

CAPÍTULO 8

DETERIORAÇÃO DE MATERIAIS

SUMÁRIO

8.1 Introdução	252
8.2 Corrosão eletroquímica	254
8.2.1 Corrosão aquosa	254
8.3 Formas de corrosão	256
8.3.1 Corrosão galvânica	258
8.3.2 Lixiviação seletiva	259
8.3.3 Corrosão por erosão.....	259
8.3.4 Corrosão por tensão.....	259
8.4 Tipos de atmosferas corrosivas.....	260
8.5 Taxa de corrosão	261
8.6 Influência do pH e do potencial elétrico (ϵ): diagramas de Pourbaix	261
8.7 Introdução às técnicas de proteção.....	263
8.7.1 Revestimento com zinco	263
8.7.2 Zincagem por imersão a quente (galvanização).....	266
8.7.2.1 Desengorduramento.....	266
8.7.2.2 Decapagem	266
8.7.2.3 Fluxagem.....	267
8.7.2.4 Galvanização a seco	267
8.7.2.5 Galvanização a úmido	267
8.7.2.6 Pré-aquecimento	267
8.7.2.7 Galvanização ou imersão no zinco.....	267
8.8 Oxidação (corrosão seca)	267
8.8.1 Taxa de oxidação	269
8.9 Deterioração de materiais cerâmicos	270
8.9.1 Deterioração de concreto e mármore	272
8.9.2 Biodeterioração de concreto.....	274
8.10 Degradação de polímeros	277
8.10.1 Inchaço e dissolução.....	278

8.11 Referências bibliográficas do capítulo	278
---	-----

8 DETERIORAÇÃO DE MATERIAIS

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo, o aluno será capaz de:

- explicar os mecanismos de deterioração em metais, polímeros e cerâmica;
- identificar as diferenças entre corrosão e oxidação em metais;
- distinguir as formas de corrosão em metais e as principais técnicas de proteção;
- descrever os mecanismos de deterioração de concreto;
- descrever as formas de degradação em polímeros.

8.1 Introdução

A maioria dos materiais em contato com o meio ambiente forma um sistema termodinamicamente instável. Com a única exceção dos metais nobres (ouro, prata e platina), todos os demais metais em contato com o ar devem reagir e transformarem-se em óxidos, hidróxidos ou outras formas semelhantes. Para alguns metais tais como alumínio, magnésio, cromo, etc., tal transformação implica numa grande redução da energia livre. Assim, de acordo com a termodinâmica, os metais não poderiam ser utilizados numa atmosfera como a atmosfera terrestre. Entretanto, apesar da termodinâmica indicar a possibilidade de uma reação, não diz nada a respeito da velocidade com que esta reação ocorre. E é precisamente devido ao fato de que certas velocidades de reação são lentas que se pode utilizar os metais no cotidiano. Como citado por Gentil, 2003, os problemas de deterioração aparecem nas mais variadas atividades da vida econômica de uma nação, sendo conhecidos diversos casos na indústria petroquímica, naval, química, construção civil, automobilística, nos meios de transporte, em todas as etapas do sistema elétrico, em telecomunicações, em odontologia, obras de arte, monumentos históricos, etc.

Na tabela 8.1 é apresentado um quadro geral dessas formas de deterioração e são dados alguns exemplos.

Material	Tipo	Exemplos
METAIS	eletroquímica (corrosão)	Nos países industrializados, 5% do PNB é usado em prevenção, manutenção e substituição.
	química (oxidação)	
CERÂMICAS	dissolução química (deterioração)	Mármore e concreto por ação do HS e H ₂ SO ₄ , refratários em fornos (altas temperaturas e ambientes severos).
	biodeterioração	
POLÍMEROS	degradação físico-química (radiação)	A perda de elasticidade da borracha devida à oxidação por ozônio.
	dissolução por solventes	

Tabela 8.1 - Formas de deterioração de materiais.

Problemas de corrosão encontrados em subestações elétricas:

- equipamentos: transformadores (vazamento e conseqüente desligamento por baixo nível de óleo), disjuntores (contaminação de meio ambiente e explosão), banco de capacitores, etc;
- estruturas metálicas de sustentação ou proteção de equipamentos (caixas de controle);
- estruturas de concreto.
- Na primeira avaliação técnica da situação das estruturas metálicas e equipamentos na Itaipu Binacional (1992-1993) foi detectada uma área de 74.000m² sujeita à corrosão.

A Usina Itaipu Binacional possui 18 hidrogeradores com potencial nominal de 715MW. Cada hidrogerador possui 37 trocadores de calor, sendo 16 ar/água do núcleo estator. A primeira evidência de vazamento de água foi em 1992, na máquina 4, seguido de outro vazamento em 1993, na máquina 15, deixando de ser o problema considerado um caso isolado. Em 1994, as hipóteses dos mecanismos de falha eram: a) ações eletroquímicas – aeração diferencial (diferença de concentração de oxigênio); b) ação bacteriana; c) diminuição da velocidade do fluido; d) ação química – presença de H₂S na água que ataca o cobre e suas ligas.

Com exceção de alguns metais nobres, como o ouro que pode ocorrer na natureza no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza na forma de compostos – óxidos e sulfeto metálicos. Assim os compostos por possuírem um conteúdo energético inferior ao dos metais são relativamente estáveis. Como esquematizado na Figura 8.1 os metais puros são obtidos via processo metalúrgico e portanto absorvem uma quantidade considerável de energia permanecendo assim em estado metaestável e portanto ao contato com o ambiente liberam energia:

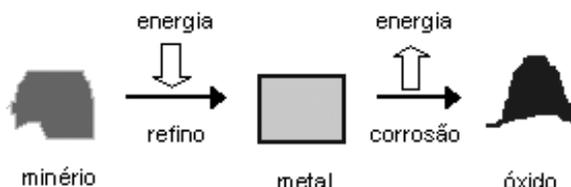
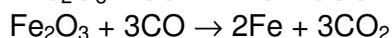
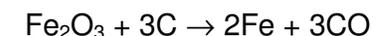


Figura 8.1 - Esquema simplificado dos processos de refino e corrosão de metais.

Pode-se admitir a corrosão, então, como sendo o inverso do processo metalúrgico. A seguir são apresentados exemplos de consumo energético na obtenção de alguns metais:

1) redução térmica do ferro com coque para alcançar uma temperatura aproximada de 1600°C:



2) redução eletrolítica da alumina, Al₂O₃, para a obtenção do alumínio usando-se criolita (fluoreto de alumínio e sódio, Na₃AlF₆) como eletrólito e fundente.

Como resultado destes processos, os metais, nas formas refinadas, encontram-se num nível energético superior ao do composto que lhe deu origem.

Esta é a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão

que transformam metais novamente em compostos, num processo inverso à metalurgia. A energia liberada é perdida para o meio ambiente.

Por exemplo, o óxido de ferro mais comumente encontrado é a hematita, Fe_2O_3 , e fórmula da “ferrugem” é $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

Os monumentos ou esculturas de bronze (liga de estanho e cobre), sob ataque por H_2SO_4 forma uma camada constituída basicamente de sulfato básico de cobre, insolúvel e de cor esverdeada ($3\text{Cu}(\text{OH}) \cdot \text{CuSO}_4$).

O termo corrosão deriva do latim “corrode” que significa destruir gradativamente. Define-se como o ataque de um material pela reação com o meio, com a conseqüente deterioração das suas propriedades mecânicas, físicas e químicas.

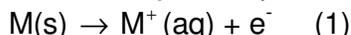
8.2 Corrosão eletroquímica

8.2.1 Corrosão aquosa

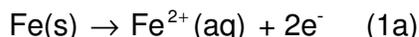
Consiste na dissolução de um metal em um ambiente aquoso. Os átomos do metal se dissolvem como íons – célula eletroquímica – célula galvânica, na qual a mudança química é devida a uma mudança de concentração e está acompanhada de corrente elétrica. Uma variação na concentração de íons do metal leva à formação de uma região anódica (que se corrói). Chamada também corrosão galvânica porque um metal mais ativo em contato com outro mais nobre se corrói (é anódico). Mas uma célula galvânica pode ser gerada pelo contato entre dois metais diferentes. Não todos os metais se oxidam com igual grau de facilidade para gerar íons.

E uma forma comum de ataque eletroquímico é resultado da variação da concentração de íons de metal que leva à formação de região anódica que se corrói (isto é, perda material por dissolução) e ao mesmo tempo há a formação de corrente elétrica.

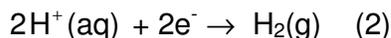
Para o metal hipotético M, a oxidação é representada como



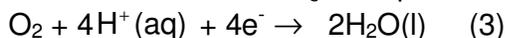
Exemplos:



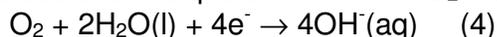
Os elétrons gerados devem ser transferidos para outra espécie química. Para metais que sofrem corrosão ácida,



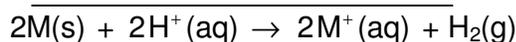
Em solução ácida contendo O_2 dissolvido a reação é, provavelmente:



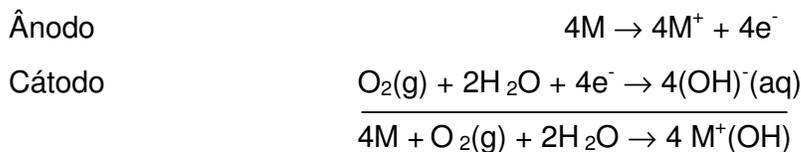
e em solução neutras ou básicas nas quais há também O_2 dissolvido:



Reação total de corrosão em meio ácido:



Reação total de corrosão em meio neutro e alcalino:



Elementos necessários para o aparecimento da corrosão eletroquímica:

- região anódica onde se dissolve o metal, produzindo elétrons;
- região catódica onde ocorre uma reação consumidora de elétrons;
- eletrólito capaz de suportar as reações acima;
- circuito externo para conduzir os elétrons do ânodo para o cátodo.

A inexistência dos três últimos itens impede o prosseguimento da corrosão e com base nisso, tem-se os métodos de combate à corrosão.

Exemplo 1: a) Considere o zinco imerso em uma solução ácida (HCl por exemplo) contendo íons H^+ . Em alguma região da superfície do zinco, o metal sofre oxidação de acordo com a reação e esquema da fig. 8.2:

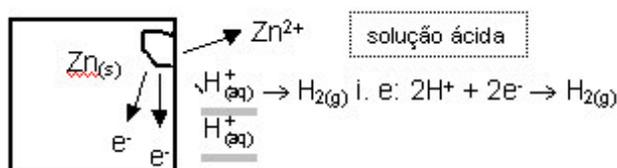
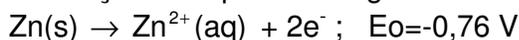
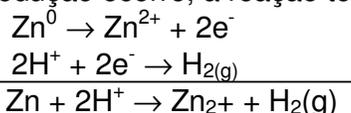


Figura 8.2 - Esquema ilustrativo da oxidação do zinco em uma solução ácida.

Como o zinco é um metal e um bom condutor elétrico, esses elétrons podem ser transferidos a uma região adjacente (pelo circuito externo) na qual os íons H^+ são reduzidos



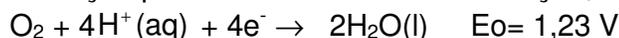
se nenhuma outra oxidação ou redução ocorre, a reação total será



Observa-se, portanto, que o zinco apresenta um potencial mais negativo que o do hidrogênio de forma que elétrons irão fluir do zinco, oxidando-o, para a reação de redução do hidrogênio.

b) Considere agora o mesmo exemplo anterior só que com oxigênio dissolvido na solução (efeito da adição de oxigênio). O que ocorrerá?

Como o oxigênio em solução passa a ocorrer mais uma reação;



de forma que a demanda por elétrons aumenta, aumentando a taxa da reação de oxidação do zinco, que é a fonte de elétrons por ter um potencial mais negativo.

Conclui-se, portanto, que o oxigênio quando dissolvido numa solução aumenta a taxa de corrosão de alguns metais.

c) Considere ainda o mesmo exemplo (a) sendo que agora foi conectada, ao zinco, uma peça de platina, com mesmas dimensões. O que ocorrerá com o zinco?

A peça de platina é inerte na solução de HCl, pois seu potencial padrão é muito mais positivo, de forma que ela atuará como um cátodo onde irá ocorrer a reação de redução do hidrogênio. Desta forma toda a superfície do zinco, que antes estava

dividida em zonas catódicas e zonas anódicas, estará disponível para a reação anódica, intensificando a taxa de corrosão do zinco.

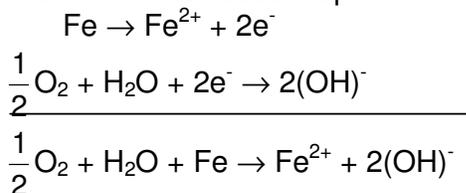
Além do aumento da área disponível para a reação anódica, uma vez que a platina apresenta um potencial mais positivo que o do zinco, forma-se uma pilha eletrolítica que induz um processo de corrosão, conhecido como galvânico, aumentando ainda mais a taxa de corrosão do zinco.

d) Considere o mesmo exemplo (c) sendo que a área da peça de platina foi aumentada. O que ocorrerá com o zinco?

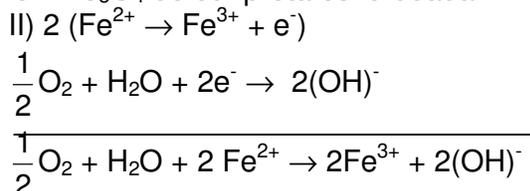
Uma vez que a área disponível para a reação catódica foi aumentada e que a quantidade

de reação catódica tem que ser a mesma que a de reação anódica, haverá um aumento da intensidade da corrosão do zinco.

Exemplo 2: a) Outro exemplo é a corrosão do ferro em água que contém oxigênio dissolvido. O processo ocorre em duas etapas:



O produto é $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido ferroso ou hidróxido de ferro II) que, em meio não areado, transforma-se em Fe_3O_4 de cor preta esverdeada.



Como resultado, sem haver íons Fe^{2+} em solução para atingir o equilíbrio, tem-se o produto $2\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hidróxido férrico ou hidróxido de ferro III), a popular ferrugem, podendo também ser escrito como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, de cor castanho-alaranjado.

8.3 Formas de corrosão

Corrosão: reações eletroquímicas heterogêneas que se desenvolvem, geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Variáveis que podem aumentar a taxa de corrosão, tendo influência decisiva na corrosão:

- velocidade do fluido, o que aumenta a erosão (estreitamento do tubo, cotovelos, mudanças de vazão, etc);
- temperatura, o que aumenta a velocidade das reações químicas (se for muito alta, diminui a possibilidade de haver vapor d'água na superfície metálica e absorção de gases, diminuindo a possibilidade de corrosão);
- mudança de composição com o aumento da concentração da espécie corrosiva (entretanto, algumas espécies são passivadas o que reduz a corrosão);
- fatores mecânicos (sobretensão, fadiga, atrito, etc)

Forjado a frio ou deformação plástica em metais dúcteis incrementa sua resistência, entretanto ficam mais susceptíveis à corrosão do que o mesmo material não recozido. Por exemplo, o processo diferencial para fabricar cabeça e ponta de um prego são anódicas com relação ao seu corpo. As regiões do prego submetidas

a maior esforço mecânico durante o processo de fabricação são mais susceptíveis por apresentar um nível energético mais elevado. Contorno de grãos nas regiões de maior nível energético.

A corrosão metálica pode ser classificada conforme a tabela 8.2.

MORFOLOGIA	Corrosão uniforme ou generalizada Perfurante (em placas) Pite Intergranular
MECANISMOS	Galvânica Lixiviação seletiva Aeração diferencial (ex. trocadores UIB) Eletrolítica ou por corrente de fuga Tensão fraturante
FATORES MECÂNICOS	Tensão Erosão Fadiga Atrito
MEIO CORROSIVO	Atmosférica Solo Microorganismos Água do mar
LOCALIZAÇÃO	Uniforme Pite Transgranular Intergranular

Tabela 8.2 - Classificações da corrosão em metais.

Corrosão generalizada: paralela à superfície, reações de oxi-redução ocorrem randomicamente na superfície (fig.8.3).

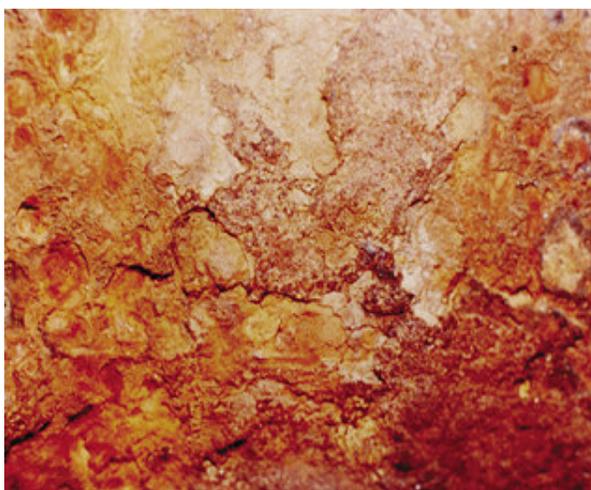


Figura 8.3 - Corrosão uniforme em chapa de aço-carbono.

Corrosão perfurante: perfura uma parede de metal. Ocorre em consequência de íons ou gases dissolvidos na solução de eletrólitos entre duas regiões de uma mesma peça. A corrosão ocorre na região de mais baixa concentração.

Pite (puntiforme): corrosão localizada, produzindo uma cavidade cuja profundidade é maior que o diâmetro (pequenos buracos). Origina-se em defeitos de superfície como riscos, sujeira ou em ligeira variação de composição. Geralmente não é detectada, apenas quando a peça entra em colapso. Solução para evitar este tipo de corrosão é o perfeito acabamento da peça. O aço inox é susceptível a este tipo de ataque, mas se adicionados 2% de molibdênio, há um aumento da resistência à corrosão.

Intergranular ou intercrystalina: produz-se na periferia dos grãos de um metal ou liga e em ambientes específicos. O resultado total é que a peça se desintegra no contorno do cristal. Acontece preferencialmente em certos tipos de aço inox quando aquecidos a 500-800°C.

8.3.1 Corrosão galvânica

A corrosão galvânica ocorre quando dois metais diferentes ou ligas estão eletricamente acoplados, um metal mais ativo e outro metal mais nobre (inerte), estão expostos ao mesmo meio corrosivo (meio eletrolítico) como mostrado no exemplo 1. O metal ativo é anódico e corrói. Exemplo: Fe-Cu. Este é um caso extremo de heterogeneidade de superfície exposta a processos de corrosão. O M1, menos ativo o cátodo é protegido, o M2 é o ânodo (junções em tubulações de aço-cobre, o aço se corrói nas vizinhanças das junções).

A tabela de potenciais pode dar apenas a orientação aproximada, uma vez que os potenciais podem ser muito divergentes sob condições práticas.

Exemplo 3: Chumbo e estanho são anódicos para o níquel na água do mar, embora o níquel tenha potencial mais negativo.

Exemplo 4: Hélice de navio feita de liga de bronze (Sn/Cu) e manganês é altamente catódica em relação ao casco de aço do navio na presença da água do mar (eletrólito forte).

Pode-se sim elaborar séries galvânicas para um ambiente particular.

Exemplo 5: Considere o par galvânico Zn/Fe imersos em soluções 1M dos seus íons cujo diagrama é:



Elétrons fluirão do Zn ao Fe, enquanto que no eletrodo de ferro, após reabsorção dos íons Fe^{2+} formados, haverá redução do Fe^{2+} . Enquanto houver Zn(s) este será dissolvido protegendo o ferro contra a corrosão. O zinco aqui é o ânodo de sacrifício. Outro exemplo seria o esquema da pilha Fe/Cu da fig. 8.4.

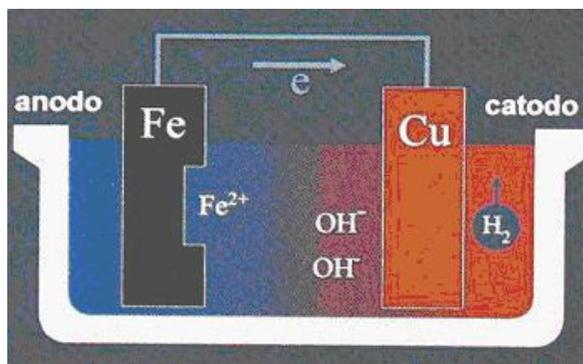


Figura 8.4 - Esquema de pilha de eletrodos diferentes.

Outras informações sobre Corrosão aquosa são dadas no Gentil pág. 12-13, 38-49, pág. 54, 82, 102.

8.3.2 Lixiviação seletiva

É encontrada em ligas e ocorre quando um elemento ou constituinte é preferencialmente removido como conseqüência do processo de corrosão. Exemplo: deszincificação do latão (liga de Cu-Zn, 45%), na qual o zinco é seletivamente lixiviado.

As propriedades mecânicas da liga são significativamente diminuídas, dado que permanece apenas uma massa porosa na região deszincificada, além disso muda a cor do material de amarelo para vermelho (cor do cobre). Pode também ocorrer em outras ligas nas quais Al, Fe, Ca, Cr e outros elementos são vulneráveis à remoção superficial.

8.3.3 Corrosão por erosão

Surge da ação combinada entre ataque químico e abrasão mecânica, ou uso como conseqüência do fluxo de fluidos. Praticamente todas as ligas metálicas de uma forma ou outra, são susceptíveis à corrosão por erosão. É especialmente prejudicial para ligas "passivadas" pela formação de uma película superficial protetora: a ação abrasiva pode causar erosão na película, deixando exposta a superfície do metal. Se não se repuser a camada, a corrosão se torna mais severa. Metais relativamente moles com o cobre e o chumbo são mais sensíveis a esta forma de ataque.

A natureza do fluido pode influenciar dramaticamente a corrosão. Uma velocidade maior do fluido aumenta a taxa de corrosão. Também é erosiva uma solução que contém bolhas ou partículas sólidas em suspensão. É encontrada em gasodutos, oleodutos, e, curvas, dobras, cotovelos e em súbitas mudanças de diâmetro de tubulações, porque são posições onde tem-se mudança de direção ou subitamente o fluxo passa de laminar a turbulento. Hélices, lâminas de turbinas, válvulas e bombas também são susceptíveis a este tipo de corrosão. A forma de reduzir a erosão é alterando o projeto.

8.3.4 Corrosão por tensão

A deterioração de metais também pode acentuar-se pela presença de esforço mecânico, fadiga (tendência à fratura sob solicitações cíclicas) tanto pela tensão

aplicada como pela tensão interna associada com a microestrutura (contorno dos grãos) desenvolvimento de trinca pelo deslizamento microscópico e irreversível no interior do grão.

Este tipo de corrosão resulta da ação combinada de tensão de tração e atmosfera corrosiva. Exemplo: A maioria dos aços são susceptíveis a este tipo de corrosão em soluções contendo íons cloro, entanto que o latão é especialmente vulnerável quando exposto à amônia.

A tensão de tração não necessariamente é externa, podem ser residuais ou devido à rápida mudança de temperatura em ligas de metais com diferentes coeficientes de expansão térmica. Ou inclusões sólidas ou gasosas.

8.4 Tipos de atmosferas corrosivas

A maior aplicação dos metais ainda se dá em ambiente atmosférico, embora outros ambientes, principalmente os de processos químicos industriais, possam ser mais agressivos. Apesar de que na exposição atmosférica o metal não esteja envolvido maciçamente em eletrólito, a umidade provoca fenômenos eletroquímicos semelhantes. Muitos ambientes apresentam características mistas, além de não haver demarcação definitiva para cada tipo.

Podemos dividir os ambientes em 4 tipos básicos de atmosferas corrosivas:

- atmosferas industrial
- atmosfera marinha
- atmosfera rural
- ambientes internos

Na atmosfera industrial, a presença de SO_2 é o mais importante. Resultante da queima de combustível, partículas de pó de SO_2 são captadas pela umidade formando ácido sulfúrico. As gotículas microscópicas de água da umidade se depositam nas superfícies expostas juntamente com uma parte de SO_2 e H_2SO_4 (ácido sulfuroso).

A atmosfera marinha é carregada com partículas de NaCl trazidas pelos ventos e depositadas nas superfícies expostas.

Já a atmosfera rural não contém contaminantes químicos fortes, mas pode conter poeira orgânica e inorgânica. Seus principais constituintes são a umidade e elementos gasosos como O_2 e CO_2 .

Ambientes internos costumam não ter boa ventilação e apresentam umidade, podendo também haver produtos de reações químicas.

Dos fatores que afetam a corrosão atmosférica a umidade e a temperatura têm papel primordial. A temperatura, além do seu efeito no aumento da corrosão, que tem sua ação duplicada para cada aumento de 10°C , influencia na capacidade térmica do metal.

Além dos contaminantes citados, a corrosão atmosférica é afetada pelos seguintes fatores:

- temperatura
- umidade relativa
- direção e velocidade dos ventos
- radiação solar
- pluviosidade

8.5 Taxa de corrosão

A tabela de potenciais do eletrodo ajuda na determinação da espontaneidade da reação, mas e a taxa de corrosão? Embora os potenciais de célula possam ser usados para prognosticar se uma reação acontece espontaneamente, não fornece nenhuma informação sobre as taxas de corrosão. Ou, seja, mesmo que o potencial de célula calculado seja grande (um valor positivo) a reação pode ocorrer a uma velocidade negligenciável.

Do ponto de vista de engenharia, estamos interessados em calcular a taxa de corrosão em função de parâmetros conhecidos. Taxa de corrosão é a taxa de material removido como consequência da ação química. Pode ser expressa como a CPR (taxa de penetração de corrosão) ou a perda de espessura de material por unidade de tempo:

$$\text{CPR} = \frac{kW}{\rho At} \quad (8.1)$$

onde W é a perda de massa em mg, t é o tempo de exposição em h, ρ é a densidade da liga metálica em g/cm^3 , A é a área exposta da amostra em cm^2 e k é a constante que depende do sistema de unidades. A CPR é convenientemente expressa em mm/yr (milímetros por ano) e neste caso, $k = 87,6$. Para a maioria das aplicações, CPR é menor que 20mpy (milipolegadas por ano).

Como há uma corrente elétrica associada com as reações de corrosão eletroquímica, podemos expressar esta taxa de corrosão em termos da corrente I , ou, mais especificamente, da densidade de corrente (corrente por unidade de área superficial de material corroendo). A taxa de corrosão [$\text{mol/m}^2\text{-s}$]:

$$r = \frac{I}{nF} \quad (8.2)$$

No caso do Al, devido ao seu elevado potencial de oxidação deveria esperar-se alta taxa de corrosão.

8.6 Influência do pH e do potencial elétrico (ϵ): diagramas de Pourbaix

A presença de íons H^+ (ou OH^-), assim como de elétrons nas reações de corrosão, indicam que elas são influenciadas pelo pH e pelo potencial elétrico. Pourbaix desenvolveu um método gráfico, relacionando o potencial elétrico e o pH, que apresenta a possibilidade para se prever as condições sob as quais pode se ter corrosão, imunidade e passividade. São diagramas ϵ (em V) no eixo das ordenadas pelo pH no eixo das abscissas, a 25°C e 1atm das reações da água com os metais.

Como a corrosão de ferro é a mais importante do ponto de vista técnico, ela está representada em termos de ϵ versus pH. O diagrama completo é muito complexo, já que envolve um grande número de equilíbrios, mas pode ser desenhado um diagrama simplificado (fig.8.5), a partir dos seguintes equilíbrios:

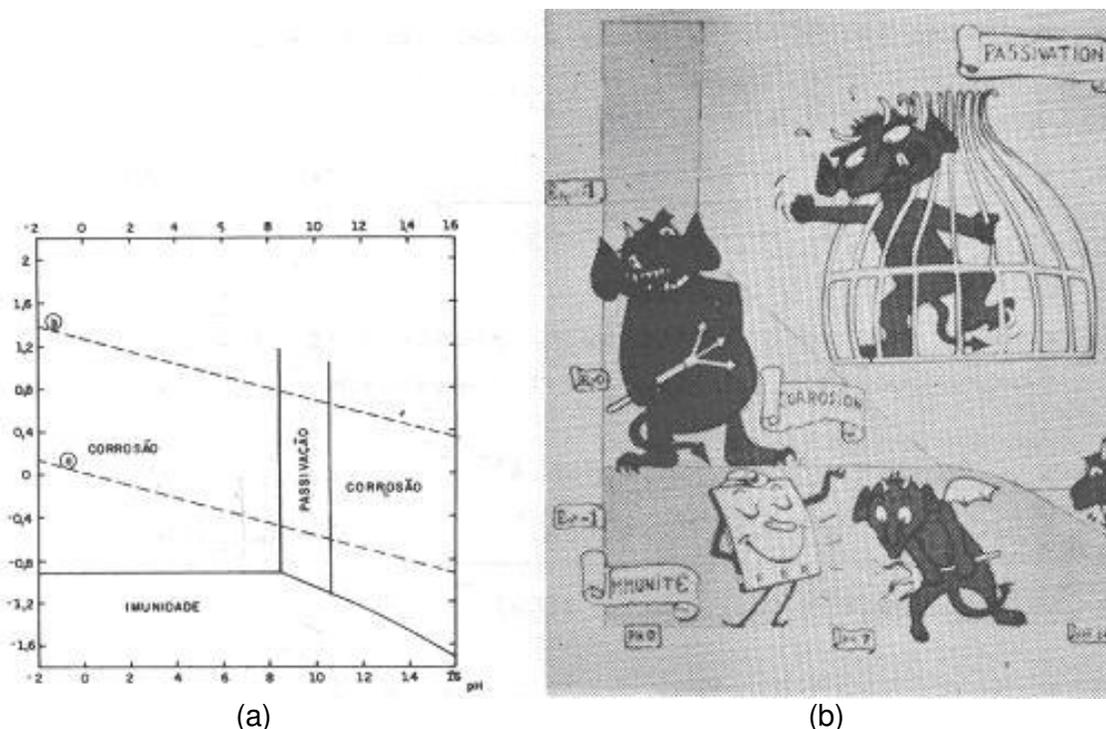


Figura 8.5 - Diagrama de Pourbaix (a) para o sistema zinco-água (b) interpretação esquemática do diagrama para o ferro.

Segundo a fig.8.5, o ferro devido à sua ligação com o zinco, foi levado a potencial tão baixo que não mais tem tendência à corrosão, assim o material está imune. Os íons de zinco são solúveis no eletrólito e o processo de corrosão ocorre livremente - região ativa de corrosão.

O potencial do eletrodo do zinco pode ser medido para pH igual a 7. O diagrama sugere três formas pelas quais se pode reduzir a extensão da corrosão.

1) O potencial pode ser variado na direção negativa de tal forma que entre no domínio da imunidade. Esta é a proteção catódica normal (maiores informações no Higgins pp351 (Cu-Sn))

Passividade: alteração da velocidade do ataque corrosivo. Normalmente alguns metais ou ligas, sob condições ambientais particulares a partir de um certo potencial apresenta um filme protetor na superfície o qual reduz as correntes de dissolução a valores desprezíveis. Exemplos: zinco em meio ligeiramente alcalino forma uma camada de óxido; aço inox na presença de excesso de oxigênio, forma uma camada de óxido de cromo no ânodo até isolá-lo do eletrólito. Estas substâncias estão passivadas.

Hélice de navio são comumente feitas de bronze-manganês (um latão de elevada resistência à tração, mas que é fortemente catódico em relação ao casco de aço do navio). Na presença de água do mar, que é um eletrólito forte, o casco enferruja ria rapidamente devido à proximidade da hélice. Essa tendência é em grande parte eliminada, pela fixação ao casco de algumas placas de zinco próximas à hélice (fig. 8.6). Como o zinco é anódico tanto para o ferro como para o bronze ao manganês, funciona como ânodo de sacrifício. Tubulações de ferro enterradas como oleodutos, gasodutos, minerodutos e cabos telefônicos estão sujeitos à corrosão e podem ser protegidos da mesma forma, enterrando-se pedaços de zinco ou magnésio nas proximidades, espaçados com pequenos intervalos.

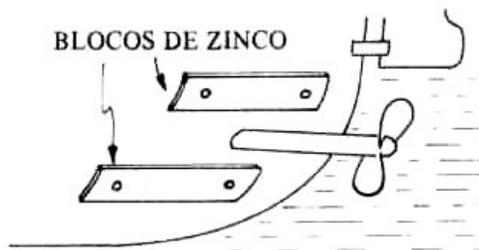


Figura 8. 6- Proteção galvânica de um casco de barco.

Potencial pode ser variado na posição positiva de tal forma que entre no domínio do ferro com HNO_3 concentrado, mas não por HNO_3 diluído se o ferro é novamente colocado no HNO_3 diluído ele não mais é atacado. Diz-se que o metal está passivado ou deslocar cobre da solução de CuSO_4 . Alumínio, cromo e aços inoxidáveis se tornam passivos em determinados meios. Causas da passivação resumidas embaixo podem ser estudadas em maior detalhe no Gentil pág.113:

- Formação de filme de óxido;
- O_2 , íons ou moléculas absorvidos na superfície;
- Configuração eletrônica.

Admite-se que a camada que cobre o metal de óxido ou OH, que pode ter após envelhecimento, caráter termodinâmico estável.

8.7 Introdução às técnicas de proteção

A proteção consiste em introduzir um revestimento entre a superfície e o meio, evitando-se o contato metal-meio. Para isso, devem ser considerados fatores geométricos e as condições de serviço. Os esquemas de proteção podem ser preventivos ou curativos. A decisão final será orientada pelos fatores econômicos. Alguns mecanismos de proteção são:

- revestimento metálico (galvanoplastia, niquelação, cromação, etc.);
- eletroprateado de metais;
- ânodo de sacrifício;
- película de óxido;
- pintura e esmaltes;
- inibidores;
- fitas isolantes;
- plástico;
- seleção do material;
- mudança do projeto.

Freqüentemente, usam-se dois ou mais revestimentos conjugados para garantir a efetiva proteção à corrosão. Outras informações sobre Inibidores de corrosão podem ser aprofundadas estudando o Gentil, cap19.

8.7.1 Revestimento com zinco

A maior utilização dá-se no revestimento do aço devido a sua facilidade de aplicação, baixo custo e elevada resistência à corrosão. Embora os cálculos termodinâmicos e medidas de potencial do eletrodo demonstrem que a zinco é reativo e de elevada tendência à corrosão, na prática verifica-se que tem baixa

velocidade de corrosão, tendo uma boa resistência à corrosão e longa duração em atmosferas naturais e em soluções aquosas relativamente neutras.

Uma das grandes vantagens é que quando sofre descontinuidade devido a solicitações mecânicas ou a sua própria corrosão, age como proteção catódica do aço exposto, sendo o ferro protegido às custas da dissolução eletrolítica do zinco.

Convém lembrar que esse caráter anódico do revestimento de zinco lhe confere a maior vantagem sobre outros métodos de proteção ou revestimentos metálicos catódicos ou pinturas. O que nesses métodos provoca a corrosão da base metálica imediata no zinco começa sua proteção catódica, dependerá da espessura da camada e da extensão da área exposta.

Os produtos da corrosão do zinco poderão recobrir a base de ferro e se sofrer aderência promovendo sua proteção.

Assim, aplica-se revestimento de zinco em:

- construção civil;
- instalações de distribuição de água;
- equipamentos de refrigeração;
- câmaras frigoríficas;
- containers;
- indústria automobilística;
- equipamentos elétricos (torres de transmissão, estruturas de subestações, ferragens, cabos de pára-raios, aterramentos, fundações, etc).

Em atmosfera marítima, a corrosão do zinco é da ordem de 1/25 da corrosão do aço. A distância de alcance desse tipo de atmosfera é de 45 a 50km do mar, havendo uma concentração de NaCl de 300mg/m²/dia acarretando uma velocidade de corrosão do zinco de 39µm/y a 0,8 µm/y, sendo juntamente com as atmosferas industriais, uma das mais agressivas.

Os métodos de aplicação devem ser estudados no Gentil, pág 49 :

- Galvanização: limitado pelo tamanho das peças, cubas.
- Metalização: jato de partículas fundidas ou semifundidas, camada porosa, não há difusão.
- Eletrodeposição.
- Sheradização: só de zinco aquecido em contato com a peça (para peças pequenas e compactas).
- Pinturas com tintas ricas em zinco.

Na tabela 8.3 são comparados diversos métodos de proteção com Zinco.

CARACTERÍSTICAS DO REVESTIMENTO	GALVANIZAÇÃO (IMERSÃO A QUENTE)	METALIZAÇÃO	ELECTRODEPOSIÇÃO	SHERARDIZAÇÃO	TINTAS RICAS EM PÓ DE ZINCO
CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO	Dimensões limitadas pelo tamanho da cuba. Por imersão dupla já foram galvanizadas peças de 29 m de comprimento. Requer cuidados especiais na fase do projeto. Possibilidade de processo contínuo em chapas e arames.	Sem limitação de forma ou dimensão, no entanto sua aplicação pode ser limitada por dificuldade de acesso, como no caso do interior de tubos. É o melhor processo para obter revestimentos muito espessos. Pouco aquecimento do aço a ser revestido.	As dimensões das peças estão limitadas pelo tamanho das cubas. Utilizado para formatos de formato simples e dimensões pequenas. Não utilizado em processo contínuo em chapas e arames. Não envolve aquecimento.	Utilizado para componentes de quantos e de formato complexo. Em processos semicontínuos podem ser tratados barras e outros.	Podem ser aplicados com pincel, por projeção e por imersão, em loco, quando necessário. Não envolve aquecimento. Seu comportamento depende do veículo, da preparação e da aplicação.
CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS	De um modo geral, constitui o processo mais econômico de aplicação de revestimentos de zinco entre 20 e 200 µm de espessura.	O mais econômico para trabalhar com peças de grande peso em relação à superfície. Anti-econômico em malhas abertas.	Utilizado quando é suficiente uma camada muito fina de zinco. As camadas espessas são anti-econômicas.	Para espessuras equivalentes é mais caro que a galvanização. É utilizado quando o controle de tolerância é mais importante que a própria espessura.	Custos baixos de equipamentos, no entanto a incidência do custo da mão-de-obra é grande no custo total, como em todos os processos de pintura. Tintas especiais reduzem o número de demãos necessárias, consequentemente o custo de mão-de-obra.
ADERÊNCIA	O processo produz camadas de ligas ferro-zinco sendo a última de zinco. Resulta um revestimento integrado no aço base.	Bom aderência mecânica obtida por ancoragem desde que o tratamento de jateamento abrasivo seja correto.	Bom, comparável com outros revestimentos depositados eletroliticamente.	Bom, o revestimento também neste caso é formado por ligas Fe-Zn obtidas por difusão.	Bom, com uma preparação de superfície por jateamento abrasivo.
ESPESURA E UNIFORMIDADE	Espessura normalmente entre 75 e 125 µm. Em peças de 25 mm de comprimento, jateamento de chapas, assegure-se até 250 µm de uniformidade. Quaisquer descontinuidades devidas a uma má preparação do aço são facilmente identificáveis pelo aparecimento de "manchas negras".	Espessura variável, conforme pretendido, em geral de 100 a 200 µm, podendo ser aplicadas de 250 µm ou mais. A uniformidade depende do aplicador. Os revestimentos são porosos mas os poros são preenchidos com produtos de corrosão, tornando-os impermeáveis.	Espessura controlável, em geral entre 2 e 25 µm. Espessuras maiores são possíveis através de geral anti-econômicas. Espessuras uniformes. Os poros não constituem problema, uma vez que o zinco adjacente protege o aço exposto.	Espessuras entre 12 e 40 µm, controladas de forma precisa. Possibilidade de espessuras maiores. Revestimento contínuo e muito uniforme mesmo em peças irregulares ou roscaçadas.	Podem ser aplicados em espessuras de até 40 µm por camada e muitas camadas. Os poros são preenchidos com produtos de corrosão.
CONFORMABILIDADE E SOLDABILIDADE	O revestimento aplicado em peças acabadas, não é conformável. A camada de liga é resistente à abrasão, porém frágil ao dobramento. As chapas, tendo pouca ou nenhuma camada de liga, são conformáveis. Qualquer revestimento galvanizado pode ser soldado a arco ou por resistência.	Para aplicação em peças acabadas, não se requer conformabilidade. Podem ser soldadas quando em pequenas espessuras de revestimento, mas de preferência revestir o local da solda posteriormente.	O aço zincado por eletrodeposição tem excelente formabilidade e pode ser soldado por resistência elétrica (por pontos). Os componentes de dimensões pequenas são normalmente acabados antes da eletrodeposição.	É aplicada em peças acabadas, não necessitando de conformação. Tem excelente resistência à abrasão.	A resistência à abrasão é melhor que a das pinturas convencionais. As chapas pintadas podem ser conformadas e soldadas à resistência com pouca deformação.
TRATAMENTOS ESPECIAIS	Revestimentos de conversão: os cromatos são utilizados para evitar manchas de armazém em chapas novas; os fosfatos, como base para tintas (algumas tintas como base, o chumbo de cálcio são aplicadas diretamente a revestimentos de conversão). Revestimentos que se tornam mais resistentes quando são pintados.	Em estruturas novas que devam ter longa duração aplicam-se tintas e respectivas bases.	Utiliza-se a cromatização para evitar a formação de manchas por armazenagem em ambiente úmido. Também pode ser aplicada como base para tintas.	Se necessário, pode ser pintado.	Podem ser usados sozinho ou como primário para outras camadas de tinta.

Tabela 8.3 - Comparação entre os revestimentos de zinco.

8.7.2 Zincagem por imersão a quente (galvanização)

Galvanização: imersão de peças de aço ou Fe em zinco fundido, com a finalidade de obter revestimento resistente à corrosão. Na tabela 8.4 são apresentadas as etapas do processo.

DESENGORDURAMENTO
LAVAGEM
DECAPAGEM
LAVAGEM
FLUXAGEM
PRÉ-AQUECIMENTO
GALVANIZAÇÃO
RESFRIAMENTO

Tabela 8.4 - Etapas do processo de galvanização.

A galvanização consiste na imersão de peças de aço ou de ferro em Zinco fundido, com a finalidade de obter um revestimento resistente à corrosão. Durante a imersão, formam-se camadas de liga Fe-Zn sobre a superfície do aço, sendo a camada mais externa constituída apenas de zinco.

A temperatura de fusão do zinco é de 419,5°C e a temperatura normal de operação do processo de galvanização se situa numa faixa de 440 a 470°C. acima de 480°C, a velocidade de dissolução do ferro no zinco é muito elevada, com efeitos prejudiciais tanto para as peças galvanizadas quanto para o tanque de galvanização. Há processos de galvanização de peças e componentes de dimensões de poucos centímetros até de vários metros de comprimento.

Pode considerar-se que para uma galvanização bem sucedida a preparação da superfície metálica é tão importante como o banho de zinco fundido.

8.7.2.1 Desengorduramento

A importância do desengorduramento é fundamental, pois a presença de substâncias gordurosas prejudica a ação dos ácidos de decapagem. Há vários métodos, os mais freqüentes utilizam soluções alcalinas a quente e solventes orgânicos, por imersão em cubas contendo esses solventes. Esse processo deve ser seguido de uma lavagem cuidadosa para evitar contaminação nas etapas posteriores.

8.7.2.2 Decapagem

Destina-se a remover da superfície da peça carepas de laminação e outros óxidos. Ela é efetivada através de imersão das peças desengorduradas em um banho de ácido, tais como:

- solução aquosa de HCl de 15 a 17%, a temperatura ambiente;
- solução aquosa de H₂SO₄ de 7,5 a 15%, a quente (temperatura de 70 a 90°C).

A duração do banho deve ser limitada para evitar a dissolução excessiva da peça e fragilização da mesma pelo hidrogênio. Posteriormente, procede-se a lavagem para evitar contaminação dos banhos posteriores.

8.7.2.3 Fluxagem

A finalidade é dissolver qualquer impureza, óxido ou umidade remanescente, impedindo também a oxidação do zinco durante a imersão da peça no zinco fundido. A operação consiste em envolver a peça a galvanizar com uma película fina de uma mistura de cloretos de zinco e de amônia (o fluxo) que dissolverá os traços de sais e óxidos de ferro persistentes na superfície do aço. No momento da imersão das peças no zinco fundido, a película de fluxo sublima-se levando consigo as impurezas. Existem dois métodos e em função destes, o processo de galvanização é designado por seco ou úmido.

8.7.2.4 Galvanização a seco

As peças ainda molhadas da lavagem após decapagem são imersas em solução aquosa de cloreto de zinco e amônia ($ZnCl_2 + NH_3$) a frio ou a quente. Elas são secas em estufa.

8.7.2.5 Galvanização a úmido

A mistura de $ZnCl_2 + NH_3$ forma camada de sais fundidos na superfície do banho de galvanização, formando colchão que sobre... o zinco. As peças ainda úmidas da lavagem de decapagem são introduzidas lentamente, atravessam a camada de sais fundidos. Esta, ao mesmo tempo que dissolve impurezas superficiais, absorve a umidade residual.

8.7.2.6 Pré-aquecimento

É apenas utilizado na galvanização a seco para obter melhor rendimento da cuba de galvanização, evitando choques térmicos das peças e vaporização da água da solução fluxante.

8.7.2.7 Galvanização ou imersão no zinco

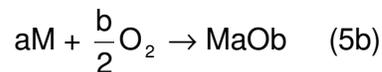
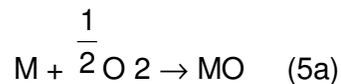
A cuba de galvanização é a parte mais importante de uma instalação de galvanização. Podem ser de aço com baixo teor de carbono e silício ou de cerâmica.

O aquecimento é feito por chama direta ou indireta, ou ainda eletricamente, havendo controle de temperatura.

8.8 Oxidação (corrosão seca)

Além da corrosão eletroquímica (em soluções aquosas de eletrólito), existe a oxidação de metais e ligas em atmosfera gasosa (ar), conhecida como corrosão seca. Na ausência de diferença de concentração e par galvânico, a corrosão acontece por redução gasosa estabelecendo-se região catódica. Representa a reação química direta do metal com o O_2 atmosférico. O mecanismo varia dependendo do metal para alguns a película de óxido é firme e protege a superfície de ataques futuros para outros a camada é porosa e se rompe (Al e Fe). Mas o oxigênio não é o único gás responsável pelo ataque químico direto, mas o nitrogênio e S também (chuva ácida).

Como na corrosão aquosas, a formação de uma camada de óxido é também processo eletroquímico:



Na figura 8.7 são apresentados os possíveis mecanismos de oxidação de metais:

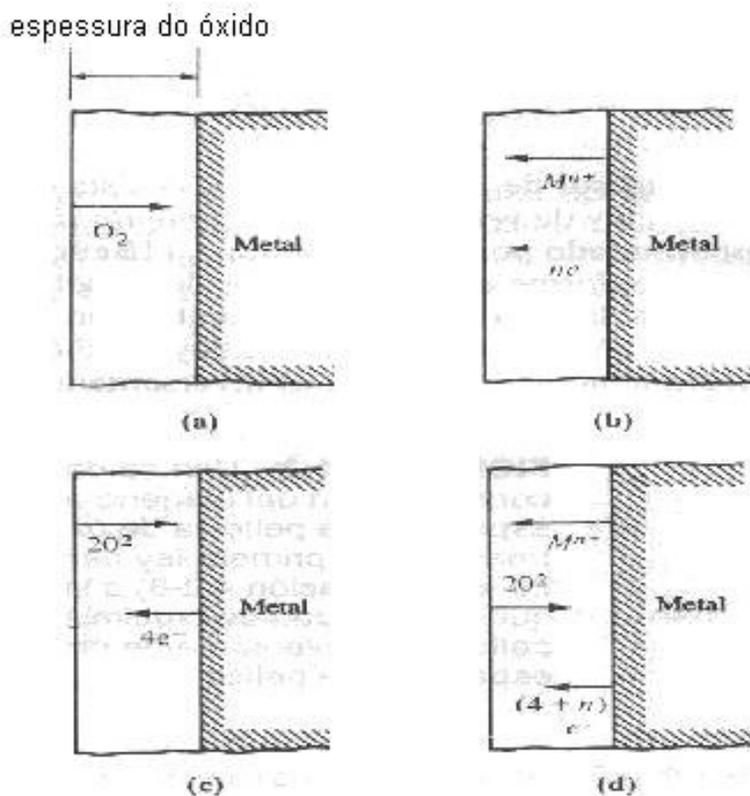


Figura 8.7 - Mecanismos de oxidação

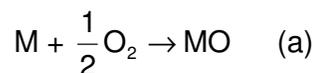
Até agora discutimos a corrosão de metais por reações eletroquímicas que se desenvolvem em soluções aquosas (corrosão aquosa), mas metais e ligas sofrem degradação em atmosfera gasosa.

A oxidação representa a reação química direta entre o metal e o oxigênio atmosférico. Existem vários mecanismos para a formação de camadas de óxido sobre os metais. Cada um se distingue por um tipo específico de difusão através da interface.

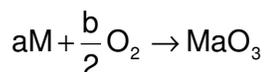
Geralmente, ligas e metais formam óxidos estáveis quando expostos ao ar e temperatura elevada, sendo o ouro uma exceção apreciada. Para alguns, essa camada que se forma é uma limitação para sua aplicação e, engenharia.

Mecanismos

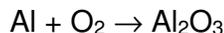
Para um metal divalente:



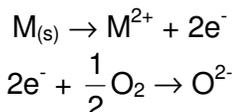
para outros metais divalentes



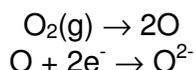
Exemplo:



Esta reação consiste de duas semi-reações que ocorrem na interface metal-atmosfera (gás).



Inicialmente o O_2 molecular é absorvido pela superfície metálica onde se dissocia segundo:



Esses elétrons resultam de formação dos íons metálicos M^{2+} .

O oxigênio e os íons M^{2+} combinam para formar a primeira camada de óxido. Para que aumente a espessura da camada de óxido via a eq. a, é necessário que elétrons sejam conduzidos à interface camada-gás, que é o ponto onde ocorre a redução. O metal continua a se ionizar na superfície metálica e M^{2+} e elétrons se difundem através da camada de óxido e ionizam o O_2 e íons O^{2-} se difundem na direção oposta. Assim a camada serve como eletrólito através do qual os íons se difundem e como circuito elétrico para a passagem de elétrons.

Com o aumento da camada de óxido, a difusão de íons através dela é dificultada e a velocidade de crescimento diminui. Posteriormente, a camada deve proteger o metal de rápida oxidação quando atua como barreira para a difusão iônica e/ou condução elétrica. A maioria dos óxidos metálicos são altamente isolantes elétricos.

A velocidade de crescimento da camada é função do metal, da temperatura e da natureza do óxido. Em temperaturas normais, o crescimento pára virtualmente antes da espessura MO atingir 1nm.

8.8.1 Taxa de oxidação

A taxa de oxidação do metal (taxa de incremento da espessura do filme) é a tendência do filme proteger ou não o metal de futuras oxidações e está relacionada com o volume de óxido e de metal. Se a diferença de volumes for grande, haverá o surgimento de tensões consideráveis na película de óxido, podendo ser suficiente para provocar o rompimento, com a continuação do processo de oxidação. A relação de Pilling-Bedworth:

$$P-B = P - B = \frac{V_o}{V_M} = \frac{M_o \rho_M}{M_M \rho_o} \quad (8.3)$$

uma vez que

$$\rho_o = \frac{m_o}{V_o}, \rho_M = \frac{m_M}{V_M}, V_o = \frac{m_o}{\rho_o} \text{ e } V_M = \frac{m_M}{\rho_M} \quad (8.4)$$

onde M_o e M_M são massa molecular (de fórmula) do óxido e massa atômica do metal, e ρ_M e ρ_o são as densidades do metal e óxido, respectivamente.

Da relação de Pilling-Bedworth (tabela 8.5) tem-se que para metais com a relação P-B menor que a unidade (taxa menor que 1), o volume de oxido produzido

em relação ao volume consumido é muito pequeno e a camada de óxido tende a ser porosa e não é protetora porque é insuficiente para cobrir a superfície do metal. Para valores entre 2 e 3, pode trincar-se, continuamente expondo a superfície fresca à corrosão. O valor ideal é a unidade (taxa igual a 1). As películas de óxido compatíveis com o metal promovem uma proteção completa contra o prosseguimento da oxidação.

Protetora				Não Protetora			
Ce	1,16	Cu	1,68	K	0,45	Ta	2,33
Al	1,28	Fe	1,77	Li	0,57	Sb	2,35
Pb	1,40	Mn	1,79	Na	0,57	Nb	2,61
Ni	1,52	Co	1,99	Cd	1,21	U	3,05
Be	1,59	Cr	1,99	Ag	1,59	Mo	3,40
Pd	1,60	Si	2,27	Ti	1,95	W	3,40

Tabela 8.5 - Relação de Pilling-Bedworth para alguns metais.

O alumínio e o cromo formam películas extremamente estáveis, entretanto, outros fatores também influenciam na capacidade protetora, ou seja, na resistência a oxidação apresentada pelo filme:

- alto grau de aderência entre o filme e o metal;
- coeficientes de expansão térmica compatíveis (semelhantes) entre o filme e o metal;
- óxido de elevado ponto de fusão e boa plasticidade em alta temperatura.

Algumas técnicas utilizadas para melhorar a capacidade protetora da camada são a aplicação de filme com boa aderência ao metal e por si mesmo resistente à oxidação. Em alguns casos a adição de elementos de liga permite a formação de camada protetora ou melhora as características daquela que se forma. Na figura 8.8 são apresentadas as formas das curvas de oxidação, plotadas da espessura da película de óxido em função do tempo (maiores informações são encontradas no Callister).

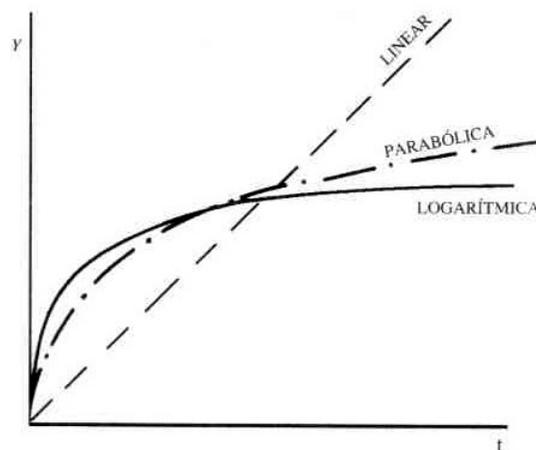


Figura 8.8 - Curvas de oxidação, onde Y representa a espessura da película formada em qualquer metal no tempo t.

8.9 Deterioração de materiais cerâmicos

As cerâmicas sofrem:

- dissolução química em altas temperaturas e/ou em ambientes extremamente severos. Exemplos: deterioração do mármore e do concreto por ação da H_2O , do HS e do H_2SO_4 . Deterioração de refratários do revestimento de fornos de vidro e aço, etc.
- biodeterioração. Exemplo: rede de esgoto.

A baixa ou nula condutividade elétrica dos materiais cerâmicos impede a corrosão eletroquímica, mas como nenhum material é inerte, as cerâmicas sofrem deterioração. As cerâmicas sofrem não somente deterioração provocada por dissolução química, mas podem apresentar deterioração associada a fatores mecânicos, físicos, biológicos e a variações de temperatura. A maioria das cerâmicas é quimicamente estável em atmosfera comum. Já os silicatos sofrem reações significativas com a umidade atmosférica.

A deterioração de monumentos históricos de incalculável valor, como foi constatado na Acrópole (Grécia) e na Catedral de Colônia (Alemanha) e outros casos, são associados à presença na atmosfera de óxidos de enxofre e conseqüentemente, H_2SO_4 , originados provavelmente do grande fluxo de veículos (movimento turístico). Estátuas de mármore ($CaCO_3$) da Acrópole foram atacadas segundo a reação:



No caso do concreto, por ser um material básico, não é compatível com H_2SO_4 , ocorrendo a deterioração da massa de concreto e, no caso do concreto armado, a posterior corrosão eletroquímica da armadura de aço.

Tesouros arqueológicos no Camboja sofreram ataque por ação do H_2SO_4 , mas neste caso, o ácido foi originado pela ação de bactérias oxidantes de enxofre e de seus componentes.

A maioria dos materiais cerâmicos são quimicamente estáveis quando em contato com atmosferas comuns. No entanto, algumas pedras naturais utilizadas em construção, são atacadas por atmosferas industriais contendo dióxido de enxofre. Este último combina-se com a umidade atmosférica formando ácido sulfuroso, o qual condensando-se na alvenaria se oxida a ácido sulfúrico, atacando muitos tipos de cerâmicos utilizados em construção. A ação das intempéries como o gelo, também é destrutiva para a maioria dos cerâmicos utilizados em construção. Os poros superficiais absorvem umidade e quando esta se congela com o frio, com a tendência a se expandir, o poro se rompe.

Os cerâmicos refratários utilizados em fornos podem sofrer tanto danos físicos como danos químicos. Como os cerâmicos refratários têm uma condutividade térmica baixa, eles podem sofrer choque térmico. Um elevado gradiente de temperatura pode surgir quando a temperatura do forno é bruscamente aumentada. Nessas condições, as camadas quentes da superfície se expandem em relação às internas frias, podendo ocorrer o “estilhaçamento”, ou desfolhamento da superfície. As escórias podem reagir destrutivamente com alguns refratários, a elevadas temperaturas. Algumas vezes, uma escória pode simplesmente funcionar como um solvente do refratário. Porém, normalmente essas reações são de natureza ácida/básica. Desse modo, os refratários de sílica (que são ácidos) são atacados por escórias básicas contendo cal e outros óxidos metálicos. Como o produto da reação freqüentemente tem um ponto de fusão mais baixo, ocorre um escorrimento das paredes do forno. O princípio geral ao escolher um refratário que deve trabalhar em contato com escória é de que ele deve ter natureza química semelhante à da

escória. Desse modo, uma escoria básica pede um refratário à base de dolomita, magnesita ou zirconita, enquanto uma escória ácida pede um revestimento no forno de tijolos de sílica ou algum derivado desta.

Fatores que influenciam na deterioração:

- mecânicos: vibrações e erosão;
- físicos: variações de temperatura;
- biológicos: bactérias;
- químicos: produtos químicos.

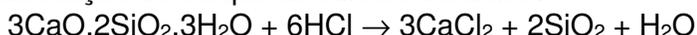
Entre os fatores mecânicos, as vibrações podem ocasionar fissuras no caso do concreto (mistura de cimento, areia e pedra) facilitando o contato da armadura de metal com o meio corrosivo. Erosão pode resultar do atrito de partículas em suspensão em líquidos em movimento ou como consequência da cavitação quando o líquido está sujeito a regiões de grande velocidade com a formação de bolhas de vapor que sofrem implosão (canais e vertedouros de barragens). Se os líquidos tivessem substâncias químicas dissolvidas tem-se os fatores combinados lixiviação-erosão.

Como as cerâmicas apresentam baixo coeficiente de expansão térmica, fatores físicos como um elevado gradiente de temperatura, por exemplo, nos refratários (materiais que suportam elevadas temperaturas sem deformação apreciável, fabricados de argila contendo proporções de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , etc. (maiores informações no Higgins pág. 296) pode provocar expansão na superfície dos tijolos em relação às camadas internas frias podendo ocorrer estilhaçamento ou desfolhação da superfície com a variação da temperatura.

Fatores químicos estão relacionados com a presença de substâncias químicas agressivas. Algumas pedras naturais utilizadas na construção civil são atacadas por atmosferas industriais contendo dióxidos de enxofre. Exemplo: deterioração do mármore por ação da H_2O , HS e H_2SO_4 .

Os vidros de silicatos comuns sofrem de fadiga estática pela ação da água na temperatura ambiente. Ao reagir com a rede de silicato, uma molécula de água gera duas unidades Si-OH que não estão conectadas entre si provocando o rompimento da rede. Quando acontece este fenômeno no início da trinca a mesma se prolonga um passo na escala atômica (analogia com metais seria a corrosão e fragilização por hidrogênio).

O mecanismo de corrosão química, também pode exemplificar-se pelo ataque do concreto pelo HCl com a formação de cloreto de cálcio e sílica gel, de acordo com a equação da reação de ataque do silicato tricalcico:



Fatores biológicos podem provocar biodeterioração. Exemplo: rede de esgoto. Microrganismos podem criar meios corrosivos como aqueles criados por bactérias oxidantes de enxofre ou de sulfetos que aceleram a oxidação dessas substâncias para ácido sulfúrico.

8.9.1 Deterioração de concreto e mármore

Neste item é apresentada uma breve introdução sobre a deterioração do Concreto, você informações detalhadas serão encontradas estudando o Gentil Cap17. O concreto composto por:

- Cimento: mistura calcinada de cal e argila minimamente pulverizada e misturada em proporções corretas (ver tabela 8.6), calcinadas em forno rotativo a 1500°C (clínquer resultante é misturado com gesso e água)

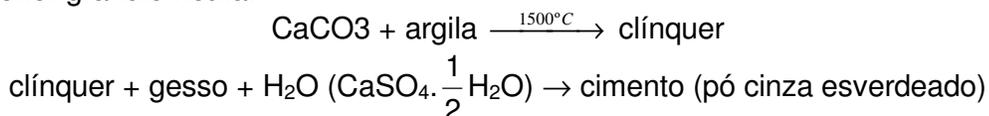
- Agregados: areia e pedra
- Água
- Aditivos (pasta, argamassa “ligante” (cal+areia), concreto)

As estruturas de concreto são projetadas para manter condições mínimas de segurança, estabilidade e funcionalidade por longo tempo. Isto porque o concreto protege as armaduras metálicas da corrosão, quanto mais concreto se mantiver inalterado, mais protegida estará a armadura. Entretanto, processos corrosivos das armaduras por deterioração do concreto têm ocorrido com certa frequência, por exemplo, em ponte e viadutos do Rio de Janeiro, das 200 pontes Inglaterra, 30% sofrem corrosão, nos Estados Unidos, 250000 das 600000 pontes sofrem corrosão.

O concreto é constituído basicamente de cimento: aglomerados hidráulicos que têm a propriedade de quando misturados com água se enrijecem devido à ação de certas reações químicas e até mesmo submersos em água são estáveis.

Cimento empregado em estruturas de concreto são aglomerantes hidráulicos que têm a propriedade de quando misturados com água, apresentarem endurecimento até mesmo submersos. O concreto armado é a mistura íntima de cimento, agregados, água, aditivos e o aço que vai constituir a fibra ou “nervo” de que o concreto necessita para se um material estrutural completo.

Cimento Portland: calcário, argila e outros materiais. Calcinação (900 – 1000°C) até a sintetização e moagem com adição de pequena quantidade de gesso de menor granulometria.



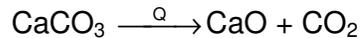
Composto	%
CaO	61 a 67
SiO ₂	20 a 23
Al ₂ O ₃	4,5 a 7
Fe ₂ O ₃	2 a 3,5
SO ₃ (CaSO ₄)	1 a 2,3
MgO	0,8 a 6
Na ₂ O-K ₂ O	0,3 a 1,5
C ₃ S	42 a 60
C ₂ S	14 a 35
C ₃ A	6 a 13
C ₄ AF	5 a 10

Tabela 8.6 - Valores médios dos componentes dos cimentos Portland usuais no Brasil. Gentil pág. 200

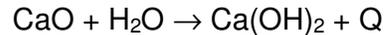
Quando o cimento é misturado com água fixa-se e endurece pela combinação de silicatos e aluminatos com H₂O formando estrutura cristalina rígida e estável nos componentes secundários CaO line, MgO, TiO₂, K₂O, Mn₂O₃, CaSO₄ provem do gesso que serve para regular a pega.

É o principal cimento em uso para construções. Ele é essencialmente, uma mistura calcinada de materiais a base de cal e argila. Estes materiais são finamente pulverizados. A seguir, são misturados nas proporções corretas e calcinados em fornos rotativos a aproximadamente 1500°C. o clínquer resultante é misturado com

pequenas quantidades de gesso e água. O resultado é um pó cinza esverdeado, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Uma das reações químicas:



Quando a cal (CaO) é misturada com água, forma a cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Quando o cimento é misturado com água, fixa-se e endurece, porém o endurecimento parece ser causado pela combinação de vários silicatos e aluminatos com a água da cristalização, formando uma estrutura cristalina rígida que contém compostos como $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ e $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{YH}_2\text{O}$. Assim, os principais componentes do cimento são:

- Silicato tricálcico - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)
- Silicato dicálcico - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S)
- Aluminato tricálcico - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)
- Ferro aluminato tetracálcico - $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)

Componentes secundários são: cal livre (CaO), MgO, TiO_2 , Mn_2O_3 , CaSO_4 , o sulfato provém do gesso para regular a pega e álcalis K_2O e Na_2O .

Existem vários tipos de cimentos, classificados segundo a resistência à compressão, dada em MPa:

- Portland
- Siderúrgico
- Pozolânico
- Composto
- Aluminoso
- Natural

Água em regiões de grande velocidade, com a conseqüente diminuição da pressão, há a formação de bolhas de vapor d'água que são arrastadas pela água em movimento. Quando entra em regiões de pressão mais elevada, as bolhas de vapor sofrem implosão, transmitindo grande onda de choque para os materiais presentes. Este fenômeno, conhecido por cavitação, é responsável por danos em concreto sujeito a altas velocidades da água, como em canais e vertedouros de barragens.

Fatores físicos: gelo – variação de temperatura entre os diferentes componentes do concreto, pode ocasionar microfissuras na massa do concreto que possibilitam a penetração de agentes agressivos. Sempre que a diferença de temperatura entre o ambiente e o núcleo for maior que 20°C , surgem fissuras. A baixa condutividade do concreto faz com que existam gradientes térmicos entre o interior da massa e as superfícies, dando lugar a um resfriamento das camadas externas e, conseqüente, retração das mesmas, enquanto o núcleo está ainda quente.

As ações de tipo químico são as de maior importância e as que causam maiores danos.

8.9.2 Biodeterioração de concreto

Desde a década de 60, uma das formas de solucionar problemas das grandes cidades foi o emprego de obras subterrâneas: metrô, estocagem de combustíveis, equipamentos e até moradias. Devido ao elevado custo de implantação é conveniente que a vida útil destas obras esteja entre 100 e 120 anos. Perseguindo

esta meta, aumentou o interesse por registrar a durabilidade dessas obras. Alguns dados:

- Honolulu, 1972: túnel interceptor de esgoto, após 17 anos de serviço, o concreto deteriorado podia ser removido com uma colher de pedreiro
- Hamburgo, 1977: rede de esgoto com canalização de concreto deteriorou por H_2SO_4 . Causas: aumento do teor de enxofre em detergentes e aumento do conteúdo de proteínas nas águas de esgoto, o que conduziram a maior produção de compostos voláteis de enxofre.
- São Paulo, 1972: escavações da Avenida Brigadeiro Luiz Antonio, verificação de tubulações de esgoto que não mais existiam
- 1997: constatação de problemas nos túneis metroviários de São Paulo Vila Madalena-Sumaré, contaminação por hidrocarbonetos, bactérias redutoras de sulfato e fungos.

O mármore e concreto sofrem deterioração microbiológica, ou seja, aquela induzida por microrganismos, tais como: bactérias, fungos e algas.

Fatores que influenciam na biodeterioração de materiais (fig. 8.9):

- água;
- nutrientes;
- tempo;
- temperatura: entre 20 e 35°C se desenvolvem microrganismos que incluem os gêneros mais importantes envolvidos nos fenômenos de biodeterioração.
- pH: próximo do neutro – pH elevado como os da água presente no concreto não carbonatado inibem o crescimento.
- oxigênio: no caso de fungos como na biodeterioração a madeira. Já bactérias anaeróbias agem na ausência de oxigênio.

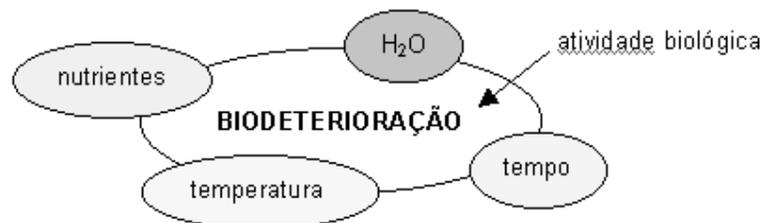


Figura 8.9 - Ilustração esquemática dos fatores que influenciam na biodeterioração de materiais.

A biodeterioração do concreto é um fenômeno no qual a atividade metabólica e o crescimento de microrganismos em regiões localizadas do concreto, o qual pode levar à produção de ácidos e, por conseguinte, propiciar a dissolução de compostos hidratados do cimento, especialmente o $Ca(OH)_2$ além de silicatos hidratados.

O primeiro caso relatado foi em tubulações na Austrália, em 1945. O pesquisador isolou a bactéria capaz de produzir H_2SO_4 a partir de HS (gás sulfídrico) – *Thiobacillus thiooxidans* – pH da superfície menor que 2,0, massa acinzentada mole. 1978 bactérias capazes de oxidar compostos inorgânicos de enxofre. 1983 baixos teores de compostos orgânicos

No Brasil, em 1994, o engenheiro civil Shirakawa microbiologia túnel metrô centro ao Sumaré.

A deterioração do concreto é especialmente importante em complexos industriais, estruturas portuárias, centrais térmicas e nucleares, construções marítimas, represas, usinas siderúrgicas, etc.

Três causas principais:

- Gases atmosféricos (CO₂, SO₂, etc.)
- Águas turvas, ácidas, marinhas, etc.
- Compostos fluidos ou sólidos de natureza orgânica tais como óleos combustíveis, líquidos alimentares, etc.

O aço em concreto está em um meio passivo pH 12 a 13.

Utiliza-se biodeterioração ou deterioração microbiológica do concreto quando há ocorrência de ataque de microrganismos com a dissolução dos compostos hidráulicos do cimento. É caso típico das redes de esgoto. Na película de esgoto da superfície submersa e no lodo depositado no fundo do conduto ocorre a decomposição de proteínas e compostos de enxofre pelas bactérias redutoras de sulfato, havendo a liberação de H₂S(g) para a atmosfera, sofrendo esta oxidação por Thiobacillus formando H₂SO₄ na seguinte reação



Os Thiobacillus requerem neste processo: uma fonte de enxofre (H₂S), enxofre livre, CO₂(g), O₂, pequenas quantidades de sais minerais e água. O H₂SO₄ produzido promove a dissolução da matriz aglomerante onde seu sal, sulfato, reage com os compostos hidratados do cimento formando compostos expansivos:

- Etringita (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.34H₂O)
- Gipsita (CaSO₄.2H₂O)
- Taumasita (CaSiO₃.CaCO₃.CaSO₄.15H₂O)

A liberação não controlada de hidrocarbonetos para sistemas aquíferos, comum em todas as partes, nos meios urbanos a grande concentração de tanques de combustíveis ou rejeitos municipais ou industriais representam a possibilidade constante de impregnação do subsolo. Quando um hidrocarboneto entra em contato com água, parte irá se dissolver e esta se torna contaminada por, por exemplo, C₆H₆, tolueno, xileno, etil benzeno, etc.

O fenômeno da biodeterioração parece ser inicialmente aeróbio, ocorrendo na superfície do concreto com contato com o ar atmosférico no interior do túnel. O biofilme é formado inicialmente por bactérias heterotróficas e fungos que criam microrregiões de anaerobiose favorecendo o crescimento das bactérias redutoras de sulfato.

Hipótese do mecanismo de biodeterioração: a infiltração de água ácida inicia o processo de redução do pH na superfície do concreto, facilitando a colonização por microrganismos. A seguir, este fenômeno vai se desenvolver com maior intensidade, suficiente para realizar ataques na estrutura do concreto, nas regiões em que a água do subsolo veio contaminada com hidrocarbonetos que se constituíram na fonte de energia dos microrganismos. Uma vez removidas as infiltrações, o processo deixa de ser auto-sustentável e deve ser abortado.

A matéria orgânica, com exceção dos polímeros de cadeia muito longa, é sempre uma fonte de alimento para as bactérias heterotróficas e fungos. Muitos contaminantes do meio e, particularmente do solo urbano, como os hidrocarbonetos constituintes do óleo diesel e da gasolina, por exemplo, podem ser utilizados como alimento. A situação é sempre mais grave quando o material de construção pode servir de fonte de alimento, por exemplo, madeira e tintas em plásticos em geral.

A biodeterioração de materiais de construção civil envolve a participação de microrganismos, como por exemplo, bactérias e fungos, ou de macrorganismos

(cupins, roedores, etc.). As condições básicas para que a biodeterioração ocorra são:

Água: toda forma de vida necessita água para germinar e se reproduzir, portanto, sem água não há biodeterioração. Umidade de equilíbrio quando exposto ao meio ambiente, quando exposto à umidade relativa do ar ou a filtrações - material mais poroso pode absorver mais água até atingir o equilíbrio. Parte dessa água pode ser utilizada para o crescimento dos microrganismos, a menos que os produtos nela dissolvidos inibam esse crescimento. Fungos se desenvolvem com teor de umidade inferior ao necessário para o desenvolvimento de bactérias.

Alimentos: fontes de nutrientes provenientes do material ou do meio ambiente selecionam os microrganismos que iniciam o fenômeno. Algumas bactérias não precisam de compostos orgânicos mais complexos, apenas dióxido de carbono atmosférico para a composição do seu esqueleto carbônico.

Os microrganismos interferem no microambiente alterando o pH, a concentração de O₂ e o acúmulo e manutenção de umidade H₂O. Estas alterações possibilitam o desenvolvimento de microrganismos, muitas vezes mais agressivos que os originais, caracterizando uma seqüência de colonização e biodeterioração.

8.10 Degradação de polímeros

Os polímeros compartilham com os metais a propriedade mecânica de plasticidade (dúcteis) e com as cerâmicas a alta resistividade elétrica mas não são frágeis e apresentam baixa densidade. O tipo de ligação química que apresentam estas matérias induz a pensar que eles são inertes ao efeito do meio, entretanto eles também sofrem degradação. A degradação de polímeros ocorre pela ruptura de ligação por fenômenos físicos e químicos. Embora eles se deformem com o aumento da T (acima de T_g) esse amolecimento não leva ao rompimento das ligações covalentes, entretanto condições severas podem romper essas ligações e qualquer mudança na estrutura afetara as propriedades do material. As ligações covalentes e de Van der Waals se rompem pela influência de fatores tais como:

- Solventes (inchaço e dissolução provocam a cisão);
- Energia térmica (calor excessivo provoca a carbonização, C-F>C-H>C-Cl);
- Reações químicas;
- Radiação (O₃ e tensão nas cadeias) ver fig. 8.7.

Pela complexa estrutura dos polímeros o mecanismo não é, ainda, totalmente compreendido.

Radiação	Descrição
eletromagnéticas	
ultravioleta	1nm < λ < 400nm
raios X	10 ⁻³ nm < λ < 10nm
raios γ	λ < 0,1nm
partículas	

raios α	He^{2+} (núcleo de hélio = 2 prótons + 2 nêutrons)
raios β	e^+ ou e^- (partícula positiva ou negativa com massa de um elétron)

Tabela 8.7 - Formas comuns de radiação.

8.10.1 Inchaço e dissolução

São as formas principais de degradação de polímeros. O inchaço acontece entre moléculas de soluto e as moléculas poliméricas, as moléculas de líquido se difundem dentro da estrutura do polímero ocupam posições entre as cadeias, isto força as macromoléculas a se separarem expandindo ou inchando as mesmas. Posteriormente a separação entre cadeias resulta na redução das fracas ligações secundárias intermoleculares e o material se torna borrachoso e frágil. O inchaço pode ser considerado um processo de dissolução parcial no qual há solubilidade limitada do polímero no solvente.

Dissolução: quando o polímero é completamente solúvel.

Tintas, plásticos e lentes também sofrem biodeterioração pelo desenvolvimento de algas e fungos em locais úmidos.

8.11 Referências bibliográficas do capítulo

- CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.
- Galvanização: sua aplicação em equipamentos elétricos. CEPEL 1979. 1 a
- GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- HIGGINS, Raymond A. **Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia**. São Paulo: DOFEL, 1982
- SCHACKELFORD, J. F. **Ciência de materiais para ingenieros**. PHH, 1995.
- VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1994.

LISTA DE EXERCÍCIOS

DETERIORAÇÃO DE MATERIAIS

- 1) Um ânodo de sacrifício de Zn proporciona proteção à corrosão com uma corrente média de 2A em um período de 1 ano. Qual a massa de Zn necessária para dar essa proteção?
- 2) Considere que o ferro sofre corrosão em um banho ácido. Calcule o volume de gás hidrogênio produzido em condições normais de T e P para provocar a corrosão de 100g de Fe.
- 3) Em uma célula de concentração de oxigênio. Qual o volume de gás oxigênio em condições normais (0°C e 1atm) que deve ser consumido no cátodo para provocar a corrosão de 100g de Fe?
- 4) Em uma célula de concentração de oxigênio. Qual o volume de gás oxigênio em condições normais (0°C e 1atm) deve ser consumido no cátodo para provocar a corrosão de 100g de cromo? (Neste caso os íons Cr^{3+} se localizam no ânodo).
- 5) Descreva as formas de corrosão de metais mais importantes, indique em que condições ocorrem e indique quais medidas de controle podem ser utilizadas para evitá-las.
- 6) Demonstre que em uma célula de concentração, a corrosão ocorre na região de mais baixa concentração. Sugestão: considere que a célula é formada com eletrodos de metal puro em ambos os lados em contato com uma solução contendo íons M^{2+} . Em um lado a concentração da solução é 0,5M (eletrodo 1) e no outro lado, 2×10^{-2} M (eletrodo 2). Calcule o potencial gerado pela célula e indique qual dos eletrodos está sendo oxidado.
- 7) Explique os fenômenos de passivação e imunidade e cite exemplos.
- 8) A seguinte equação pode ser aplicada para calcular a taxa de penetração da corrosão CPR, da corrosão por pite?

$$CPR = \frac{kW}{\rho At}$$

- 10) Descreva as 8 técnicas de proteção da corrosão citadas em aula.
- 11) Em que consiste a galvanização? descreva as etapas desse processo.
- 12) Escreva as possíveis reações de oxidação e redução quando o magnésio é imerso em cada uma das seguintes soluções:
 - a) HCl
 - b) Solução de HCl contendo oxigênio dissolvido
 - c) Solução de HCl contendo oxigênio dissolvido e íons Fe^{2+} .
 - d) Em qual dessas soluções você espera que o Magnésio se oxide mais facilmente?.
- 13) Segundo a pesquisa de Maciel do Monte, D., o Titanic afundou na madrugada do 15 de abril de 1912 e seus destroços foram descobertos em 01 de setembro de 1985. Calcular a perda de massa (em toneladas) por tempo de exposição do casco do navio se o comprimento do mesmo era ~268,25m e a largura 28,05m, assumindo que o mesmo foi fabricado de um tipo de aço cuja densidade é $7.9g/cm^3$. Assumindo que para essa liga metálica e taxa de penetração da corrosão CPR em água de mar é 4mm/yr. Nota: 1ano = 365dias e 1mês = 30dias.
- 14) Uma placa de aço com uma área de $400cm^2$ é exposta ao ar próxima ao oceano. Depois de um ano foi encontrado que a placa tinha perdido 375g de massa por

causa da corrosão. Calcule a CPR em mm/yr. (A densidade da liga metálica é $7,9\text{g/cm}^3$.)

- 15) Quais são as formas de deterioração em polímeros e cerâmicas?
- 16) a) Liste três diferenças entre a corrosão de metais, cerâmicas e polímeros.
- 17) Explique a oxidação em metais. Como você determina, quantitativamente, se a camada de óxido formada na superfície de um metal é protetora ou não.
- 18) A densidade do Bi_2O_3 é $8,90\text{g/cm}^3$ e do bismuto é $9,80\text{g/cm}^3$, calcule a razão de Pilling-Bedworth para esse óxido e indique se o mesmo formaria camada protetora ou não.
- 19) A densidade do Cu_2O é $6,00\text{g/cm}^3$ e do óxido cuproso CuO é $6,40\text{g/cm}^3$, calcule a razão de Pilling-Bedworth para esses óxidos e indique se os mesmos formariam camadas protetoras ou não.
- 20) Certos tipos de radiação eletromagnética podem provocar deterioração em polímeros. Calcule o comprimento de onda requerido para romper: a) uma ligação simples C-C e b) uma ligação dupla C=C. As energias de ligação são 370kJ/mol e 680kJ/mol respectivamente.
- 21) A radiação eletromagnética com energia de fóton que exceda 15eV pode degradar um semicondutor que se pretende utilizar em um satélite de comunicações. a) Seria a luz visível uma fonte que pode gerar essa degradação, b) Qual comprimento de onda esta representado pela energia do fóton de 15eV ? e c) Que tipo de radiação eletromagnética tem esses valores de comprimento de onda? ($1\text{eV}=1,6\times 10^{-19}\text{ J}$).