra recoberta com PET e 1,0% de pó de zinco. Os círculos indicam os pontos onde ocorreu corrosão na superfície da amostra

As Figuras 5 e 6 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono, e do aço recoberto com o composto de PET e 10% em peso de flocos de vidro, respectivamente. O aço carbono apresentou um potencial de corrosão de $-0,47 V_{Ag/AgCl}$, e densidades de corrente de até 3 mA/cm^2 na região ativa da curva de polarização. Ao se atingir o potencial de $0,165 V_{Ag/AgCl}$, a corrente diminuiu de $2,8 \text{ mA/cm}^2$ para $0,03 \text{ mA/cm}^2$, mantendo-se numa faixa de densidade de corrente de $0,1 \text{ mA/cm}^2$, com picos de densidade de corrente inferiores de cerca de $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Uma possível explicação para este comportamento poderia ser o fato de se ter atingido uma concentração crítica de íons ferrosos, com a formação de sulfato ferroso, com algum caráter protetor, apesar da baixa concentração do ácido sulfúrico. Neste meio, o aço carbono é corroído, entretanto, a polarização com a aplicação de potenciais mais positivos levou inicialmente à maior corrosão do aço, seguida de uma região de queda de densidade de corrente.^(2,3)

Já com o recobrimento compósito de matriz de PET com 10% de flocos de vidro, o aço apresentou regiões de corrente constante nas faixas de 0,2-0,4 mA/cm², conforme Figura 6. Todas as amostras recobertas, inclusive com o recobrimento de parafina, apresentaram comportamento semelhante ao mostrado na Figura 6, sendo obtidos valores de densidade de corrente na faixa de 0,1-0,9 mA/cm². As densidades de corrente registradas para as amostras de aço recoberto com parafina foram inferiores às demais, sendo de 0,07-0,1 mA/cm². Geralmente, aumentando-se o potencial aplicado, a corrente mantinha-se num determinado valor, para uma dada faixa de potencial, depois, a corrente diminuía e mantinha-se novamente constante até um certo potencial, sendo observadas três regiões de densidade de corrente constante em cada curva de polarização. Ao se aplicar um gradiente de potencial ao sistema, a variação da densidade de corrente era muito pequena, resultando em valores de resistência elevados, acima de 6000 Ω/cm². Não foi atingido um potencial de equilíbrio para o sistema de aço carbono recoberto com compósitos de matriz de PET em meio de H₂SO₄ 9,8 g/L, após três horas de ensaio. Apenas nas amostras em que foram observadas falhas no recobrimento de parafina, foi obtido um potencial de circuito aberto, de - 0,47 V_{Ag/AgCl}, característico do aço no eletrólito ácido.

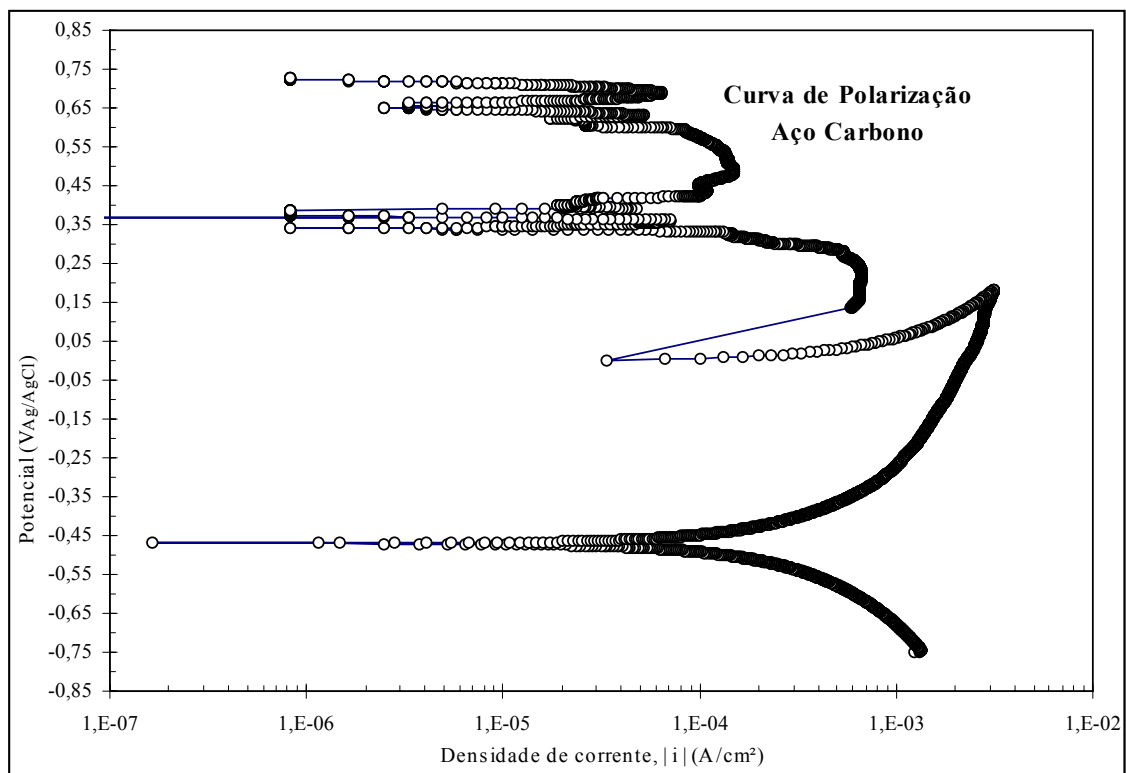


Figura 5 Curva de polarização potenciodinâmica do aço carbono.

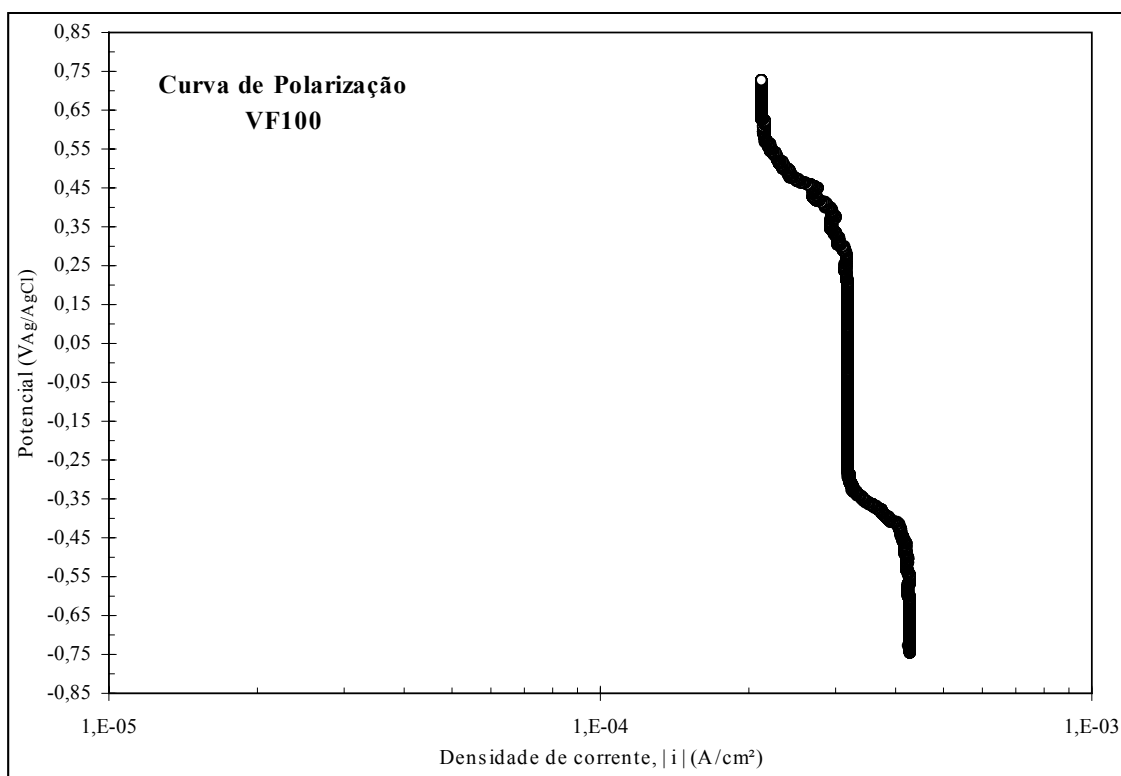


Figura 6 – Curva de polarização potenciodinâmica para o aço 1020 recoberto com composto de matriz de PET e 10% (p/p) de flocos de vidro.

4 CONCLUSÕES

Foram produzidos recobrimentos compósitos de PET com teores de 0,1%, 1,0% e 10% de flocos de vidro, pó de vidro e pó de zinco, que foram aplicados por re-fusão em substratos de aço carbono.

Os conjugados apresentaram resistência em meio de névoa salina, não ocorrendo avanço da corrosão a partir do risco.

Os recobrimentos de matriz de PET com pó de vidro e de zinco, e flocos de vidro na concentração de 0,1% foram mais resistentes que os demais em meio de ácido sulfúrico 98 g.L⁻¹.

Os recobrimentos apresentaram um comportamento característico de filmes protetores do aço carbono nos experimentos de polarização potencioestática. O aço carbono apresentou um potencial de corrosão de - 0,47 V_{Ag/AgCl}, e densidades de corrente de até 3 mA/cm² na região ativa da curva de polarização. Já com o recobrimento compósito de matriz de PET com 0,1-10% (p/p) de flocos de vidro, e pós de zinco e vidro, o aço apresentou regiões de corrente constante nas faixas de 0,9-0,1 mA/cm². Todas as amostras recobertas, inclusive com o recobrimento de parafina, apresentaram comportamento semelhante. As densidades de corrente registradas para as amostras de aço recoberto com parafina foram inferiores às demais, sendo de 0,07-0,1 mA/cm².

REFERÊNCIAS

- 1 BIEZMA, MV, San Cristobal JR, Corrosion Engineering, Science and Technology, p. 344-352, 2005.
- 2 ROBERGE, P.R. Handbook of Corrosion Engineering. New York: Mc Graw –Hill Professional, 1999.
- 3 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1996.
- 4 BRANCO, J.R.T., CAMPOS, S. R. V. ; DUARTE, L. T. ; LINS, V. F. C. . Combustion Thermal Sprayed Recycled Poly(ethylene terephthalate) -PET. Journal of Applied Polymer Science, v. 92, n. 5, p. 3159-3166, 2004.
- 5 BRANCO, J.R.T., LINS, V.F.C., DINIZ, F.R.C., BROGAN, J.A, BERNDT, C.C. Erosion behavior of thermal sprayed, recycled polymer and ethylene-methacrylic acid composite coatings. Wear, v.262, 3-4, p. 274-281, 2007.
- 6 DUARTE, L. T. , PAULA e SILVA, E.M. ; BRANCO, J.R.T., LINS, V. F. C. Production and characterization of thermal sprayed polyethylene terephthalate coatings. Surface and Coatings Technology, v. 182/2, n. 2-3, p. 261-267, 2004
- 7 DUARTE, L. T., LINS, V. F. C. ; MARIANO, C. ; BRANCO, J.R.T., COLLARES, M. P ; GALERY, R. . Recobrimentos de poli(tereftalato de etileno) depositados em aço por aspersão térmica a partir de pós obtidos em diferentes condições de moagem. Polímeros, v. 13, n. 3, p. 95-101, 2003.
- 8 LINS, V. F. C. ; CASTRO, M.M.R., CURY, F. M., BRANCO, J.R.T. Production and Characterization of Polymeric Coatings on Steel using Thermal Spray and Fusion Technique. In: EUROCORR2005, 2005, Lisboa. Proceedings of the EUROCORR2005. Lisboa : Portuguese Materials Society, 2005. v. 1. p. 1-10.
- 9 CURY, F.M., Produção e Caracterização de Recobrimentos de PET e EMMA Depositados em Aço Carbono. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).
- 10 Associação Brasileira da Indústria do PET, ABIPET. Reciclagem. Disponível em: <http://www.abepet.com.br/reciclagem.php>. Acesso em 15 jan. 2007.
- 11 KAWAMURA, C., ITO, K., NISHIDA, R., YOSHIHARA, I., NUMA, N., Coating resins synthesized from recycled PET, Progress in Organic Coatings, p. 185-191, 2002.
- 12 ABIPET, Segundo Censo da Reciclagem de PET no Brasil 2005/2006. Disponível em: <http://www.abepet.com.br/reciclagem.php>. Acesso em 15 jan. 2007.
- 13 BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., MCDOWELL, W., Polymer Handbook, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1975.