

RECOBRIMENTOS COMPÓSITOS PET-VIDRO E PET-ZN EM SUBSTRATO DE AÇO CARBONO PARA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO AQUOSA¹

J.M.Campolina²
I.S. Penido²
A.G. Almeida²
A.L. Colodette²
C.R. Pimenta²
J. A Bessa²
M.P. Alves²
P.A. V.Machado²
P. Antonelli Filho²
R.F. Oliveira²
S.R.S. Possemato²
T.D.A Araujo²
V.F. C.Lins³

Resumo

Vasos e dutos da indústria petroquímica expostos ao H₂S aquoso são, atualmente, fabricados em aço carbono e revestidos com epoxi-alcatrão de hulha. Este revestimento apresenta desvantagens como toxidez e baixa resistência a vapor d'água de baixa e média pressão usado na desobstrução dos equipamentos. O objetivo do trabalho é desenvolver um revestimento de matriz polimérica para o aço carbono usado na fabricação de vasos de pressão da indústria petroquímica. Foram feitos revestimentos de compósitos de pós de vidro (1% p/p) na matriz de poli (tereftalato de etileno) e de zinco (1% p/p) também na matriz de poli (tereftalato de etileno), utilizando-se a técnica de re-fusão. A degradação química dos conjugados foi avaliada por meio de testes em câmara de névoa salina e ensaios de imersão parcial em ácido sulfúrico 9,8 g/L, durante 30 dias, sendo a solução analisada usando-se espectrometria de absorção atômica antes e após os testes de imersão. Foi feita análise usando-se microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva das amostras recobertas após os testes de corrosão em câmara de névoa salina. Foi feita a comparação da resistência à corrosão em meio de névoa salina e de ácido sulfúrico diluído das amostras de aço carbono recobertas com compósitos de pós de vidro e zinco em matriz polimérica de poli(tereftalato de etileno). A função esperada para os pós de vidro e zinco é a de adsorvedores para o hidrogênio devido a porosidade do vidro e a elevada sobretensão de hidrogênio apresentada pelo zinco.

Palavras-chave: Poli (tereftalato de etileno); Compósitos; Corrosão aquosa.

POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)-GLASS AND PET - ZN COMPOSITE COATINGS ON CARBON STEEL TO PROTECTION AGAINST AQUEOUS CORROSION

Abstract

In the petroleum industry, vessels and pipes, which are exposed to aqueous H₂S media, are made of carbon steel coated with coal tar. The coal tar coatings are toxic and show low resistance to the water vapor used to clean equipment. The aim of this work is to produce a polymeric coating on carbon steel substrate used in pressure vessels in refinery industry. Composite coatings with polymeric matrix and 1% w/w glass powder and 1% zinc powder were made using re-fusion technique. Chemical degradation of coatings was evaluated using salt spray tests according to the ASTM B-117 standard and partial immersion tests in 9.8 g / L sulfuric acid solution during 30 days. The solutions used in the immersion tests were analyzed before and after the corrosion tests using atomic absorption spectrometry. Samples were analyzed after corrosion tests using scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS). Corrosion of the carbon steel coated with polymeric matrix composites was evaluated after the salt spray and immersion tests. Zinc and glass powder can act as hydrogen adsorbent due to the glass porosity and the zinc high hydrogen over voltage.

Key words: Poly (ethylene terephthalate); Composite; Aqueous corrosion; H₂S

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Estudante de Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais

³ D.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais

1 INTRODUÇÃO

Na indústria de petróleo, recobrimentos internos de vasos e dutos às vezes permitem a utilização de aço carbono ao invés de ligas metálicas resistentes à corrosão, diminuindo os custos de fabricação. O aço carbono é um dos materiais de engenharia mais largamente consumidos por suas propriedades mecânicas adequadas a uma extensa gama de aplicações.⁽¹⁾ Entretanto, possui resistência à corrosão insatisfatória em vários meios.⁽²⁾ Os filmes de produtos da corrosão que se formam em sua superfície, seja em meio atmosférico, seja em ambientes químicos, geralmente são não protetores, descontínuos, permeáveis, solúveis, de cinética de crescimento linear. Assim, é usual o emprego de revestimentos ou recobrimentos em substrato de aço carbono.^(2,3)

Espécies bastante corrosivas como sulfeto de hidrogênio aquoso, sais, dióxido de carbono e água quente estão geralmente presentes nos meios aos quais os vasos e dutos da indústria petrolífera estão expostos. Dessa forma, os revestimentos internos devem resistir a tais meios e agir como uma proteção eficiente contra a corrosão.

Os recobrimentos utilizados são, principalmente, de três tipos: inorgânicos, orgânicos e metálicos. Dentre os vários mecanismos de controle da corrosão efetuados pelos recobrimentos, tem-se que os mesmos podem agir como inibidores eletroquímicos, recobrimentos de sacrifício ou recobrimentos por barreiras^(2,3).

Pigmentos inibidores de corrosão como cromatos metálicos passivam a superfície metálica pelo recobrimento da mesma com filmes de óxidos. Nos recobrimentos de sacrifício como epóxidos ricos em zinco, metais como o zinco agem como anodo, protegendo catodicamente o aço.^(2,3)

Os recobrimentos por barreira bloqueiam a passagem de elementos ou substâncias capazes de reagir com o metal. Possuem a vantagem de apresentar baixo custo, facilidade de confecção e de aplicação^(2,3). Como o PET possui baixa permeabilidade a gases e solventes, pode se constituir numa barreira eficiente contra a corrosão.⁽⁴⁾

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

O poli(tereftalato de etileno), PET, é um poliéster largamente utilizado na forma de fibras, lâminas e filmes, sendo que o consumo de PET para aplicação em embalagens rígidas vem crescendo nas últimas três décadas, atingindo 270000 toneladas em 2001, das quais apenas 89000 toneladas de garrafas pós-consumo de PET foram recicladas, representando 32,9%.⁽⁴⁾

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da resistência à corrosão do aço-carbono com recobrimento compósito de matriz polimérica de PET. Tal avaliação foi realizada utilizando-se ensaios de imersão parcial em ácido sulfúrico diluído e testes de exposição em câmara de névoa salina.

2 METODOLOGIA

Foram feitos recobrimentos de compósitos de 1% p/p de pó de vidro na matriz de poli (tereftalato de etileno) e de 1 % p/p de pó de zinco também na matriz de poli (tereftalato de etileno) em substrato de aço carbono 1020, utilizando-se a técnica de re-fusão. A composição química do aço foi determinada por espectrometria de emissão de plasma em um aparelho de especificação ICP-ARL 3410.

O recobrimento foi feito em uma das superfícies das placas de aço carbono, sendo que as demais superfícies foram recobertas com parafina. Todos os substratos

foram submetidos a um tratamento prévio de jateamento, antes da deposição do revestimento polimérico. O abrasivo usado para o jateamento foi o óxido de alumínio (Al_2O_3), e o equipamento utilizado foi um jateador da Blastibrás Brasil, modelo BU-90100/1ER, série 92107514, 220 volts, com pressão de ar comprimido de 3 bar. A amostra ficou a uma distância de 10 cm e inclinação de 90° em relação à pistola do jateador. Com essa técnica, a placa ficou totalmente livre de produtos de corrosão e apresentou uma rugosidade responsável pela aderência e aumento da superfície de contato entre o substrato e o filme polimérico. Todas as placas sofreram o pré-tratamento descrito acima e tiveram a rugosidade medida por um rugosímetro Taylor-Hobson Subtronic 3+ modelo HB-103, o qual mede as irregularidades superficiais devido à rugosidade, mas não mede as irregularidades mais largamente espaçadas provocadas por ondulações ou curvaturas presentes na superfície. Os aços foram desengraxados passando primeiramente por uma lavagem com detergente comum e, em seguida, com detergente industrial. Foi usada uma solução de 150g de detergente industrial diluídos em 3L de água, aquecida a uma temperatura de 65°C . As placas foram imersas nessa solução por aproximadamente 15 minutos e, então, foi feita uma lavagem em água corrente.

Em seguida, foi realizada uma decapagem ácida com uma solução preparada com 500 mL de HCl concentrado em 500 mL de H_2O . A esta solução foi adicionado 3,5 g de hexametileno tetramina como inibidor.

Os aços ficaram imersos nessa solução por dez minutos, e, a seguir, foram submetidos a uma lavagem em água corrente, seguida de secagem com papel toalha. Foram depois imersos em acetona, secos, e pesados.

A massa de polímero a ser depositada em cada placa foi calculada com base na densidade do PET, de $1,35 \text{ g/cm}^3$ de modo a se obter um recobrimento de cerca de 1 mm de espessura.⁽⁹⁾ As chapas foram aquecidas até uma temperatura superior à temperatura de fusão do PET (300°C). Depois de aquecidos, os substratos foram levados para a chapa elétrica a fim de não esfriarem. O recobrimento foi depositado de maneira rápida da forma mais homogênea possível. Alguns ajustes foram feitos com uma espátula para garantir a homogeneidade do recobrimento. Após esta etapa de aplicação do pó, o conjunto substrato-pó foi colocado novamente em um forno por 5 minutos à temperatura de fusão do PET, de 250°C .^(8,9)

Após a fusão dos polímeros, as placas foram retiradas do forno e resfriadas ao ar.

A degradação química dos conjugados foi avaliada por meio de testes em câmara de névoa salina com 5% de NaCl, de acordo com a Norma ASTM B-117, durante 100 horas. Antes da exposição em névoa salina, todas as amostras foram riscadas com instrumento de carbeto de tungstênio, com o objetivo de expor o metal base, de acordo com a norma NBR 8754.

Foram realizados, ainda, ensaios de imersão parcial em ácido sulfúrico 9,8 g/L, das amostras recobertas com os compósitos, com duração de 30 dias.

Cada teste foi realizado em duplicada.

As soluções ácidas antes e após os testes de imersão foram analisadas usando-se absorção atômica.⁽¹⁰⁾

As análises usando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas usando-se um microscópio eletrônico da marca Jeol, modelo JSM 6390^a, acoplado a um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva – EDS, marca Noram, modelo TN – M3050, com a finalidade de se realizar uma análise semi-quantitativa de composição da superfície das amostras após os testes de corrosão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química do aço carbono usado como substrato é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço carbono

Elemento	Massa (%)
C	0,20
Mn	0,42
P	0,04
S	0,05

A rugosidade média das amostras de aço carbono após jateamento foi de $3,42 \mu\text{m}$, com desvio padrão de $0,22 \mu\text{m}$.

Os recobrimentos expostos na câmara de névoa salina durante 100 horas apresentaram boa aderência ao substrato, não tendo ocorrido avanço da corrosão a partir do risco. Nas placas recobertas com PET-vidro e PET-Zn, foi observado um produto de corrosão alaranjado, característico de ferrugem, hidróxido férrico, ou óxido de ferro hidratado, na superfície do risco e nas extremidades das placas onde não havia o recobrimento polimérico. A Figura 1 apresenta a imagem de uma placa recoberta com PET-Zn antes e após o teste em câmara de névoa salina, observando-se que a corrosão se limitou à região do risco feito.

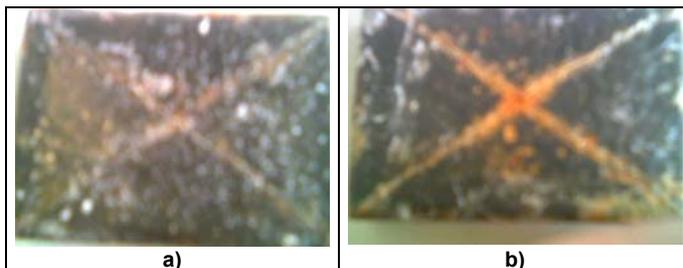


Figura 1 . Aço carbono recoberto com composto PET-Zn antes (a) e após (b) exposição durante 100 horas em câmara de névoa salina

Foram analisados cinco pontos distintos da superfície de aço carbono recoberta com PET –vidro, após exposição em câmara de névoa salina, usando-se MEV/EDS (Figura 2).

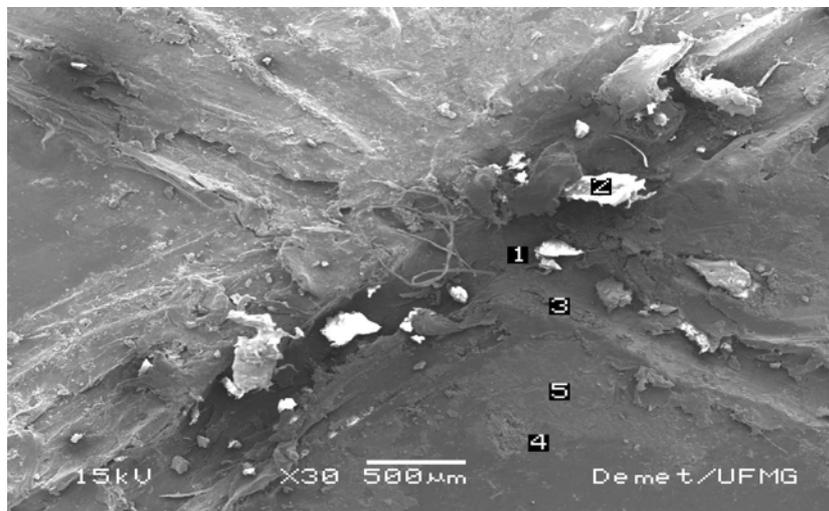


Figura 2. Superfície de aço carbono recoberta com PET-vidro

A composição química no ponto 1 apresenta principalmente carbono e oxigênio do recobrimento polimérico, menores teores de Na, e Cl, oriundos da névoa salina, Si proveniente do vidro e ferro do aço/produto de corrosão. No ponto 2, foi identificado carbono e oxigênio constituintes do polímero e sódio e cloro, da névoa salina. Ainda foi detectada a presença de silício. O ponto 3 apresentou cloro e sódio em maiores teores, seguidos de carbono e oxigênio. Foram identificados menores concentrações de ferro e silício. O ponto 4 apresentou composição química do polímero, com predominância de carbono e oxigênio. Já o ponto 5 apresentou composição química de cloreto de sódio, com menores concentrações de carbono, oxigênio, silício e ferro. A presença de ouro é devido ao processo de metalização da superfície da amostra. A Figura 3 apresenta as composições dos pontos 1 e 3 da Figura 2.

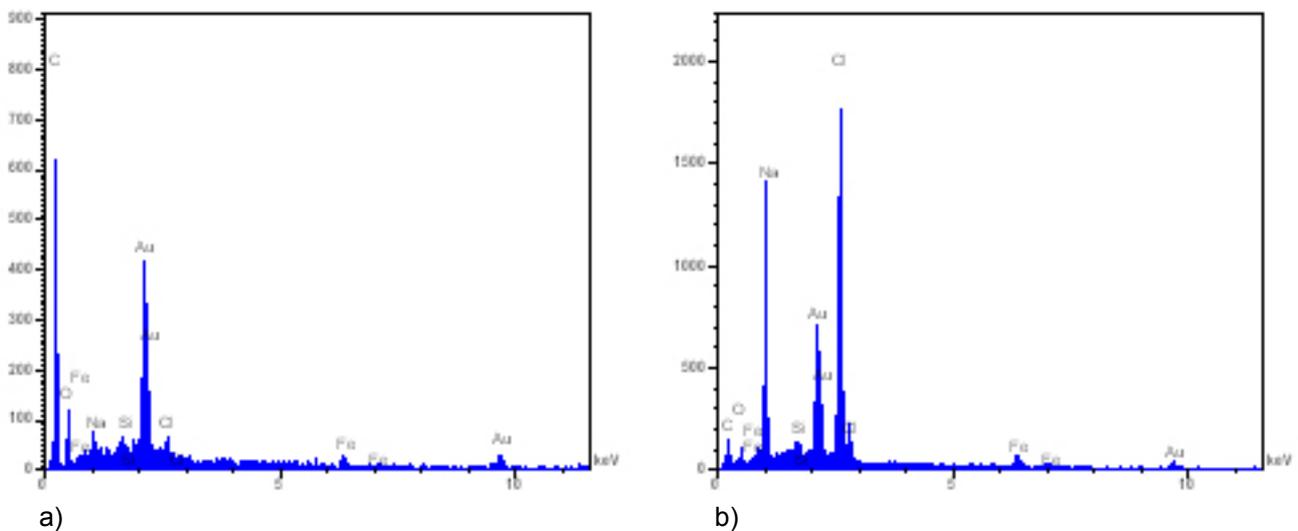


Figura 3. Análise usando-se EDS dos pontos 1 (a) e 3 (b) da superfície de aço recoberta com PET-vidro (Figura 2) após exposição em câmara de névoa salina

Na superfície de uma amostra recoberta com Pet/Zn, após exposição em câmara de névoa salina, foram analisados quatro pontos distintos da sua superfície como mostrado na Figura 4.

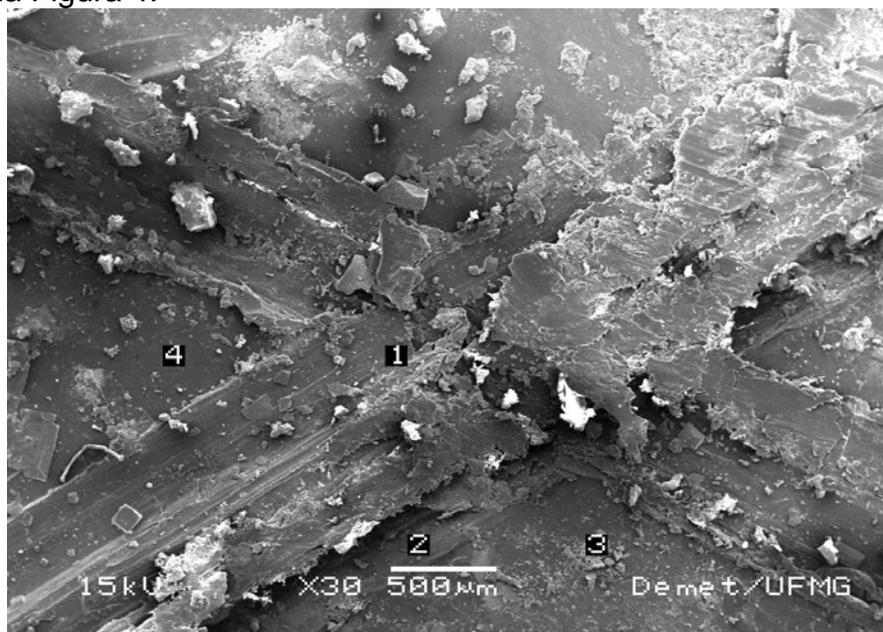


Figura 4. Superfície de aço recoberto com composto PET-Zn após exposição em câmara de névoa salina

A composição química dos pontos 1, região do risco, e 2, superfície recoberta com o composto PET-Zn, é mostrada nos gráficos da Figura 5.

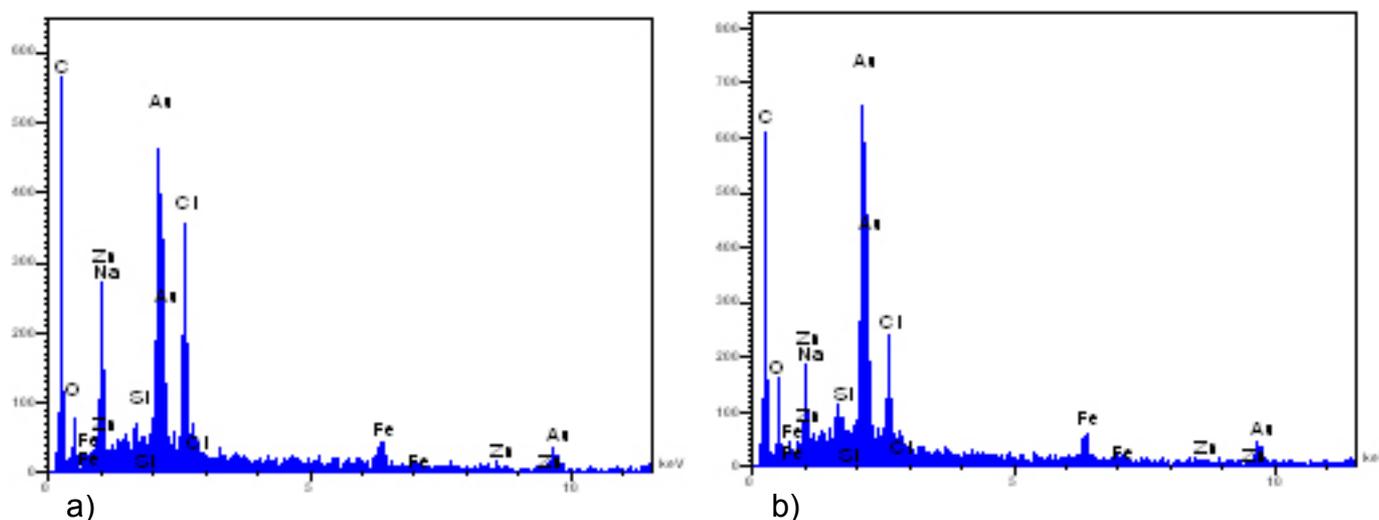


Figura 5. Análise semi-quantitativa de composição por meio de EDS dos pontos 1 e 2 da superfície da amostra de aço recoberto com PET-Zn (Figura 4)

Verifica-se, no ponto 1, a existência da superfície polimérica, devido ao alto teor de carbono, o que significa que o risco não atingiu totalmente o substrato de aço, permanecendo ainda um filme polimérico. A corrosão neste local foi reduzida, evidenciada pelo baixo teor de ferro. Observa-se a presença de cloro e sódio, oriundos da névoa salina, e ainda zinco e silício, este último provavelmente oriundo do aço. O ponto 2 apresenta composição química similar ao ponto 1. O ouro é proveniente da metalização feita devido à baixa condutividade do recobrimento polimérico. Na região 3, a maior concentração de ferro, em relação aos demais pontos analisados, evidencia a presença do substrato de aço, ou, provavelmente, a presença de produto de corrosão. E no ponto 4, foi identificado o recobrimento polimérico, devido aos teores de carbono e oxigênio, e ainda a presença de menores concentrações de sódio, cloro, silício e zinco.

Durante os testes de imersão em H_2SO_4 9,8 g/L, foi observado o desprendimento de bolhas na superfície das placas de aço, provavelmente devido à seguinte reação catódica:



Após os testes de imersão em solução de ácido sulfúrico, as soluções foram analisadas usando-se espectrometria de absorção atômica, em relação ao teor de ferro nas mesmas. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 . Teor de ferro nas soluções ácidas após testes de imersão das amostras de aço recobertas com PET-Zn e PET-vidro

	Aço recoberto com PET-vidro	Aço recoberto com PET-Zn
Fe (mg/L)	22,9	1,9

O recobrimento de PET-Zn se mostrou mais efetivo com relação à proteção do aço carbono em meio ácido diluído. Uma explicação para este comportamento pode ser devido à porosidade do vidro. Entretanto, tais resultados são preliminares e várias variáveis estão envolvidas no processo como a homogeneidade dos recobrimentos,

e falhas no processo de deposição. Após a otimização da composição de vidro e zinco na matriz polimérica, e das condições de deposição, serão realizados testes de corrosão específicos usando-se soluções saturadas de H₂S aquoso, e testes de permeação de hidrogênio no material.

4 CONCLUSÕES

Os recobrimentos expostos à câmara de névoa salina durante 100 horas apresentaram boa aderência ao substrato, não tendo ocorrido avanço da corrosão a partir do risco.

O recobrimento de PET-Zn se mostrou mais efetivo com relação à proteção do aço carbono em meio ácido diluído.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER JR., W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2000.
- 2 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.
- 3 ROBERGE, P.R. Handbook of Corrosion Engineering. New York: Mc Graw –Hill Professional, 1999.
- 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 RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S.; Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização Eletromagnética em Filamento de Tungstênio, uma Revisão Crítica. Química Nova, v. 25, nº 3, 2002.