

# AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DE RECOBRIMENTOS COMPÓSITOS DE PET COMO PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO EM AÇO

Jorge Ferreira da Silva Filho <sup>1</sup>  
Henrique Freire de Oliveira <sup>2</sup>  
Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva <sup>3</sup>  
Vanessa de Freitas Cunha Lins <sup>3</sup>

## Resumo

As sérias conseqüências da corrosão têm se tornado um problema de alcance mundial. A busca por métodos alternativos de prevenção da corrosão representa uma maneira de promover o desenvolvimento sustentável, evitando-se danos ao meio ambiente. Os recobrimentos compósitos de poli (tereftalato de etileno), PET, um dos constituintes do lixo urbano que pode ser reciclado, são recobrimentos de grande potencial, importância ambiental e economicamente viáveis. O objetivo deste trabalho é produzir recobrimentos compósitos de matriz polimérica em aço, com flocos de vidro, pó de vidro e pó de zinco, nos teores de 0,1%, 1,0% e 10% (p/p). A resistência das amostras à corrosão foi avaliada usando-se testes de imersão total em ácido sulfúrico, testes em câmara de névoa salina, e testes de polarização potenciodinâmica.

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

## EVALUATION OF THE INTEGRITY OF PET COMPOSITE COATINGS DEPOSITED FOR STEEL CORROSION PROTECTION

### 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) (PET) is an important constituent of urban waste, which can be recycled. PET composite coatings, are coatings with a high potential, environmentally friendly and economically viable. The aim of this work is to produce PET composite coatings on steel, with glass flakes, glass powder, and zinc powder, in the concentrations of 0.1%, 1.0% and 10% (w/w). The corrosion resistance of the conjugates was evaluated using total immersion tests in sulfuric acid, salt spray tests, and electrochemical tests of potentiodynamic polarization.

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

## I 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.<sup>(1)</sup>

Torna-se necessário, então, a busca de formas de prevenção ou proteção contra à corrosão. Dentre as formas de proteção anticorrosiva 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.<sup>(2,3)</sup>

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 à corrosão, principalmente em meio aquoso.<sup>(2,3)</sup>

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.<sup>(4-9)</sup>

<sup>1</sup>Mestre, Engenheiro Químico, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Rua Espírito Santo, 35, 6° andar - Centro - 30160-030. filhojorge@hotmail.com

<sup>2</sup>Estudante de Graduação, Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Rua Espírito Santo, 35, 6° andar - Centro - 30160-030. henrique.freire@gmail.com

<sup>3</sup>Doutor, Engenheiro Químico, Professor, Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia da UFMG. Rua Espírito Santo, 35, 6° andar - Centro - 30160-030. elisa@deq.ufmg.br; vanessa.lins@terra.com.br

No mundo inteiro, os 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 a demanda pelas embalagens, conforme visto na Tabela I.<sup>(10)</sup> O resultado é a considerável proporção representada pelo PET na composição do lixo urbano, e a crescente necessidade de sua reciclagem.

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 I.

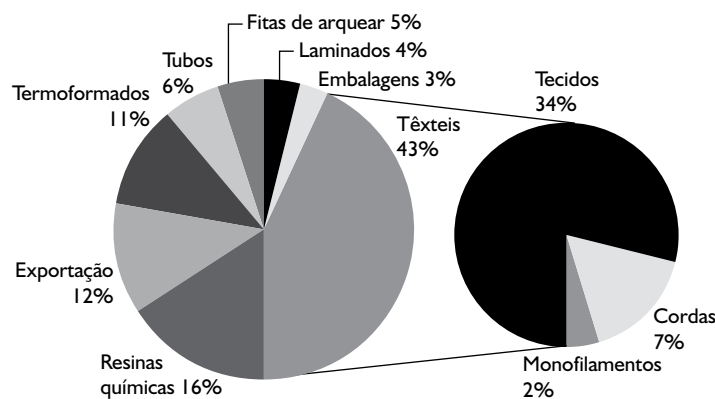
O PET reciclado tem diversos fins, como é apresentado na Figura I.<sup>(11)</sup> Entretanto, no Brasil como em todo o mundo, uma pequena fração do material produzido é reaproveitada em recobrimientos, uso que poderia estimular ainda mais o seu processo de reciclagem.<sup>(12)</sup>

Esse trabalho tem como objetivo produzir recobrimientos compósitos de matriz de PET reforçados com pó de vidro, flocos de vidro e pó de zinco, aplicados sobre 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 faixa do ponto de fusão do PET, 250°C-265°C,<sup>(13)</sup> é possível refundi-lo e aplicá-lo como recobrimento em metais, no intuito de protegê-los contra a corrosão.

**Tabela I.** Consumo de embalagens de PET e seu índice de reciclagem no Brasil nos últimos anos.

Ano	Consumo para embalagens (kt)	Índice de reciclagem (%)
1994	80	18,8
1995	120	25,4
1996	150	21,0
1997	186	16,2
1998	234	17,9
1999	245	20,4
2000	255	26,3
2001	270	32,9
2002	300	35,0
2003	330	43,0
2004	360	47,0
2005	374	47,0

Fonte: ABIPET



**Figura I.** Usos finais do PET reciclado no Brasil em 2005.

A seleção de pó de vidro se deu em virtude da porosidade, resistência a 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 sobretensão de hidrogênio,<sup>(2,3)</sup> adsorvendo fortemente átomos deste elemento e retardando a corrosão.

A aplicação do PET reciclado em recobrimientos 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 MATERIAIS E MÉTODOS

O substrato utilizado para a aplicação dos recobrimientos 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. Antes do jateamento foi feita uma limpeza química com acetona. O jateamento foi realizado com alumina a uma pressão de ar de 3,105 Pa, usando-se o equipamento NORTORF SV-600. A rugosidade dos substratos foi medida após o jateamento usando um equipamento Taylor-Hobson subtronic 3+, modelo HB-103, sendo de  $3,57 \pm 0,30 \mu\text{m}$ . Antes da aplicação do recobrimento, as amostras também foram submetidas à decapagem em uma solução de ácido clorídrico 50% (p/v), contendo inibidor de hexametilenotetramina.

Foram produzidos recobrimientos 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%.

O pó de vidro foi obtido de lâmpadas fluorescentes, que foram submetidas a um processo de lavagem com água e detergente alcalino para remoção da poeira fosforosa e posterior moagem. Após a moagem, o pó foi classificado por peneiras, sendo o retido acumulado de 29%, 76%, 96%, 99% e 100% (p/p) nos tamanhos 250  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 106  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  e 45  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os flocos de vidro GF005, extra-resistentes à corrosão, foram fornecidos pela companhia Corrocoat, tendo espessura de 3,5  $\mu\text{m}$ -5,5  $\mu\text{m}$ , proporção mínima de 88% e diâmetro menor que 50  $\mu\text{m}$ . O pó de zinco foi fornecido pela empresa Votorantim Metais e possuía um teor de zinco de 99,995%.

Os constituintes do compósito foram pesados de maneira a se obter um recobrimento de  $1 \pm 0,13$  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  $300^\circ\text{C}$ . As amostras foram expostas apenas o tempo necessário para que o PET atingisse a temperatura de fusão e, posteriormente, foram mergulhadas em banho de gelo, para se obter o PET em estado amorfo, condição que confere melhores propriedades ao recobrimento. O ensaio de aderência de recobrimentos de PET em aço carbono foi realizado em trabalhos anteriores, usando-se o equipamento Elcometer, de acordo com a Norma ASTM 4541-4, obtendo-se uma aderência superior a 8 MPa.<sup>(9)</sup>

Após a obtenção dos recobrimentos, estes foram submetidos à exposição à névoa salina, imersão total em solução aquosa de 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 total, as amostras foram imersas individualmente em uma solução de ácido sulfúrico 98 g/L durante trinta dias. Além das amostras com recobrimento, também foi preparada uma amostra completamente revestida com parafina para comparação. As concentrações de ferro na solução 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 referência Ag/AgCl, um fio de platina como eletrodo auxiliar e como eletrólito uma solução de ácido sulfúrico 9,8 g/L. A taxa de varredura utilizada foi de  $0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em um intervalo de  $-0,75 \text{ V}$  a  $0,75 \text{ V}$ . 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 obtidos da análise usando-se absorção atômica da solução ácida, após os testes de imersão total em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 g/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.

Após o teste de imersão, as menores concentrações de ferro na solução foram observadas para as amostras recobertas com PET com adição de 0,1% (p/p) dos aditivos flocos de vidro, pó de zinco e pó de vidro. O efeito barreira do recobrimento foi mais efetivo no

**Tabela 2.** Resultados da análise da solução após o teste de imersão.

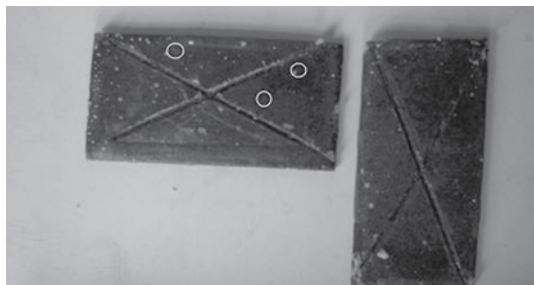
Amostra	Composição	Concentração de Fe (mg/L)	Concentração de Fe (mg/L) Corrigida *
F001	Flocos 0,1%	635,0	108,5
F010	Flocos 1,0%	1189,6	663,1
F100	Flocos 10%	1128,0	601,5
V001	Vidro 0,1%	567,2	40,7
V010	Vidro 1,0%	1097,7	571,2
V100	Vidro 10%	1128,0	601,5
Z001	Zinco 0,1%	706,8	180,3
Z010	Zinco 1,0%	1097,6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

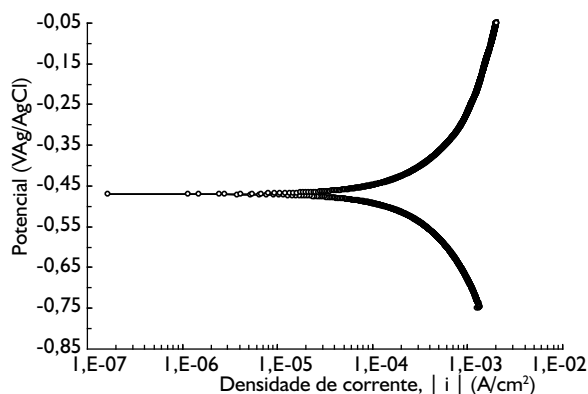
caso dos recobrimentos com menores teores de aditivos. Um menor teor de aditivo pode contribuir para uma maior homogeneidade do recobrimento, menor porosidade e maior dispersão do aditivo. Entretanto, a eficiência do recobrimento como barreira ao processo corrosivo do substrato de ferro depende de outros fatores como a geometria e granulometria dos aditivos e sua capacidade de dispersão na resina. Nos resultados do teste de exposição à névoa salina, as amostras não apresentaram avanço de corrosão a partir do risco.

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 nos mesmos. Uma foto da amostra com 1% (p/p) de pó de vidro é mostrada na Figura 2.

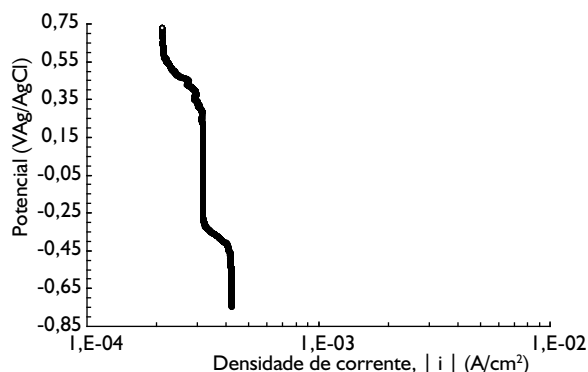
Realizando-se ensaios de polarização, foi possível verificar que o aço carbono apresentou um potencial de corrosão de  $-0,47 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  e densidades de corrente de até  $3 \text{ mA/cm}^2$  na região ativa da curva de polarização. Ao se atingir o potencial de  $0,165 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  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 a cerca de  $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ , Figura 3a. 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.<sup>(2,3)</sup>



**Figura 2.** Amostra recoberta com PET e 1,0% de pó de vidro. Os círculos indicam os pontos onde ocorreu corrosão na superfície da amostra.



(a)



(b)

**Figura 3.** Curvas de polarização potenciodinâmica, a) aço carbono; e b) sistema aço recoberto com PET/ 10% de flocos de vidro.

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/cm<sup>2</sup>, Figura 3b. Todas as amostras recobertas, inclusive com o recobrimento de parafina, apresentaram comportamentos semelhantes, sendo obtidos valores de densidade de corrente na faixa de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>-0,9 mA/cm<sup>2</sup>. As densidades de corrente registradas para as amostras de aço recoberto com parafina foram inferiores às demais, sendo de 0,07 mA/cm<sup>2</sup>-0,1 mA/cm<sup>2</sup>. 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 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/cm<sup>2</sup>. Não foi atingido um potencial de equilíbrio para o sistema de aço carbono recoberto com compósitos de matriz de PET em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9,8 g/L, após três horas de ensaio. Assim, neste período, não foi observada a corrosão do aço carbono. Apenas nas amostras em que foram observadas falhas no recobrimento de parafina, foi obtido um potencial de circuito aberto, de -0,47 V<sub>Ag/AgCl</sub>, característico do aço no eletrólito ácido.

O mecanismo de ação do pó de zinco no recobrimento difere do modo de ação dos pós e flocos de vidro. Todos os aditivos podem agir como adsorvedores do hidrogênio atômico, produto da reação catódica em meio ácido, e contribuir para mitigar o problema da fragilização pelo hidrogênio. Entretanto, o zinco pode agir ainda como um anodo de sacrifício desde que esteja em contato elétrico com o eletrólito e o substrato. Para investigar a proteção catódica do zinco, será feito um estudo de corrosão em regiões do recobrimento com entalhe artificial, usando-se ensaios como o de aquisição de potencial em função do tempo. Está previsto um estudo comparativo do comportamento frente à corrosão em meio ácido aquoso dos recobrimentos compósitos com matriz epóxi e de poliuretano com aditivos de pó e flocos de vidro e pó de zinco.

## 4 CONCLUSÕES

- Foram produzidos recobrimentos compósitos de PET com teores de 0,1%, 1,0% e 10% (p/p) 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<sup>-1</sup>.
- Os recobrimentos apresentaram um comportamento característico de filmes protetores do aço carbono nos experimentos de polarização potenciodinâmica. O aço carbono apresentou um potencial

de corrosão de  $-0,47 V_{Ag/AgCl}$ , e densidades de corrente de até  $3 \text{ mA/cm}^2$  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  $0,9 \text{ mA/cm}^2$ - $0,1 \text{ mA/cm}^2$ . Ao se aplicar um gradiente de potencial ao sistema, a variação da densidade de corrente foi muito pequena, resultando em valores de resistências

elevadas, acima de  $6000 \Omega/\text{cm}^2$ . 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  $0,07 \text{ mA/cm}^2$ - $0,1 \text{ mA/cm}^2$ .

## REFERÊNCIAS

- 1 BIEZMA, M.V.; SAN CRISTÓBAL, J.R. Methodology to study cost of corrosion. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 40, n.4, p. 344-52, Dec. 2005.
- 2 ROBERGE, P.R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: Mc Graw –Hill, 1999.
- 3 GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: 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. 3159-66, June 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. 274-81, Feb. 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...** 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**. 2004. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: UFMG, 2004.
- 10 Associação Brasileira da Indústria do PET - ABIPET. Reciclagem. Disponível em: <<http://www.abepet.com.br/reciclagem.php>>. Acesso em 15 jan. 2007.
- 11 Associação Brasileira da Indústria do PET - ABIPET. Segundo Censo da Reciclagem de PET no Brasil 2005/2006. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/noticias/Abipet%20Segundo%20Censo.pps>>. Acesso em 15 jan. 2007
- 12 Kawamura, C.; Ito, K.; Nishida, R.; Yoshihara, I.; Numa, N. Coating resins synthesized from recycled PET. **Progress in Organic Coatings**, v. 45, n. 2, p. 185-91, Oct. 2002.
- 13 BRANDRUP, J.; Immergut, E.H.; McDowell, W. **Polymer handbook**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1975.

Recebido em: 13/12/07

Aceito em: 27/03/08

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 62., 2007, Vitória, ES. São Paulo: ABM, 2007.