

Influência da água do mar na taxa de corrosão do aço-carbono

Camila Rocha da Silva¹, Cássio Conrado Drummond Monteiro², Suellen de Oliveira Silva³

¹Graduanda de Engenharia Química do IFBA. e-mail:rocha.camila.91@gmail.com

Resumo: Os aços, de maneira geral, possuem boa resistência a corrosão. Porém isso não garante imunidade dos mesmos a esse fenômeno. O fenômeno acarreta a deterioração do material devido à sua reação com o meio ambiente, no caso em análise a água do mar. E para tanto, é necessário à realização de estudos para quantização da taxa de corrosão. O estudo é realizado através da modelagem matemática que se aplica de maneira eficaz, onde baseado nos dados experimentais calcula-se a partir dos mínimos quadrados as funções escalares para obtenção da equação do campo vetorial e por fim a compressão e análise do fluxo. É necessário salientar que a simulação para análise desse processo corrosivo foi baseado num experimento com placas de aço em soluções aquosa estritamente semelhante à água do mar em variadas condições. Isto porque, saber em termos numéricos desta taxa propiciará uma melhor análise e diversificadas sugestões para crescimento industrial e formação profissional.

Palavras-chave: aço, água do mar, formação profissional, modelagem matemática, taxa de corrosão

1. INTRODUÇÃO

A corrosão significa, de uma forma geral, a deterioração de um material como o resultado de sua reação com o meio ambiente. Tal deterioração acarreta modificações indesejadas no material, podendo-se citar o desgaste, as variações químicas ou as variações estruturais. (SANTOS, 2008). Isto implica dizer que os problemas resultantes da corrosão provocam danos aos equipamentos e instalações, acarretando complicações da segurança industrial e ambiental. Por isso, com o passar dos anos o conhecimento sobre a resistência dos materiais tornou-se de suma importância para àqueles que buscam a inovação e melhoria dos equipamentos em geral. Principalmente os engenheiros, que surgem como solucionadores de problemas e acusadores de soluções eficazes, tendo em vista que a análise da taxa de corrosão de um material ajuda na elaboração de técnicas que propicie a qualidade dos materiais e reduzam os gastos das empresas. Para tanto, segundo Antunes, 2002 a identificação da camada de óxidos formada sobre um metal, bem como a compreensão de seus mecanismos de formação, são importantes fatores para o desenvolvimento e a melhoria dos materiais, em relação à sua resistência contra a corrosão. Esse fenômeno ocorre com grande frequência fornecendo danos aos equipamentos fomentando o estudo da análise da taxa de corrosão, neste caso, numa placa de aço com liga de aço carbono. O estudo é realizado a partir de modelagem matemática, pois é considerado um dos métodos mais eficientes para cálculo da taxa, considerando finitas variáveis. Isto porque a modelagem surge da necessidade do homem em compreender os fenômenos que o cercam para interferir ou não em seu processo de análise. Salienta-se que, assim como este, vários estudos já foram realizados para análise do fenômeno corrosivo e são bem documentados. O quadro de danos econômicos que o fenômeno de corrosão acarreta num país é atônito, Brusamarello et al. apontam que países industrializados como os EUA apresentam prejuízos da ordem de 300 bilhões de dólares anuais, superando catástrofes como enchente e fogo naquele mesmo país. Com relação ao Brasil, estima-se que os prejuízos decorrentes da corrosão ultrapassem 30 bilhões de dólares anuais. Outro caso surpreendente e mais específico a área de Engenharia Química é que na indústria petrolífera o ataque de agentes corrosivos causa prejuízos em toda a cadeia produtiva. Contudo, atualmente o estudo do fenômeno é indispensável. Os aços, de maneira geral, possuem boa resistência a esse fenômeno. Porém isso não garante imunidade dos mesmos a corrosão. Sendo necessário o estudo do seu comportamento quanto a corrosão, já que sua aplicabilidade no meio industrial e no cotidiano ser alta em diversos ambientes, tanto mais propício quanto menos propício a corrosão. Um dos meios

²Graduando de Engenharia Química do IFBA. e-mail:cassiocdm@yahoo.com

³Graduanda de Engenharia Química do IFBA. e-mail:suellenoliveira.eq2@yahoo.com



propícios é o ambiente marítimo, haja vista que a presença de sais dissolvidos (na maioria NaCl, porém existem outros sais como MgCl2, MgSO4, além de outros) contribuem para um aumento do nível do corrosão no material exposto a esse ambiente. Vale ressaltar que o mecanismo corrosivo em água é eletroquímico, no qual os sais presentes na água do mar a tornam um eletrólito forte e, portanto, aumentam sua ação corrosiva. (GENTIL, 2007) Desse modo alguns fatores, tanto físicos como químicos ou até mesmo biológicos da água do mar contribuem para aumento da corrosão. Entre eles têm-se a salinidade (fator químico), a velocidade de circulação da água e temperatura (fator físico) e organismos marinhos como os que formam conchas calcáreas e duras (fator biológico). O estudo desse fenômeno associado à água do mar é de grande importância para a Engenharia, haja vista que um dos papeis do engenheiro é garantir que um material sujeito a esse tipo de ambiente resista por maior tempo, sendo o necessário o estudo prévio das variáveis que possa contribuir para isso. Neste trabalho foi realizado um experimento para medir a taxa de corrosão a partir da variação de três parâmetros, temperatura, pH e concentração de NaCl, com intuito de simular e encontrar a equação da taxa de corrosão da influência da água do mar em placas de aço, que são utilizados de diversos modos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento consiste em medir a perda de massa de placas soldadas com aço carbono a fim de calcular a taxa de corrosão das mesmas, utilizando como parâmetros a variação de temperatura, de pH e de concentração de cloreto de sódio.

Materiais utilizados:

- Câmera digital;
- 2 Vasilhas Plásticas;
- Panela;
- Placa aquecedora;
- Soluto: Sal de cozinha;
- Solvente: Água;
- Solução de ácido nítrico concentração de 10% de massa;
- 9 placas de aço com liga de aço-carbono;
- Balança de precisão;
- Régua milimetrada;
- Termômetro:
- Cronômetro:
- Fitas de pH;
- Lixas;
- Ventilador.

Procedimento experimental:

Foram realizados nove experimentos 3 experimentos para cada variável.

• Variação de concentração de sal de cozinha:

Para análise da perda de massa a partir da variação da concentração de sal na água, foi simulada a salinidade do meio, apenas, com o NaCl. Fixou-se o pH e a temperatura em 7 e 24°C, respectivamente. O primeiro experimento caracterizou-se por adicionar a uma vasilha plástica um litro de água coletada da torneira, 30g de sal de cozinha medido em balança de precisão, para atingir 3% de concentração do meio. Colocou-se 1 placa de aço soldada com aço-carbono, devidamente lixada para garantir a mínima corrosão no material e mediu a dimensão e anotou-se a massa. Estipulou o tempo de uma hora para observação do processo de corrosão. Tirou-se a placa da solução, lavou-se e enxugou-a, de formar a remover a parte oxidada, após a remoção da parte corroída do material mediu-se a massa e encontrou-se a massa perdida. Utilizou 3 vasilhas de mesma dimensão com mesma solução e placas distintas, para separar os pontos a serem analisados. Em seguida, repetiu-se o experimento para as



concentrações de 3,5% e 4%, as placas foram reutilizadas, contudo antes de serem reaproveitadas as placas foram lixadas e medidas as massas novamente.

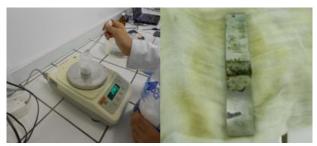


Figura 1 – Experimento: variação da concentração de NaCl

Variação da temperatura:

Para realizar o experimento de variação de temperatura, fixou-se o pH em 7 e a concentração de sal em 3%. Colocou-se um litro de água e 30 g de sal de cozinha em uma panela que estava sobre uma placa aquecedora, esperou-se a solução chegar as temperaturas desejadas e adicionou-se a placa de aço após ser lixada e medida a massa e sua dimensão. As temperaturas utilizadas foram 30°C, 40°C e 50°C. Esperou durante o tempo estipulado de uma hora para observação do processo anotou-se a massa após a corrosão. Também foi utilizado 3 vasilhas de mesma dimensão com mesma solução e placas distintas, para separar os pontos a serem analisados.



Figura 2 – Experimento: variação da temperatura

• Variação do pH:

O experimento para medir a perda de massa com a variação do pH foi realizado com a temperatura e a concentração de sal fixas, 24°C e 3% respectivamente. Os dados de pH analisados foram 4, 5 e 6. Para atingir esses valores de pH adicionou-se ácido nítrico a solução salina até obter o pH desejado, este foi medido através da fitas de pH. Seguiu-se o mesmo procedimento das outras variáveis ao adicionar as placas de aço, lixando e medindo a massa antes e depois de 1 hora, tempo estipulado pela equipe para observação da corrosão. Nos três experimentos foram obtidos as massas finais de cada placa e calculada a taxa de corrosão.

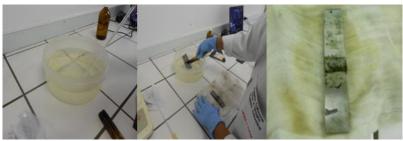


Figura 3 – Experimento: variação de pH



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após separar os dados experimentais: pontos (x,y,z), massa inicial e final calcula-se a taxa de corrosão. A taxa de corrosão é um valor numérico relativo que expressa a velocidade de desgaste verificado na superfície metálica. Para tanto se mede a massa inicial, quando o material ainda não foi sujeito a corrosão e a massa final, após a corrosão. Subtraindo a massa final da massa inicial obtêm-se a variação de massa que indica a perda de massa. Como a perda é influenciada pela área exposta e tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão. Uma fórmula comumente utilizada é a de taxa de penetração da corrosão (TPC) e é dada pela fórmula:

 $TCP = KW/\rho At$

Em que:

 $K = constante (5,45x10^6)$

W = perda de massa (g)

 ρ = densidade da amostra (g/cm³)

A =área da amostra (cm 2)

t = tempo (horas)

A partir daí foram confeccionadas as tabelas:

 $Tabela\ 1\ -\ Dados\ experimentais:\ variação\ da\ concentração\ de\ NaCl\ com\ temperatura\ e\ pH\ constantes,\ 26^{\circ}C\ e\ 7,\ respectivamente.$

X (cm)	Y (cm)	Z (cm)	Concentração (%)	Taxa de corrosão TCP
9,8	0,96	2,05	3	110,1799123
9,6	0,88	2,15	3	123,0992005
9,7	0,88	2	3	186,7953189
9,8	0,96	2,05	3,5	66,10794736
9,6	0,88	2,15	3,5	78,33585486
9,7	0,88	2	3,5	105,0723669
9,8	0,96	2,05	4	55,08995614
9,6	0,88	2,15	4	44,76334564
9,7	0,88	2	4	35,0241223

Tabela 2 - Dados experimentais: variação da temperatura com concentração de NaCl e pH constantes, 3% e 7, respectivamente

X (cm)	Y (cm)	Z (cm)	Temperatura (°C)	Taxa de corrosão TCP
7,1	0,76	3,5	60	168,5733238
9,6	0,98	1,95	60	138,4967989
9,8	0,86	1,95	60	106,8022936
7,1	0,76	3,5	50	73,75082914
9,6	0,98	1,95	50	46,16559965
9,8	0,86	1,95	50	71,20152907
7,1	0,76	3,5	40	31,6074982
9,6	0,98	1,95	40	23,08279982
9,8	0,86	1,95	40	11,86692151



Tabela 3 - Dados experimentais: variação de pH com temperatura e concentração de NaCl constante, 26°C e 3%, respectivamente.

X (cm)	Y (cm)	Z (cm)	pН	Taxa de corrosão TCP
8,5	0,7	3,65	4	105,2442536
9,7	0,84	2,05	4	93,21246499
8,5	0,73	3,5	4	99,02916727
8,5	0,7	3,65	5	35,08141786
9,7	0,84	2,05	5	81,56090686
8,5	0,73	3,5	5	36,01060628
8,5	0,7	3,65	6	26,31106339
9,7	0,84	2,05	6	69,90934874
8,5	0,73	3,5	6	18,00530314

Em seguida, com os valores obtidos experimentalmente, frequentemente é necessário encontrar uma expressão analítica para o conjunto de pontos (x_i,y_i,z_i). Para isso, um método muito eficiente é o do ajuste de curva pelos mínimos quadrados. Em determinados casos, a aproximação pode ser feita para um polinômio do grau n com m variáveis. No desenvolvimento do modelo matemático utilizou-se duas equações polinomiais: uma do segundo grau com quatro variáveis e uma do primeiro grau com quatro variáveis:

Para a função:

$$Ax^{2}+Bx+Cy^{2}+Dy+Ez^{2}+Fz+Gc^{2}+Hc = f(x;y;z;c)$$
 (1)

Relacionamos os valores experimentais f_i com o polinômio proposto da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^{n} [f_i - F(x_i, y_i, z_i, c_i)]^2 = f$$
 (2)

Objetivando obter os valores dos coeficientes.

Minimizando a função, tem-se que:

$$\partial f / \partial H = 0$$
 (3)

Já para a função:

$$Ax + By + Cz + Dc = f(x,y,z,c)$$
(4)

Foi realizado a montagem do seguinte sistema:

Com a análise das tabelas 1, 2 e 3 e ajustes pelo método dos mínimos quadrados pôde-se encontrar os valores dos coeficientes, organizando-os para obtenção das funções escalares características.



Para a tabela 1 encontrou-se para o polinômio de 2° grau:

$$f(x,y,z,C) = 3069,2451x^2 - 27680,608x + 108,84918y^2 - 3,295457y - 4834,7334z^2$$

$$- 17,365172z - 0,2475538C^2 + 99,516921C$$
(5)

E para o polinômio de 1° grau:

$$f(x,y,z,C) = 0.0029720x + 0.0616642y + 1.771042z - 79.153434C$$
 (6)

O mesmo procedimento foi utilizado para os outros parâmetros. Para os dados experimentais da tabela 2 encontrou-se para o polinômio de 2° grau:

$$f(x,y,z,T) = 0.8327867x^2 - 8.1537271x + 0.0017179y^2 - 253.53961y + 0.0001471z^2 + 0.0504025z + 0.0001136T^2 + 5.9887605T$$
(7)

E para o polinômio de 1° grau:

$$f(x,y,z,T) = -18,922842x - 9,8508112y - 16,801529z + 5,8337796T$$
 (8)

Para o parâmetro do pH, tabela 3, procedeu-se da mesma maneira. Encontrou-se para o polinômio de 2° grau:

$$f(x,y,z,P) = -2,2842827x^2 + 90,084345x - 0,7869831y^2 + 97,93615y + 0,0415036z^2 + 29,8008z + 23,229374P^2 - 263,76345P$$
(9)

E para o polinômio de 1° grau:

$$f(x,y,z,P) = 24,679794x + 11,390315y + 0,6569658z - 33,903419P$$
 (10)

Com as funções escalares conhecidas, pôde-se encontrar o campo vetorial para os dois polinômios, 2° grau e 1° grau, respectivamente.

$$F(x,y,z,C,T,P) = f = x,y,z,C,T,P = (3069,2451x^2 - 27680,608x + 108,84918y^2 - 3,295457y - 4834,7334z^2 - 17,365172z - 0,2475538C^2 + 99,516921C)\iota + (0,8327867x^2 - 8,1537271x + 0,0017179y^2 - 253,53961y + 0,0001471z^2 + 0,0504025z + 0,0001136T^2 + 5,9887605T)j + (-2,2842827x^2 + 90,084345x - 0,7869831y^2 + 97,93615y + 0,0415036z^2 + 29,8008z + 23,229374P^2 - 263,76345P)k$$
 (11)

$$F(x,y,z,C,T,P) = f = x, y, z, C, T, P = (0.0029720x + 0.0616642y + 1.771042z - 79.153434C)\iota + (-18.922842x - 9.8508112y - 16.801529z + 5.8337796T)J + (24.679794x + 11.390315y + 0.6569658z - 33.903419P)k$$
(12)

Após encontrar o campo vetorial para o 1° e 2° grau calcula-se o erro equivalente a cada uma das variáveis e das funções com intuito de analisar qual função é mais adequada para o fenômeno.

$$Erro = |campo calculado-campo medido|$$
 (13)

Tabela 4 – Erro equivalente a cada função e parâmetro

	1° grau	2° grau
Σ erro (Δ concentração)	0,41	0,22
Σ erro (Δ temperatura)	0,62	0,40
Σerro (Δ pH)	0,53	0,31

A análise da tabela permite afirmar que a equação de campo vetorial adequada para representar o fenômeno de corrosão é a do 2° grau, pois possui erro menor em todos os parâmetros.

Com a equação do campo vetorial definida pôde-se provar, a partir do cálculo do rotacional, que é um campo não conservativo.

$$\begin{array}{l} (-1,5339662y-0,0002942z+97,8857520i+(-9669,4668z+4,5685654x-107,449517)j+\\ (1,6655734x-217,69836y-4,8582701)k\neq 0 \end{array} \tag{14}$$

Escolheu-se a esfera como objeto de estudo para cálculo do fluxo em relação ao campo vetorial encontrado.

Primeiro deve-se a parametrizar a função. Segundo CUNHA, 2008 uma superfície paramétrica é dada por:



$$r: D \to R^3$$

$$(u;v) \to (x(u;v);y(u;v);z(u;v))$$
(15)

onde D C R². As curvas

$$r(u;v_0) = (x(u;v_0);y(u;v_0); z(u;v_0)) e r(u_0;v) = (x(u_0;v);y(u_0;v); z(u_0;v))$$
(16)

A partir de seus vetores \mathbf{r}_{u} e \mathbf{r}_{v} , obtêm-se o vetor normal à superfície.

$$n = r_{u} x r_{v} (17)$$

A escolha de uma parametrização define uma orientação para uma superfície. Para definir o fluxo do campo através de uma superfície orientada, escolhe-se uma parametrização tal que \mathbf{r}_u x \mathbf{r}_v dê a orientação desejada. O vetor normal unitário, em cada ponto, será dado por:

$$\boldsymbol{n} = \frac{\mathbf{r}_{\mathbf{u}} \times \mathbf{r}_{\mathbf{v}}}{\mathbf{r}_{\mathbf{u}} \times \mathbf{r}_{\mathbf{v}}} \tag{18}$$

enquanto a área de um pedacinho de superfície, segundo método dos trapézios, corresponde ao retângulo [u;u+Du] x [v;v+Dv] que será dada por:

$$A(\Delta S) = |r_u \times r_v| = \Delta u \Delta v \tag{19}$$

Portanto, a contribuição para o fluxo dada por este pedaço será bem aproximada por:

$$\emptyset = {\atop R} F(r(u,v)).n(u,v) \frac{\partial r}{\partial x} \times \frac{\partial r}{\partial y} dvdu$$
 (20)

Tomando o limite quando os pedacinhos tendem a zero, chega-se ao fluxo:

$$= \int_{S} \mathbf{F}. \, d\mathbf{S} = \int_{S} \mathbf{F}. \mathbf{n} dS = \int_{D} \mathbf{F}. \mathbf{n} du dv$$
 (21)

Para uma esfera com centro na origem e de raio 1, tem-se:

$$x = \cos(v)\cos(u) \tag{22}$$

$$y = \cos(v)\operatorname{sen}(u) \tag{23}$$

$$z = sen(v) \tag{24}$$

O versor normal **n** é definido como sendo :

$$n = \frac{\frac{dr}{dx} x \frac{dr}{dy}}{\left|\frac{dr}{dx} x \frac{dr}{dy}\right|} \tag{25}$$

$$n = -asen \ u \cos(v) \quad acos \ u \cos(v) \quad 0$$

$$-asen \ v \cos(u) \quad -asen \ u \cos(v) \quad acos(v)$$
(26)

$$= (\cos(u)\cos^2(v)\iota + (\sin(u)\cos^2(v))\jmath + (\cos(v)\operatorname{sem}(v)) k$$
(27)

Por fim, é necessário parametrizar a equação do campo vetorial e o produto escalar entre a normal da superfície escolhida, neste caso a esfera, e a equação parametrizada do campo utiliza-se o software Scilab para cálculo da integral dupla, através do método dos trapézios e obter os resultados de fluxos apresentados na tabela a seguir.

Tabela 5: Resultados dos fluxos

Concentração de NaCl	Fluxo obtido	
3%	-232871, 72	
3,5%	-235901, 32	
4%	-239890, 03	
Temperatura		
40°C	-1347238,01	
50°C	-1390084,18	



60°C	-1479011,27
pH	
4	-1284153,68
5	-1381334,96
6	-1395974,09

6. CONCLUSÕES

Os valores experimentais comprovam a relação entre os parâmetros: temperatura, concentração e pH, e a taxa de corrosão. A taxa de corrosão aumentou conforme o aumento da temperatura, a diminuição do pH e sendo maior na concentração de 3% de NaCl. Ao calcular as funções escalares a partir do método dos mínimos quadrados encontrou-se a função equivalente a cada variação de parâmetro, esta função evidencia de maneira eficaz a variação da taxa de corrosão. Ao encontrar a equação equivalente ao campo vetorial a visão do fenômeno foi satisfatória, pois o erro foi irrelevante. A avaliação do comportamento da taxa de corrosão sob ação do fluxo nos permitiu perceber, novamente, a variação do processo corrosivo em cada parâmetro específico, logo salienta-se que esta análise do fluxo condiz com os embasamentos teóricos citados no decorrer do trabalho.

O fluxo encontrado apresenta um resultado negativo porque o vetor normal é ante paralelo ao fluxo, o que indica que os íons de sal contidos na água do mar atacam a placa metálica fazendo com que haja a reação de oxidação do aço, favorecendo o fenômeno de corrosão. Consequentemente, os íons metálicos desprenderam-se da placa de aço partindo ao encontro da superfície esférica, na qual foi calculado o fluxo. Isto ratifica o fato do mar ser vivo e possuir características ativas em relação a superfície e não o contrário.

REFERÊNCIAS

CUNHA, Marcelo Terra. Cálculo III: **Fluxo de Campos Vetorias: Teorema da divergência.** Minas Gerais, MG. Departamento de Matemática - ICEx, 2008, 7pCUNHA,M.T. Fluxo de Campos Vetoriais: Teorema da Divergência. Departamento de Matemática - ICEx - UFMG, 2008.

GENTIL, Vicente. Corrosão. Editora: LTC. 5. Ed. **Capítulo 16: Água - Ação corrosiva**. P.173 -176. Rio de Janeiro, RJ. 2007.

RIEDER, E. S.; BRUSSAMARELLO, V.; BIANCHI, A. L.; BALBINOT, A. Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS.

RUGGIERO, M.A.G.; LOPES, V.L.R. Cálculo Numérico: **Aspectos teóricos e computacionais.** IMECC-UNICAMP, São Paulo, 2006, p. 296-302.

SANTOS, Anderson Oliveira. **Estudo da resistência a corrosão em aço e revestimentos.** UNIT Aracaju, SE, 2008, p. 25 - 32.

VILCHES, Mauricio A.; CORRÊA, Maria Luiza. **Cálculo: Volume III.** 4. Ed. Rio de Janeiro, RJ: Departamento de Análise - IME, 2001, 253p.