

CORROSÃO DO AÇO: UMA ABORDAGEM DO COTIDIANO NO ENSINO DE ENGENHARIA

Marcos Vinícius Ferreira da Silva – marcosvinicius97512591@gmail.com
Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 – Portal das Colinas
12516-410 – Guaratinguetá – SP

Marinalda Claudete Pereira – mclaupereira@gmail.com
Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 – Portal das Colinas
12516-410 – Guaratinguetá – SP

Heloisa Andréa Acciari – heloisa@feg.unesp.br
Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 – Portal das Colinas
12516-410 – Guaratinguetá – SP

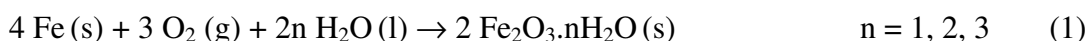
Eduardo Norberto Codaro – codaro@feg.unesp.br
Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333 – Portal das Colinas
12516-410 – Guaratinguetá – SP

Resumo: Neste trabalho foram apresentadas duas maneiras simples para avaliar a corrosão de chapas de aço-carbono em uma solução de ácido clorídrico, como uma proposta experimental para o ensino de corrosão. O primeiro método baseia-se em medidas diretas de perda de massa antes e após os ensaios de corrosão. O segundo segue o princípio da colorimetria visual, porque o produto de corrosão solúvel pode ser transformado em complexos de cor vermelha intensa. Assim, um aumento na sua concentração, como um resultado do processo de corrosão, pode ser acompanhado por um aumento da intensidade da cor da solução. Em ambos os métodos foi possível determinar a velocidade de corrosão.
Palavras-chave: Aço-Carbono, Ensaios de Corrosão, Taxa de Corrosão.

1. INTRODUÇÃO

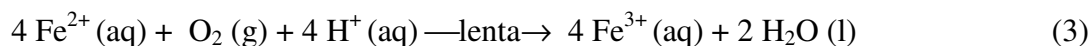
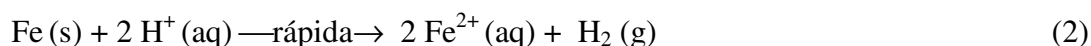
A formação da ferrugem é um dos espetáculos mais desagradáveis que o homem presencia no dia a dia e, apesar dele não entender bem como acontece, sabe que isso conduzirá inevitavelmente à reparação ou troca do material metálico. Este fenômeno ocorre no ferro e em muitas ligas ferrosas, em particular nos aços-carbono quando submersos em águas naturais ou expostos à atmosfera. Como estes aços são os materiais mais utilizados pelas indústrias; automobilística, ferroviária, petroquímica e construção civil; na forma de chapas, placas, barras e tubos, resultam os exemplos mais claros do que se chama “corrosão”.

A corrosão pode ser definida basicamente como a deterioração de um metal ou liga, através de sua superfície, pelo meio no qual está inserido. O processo envolve reações de oxidação e de redução (redox) que convertem o metal ou o componente metálico em óxido, hidróxido ou sal. Para entender melhor este processo é necessário iniciar o estudo conhecendo o material e o meio. Os aços-carbono comuns contêm mais de 97% de Fe, até 2% de C e outros elementos remanescentes do processo de fabricação. O O₂(g) e a H₂O(l) constituem o meio no qual os materiais estão mais frequentemente expostos. Como os potenciais-padrão de redução do Fe²⁺(aq)/Fe(s) [E⁰ = -0,44 V] e do Fe³⁺(aq)/Fe²⁺(aq) [E⁰ = 0,77 V] são menores que aquele para a redução de O₂(g) [E⁰ = 1,23 V], o Fe(s) pode ser oxidado pelo O₂(g). Para que essas reações ocorram de forma simultânea, a transferência de elétrons tem que ser através do aço, desde uma região onde acontece a oxidação do Fe(s) (região anódica) até outra onde acontece a redução do O₂(g) (região catódica), como nas pilhas. O produto de corrosão resultante é a ferrugem, cuja formação pode ser sucintamente representada pela equação 1 (Gentil, 2011).

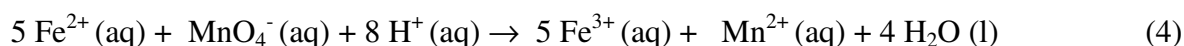


Neste contexto real foi elaborada uma proposta didática para ser desenvolvida em uma aula experimental de química nos cursos de engenharia, na qual se evidencia um processo de corrosão entre um material metálico de ampla aplicação tecnológica e um meio aquoso agressivo. A integração da teoria com a prática pode fornecer ao aluno maior compreensão dos conceitos básicos de termodinâmica, cinética e eletroquímica, envolvidos nos fenômenos de corrosão. Em particular, será utilizado o ensaio de imersão (ASTM G31-72, 1995) para avaliar a velocidade de corrosão do aço-carbono 1006 (ABNT NBR NM 87, 2000) em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹. Este ensaio permite avaliar a perda de massa do material (método gravimétrico) e a quantidade de matéria dissolvida a diferentes tempos de imersão (método colorimétrico).

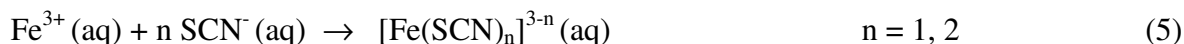
Nesta experiência, chapas de aço-carbono são introduzidas em tubos de ensaios contendo solução diluída de HCl e depois retiradas a diferentes tempos de imersão. À medida que suas massas diminuem, geram produtos solúveis de Fe²⁺(aq) e Fe³⁺(aq) e praticamente insolúveis como o H₂(g) (equações 2 e 3) (Brown et al., 2005).



No método gravimétrico, a perda de massa é calculada pesando as chapas antes e após cada ensaio, que na unidade de tempo representa a velocidade de corrosão. No método colorimétrico, a quantidade de Fe dissolvido é calculada mediante comparação com padrões de cor. Para tanto é necessário converter uma das espécies na outra, uma vez que a relação Fe²⁺(aq)/Fe³⁺(aq) é desconhecida. As espécies de Fe²⁺(aq) podem ser oxidadas a Fe³⁺(aq) com solução de MnO₄⁻(aq) (equação 4).



Apesar das espécies de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ serem amareladas, soluções de concentrações e pH muito baixos apresentam-se incolores e livres de precipitados. Para revelar a presença deste íon utiliza-se comumente a reação de complexação com o íon $\text{SCN}^{-}(\text{aq})$, a qual gera uma série de complexos avermelhados, cujas tonalidades variam de acordo com a concentração de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ (espécie limitante). Nas condições deste trabalho ($\text{pH} < 2,0$ e $[\text{SCN}^{-}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$), a formação desses complexos pode ser representada pela equação 5 (ChemCom, 2001).



A solução resultante de cada tempo de imersão pode ser comparada visualmente com uma escala de padrões colorimétricos de $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}(\text{aq})$, cujas concentrações de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ são conhecidas. Deste modo, uma cor mais intensa está associada a uma solução mais concentrada $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, como consequência de uma maior perda de massa da chapa de aço-carbono.

2. MATERIAIS E REAGENTES

8 Chapas de aço-carbono 1006 ou similar de 200 x 8 x 0,3 mm; 1 Lixa de carbetto de silício 320 ou menor; 2 Pissetas, uma com água destilada e outra com álcool; Algodão; 8 Bastões de vidro; 2 Provetas, uma de 100 e outra de 500 mL; 1 Pipeta graduada de 10 mL; 1 Balão volumétrico de 1000 mL; 1 Funil de vidro; 20 Tubos de ensaio de 180 mm de altura e 30 mm de diâmetro com seu estante; 8 Relógios; 1 Balança preferentemente analítica; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Soluções de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, KMnO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e KSCN $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; Acetona P.A.

Realização dos ensaios de corrosão

Para maior organização da aula prática, recomenda-se a divisão dos alunos em 8 grupos, em consonância com 8 tempos diferentes de imersão (10; 20; 30; 40; 50; 60; 70 e 80 minutos). Deste modo, cada grupo contribuirá com um valor de Perda de massa ou de Concentração de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ na construção de um gráfico, que por um método ou outro, permitirá a avaliação e discussão coletiva da velocidade de corrosão.

Método gravimétrico

Cada grupo deve pegar uma chapa de aço-carbono, lixá-la se tiver ferrugem, limpá-la com um algodão umedecido com água destilada e posteriormente desengordurá-la com outro umedecido com álcool. Uma vez seca, pesá-la, introduzi-la num tubo de ensaio contendo 100 mL de solução de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e deixá-la em imersão o tempo pré-estabelecido para o grupo. Retirar a chapa e lavá-la com água destilada, secá-la com o auxílio de papel toalha ou secador de cabelos, pesá-la novamente e calcular a perda de massa. Finalizado o experimento, transferir todas as soluções para um frasco de resíduos.

Método colorimétrico

Para um melhor aproveitamento da aula prática, recomenda-se que o professor prepare com antecedência uma solução-padrão de $20 \text{ mg Fe}^{3+}(\text{aq}) \text{ L}^{-1}$. Para isto, num balão volumétrico de 1000 mL contendo 500 mL de solução de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ dissolver 0,0996 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Adicionar 10 mL de KMnO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e agitar vigorosamente.

Finalmente, acrescentar 100 mL de KSCN 2,0 mol L⁻¹, 60 mL de acetona e completar o volume a 1000 mL com água destilada. A partir desta solução-padrão preparam-se os padrões colorimétricos de 20,0; 18,0; 16,0; 14,0; 12,0; 10,0; 8,0; 6,0; 4,0 e 2,0 mg Fe³⁺(aq) L⁻¹. Para este propósito, fazer uma marca em cada tubo de ensaio a uma altura de 100 mL, transferir para cada um deles 100; 90; 80; 70; 60; 50; 40; 30; 20; 10 mL de solução-padrão e completar o volume com água destilada. Um tubo de ensaio com 100 mL de água destilada representará a solução-padrão mais diluída (Figura 1).

Para determinar a quantidade de Fe³⁺(aq) liberado na reação de corrosão, deve-se retirar uma alíquota de 4,0 mL da solução do tubo de ensaio e transferi-la para outro tubo de ensaio contendo 20 mL de HCl 0,50 mol L⁻¹ e 1 mL de KMnO₄ 0,02 mol L⁻¹. Acrescentar 10 mL de KSCN 2,0 mol L⁻¹, 6,0 mL de acetona e completar o volume com água destilada.

Agitar vigorosamente com um bastão de vidro e começar a comparação visual com os padrões colorimétricos. Primeiramente, colocar a estante com os padrões sobre uma superfície branca iluminada preferentemente com luz natural. Posicionar-se em frente aos padrões, a uma distância não maior que o comprimento do braço. Intercalar o tubo de ensaio entre os padrões até conseguir uma sequência coerente de cor. Contudo, três situações podem ocorrer: i) a cor da solução do tubo é aparentemente igual a um dos padrões; ii) o tubo situa-se entre dois padrões, neste caso será considerada uma média de duas concentrações de Fe³⁺(aq) entre os padrões; iii) a solução é mais escura que o padrão mais concentrado, neste último caso não poderá ser comparada e deverá ser descartada. Finalizado o experimento, transferir todas as soluções para um frasco de resíduos.

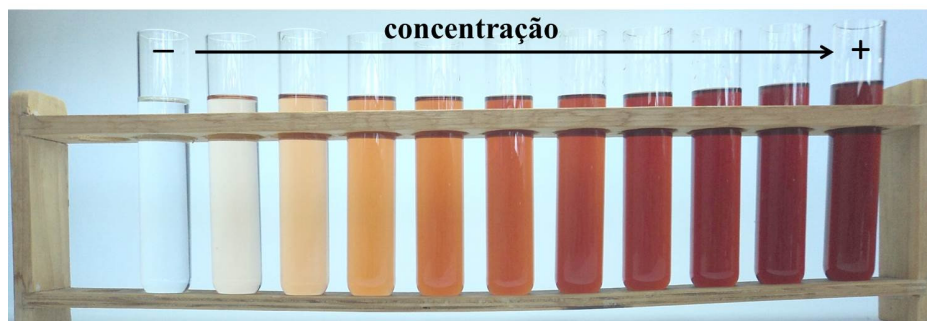


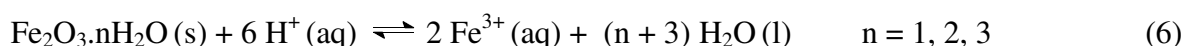
Figura 1 - Padrões colorimétricos de soluções de Fe³⁺(aq) na forma de [Fe(SCN)_n]³⁻ⁿ(aq).

Tratamento e representação dos resultados

Coletados os valores de Perda de massa da chapa ou de Concentração de Fe³⁺(aq), cada grupo deve tratar seus dados, colocá-los num único gráfico em função do tempo de imersão e traçar a melhor curva que passe entre os pontos. No método gravimétrico, a perda de massa de cada chapa é igual à quantidade de matéria dissolvida em 100 mL de solução original de HCl (0,50 mol L⁻¹). Para não trabalhar com massas muito pequenas, recomenda-se convertê-las para mg. No método colorimétrico, cada solução comparada com os padrões provém da extração de uma alíquota de 4,0 mL da solução original que, após a adição dos reagentes para obtenção dos complexos [Fe(SCN)_n]³⁻ⁿ(aq), foi diluída para um volume final de 100 mL. Portanto, a verdadeira concentração de matéria dissolvida em mg de Fe³⁺ L⁻¹, deve ser calculada multiplicando por 250 o valor obtido por comparação com os padrões.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a experiência os alunos podem constatar o fenômeno da corrosão generalizada em uma chapa de aço-carbono. Como o desprendimento de bolhas de $H_2(g)$ parece ocorrer em toda a superfície imersa é razoável supor que os átomos de ferro são oxidados nas vizinhanças das mesmas. Retiradas as chapas percebe-se que apesar da forma original estar preservada, o grau de deterioração das superfícies é maior quanto maior é tempo de imersão. Uma pergunta que surge de imediato: e a ferrugem? A resposta é simples: como não foi observada deduz-se que, ou não foi formada, ou foi dissolvida (equação 6).



Como a oxidação do ferro vem acompanhada de um aumento do pH (equações 2 e 3), a períodos prolongados de imersão, o pH da solução resultante pode alcançar valores que deslocam a equação 6 no sentido dos reagentes, conduzindo à precipitação da ferrugem (Figura 2). Assim, é fácil entender porque o ácido clorídrico, chamado comercialmente de muriático, é utilizado na limpeza de muros e calçadas de concreto, manchados com ferrugem.



Figura 2 - Ensaio de corrosão no início (a) e após uma semana (b).

A Figura 3 mostra duas curvas experimentais cujos coeficientes angulares correspondem às velocidades de consumo da chapa e de formação de espécies solúveis, respectivamente. Deve ser notado que as curvas não são paralelas porque os métodos são afetados pelos próprios erros, sendo o gravimétrico mais preciso e exato. Elas também apresentam ordenadas levemente positivas, isto significa que logo no início a chapa se corrói mais rapidamente, provavelmente devido à ausência de grandes bolhas de $H_2(g)$ na superfície, que dificultam o ataque do agente oxidante (H^+). Após 10 min, a velocidade permanece constante, apesar da diminuição na concentração do ácido. Como é possível? Uma explicação para este fato é a seguinte: a massa de aço-carbono e a concentração de HCl foram calculadas

de acordo com a relação estequiométrica da equação 2. Contudo, no tempo de imersão do experimento, as primeiras camadas de átomos da rede do ferro enfrentam uma elevada concentração de ácido, de modo que, a relação $H^+(aq)/Fe(s)$ é muito maior que a estequiométrica, como consequência, a diminuição na concentração do ácido é insignificante e a reação progride como se fosse de ordem zero. Este comportamento foi também observado com HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, nos quais foram obtidos valores de perda de massa muito similares aos aqui apresentados.

As velocidades de corrosão em mg de Fe min^{-1} ou em $\text{mg de Fe}^{3+} \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ não exprimem o grau de deterioração da chapa, ou seja, o quanto sua espessura pode ser comprometida pela corrosão após um período de tempo. Neste aspecto, a perda de espessura média por unidade de tempo (P_{em}) é um parâmetro mais representativo, que pode ser obtido mediante uma transformação matemática (equação 7), considerando que a perda de massa ou massa dissolvida (m) na solução original é decorrente de uma perda uniforme de espessura. Sendo A , a área da face maior imersa, em mm^2 , ρ a densidade do aço-carbono ($7,9 \text{ mg mm}^{-3}$) e, t o tempo de imersão, em min. No final deste experimento (80 min), a espessura da chapa de aço-carbono (0,3 mm) teve uma redução entre 1,1 e 1,3 % dependendo do método utilizado.

$$P_{em} = \frac{m}{A \rho t} \quad (7)$$

Cabe destacar que a P_{em} é o resultado de um ensaio em laboratório. As condições operacionais de um componente metálico são um tanto quanto diferentes das laboratoriais e podem mudar significativamente no decorrer do tempo, portanto, este parâmetro deve ser usado com certa cautela quando se tenta calcular por extrapolação a vida útil em serviço.

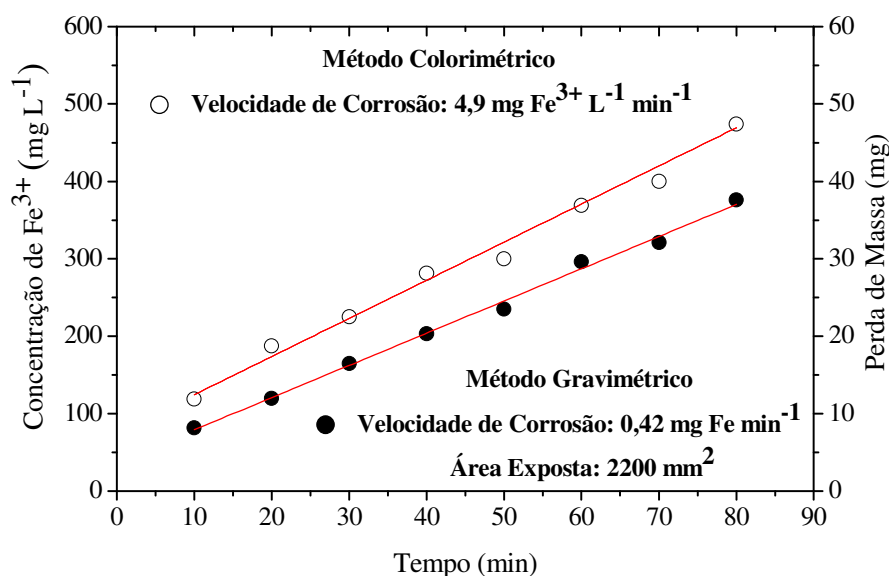


Figura 3 - Variação da perda de massa e da concentração de $Fe^{3+}(aq)$ com o tempo de imersão.



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O ensaio de corrosão é simples e os métodos para avaliar os parâmetros de corrosão são quantitativos. Os materiais são comuns num laboratório e os reagentes utilizados, ou são soluções diluídas ou sólidos em pequenas quantidades, de fácil aquisição. Esta é uma proposta contextualizada que propicia a interação social entre os alunos viabilizada pelo trabalho em grupo e abre espaço para que o professor oriente a discussão a respeito do fenômeno da corrosão, como um processo natural que acontece no cotidiano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química. ABNT NBR NM 87, São Paulo, 2000.
- ASTM – American Society for Testing and Materials. Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals, ASTM G31-72, Pennsylvania, 1995.
- BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. Química: a ciência central, 9ª ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.
- CHEMCOM – Chemistry in the Community, 4th ed., ACS: Nova York, 2001.
- GENTIL, V. Corrosão, 6a ed., LTC: Rio de Janeiro, 2011.

STEEL CORROSION: AN APPROACH OF EVERYDAY FOR ENGINEERING TEACHING

Abstract: *In this paper it was presented two simple ways to evaluate the carbon steel sheet corrosion in a hydrochloric acid solution, as an experimental proposal for corrosion teaching. The first method is based on direct measurements of mass loss before and after corrosion tests. The second one follows the principle of visual colorimetry because the soluble corrosion product may be transformed in complexes of intense red color. Thus, an increase in its concentration, as a corrosion process result, may be accompanied by a color intensity increase of solution. In both methods it was possible to determine the corrosion rate.*

Key-words: *carbon steel, corrosion tests, corrosion rate.*