

## **MECANISMOS BÁSICOS DE CORROSÃO**

No estudo dos processos corrosivos devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes *do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais*, pois o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações. Dentre essas variáveis devem ser considerados:

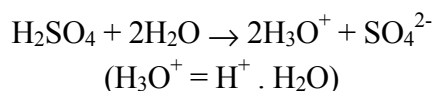
- **material metálico** - composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais (solda, rebites, etc.), contato com outros metais;
- **meio corrosivo** - composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- **condições operacionais** - solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente.

Entretanto, de forma apressada, são feitas afirmativas ou indicações de materiais sem fundamentos teóricos ou práticos, entre as quais podem ser citadas:

- os aços "inoxidáveis", como tais, não sofrem corrosão;
- ácido sulfúrico concentrado é mais corrosivo que o ácido diluído;
- água com pH  $\approx 10$  não é corrosiva.

São afirmativas erradas, porque não consideram a compatibilidade entre meio e material, pois sabe-se que:

- os aços "inoxidáveis" podem sofrer corrosão, como ocorre com o aço AISI 304 em presença de cloreto e meio ácido;
- ácido sulfúrico concentrado pode ser armazenado em tanques de aço carbono, o que não pode ser feito com o ácido diluído - o ácido sulfúrico concentrado ataca inicialmente o aço carbono, formando sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4$ , que fica aderido no costado do tanque, e, como é insolúvel no ácido concentrado, protege contra posterior ataque; já o ácido sulfúrico diluído está mais ionizado pela água, sendo mais corrosivo e formando



também, sulfato ferroso, mas, nesse caso, não-protetor, pois é solúvel em ácido diluído;

- água com pH  $\approx 10$ , isto é, alcalina ou básica, não é corrosiva para aço carbono, em temperaturas normais, tanto que soluções concentradas de hidróxido de sódio, NaOH, soda cáustica, são armazenadas em tanques de aço carbono. Em água de alimentação de caldeiras, também é usual o pH  $\approx 10$  para minimizar a possibilidade de corrosão. Entretanto, metais como alumínio, zinco, estanho e chumbo sofrem corrosão, em soluções com pH elevados, formando sais solúveis.

Para evidenciar a importância do conhecimento teórico, associado a observações de casos práticos, pode-se apresentar a ação corrosiva de cloro e de oxigênio sobre aço

inoxidável AISI 304 e titânio, na ausência e na presença de água.

#### *Na ausência de água*

- cloro seco não ataca o aço inoxidável AISI 304, mas o titânio reage rapidamente de forma exotérmica;
- oxigênio reage com o aço inoxidável formando película protetora de óxido de cromo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mas o titânio pode sofrer oxidação sob a forma de violenta reação exotérmica.

#### *Na presença de água*

- cloro ataca rapidamente o aço inoxidável, pois forma-se ácido clorídrico, HCl, devido à reação  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HOCl}$ ; já o titânio, para ficar passivado, precisa de pequena quantidade de água, sendo resistente ao cloro úmido;
- na presença de oxigênio, o aço inoxidável forma a película protetora de óxido de cromo, ficando passivado. O titânio necessita, para passivação, a presença de pequenas quantidades de vapor d'água.

Os exemplos apresentados confirmam a necessidade de conhecimento, teórico e prático, antes da indicação de materiais resistentes à corrosão. Permitem ainda entender o procedimento das fábricas de cloro - soda cáustica para evitar a ação corrosiva do cloro e da soda cáustica, durante armazenamento: na eletrólise de salmoura (solução concentrada de cloreto de sódio, cerca de 30% de NaCl), há formação de cloro, soda cáustica (NaOH) e hidrogênio. A soda cáustica, solução a 50%, é armazenada em tanques de aço carbono e o cloro é tratado com ácido sulfúrico concentrado para eliminar água. Após esse tratamento, o cloro líquido e sem água é comercializado em cilindros de aço carbono, material que não poderia, de maneira alguma, ser usado em presença de cloro e água pois seria rapidamente corroído.

Em decorrência das considerações anteriores e uma vez identificada a ocorrência de algum processo corrosivo, a etapa seguinte consiste no seu estudo para se determinar a extensão do ataque, o seu tipo, a morfologia e o levantamento das suas prováveis causas. Esse estudo é fundamental para esclarecimento do mecanismo que é pré-requisito para controle efetivo do processo corrosivo.

Recomenda-se, no estudo de processos corrosivos, que sejam seguidas as etapas:

- verificar a compatibilidade entre o meio corrosivo e o material, consultando tabelas que apresentam taxas de corrosão;
- verificar condições operacionais;
- verificar relatórios de inspeção de equipamentos que são de fundamental importância, tendo em vista que, através deles, os problemas de corrosão são identificados nos equipamentos e instalações que se acham em serviço - para isto, a inspeção de equipamentos conta com uma série de ferramentas apropriadas, métodos de trabalho e técnicas específicas que constituem hoje um novo ramo da engenharia especializada;
- estabelecer o mecanismo responsável pelo processo corrosivo;
- proceder avaliação econômica - custos diretos e indiretos;
- indicar medidas de proteção - esclarecidos o mecanismo e a avaliação econômica, pode-se indicar a proteção não só eficaz mas, também, de adequada relação custo-benefício.

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos:



### ***Mecanismo eletroquímico:***

- corrosão em água ou soluções aquosas;
- corrosão atmosférica;
- corrosão no solo;
- corrosão em sais fundidos.

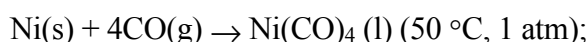
### ***Mecanismo químico:***

- corrosão de material metálico, em temperaturas elevadas, por gases ou vapores e em ausência de umidade, chamada de corrosão seca;
- corrosão em solventes orgânicos isentos de água;
- corrosão de materiais não-metálicos.

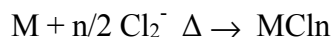
Pode-se considerar que ocorrem no *mecanismo eletroquímico* reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito: são os casos de corrosão observados em materiais metálicos, quando em presença de eletrólitos, podendo o eletrólito estar solubilizado em água ou fundido. Já no *mecanismo químico*, há reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica, ao contrário do mecanismo anterior.

### **1. Exemplos de mecanismo químico:**

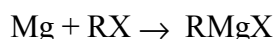
- ataque de metais, como níquel, por monóxido de carbono, CO, com formação de carbonila de níquel, Ni(CO)<sub>4</sub>, líquido volátil:



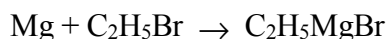
- ataque de metais, como ferro, alumínio e cobre, por cloro em temperaturas elevadas, com formação dos respectivos cloretos:



- ataque de metais por solventes orgânicos, na ausência de água - caso de magnésio reagindo com halogenetos de alquila, RX, para obtenção dos reagentes de Grignard



e exemplificando com brometo de etila,



- ataque de borracha, por ozônio, havendo oxidação da borracha com perda de elasticidade, chegando a ficar quebradiça;
- deterioração de concreto por sulfato - ataque da massa de concreto e não da armadura de aço carbono.

### **2. Exemplos de mecanismo eletroquímico:**

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, aparecendo uma pilha de corrosão. Esse processo eletroquímico de corrosão pode ser decomposto em três etapas principais:

- **processo anódico** - passagem dos íons para a solução;
- **deslocamento dos elétrons e íons** - observa-se a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e uma difusão de ânions e cátions na solução;

- **processo catódico** - recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.

### 2.1 Reações Anódicas e Catódicas:

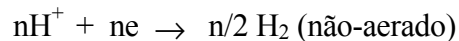
Generalizando para o caso de um metal, M, qualquer, pode-se apresentar as possíveis reações no anodo e na área catódica:

- reação anódica - oxidação do metal M

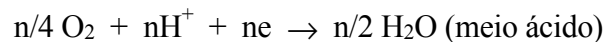


- reações catódicas

redução do íon  $H^+$  (meio ácido)

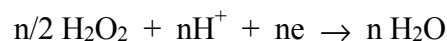
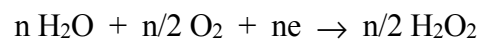


redução do oxigênio



Pode-se considerar a redução catódica do oxigênio se processando com formação intermediária de peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , que se decompõe rapidamente, segundo as reações

- meio neutro ou básico

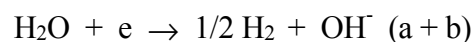
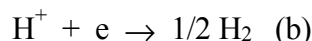
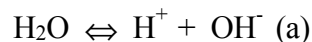


Verifica-se, em meio neutro, que a região catódica torna-se básica devido à formação de hidroxila,  $OH^-$ , com conseqüente elevação do valor de pH. Em meio ácido pode ocorrer uma diminuição do valor de pH, devido à reação de neutralização:

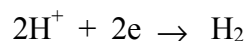


Quanto à reação de redução do íon hidrogênio,  $H^+$ , na área catódica, deve-se considerar que:

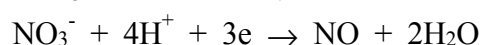
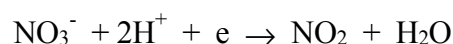
- embora seja extremamente pequena a dissociação da água, pode-se admitir a possibilidade de ocorrer, em meio neutro não-aerado, a reação (a + b)



- $H^+$  é proveniente da dissociação de ácidos cuja parte aniônica não tenha caráter oxidante, como por exemplo, ácido clorídrico, HCl, no qual o  $Cl^-$  não tem esse caráter; nesse caso, ocorre a reação de redução do  $H^+$



- no caso em que a parte aniônica tenha caráter oxidante, como, por exemplo, ácido nítrico,  $HNO_3$ , no qual o íon nitrato,  $NO_3^-$ , tem esse caráter, é possível ter as reações de redução do íon  $NO_3^-$



Conclui-se também que a corrosão eletroquímica será tanto mais intensa quanto menor o valor de pH, isto é, teor elevado de  $H^+$ , e quanto maior a concentração de oxigênio no meio

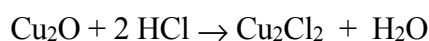
corrosivo.

O oxigênio pode ser considerado, em alguns casos, um fator de controle nos processos corrosivos, podendo-se citar, para fins comparativos, alguns de seus comportamentos, como visto a seguir.

O oxigênio pode comportar-se como acelerador do processo eletroquímico de corrosão. Verifica-se que, em soluções não-aeradas, a reação catódica se processa com velocidade muito pequena, sendo conseqüentemente o processo anódico também lento. No caso de meio não-aerado, o hidrogênio pode ficar adsorvido na superfície do catodo, polarizando a pilha formada com conseqüente redução do processo corrosivo. Entretanto, no caso de meio aerado, tem-se a presença de oxigênio, ocorrendo a sua redução e não se tendo a polarização pelo hidrogênio e sim aceleração do processo corrosivo.

O oxigênio não funciona somente como estimulador de corrosão, podendo agir até certo ponto como protetor como, por exemplo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , que retardará o contato do material com o meio corrosivo, e pode formar uma película de oxigênio adsorvida sobre o material metálico, tornando o metal passivo. Assim, se o oxigênio puder ser rápida e uniformemente fornecido a uma superfície metálica, é possível reparar fraturas que ocorram na película, diminuindo-se assim a velocidade de corrosão: daí ser usado para manter passivados os aços inoxidáveis, devido à formação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Esses fatos poderiam sugerir o emprego de altas pressões parciais de oxigênio para diminuir a velocidade de corrosão, mas deve-se levar em consideração outros fatores que limitam e podem anular esse efeito protetor como, por exemplo, altas temperaturas, presença de íons halogenetos e natureza do metal. O cobre, por exemplo, tem uma velocidade de corrosão lenta em presença de ácidos não-oxidantes, mas em presença de oxigênio este vai funcionar como estimulador de corrosão, pois oxidando o cobre permite que ele seja atacado até pelos ácidos não-oxidantes, como HCl diluído, de acordo com as reações



ou

