

# EFEITO DO MEIO CORROSIVO NA DURAÇÃO DO PERÍODO DE PROTEÇÃO CATÓDICA CONFERIDA POR UMA TINTA COM ALTO TEOR DE ZINCO À SUBSTRATO DE AÇO.

Pedro Henrique Lopes Garcia e Isolda Costa  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN/CNEN-SP  
Caixa postal 11049 CEP 05422-970 São Paulo - SP

## RESUMO

*Este trabalho estuda o efeito do meio corrosivo na duração do período de proteção catódica conferida por uma tinta com alto teor de zinco a um substrato de aço carbono. Três meios corrosivos foram investigados, sendo dois simuladores de atmosferas marítimas (alto teor de cloretos) e o outro simulador de uma atmosfera industrial, especificamente a chuva ácida da cidade de São Paulo. Verificou-se que a duração do período de proteção catódica foi dependente do meio corrosivo utilizado. A perda da ação sacrificial foi bem mais rápida no meio que simulou a atmosfera industrial (chuva ácida) em relação aos meios simuladores de atmosferas marítimas.*

**Palavras-chave:** Chuva ácida, tintas à base de zinco, proteção catódica, aço carbono, zinco

## ABSTRACT

*This study investigates the effect of the corrosive medium on the cathodic protection period provided by a high zinc content paint to a carbon steel substrate. Three corrosive environments were studied, two simulating marine atmospheres (high chloride content) and a third simulating an industrial atmosphere, specifically the acid rain of São Paulo city. The cathodic protection duration was found to be dependent on the corrosive environment used. The sacrificial protection terminated earlier for the environment simulating the industrial atmosphere (acid rain) comparatively to that simulating marine atmospheres.*

**Key words:** Acid rain, zinc paints, cathodic protection, carbon steel, zinc

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem sido verificado um aumento considerável na utilização do zinco, principalmente na forma de revestimentos metálicos<sup>(1,2)</sup>. Os revestimentos de zinco são geralmente utilizados sobre aços comuns, conferindo proteção catódica sacrificial ao substrato. Diversos autores<sup>(3,4,5)</sup> investigaram o comportamento destes revestimentos, de forma a determinar seu uso em novas aplicações.

Uma das maneiras de se estudar o comportamento de revestimentos de zinco em relação a substratos de aço, é através de simulações de atmosferas corrosivas.

Em cidades industrializadas, a chuva normalmente é bastante ácida, em consequência da queima de combustíveis fósseis<sup>(6)</sup>, gerando compostos de enxofre, nitrogênio e carbono (hidrocarbonetos). Grande interesse tem sido despertado quanto ao efeito da chuva ácida, característica de atmosferas industriais, no comportamento de corrosão de metais e na degradação dos revestimentos protetores

Em soluções com pH inferiores a 4,5, o zinco reage com íons hidrogênio, produzindo íons de zinco e gás hidrogênio. Em soluções neutras ou

aproximadamente neutras, o processo de corrosão eletroquímica do zinco é acompanhado pela deposição de produtos de corrosão do zinco<sup>(7,8)</sup>. Estes produtos podem ser atacados por ácidos ou álcalis fortes, causando evolução de hidrogênio e formação de produtos solúveis. Todavia, em meios com pH na faixa entre 6 e 12,5, um filme estável e uma baixa taxa de corrosão do zinco têm sido verificados<sup>(7,8)</sup>.

Dentre os revestimentos à base de zinco, destacam-se as tintas com alto teor de zinco. Estas são aplicadas a substratos de aço, principalmente na indústria automobilística e de construção civil. Estas tintas são caracterizadas por apresentarem cerca de 75 a 95% em peso de pós de zinco, dispersos em veículos orgânicos (epóxi ou borracha clorada), ou inorgânicos (etil silicato)<sup>(9)</sup>. Este tipo de revestimento confere proteção sacrificial às regiões de defeitos que expõem o substrato de aço.

O mecanismo de proteção das tintas com alto teor de zinco, normalmente ocorre em dois estágios<sup>(5,10,11)</sup>. Existe uma concordância geral quanto ao mecanismo inicial de proteção conferida pelas tintas com alto teor de zinco a substratos de aço. Este estabelece que para elevados teores de zinco, o contato entre as partículas metálicas no revestimento e no

substrato, ocorre logo após a imersão no eletrólito. Consequentemente, qualquer dissolução do zinco resulta na proteção catódica do substrato. Quanto ao segundo mecanismo de proteção, após o término da proteção catódica, alguns pesquisadores<sup>(5,11)</sup> propuseram que este se deve à formação de sais básicos de zinco, que atuariam como inibidores químicos de corrosão. Outros<sup>(12,13)</sup> acreditam que os produtos de corrosão do zinco atuam como barreira nos poros do revestimento, efeito este denominado de "efeito barreira", reduzindo o transporte iônico através do revestimento.

Neste trabalho, as características de proteção de uma tinta com alto teor de zinco exposta a meios agressivos simuladores de atmosferas marítima e industrial são investigadas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### Arranjo Experimental

O arranjo experimental utilizado para medidas de potencial e corrente galvânica, consistiu de um eletrodo de aço com área superficial exposta de 32,2 mm<sup>2</sup> (catodo), conectada a uma chapa de aço similar com revestimento à base de zinco, cuja área de exposição foi de 0,9 cm<sup>2</sup> (anodo). A área de 32,2 mm<sup>2</sup> corresponde a um risco de 11 cm de comprimento. Após a conexão dos dois eletrodos, com e sem revestimento, a corrente galvânica foi medida em função do tempo, através de um amperímetro de resistência nula. Medidas de corrente da ordem de décimos de microampere podem ser realizadas devido à resistência deste equipamento ser desprezível. O potencial galvânico dos dois eletrodos conectados eletricamente foi também monitorado em função do tempo.

### Preparação das amostras

O material utilizado como substrato para o revestimento, consistiu de um aço carbono comum, cuja composição nominal é dada na tabela I.

**Tabela I: Composição nominal do aço utilizado como substrato.**

C	Mn	S	P	Fe
0,17-0,23	0,60-0,90	0,05 máx	0,04 máx	balanço

O aço carbono utilizado como catodo foi preparado na forma de uma barra cilíndrica com 6,4 mm de diâmetro, sendo esta deformada para uma forma em L. Toda a superfície lateral foi isolada do meio corrosivo, deixando-se apenas uma das extremidades para contato com o meio.

A superfície do anodo foi preparada com acabamento Sa 2,5, sendo em seguida aplicada uma

tinta com 95% de zinco, cuja espessura média foi cerca de 37 µm.

Posteriormente, parte da superfície foi protegida com uma mistura de resina e cera de abelha, deixando-se apenas 0,9 cm<sup>2</sup> para exposição ao meio agressivo. Três meios foram utilizados: (a) solução 3,5% NaCl (aerada), (b) solução 0,5% NaCl (aerada), e (c) solução correspondente à composição média da chuva ácida da cidade de São Paulo, 1000 vezes mais concentrada(aerada). A composição média da chuva da cidade de São Paulo foi obtida da literatura<sup>(6)</sup>, e é dada na tabela II.

**Tabela II: Composição média da chuva ácida da cidade de São Paulo 1000 vezes mais concentrada<sup>(6)</sup>.**

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14,5x10 <sup>-3</sup> M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,5x10 <sup>-3</sup> M
HNO <sub>3</sub>	10x10 <sup>-3</sup> M
Na <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	10x10 <sup>-3</sup> M
NaCl	8,7x10 <sup>-3</sup> M
pH	4,6

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando aço comum e zinco são acoplados galvanicamente e imersos em um meio corrosivo (eletrólito), o potencial galvânico do par adquire inicialmente valores típicos do zinco. Com o tempo de imersão, entretanto, o potencial aumenta para valores característicos do ferro ativo. O potencial de proteção catódica conferida pelo zinco à substratos de aço corresponde a -775 mV vs ECS<sup>(14,15)</sup>. Com base neste potencial e na curva de potencial galvânico em função do tempo, é possível obter-se uma indicação da duração do período de proteção catódica.

A figura 1 apresenta o potencial galvânico em função do tempo de exposição, para as primeiras horas de ensaio. Verifica-se que o potencial galvânico adquiriu inicialmente valores próximo ao do zinco, em todos os meios estudados, mantendo-se em patamares de aproximadamente -1050 mV para as amostras em meio de NaCl e de -1000 mV para a amostra no meio que simulou a chuva ácida da cidade de São Paulo. Neste período, verificou-se a ocorrência do fenômeno de proteção catódica em todas as amostras investigadas.

Os valores de densidade de corrente galvânica são mostrados na figura 2 para os primeiros minutos de ensaio, nos três meios estudados. Imediatamente após imersão, verificou-se que a densidade de corrente galvânica foi de aproximadamente 0,12 A/m<sup>2</sup>, para a amostra em solução 3,5% de NaCl. Entretanto, com o após os primeiros minutos de imersão, verificou-se uma queda acentuada na densidade de corrente galvânica, mantendo-se esta estável em torno de 0,02 A/m<sup>2</sup>.

O comportamento da densidade de corrente correspondente às amostras imersas em meio 0,5% NaCl e na solução simuladora da chuva ácida foi bastante homogêneo nos primeiros minutos de ensaio. A densidade de corrente diminuiu de valores próximos a  $0,04 \text{ A/m}^2$ , para cerca de  $0,02$  a  $0,03 \text{ A/m}^2$ , mantendo-se praticamente constante nestes valores.

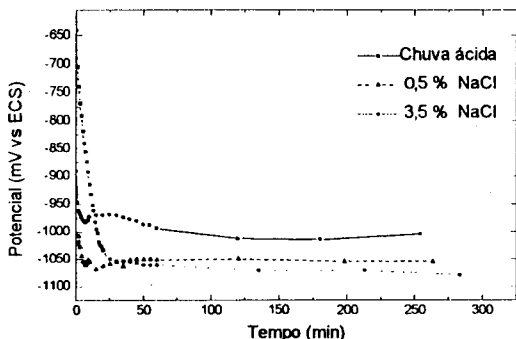


Figura 1: Medidas do potencial galvânico nos primeiros minutos de ensaio.

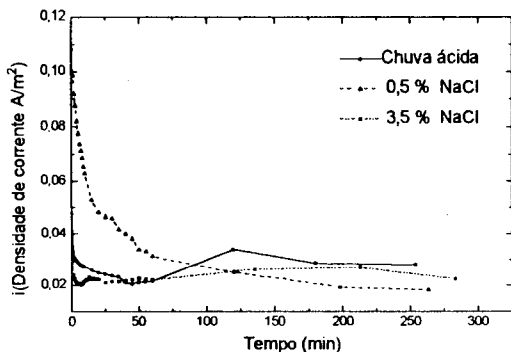


Figura 2: Medidas de densidade de corrente galvânica nos primeiros minutos de ensaio.

A figura 3 apresenta os resultados de potencial galvânico em função do tempo de ensaio nos três meios corrosivos estudados. A partir desta figura, foi possível classificar o meio agressivo de acordo com a duração do período de proteção catódica.

Os meios foram classificados na seguinte ordem, segundo a duração do período de proteção catódica: Chuva ácida < 0,5% NaCl < 3,5% NaCl. O tempo de duração do período de proteção catódica, conferida pelo revestimento ao substrato, foi de aproximadamente 2, 13 e 16 dias, para as soluções de chuva ácida, 0,5% NaCl e 3,5% NaCl, respectivamente.

Observações da superfície do anodo e do catodo após o período de proteção catódica, em meio

simulador da chuva ácida, mostraram que a superfície do anodo não apresentava produtos de corrosão do zinco precipitados, e a superfície do catodo apresentava produtos de corrosão do aço. Isto indica que não ocorreu um segundo mecanismo de proteção após o término da proteção catódica, para a amostra imersa neste meio. Estas observações podem ser explicadas pelo pH da solução simuladora de chuva ácida, o qual foi da ordem de 4,5. Em soluções com pH desta ordem ou inferiores, os produtos de corrosão do zinco são atacados, formando produtos solúveis<sup>(7,8)</sup>. Desta maneira, o segundo período de proteção<sup>(5,8)</sup> não é verificado.

Em meio de cloreto de sódio, dois fatores podem ter contribuído para o maior tempo de proteção. O primeiro deles é o pH da solução, em torno de 5,5. O segundo consiste na alta condutividade iônica da solução, possibilitando um maior transporte iônico entre o catodo e o anodo. Isto é suportado pelos resultados produzidos pela solução com maior concentração de cloreto.

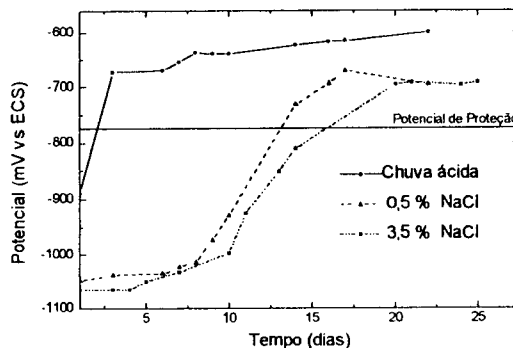
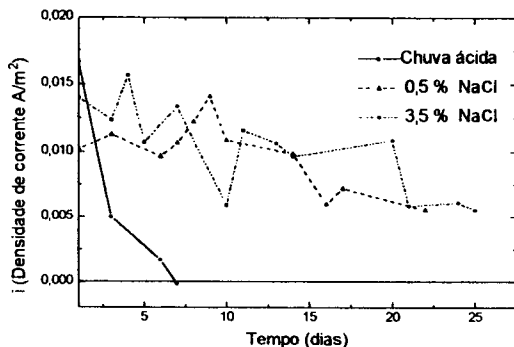


Figura 3: Potencial galvânico em função do tempo de exposição para os três meios corrosivos estudados.

A figura 4 mostra os valores de densidade de corrente galvânica para os três meios estudados. Nota-se uma grande queda de densidade de corrente nos primeiros dias de ensaio, para valores próximos de zero, associada à amostra imersa em solução que simula a chuva ácida. Já as amostras expostas em soluções de NaCl apresentaram valores entre  $0,005$  a  $0,015 \text{ A/m}^2$ , sendo que uma maior tendência de queda foi verificada na solução 0,5% NaCl em relação à solução 3,5% NaCl, após aproximadamente 10 dias de ensaio. Na maior parte do ensaio, maiores densidades de corrente galvânica foram observadas para a solução com maior concentração de NaCl. Uma vez que no pH característico destas soluções, produtos de corrosão do zinco podem ser precipitados, e estes conferem proteção ao substrato, esperar-se-ia que maiores densidades de corrente estariam associadas a uma

maior proteção. Verifica-se também na figura 4, que não ocorreu inversão de polaridade para períodos de ensaio superiores aos da duração da proteção catódica, nas soluções 0,5 e 3,5% NaCl (13 e 16 dias), respectivamente. Esta observação apóia a hipótese de um mecanismo de proteção adicional após o término de proteção catódica para estes meios.



**Figura 4: Densidade de corrente galvânica em função do tempo para os três meios corrosivos estudados.**

## CONCLUSÕES

1. A classificação dos meios, segundo a duração da proteção catódica, ocorreu na seguinte ordem: Chuva ácida ( $\approx 2$  dias) < 0,5% (peso) NaCl ( $\approx 13$  dias) < 3,5% (peso) NaCl ( $\approx 16$  dias).
2. Um maior período de proteção foi associado com a solução de maior concentração de NaCl, devido provavelmente à sua maior condutividade e consequentemente maior eficiência de proteção. Maiores densidades de corrente devem resultar na precipitação de maior quantidade de produtos de corrosão protetores sobre a superfície do aço.
3. O período de proteção catódica conferida pela tinta com alto teor de zinco foi inferior em solução simuladora da chuva ácida, devido principalmente ao pH da solução. Os produtos de corrosão do zinco em pHs característicos desta solução são solúveis, impossibilitando a proteção pelo segundo mecanismo (inibição ou barreira devido aos produtos de corrosão do zinco).

## REFERÊNCIAS

- (1) Goodwin, F.E., "Zinc", Corrosion tests and Standards (aplication and interpretation), Robert Baboian, ASTM, pp. 433-437, Philadelphia, 1995
- (2) Nevison, D.C.H., "Corrosion of zinc", Metals Handbook Ninth Edition, Corrosion ASM International, Metal Park, Vol. 13, pp. 775-769, 1987.

- (3) Conference reports, "16th Int. Galvanizing Conf., 3rd Int. Zinc Coated Sheet Conf", British Corrosion Journal, pp. 165-166, Vol. 26, N° 03, 1991
- (4) Armas, R.A.; Gervasi, C.A.; Sarli, A.D.; Real, S.G.; and Vilche, J.R.; "Zinc-rich paints on steel in artificial seawater by eletrochemical impedance spectroscopy"; Corrosion - NACE; Vol. 48, N° 05, pp. 379-383, 1992.
- (5) Ross, T.K, and Wolstenholme, J., "Anti-corrosive properties of zinc dust paint", Corrosion Science, pp. 341-351, Vol.17, 1977.
- (6) Fornaro, A., "Chuva ácida em São Paulo : Caracterização química de amostras integrantes e seqüência de deposição úmida", Tese Mestrado, USP, Inst. Química, 1991.
- (7) Building Research Establishment Digest, "Zinc-Coated Steel", ISBN, pp. 01-04, N° 303, CI SIB 1976, 1986.
- (8) Faidi, S.E., Scathebury, J.D. e Costa, I., "Comportamento eletroquímico de revestimentos epoxi contendo zinco sobre aço doce", ABRACO - 2° Seminário de Pintura Industrial e Naval (Trat. de pintura anti corrosiva), pp. 60-71, 1992
- (9) Romagnoli, R., e Vetere, V., Centro de Investigation y Desarrollo en Tecnologia de Pinturas, Anales, 1991
- (10) Mayne, J.E.O. and Evans, U.R., Soc. Chem., Ind. Rev. Vol. 22, p.109, 1944.
- (11) Mayne, J.E.O., Soc. Chem., Ind. Rev., Vol. 66, p.93, 1944.
- (12) Theiler, F.; "The rust preventing mechanism of zinc dust"; Corrosion science, Vol. 14, pp. 405-414, 1974.
- (13) Feliu, S.; Barajas, R.; Bastidas, J.M.; and Morcillo, M.; Journal of coatings technology, Vol. 61, N°71; p. 775; 1989.
- (14) N.A.C.E., RP-01-69, RP-05-75, RP-06-75, RP-01-76, U.S.A..
- (15) British Standard CP 1021:73.