
Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Estudo de Mecanismo de Corrosão de Latão Almirantado revestido com Resina Epoxídica em Água de Reuso de Refinaria de Petróleo

Arthur R. de Souza^a, Ladimir J. de Carvalho^b, Leila Y. Reznik^b, Vilma S. S. Motta^a

Abstract

The reuse of industrial fluids originated by internal processes of a refinery has been a great option due to water crisis. However, because of many specific properties these waters become very corrosive to the pipelines, generally composed by brass, a copper alloy. There are numerous corrosion problems related to wastewater reuse, even when we evaluate coated metals. This is related to its high chemical and physicochemical seasonality over time, which can lead to accelerated degradation mechanisms and / or detachment of the coatings used. In this study, the behavior of a pure epoxy resin coating is evaluated when subjected to previously characterized reuse water medium. Admiralty brass specimens were subjected to Open Circuit Potential monitoring and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for 8 days in stirring condition at room temperature. At the end of the short trial period the results obtained one can show that dezincification mechanism of brass, mainly responsible for the weakening of this alloy, could possibly lead to corrosion product accumulation with consequent blockage of the pores of the epoxy resin, inferring in mechanical barrier that slows the subsequent corrosion of this alloy.

Keywords: water reuse, corrosion, admiralty brass, epoxy resin, open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy

Resumo

A reutilização de fluidos industriais recuperados de refinaria é uma ótima escolha em tempos de crise hídrica. Porém, devido a algumas propriedades dessas águas, elas se tornam corrosivas sobre o metal das tubulações, geralmente compostas pela liga Latão.

^a Graduando em Química Industrial, Escola de Química – UFRJ

^b Professor DSc., Escola de Química – UFRJ

São inúmeros os problemas de corrosão relacionados à reutilização de águas residuais, mesmo quando avalia-se metais revestidos. Tal fato se deve devido a grande sazonalidade química e físico-química dessas águas ao longo do tempo, o que pode levar a aceleração de mecanismos de degradação e/ou descolamento dos revestimentos utilizados. No presente trabalho, o comportamento de um revestimento de resina epoxídica pura é avaliado quando submetido a um meio de água de reuso previamente caracterizada. Corpos de prova de latão almirantado foram submetidos a ensaios de acompanhamento de Potencial à Circuito aberto e de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) durante 8 dias, sob agitação à temperatura ambiente. Ao final do curto período experimental os resultados obtidos conseguem mostrar que o mecanismo de dezincificação do latão, principal responsável pela fragilização dessa liga, foi responsável pela acumulação de produto de corrosão com consequente bloqueio dos poros da resina epoxídica, inferindo em uma barreira mecânica que desacelera a subseqüente corrosão da liga.

Palavras chave: água de reuso, corrosão, latão almirantado, resina epóxi, potencial a circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica

Introdução

A reutilização de fluidos industriais recuperados em processos internos de refinarias tem sido uma ótima alternativa em tempos de crise hídrica, porém características físico-químicas dessas águas as tornam severamente corrosivas às ligas metálicas, como por exemplo, as ligas de cobre (Latão).

São muitos os problemas relacionados a essas águas que comprometem a integridade dos equipamentos metálicos receptores, por exemplo, não temos como controlar a composição desses fluidos, visto que eles podem provir de mais de um processo carreando os mais diversos íons e compostos residuais ao equipamento. Portanto uma determinada adição de compostos para tornar a água menos corrosiva não funciona para a integralidade das amostras, pois dependendo do momento em que ela for selecionada ela apresentará composição específica e até talvez única.

Sabe-se que ligas de cobre como o latão, apresentam elevada resistência a ataques de agentes corrosivos, entretanto, além da escolha adequada da liga a ser utilizada como metal base, é melhor, no sentido de mais eficiente, que se busque uma medida preventivamente sobre o material metálico ao invés de tentar agir sobre o fluido para diminuir o risco de corrosão, e temos como exemplo de algumas dessas medidas a proteção catódica e aplicação de revestimentos.

O uso de revestimentos orgânicos para a proteção do metal base em questão. apresenta-se como uma forma frequentemente usada para prevenção a corrosão. Aliados à uma resina (que pode ser de base polimérica, óleo vegetal ou outro material orgânico), alguns pigmentos agem de forma a proteger o substrato e esta proteção pode ser por passivação, caso dos cromatos e fosfatos, ou esta proteção pode ser também por proteção catódica, caso do zinco e todas as tintas ricas neste metal e, também, por barreira, cujo pigmento mais utilizado comercialmente é o óxido de ferro vermelho. Dentro desse contexto, este trabalho almeja avaliar a evolução dos mecanismos atuantes sobre latão almirantado revestido com resina epoxídica livre de pigmentos, em água de reúso de refinaria de Petróleo, através de técnicas eletroquímicas como acompanhamento de potenciais de corrosão à circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Metodologia

Foram utilizados corpos de prova de Latão Almirantado (30% Zn e 70% Cu) embutidos em resina com suas cavidades devidamente isoladas e conexão elétrica do metal ao equipamento de leitura. Todo o aparato experimental foi montado com o auxílio de cubas de vidro com tampas de acrílico perfuradas para suspensão dos eletrodos em meios com agitação constante, usando placas de agitação, simulando o processo de escoamento do fluido industrial.

Esses corpos de prova (CP) de área média em torno de $1,65 \text{ cm}^2$, são revestidos apenas com resina epoxídica e foram estudados por um período de tempo de 3 semanas, com acompanhamento do Potencial além de levantamento de diagramas de Impedância Eletroquímica.

A preparação do revestimento consistiu na mistura de um componente A de densidade $1,10 \text{ g/cm}^3$ e um composto B de densidade $1,05 \text{ g/cm}^3$ na proporção A:B igual a 2:1 em massa. O revestimento fora aplicado manualmente na superfície metálica de latão previamente limpa com solvente comercial próprio para limpeza, embutido em resina, e após checagem se havia ausência de qualquer falha ou imperfeição no recobrimento da superfície fora retocado de forma que não houvessem arranhões ou descontinuidades visíveis geradas pelas cerdas do pincel. Com a segunda demão de tinta aplicada e nova inspeção para constatar ausência de bolhas ou falhas na aplicação, no momento seguinte os eletrodos de trabalho revestidos foram suspensos para secagem por um período de 5 dias em condições ambiente a fim de atingir-se o tempo determinado para cura total do revestimento e inibir a formação de regiões de heterogeneidade no recobrimento por acúmulo de tinta em determinados pontos do eletrodo durante o tempo de secagem.

Caracterização e preparo do meio de reação

Os corpos de prova foram então dispostos em célula eletroquímica com 1L de volume contendo águas de reuso vindas de Refinaria nacional, as quais foram analisadas e se conheceu as seguintes características físico-químicas:

pH	7,80
Condutividade (mS/cm ²)	2,21
Alcalinidade (mg de CO ₃ ²⁻ /L)	73,4
Cloretos (mg de Cl ⁻ /L)	482,4

Todos os parâmetros foram obtidos através de análise instrumental direta, utilizando de equipamentos próprios para leitura de cada parâmetro: Medidor de pH, condutivímetro e medidor Íon Seletivo à exceção da alcalinidade que fora aferida por técnica quantitativa da química analítica clássica.

Juntamente com os CPs foram imersos o eletrodo de referencia de Calomelano Saturado (ECS) e o contra eletrodo de Platina, todos devidamente afastados entre si em suas cubas respectivas.

Acompanhamento de Potencial a circuito aberto



Figura 1 - Ensaio de OCP

O procedimento de acompanhamento de potencial a circuito aberto é realizado com o auxílio de um multímetro digital sendo conectada seu terminal Terra no eletrodo de referencia de Calomelano Saturado (ECS) e a outra conexão de leitura no corpo de prova a ser analisado como mostra a Figura 1. Foi realizado ao longo de 8 dias.

Impedância eletroquímica

Em concordância com Wolyneck [6], para superfícies revestidas, a técnica de polarização não se aplica para definição de parâmetros importantes como resistência do filme ou sua capacitância, pois seu gráfico seria uma reta paralela ao eixo dos potenciais. O ensaio de impedância é uma técnica complementar usada para avaliar a resistência à degradação dessa camada revestida do metal em meio corrosivo, o que nos permite fazer previsões sobre o sucesso da aplicação ou a necessidade de alteração do agente anticorrosivo.

O gráfico resultante de uma impedância apresenta um semicírculo de raio $R/2$, cujo máximo da sua parte imaginária acontece em $\omega = (RC)^{-1}$, sendo, portanto, a capacitância do filme $C = (\omega R)^{-1}$. Os gráficos apresentados na seção de resultados representam dados obtidos pelo Software *Nova 10.1* e são respectivamente o gráfico de Nyquist e dois diagramas de Bode acoplados, um de módulo e um de fase. O primeiro nos permite obter a Resistência à Polarização (R_p) que a interface do corpo de prova em contato direto com o fluido apresenta, e dos diagramas de Bode pode-se observar a ocorrência de fenômenos de percolação da camada externa do revestimento por parte do meio corrosivo caso os mesmos ocorram, além de ser possível a interpretação de resultados como um circuito elétrico de componentes Resistores e Capacitores.

Resultados e discussões

Ensaio de potencial a circuito aberto

O ensaio de potencial a circuito aberto foi realizado com um eletrodo de referencia de Calomelano Saturado (ECS) em um período de 8 dias (Figura 2). Ao fim do ensaio, pode-se verificar que os corpos de prova revestidos puramente com resina não mostram divergências estéticas com relação ao seu estado inicial.

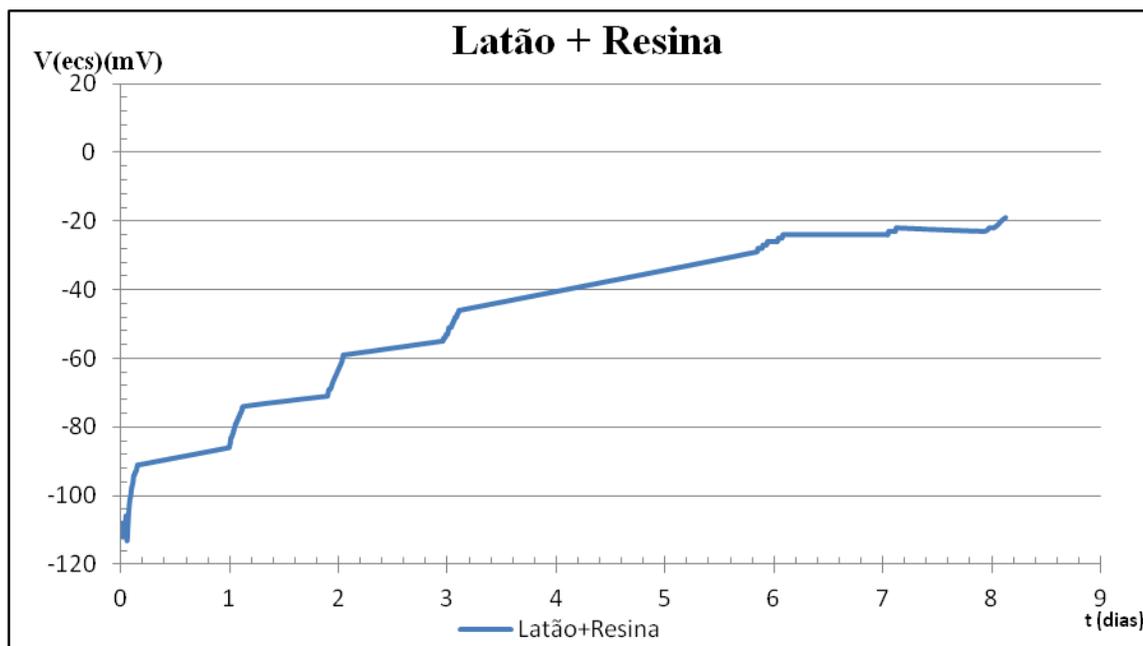


Figura 2 – Gráfico Potencial x Tempo para CP Latão+Resina



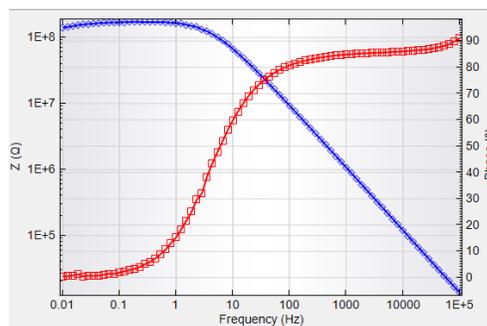
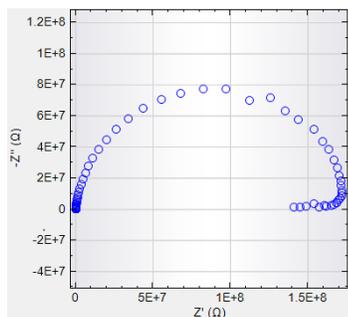
Figura 3 – Corpos de Prova revestidos com Resina Epoxídica

Como pode-se observar na Figura 2, o corpo de prova de latão revestido (Figura 3) apresentou uma elevação nos valores de potencial com o tempo de imersão que ficam em torno de -20 mV x ECS em 8 dias de experimento. Essa evolução para valores menos ativos sugere uma melhora na proteção da superfície metálica ao longo do tempo. Mais especificamente, a tendência visualizada a valores de potencial em torno do zero leva a crer que pode se estar evoluindo para a condição de desaceleração de taxas de corrosão desse material.

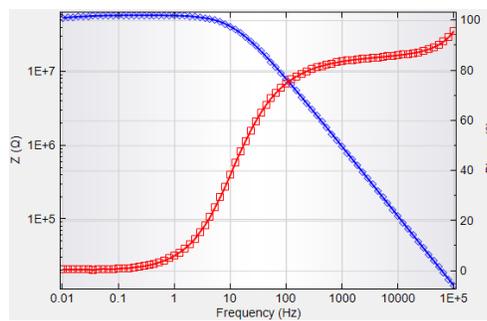
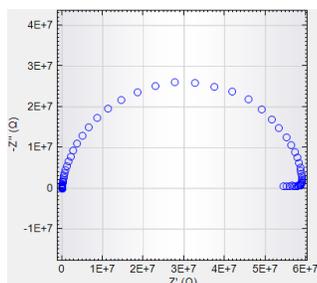
Um efeito possível seria a percolação do eletrólito pelos defeitos (poros) da camada de resina e a oxidação do Latão seguida de formação de camada de óxido aderente, selando as porosidades do revestimento. Esse efeito poderá ser investigado nas análises de impedância eletroquímica como será mostrado a seguir.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

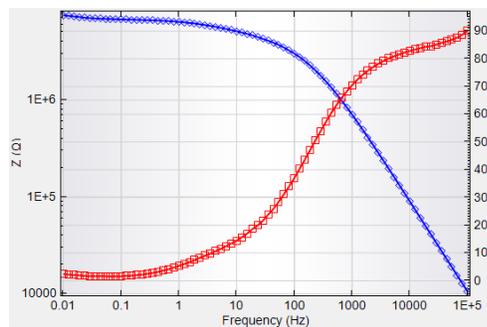
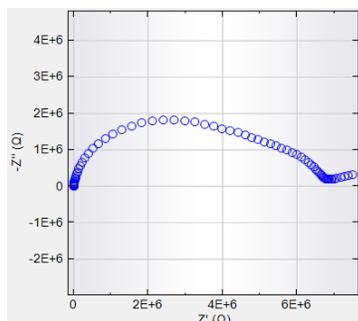
0h



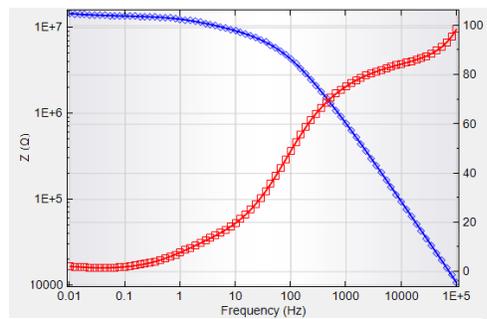
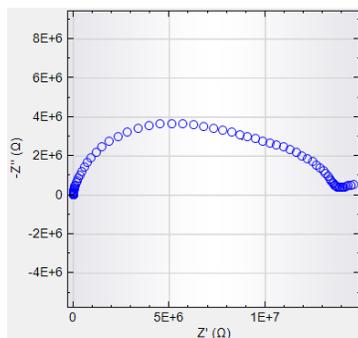
1h



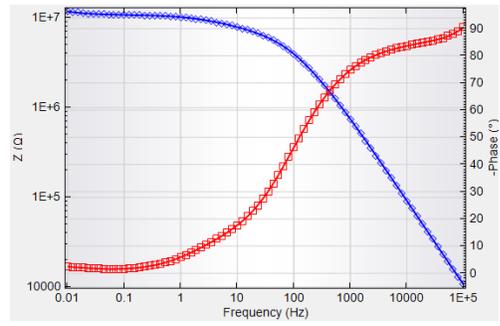
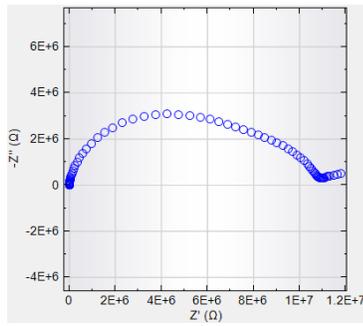
1dia



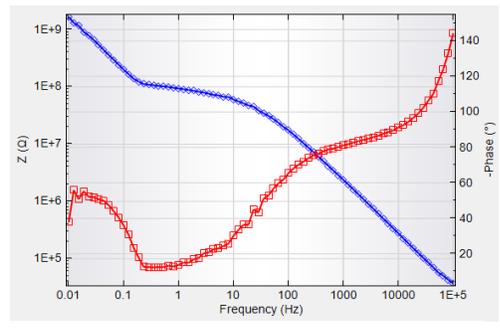
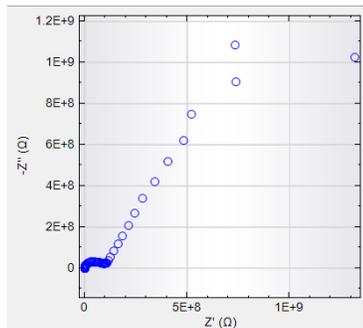
2 dias



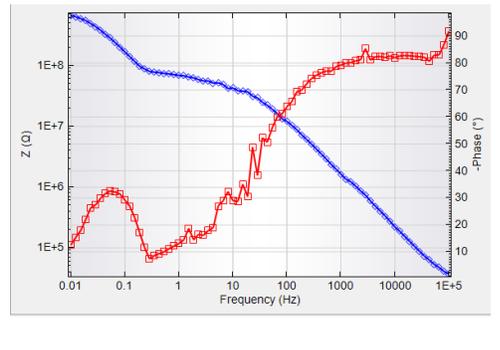
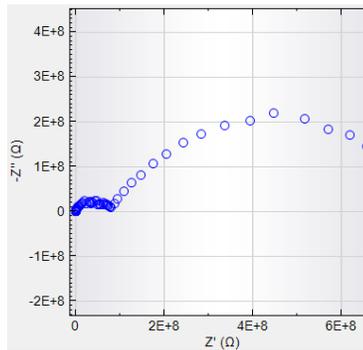
3 dias



6 dias



7 dias



8 dias

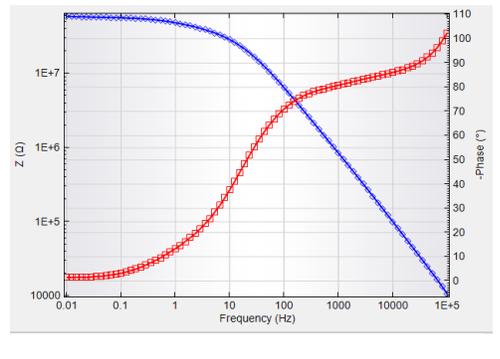
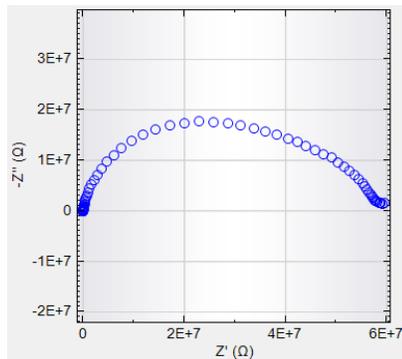


Figura 4 - Diagramas de Nyquist e Bode para corpos de prova de latão almirantado revestidos com resina epóxica, ao longo do tempo de ensaio (8 dias)

Os resultados de impedância eletroquímica (Figura 4) mostram uma diminuição dos valores de Resistência de Polarização ao longo do tempo de imersão com aparecimento de um segundo arco capacitivo em médias frequências mais evidentemente a partir de 6 dias. De fato corrobora-se através dos Diagramas de Bode o decaimento dos módulos de impedância em baixas frequências com o tempo de imersão, inicialmente em torno de $10^8 \Omega$ para $10^7 \Omega$ em 3 dias de imersão. Após esse tempo verifica-se o aparecimento de uma nova constante de tempo em baixa frequência associada a uma elevação no módulo de impedância. Observa-se também a caracterização de aumento de comportamento resistivo em faixas cada vez maiores de frequência até o final do primeiro dia que estabiliza e diminui quando o sistema evolui para o aparecimento de uma segunda constante de tempo em baixa frequência. Esse comportamento pode sugerir que ocorre uma rápida diminuição na resistência de poros da resina favorecendo à percolação do meio e instituindo mecanismo de corrosão na interface metal-resina. Devido à complexidade do meio utilizado e aos valores de parâmetros químicos (alcalinidade, cloretos) e físico químicos (pH, condutividade) indicando uma elevada corrosividade do mesmo, o produto de corrosão formado na interface parece bloquear os poros do revestimento, elevando os valores de R_p a partir de 6 dias de experimento. Esse fato é corroborado através do gráfico potencial x tempo onde se observa aumento contínuo dos valores de potencial até o final do experimento. Apesar disso, com a evolução da degradação da resina, verifica-se uma leve tendência à diminuição deste R_p após 6 dias, o que pode indicar percolação de fluido através da "barreira mecânica" formada dentro dos poros associada ao próprio aumento do número de poros que facilita a instalação de mecanismos de corrosão em outros pontos da superfície do metal. As figuras 5 e 6 apresentadas a seguir mostram, em síntese, a evolução dos módulos de impedância e de ângulos de fase a fim de ilustrar melhor a discussão anterior:

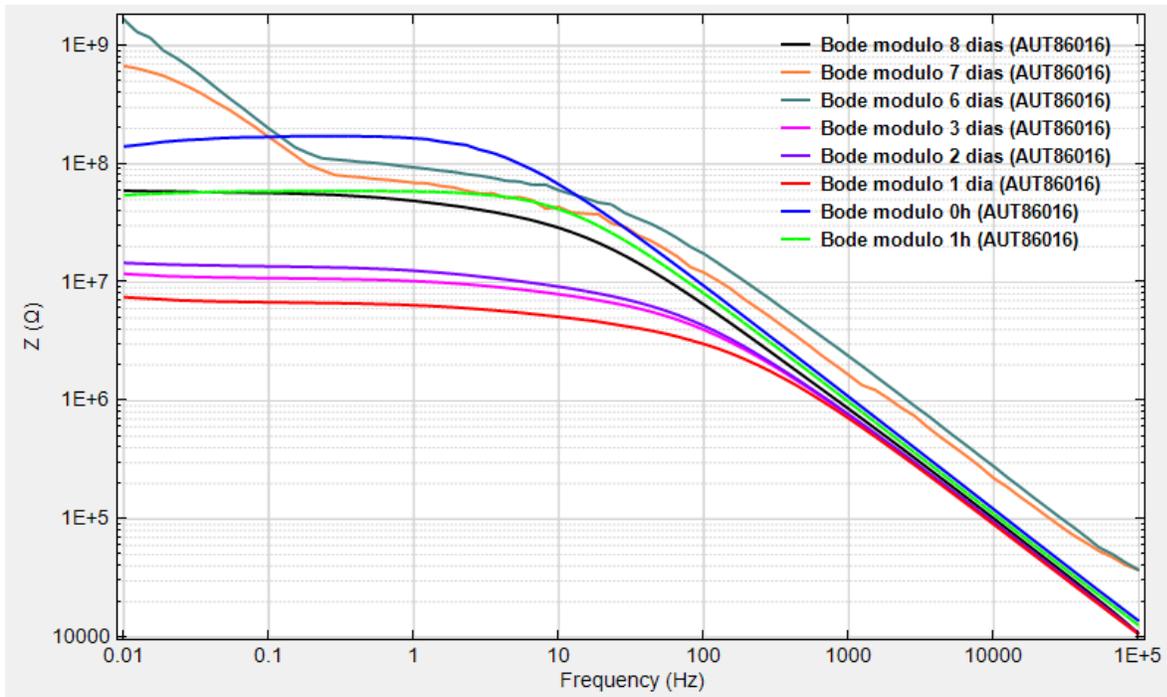


Figura 5 – Evolução dos Modulos de impedância x frequência ao longo do tempo de imersão

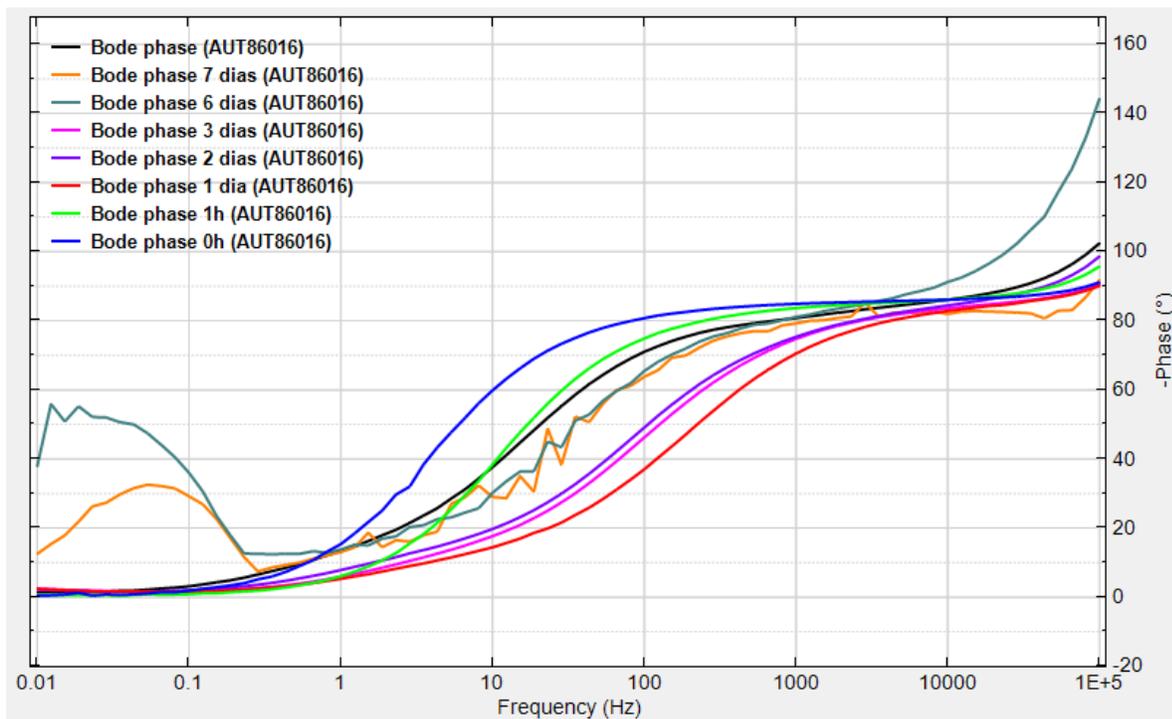


Figura 6 – Evolução da Fase x frequência ao longo do tempo de imersão

Conclusões

- O acompanhamento dos potenciais ao longo do tempo mostra uma possível proteção à superfície metálica;
- Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível caracterizar que a formação de camada entre o metal e a resina que em até 8 dias de imersão na água de reúso infere bloqueio mecânico favorecendo à desaceleração da corrosão do latão;
- Ambas as técnicas utilizadas na avaliação do comportamento frente à corrosão de latão almirantado revestido com resina epoxídica em água de reúso foram sensíveis à fenomenologia mesmo não sendo possível visualizar modificações consideráveis na superfície metálica.

Referências bibliográficas

- [1] GENTIL, V.; **Corrosão**, editora LTC, 6ª ed., 2011
- [2] H. H. UHLIG., REVIE, R.W.; **Corrosion and corrosion control - an introduction to Corrosion Science and engineering**. 3ª ed. Wiley-Interscience. New York. 1985.
- [3] FRANCISCO, J. S.; **Avaliação do pré - tratamento à base de sulfossiloxano sobre aço galvanizado combinado com tintas anticorrosivas** ; Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 2013
- [4] IVANCKO, Izabel N., Oliveira, Rafael F.; **Influência de parâmetros físico-químicos e químicos de água de reúso na corrosão de latão almirantado**. INTERCORR 2014
- [5] ORAZEM, M. E., PÉBÈRE, N.; **Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data**; Journal of The Electrochemical Society, Vol.153, 2006.
- [6] WOLYNECK, S.; **Técnicas Eletroquímicas Em Corrosão**; Editora Universidade de São Paulo edUSP, Vol. 49.
- [7] VOGEL, Arthur I.; **Química Analítica Qualitativa**; 5ª ed, Editora Mestre Jou.