

UMA PROPOSTA DE EXPERIMENTAÇÃO EM QUÍMICA PARA O ENSINO DE CORROSÃO

Ednilson Luiz Silva Vaz – fis07007@feg.unesp.br

Heloisa Andréa Acciari – heloisa@feg.unesp.br

Eduardo Norberto Codaro – codaro@feg.unesp.br

Departamento de Física e Química - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP
CEP 12516-410 – Guaratinguetá – SP

Resumo: Neste trabalho é apresentada uma proposta de experimentação para o ensino de corrosão, fomentando desta maneira a atividade prática como instrumento de fixação do conhecimento. Mediante a associação de conceitos de química, como a colorimetria visual, a cinética química e o poder oxidante dos metais Zn, Fe e Cu, foi determinada a taxa de corrosão de um aço galvanizado em uma solução de CuSO_4 . Desta forma, a diminuição na sua concentração pode ser acompanhada pela mudança na tonalidade desta solução, como decorrência do processo de corrosão. Parâmetros importantes do processo de corrosão foram avaliados utilizando uma metodologia que permitiu interpretar o fenômeno da corrosão de forma simples e contextualizada.

Palavras-chave: Ensino de Química, Corrosão, Colorimetria visual.

1 INTRODUÇÃO

Um dos métodos mais antigos e difundidos para estudar a velocidade de corrosão (taxa de corrosão) em meio líquido é o ensaio de imersão (ASTM G31-72, 1995). Por meio deste método pode ser avaliada, de forma direta ou indireta, a perda de massa do material, a quantidade de matéria dissolvida ou o volume de gás liberado durante a corrosão a diferentes tempos de imersão (GEMELLI, 2001). Em certos casos, quando o agente oxidante apresenta coloração, a variação da sua concentração pode ser acompanhada pela aplicação sucessiva de um método colorimétrico, associando as cores mais intensas com soluções mais concentradas. Para demonstrar a viabilidade deste método foi estudada a corrosão de uma chapa de aço revestida com zinco (aço galvanizado) em solução de CuSO_4 por colorimetria visual. Diferentes processos podem ser utilizados no revestimento de superfícies metálicas com zinco: a galvanização por imersão a quente ou zincagem a fogo (*hot-dip galvanizing*), linha contínua (*continuous line*), galvanização geral (*general galvanizing*), galvanização eletrolítica ou zincagem a frio ou eletrodeposição e aspersão térmica ou metalização, sendo o primeiro mais utilizado por ser mais econômico (PORTAL DA GALVANIZAÇÃO, 2001).

O material escolhido é amplamente utilizado pela indústria automotiva na fabricação de carrocerias e também na construção civil na forma de telhas, calhas, rufos, coifas e dutos, pelo fato da camada de zinco não alterar as propriedades mecânicas do aço, além de conferir proteção contra a corrosão atmosférica. No entanto, atmosferas poluídas contendo metais de transição mais nobres que o zinco, provenientes de indústrias metalúrgicas, podem provocar uma rápida deterioração desta camada (MARTINS, 2002; MAGLIAVACCA, 2005). A oxidação destes metais pelo oxigênio ou ozônio conduz à formação de íons, os quais aparecem dissolvidos na água da neblina ou da chuva, e desta forma entram em contacto com

os materiais metálicos. A corrosão do aço galvanizado também está presente em reservatórios e tubulações que conduzem águas naturais ou industriais que contêm compostos solúveis de cobre (GENTIL, 2007). Por estas razões, foi escolhida a solução de íons Cu^{2+} como agente oxidante, e também por apresentar uma coloração azul intensa que permite acompanhar a diminuição da concentração, por meio da mudança de tonalidade no decorrer do tempo e, deste modo, avaliar a taxa de corrosão.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A velocidade de uma reação mede quão rápido um reagente é consumido ou um produto é formado durante a reação. No entanto, esta informação é vaga uma vez que a velocidade varia conforme variam as concentrações dos reagentes e dos produtos com o tempo. Uma possível solução para este problema é considerar a velocidade média (taxa média) de desaparecimento de um reagente num certo intervalo de tempo (CHANG, 2007). Neste caso, a taxa média de corrosão do aço galvanizado em solução de CuSO_4 foi determinada por colorimetria visual. O método consiste em comparar a olho nu as intensidades de cor azul que apresenta essa solução no decorrer do tempo, com padrões de cor formados por soluções de concentrações conhecidas. Sabe-se que uma substância mostra-se azul se absorver toda a luz, mas se refletir a componente azul. Também pode parecer azul por refletir todas as cores exceto a laranja, a cor complementar do azul. Isto também ocorre com a luz transmitida, como a luz que atravessa uma solução. Em particular, a solução que contém íons Cu^{2+} absorve luz na região do laranja do espectro e, por esta razão, parece azul (CHANG, 2007).

A resistência à corrosão do aço galvanizado aos meios naturais é atribuída a dois mecanismos: proteção por barreira, exercida pela camada de zinco que se interpõe entre o aço e o meio e, proteção catódica, diante a uma eventual falha nessa camada, o zinco é oxidado preferencialmente ao ferro do aço formando uma película protetora branca de óxido, hidróxido, sais básicos ou neutros dependendo do pH do meio (GENTIL, 2007). Como as soluções de sais de cobre (II) são ácidas (neste trabalho o pH foi 3,75), devido à hidrólise do cátion, esta película é dissolvida e a camada de zinco é novamente oxidada. Assim, a cor da solução se torna menos intensa à medida que o Cu^{2+} é consumido pela reação redox. Quando a quantidade de zinco é insuficiente para proteger o aço, inicia-se a oxidação do ferro tornando a solução esverdeada.

Pelo exposto, fica claro que quanto maior a espessura da camada de zinco maior será a proteção do aço e maiores concentrações de agente oxidante serão necessárias para a dissolução total dessa camada. As chapas de aço galvanizado são comercializadas de acordo com a espessura da camada de zinco, recebendo uma numeração do 12 ao 32, conforme diminui a espessura média das chapas de 2,70 a 0,30 mm. Para este ensaio foi selecionada uma chapa comumente usada na construção civil (chapa galvanizada nº 24) a qual tem uma massa mínima (média da amostragem) de 350 g de Zn/m^2 e apresenta uma espessura média do revestimento (média da amostragem) 0,0490 mm (ABNT NBR 6323, 2007), que pode ser determinada de acordo com a equação 1.

$$h = \frac{m_{\text{Zn}} 10^4}{2d_{\text{Zn}} A} \quad (1)$$

onde h (μm) é a espessura por face de área A (cm^2), m_{Zn} e d_{Zn} são a massa (g) e a densidade do zinco (g/cm^3), respectivamente.

Com estas características, considerando um corpo-de-prova (c-d-p) de $0,0032 \text{ m}^2$ para ser imerso num volume de 40,0 mL de CuSO_4 , foi calculada a concentração mínima desta

solução necessária para dissolver totalmente a camada de zinco. Com intuito de sistematizar o trabalho foi usada uma solução de CuSO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ para preparar a solução de ataque e os padrões de cor por diluição.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais e reagentes necessários para que cada grupo realize esta experiência são: - 1 Chapa galvanizada nº 24 de $80 \times 40 \text{ mm}$; - 2 Pissetas, uma com água destilada e outra com álcool; - Algodão; - 1 Pinça metálica; - 2 Buretas de 50 mL ; - 1 Proveta de 50 mL ; - 1 Funil de vidro; - 12 Tubos de ensaio de 30 mm de diâmetro interno com seu estante; - 1 Relógio; - 1 Vidro de relógio; - 1 Lâmpada fluorescente tubular comum de potência entre 20 e 40 watts ; - Solução de CuSO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Para maior organização e aproveitamento da aula prática, recomenda-se a divisão dos alunos em grupos e que esta etapa seja realizada por cada grupo. Para tal fim, pegar 10 tubos de ensaio e, mediante duas buretas, uma para água destilada e outra para solução de CuSO_4 $0,50 \text{ mol/L}$, preparar os padrões de cor, de $0,45$ a $0,05 \text{ mol/L}$, por diluição. As concentrações das soluções resultantes podem ser calculadas usando a equação 2.

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (2)$$

onde C_i e V_i são a concentração e o volume da solução inicial (concentrada) e C_f e V_f são a concentração e o volume da solução final (diluída).

Cada grupo deve trabalhar com um c-d-p, de modo que, no final do experimento propicie-se a discussão coletiva da taxa de corrosão. Primeiramente, posicionar a estante com os padrões de cor sobre uma superfície branca e de frente a uma lâmpada tubular fluorescente, que permite discernir com mais clareza as diferenças de tonalidade entre as soluções. A seguir, curvar o c-d-p formando um cilindro, de modo que o mesmo possa ser introduzido dentro do tubo de ensaio onde ocorrerá a reação.

A limpeza da superfície do c-d-p será feita com um algodão umedecido com água destilada e posteriormente com outro umedecido com álcool. Após esse procedimento, manipular o c-d-p com uma pinça metálica e introduzi-lo no tubo de ensaio. Utilizando uma proveta, medir $40,0 \text{ mL}$ de solução de CuSO_4 $0,45 \text{ mol/L}$, transferir este volume ao tubo de ensaio e começar a medida do tempo de imersão. A cada 5 min transferir de forma lenta esta solução para outro tubo de ensaio, evitando que a dispersão de partículas de cobre metálico interfira na comparação visual com os padrões de cor. Em seguida, posicionar-se de frente aos padrões, a uma distância prefixada, de modo que a luz transmitida sempre percorra o mesmo caminho óptico. A seguir, intercalar este 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 de ensaio é aparentemente igual a um dos padrões; ii) o tubo de ensaio situa-se entre dois padrões, neste caso será considerada uma média de duas concentrações de íons Cu^{2+} entre os padrões; iii) a solução torna-se esverdeada (presença de Fe^{2+}) não poderá ser comparada com os padrões e deverá ser descartada. Anotar esses valores de concentração.

Finalizado o experimento, retirar com uma pinça o c-d-p, colocá-lo sobre um vidro de relógio e deixá-lo secar ao ar. Transferir a solução de análise para um frasco de resíduos. Posteriormente, cada grupo deve colocar seus dados num gráfico (Concentração de íons Cu^{2+} versus Tempo), traçar a melhor curva que passe entre os pontos e, a partir dela, calcular as taxas médias de corrosão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta experiência os alunos podem constatar o fenômeno da corrosão generalizada. A Figura 1 apresenta o c-d-p antes (a) e depois da experiência (b). Pode-se observar que sua forma original foi preservada, sendo a principal diferença a formação de uma superfície esponjosa, com abundante depósito alaranjado de cobre metálico, no c-d-p corroído.



Figura 1 – C-d-p antes a) e após b) o ensaio de corrosão.

Uma análise detalhada dos potenciais-padrão de redução, $[E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}]$, $[E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}]$, $[E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}]$ e $[E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}]$, indica que Zn deve ser oxidado mais facilmente que Fe e, O_2 reduzido preferencialmente ao Cu. Sendo assim, como explicar a redução do Cu sobre o aço galvanizado? No meio aquoso a concentração de O_2 dissolvido é baixa, $2,86 \times 10^{-4} \text{ mol/L H}_2\text{O}$ à 25°C e $0,22 \text{ atm}$, (CHANG, 2007) e este é rapidamente consumido durante processo de corrosão, tendo que ser repostado naturalmente através da superfície da solução. Como a difusão de O_2 é lenta e a concentração de Cu^{2+} é comparativamente maior ($0,45 \text{ mol/L}$), este último passa a ser reduzido pelo Zn. A Figura 2 mostra a curva experimental $[\text{Cu}^{2+}]$ vs. Tempo, cuja inclinação ou coeficiente angular para cada intervalo de tempo define a taxa média de corrosão. Observa-se que esta taxa não é constante e tende a diminuir no decorrer do tempo, por quê?

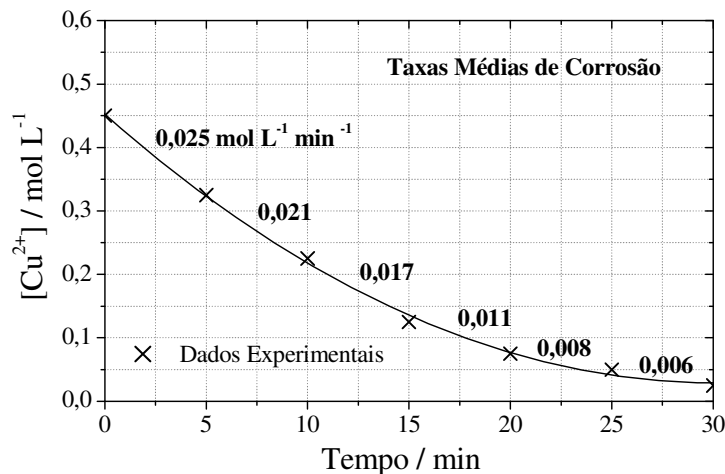


Figura 2 – Variação da concentração de íons Cu^{2+} com o tempo de imersão.

No início, a concentração de Cu^{2+} é grande e a reação de corrosão se processa rapidamente, de acordo com o princípio fundamental da cinética química, porém, esta reação vai ficando cada vez mais lenta à medida que essa concentração diminui por meio da reação redox. Mas, onde o Cu é depositado? A camada de Zn é microscopicamente heterogênea existindo diferentes sítios para a oxidação, uns mais ativos que outros.

O Cu será depositado inicialmente nos sítios catódicos do revestimento de zinco e continuará nos sítios catódicos do ferro. O depósito de Cu sobre o Zn ou Fe ocasionará outro fenômeno, a corrosão galvânica, a qual aconteceria mesmo que a solução de Cu^{2+} fosse o reagente limitante. Neste caso, a reação anódica continuaria sendo a oxidação de Zn ou Fe e, a reação catódica, a redução do O_2 preferencialmente sobre o Cu, pelo fato deste metal ser melhor cátodo que outros produtos de corrosão como os óxidos e sulfatos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Referente ao método, simples, rápido e quantitativo quando não se requer muita precisão nos resultados. Permite avaliar a resistência à corrosão de chapas de aço galvanizado de acordo com a espessura e a uniformidade do revestimento.

Referente aos materiais e ao reagente, baratos e de fácil aquisição.

Referente à aprendizagem, fornece conceitos e parâmetros importantes dos processos corrosivos, propicia a interação social entre os alunos viabilizada pelo trabalho em grupo e abre espaço para que o professor discuta com os alunos a respeito do fenômeno da corrosão como um processo natural que acontece no cotidiano.

Agradecimentos

CNPq, FUNDUNESP e PROEX/UNESP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHANG, Raymond. **Química Geral: Conceitos Essenciais**. 4ª ed. São Paulo: McGraw Hill, 2007, 778 p.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001, 181 p.

GALVANIZAÇÃO de Produtos de Aço ou Ferro Fundido - Especificação, Rio de Janeiro, ABNT NBR 6323, 2007, p. 1-5.

GENTIL, V. **Corrosão**, 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007, 345 p.

MAGLIAVACCA, D. M.; TEIXEIRA, E. C.; MACHADO, A. C. M.; PIRES, M. R. Composição química da precipitação atmosférica no Sul do Brasil – estudo preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 371-379, 2005.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 259-272, 2002.

PORTAL da galvanização, **Instituto de Metais Não-Ferrosos**. Disponível em: <<http://WWW.portaldagalvanizacao.com.br>>. Acesso em: 10 jun. 2011.

STANDARD Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, USA, ASTM G31-72, 1995, p. 95-101.

A PROPOSAL OF CHEMICAL EXPERIMENTATION FOR CORROSION TEACHING

Abstract: *This paper presents a proposal of chemical experimentation for corrosion teaching, as a practical activity for knowledge fixation. Through the combination of chemistry concepts, such as a visual colorimetry, the chemical kinetics and reduction potentials of Zn, Fe and Cu metals, was determined the corrosion rate of galvanized steel in a solution of CuSO₄. Thus, the decrease in this concentration can be monitored by the change in the color tone of this solution, as a result of the corrosion process. Important parameters of the corrosion process were evaluated using a methodology that allowed to interpret the phenomenon of corrosion in a simple manner and contextualized.*

Key-words: *Chemistry Education; Corrosion; Visual Colorimetry.*