

PMT2507 - Corrosão e Proteção dos Materiais

- * Introdução, objetivos e justificativa da disciplina.
- * Corrosão e sua importância econômica e social.
- * Caráter eletroquímico da corrosão: Gota Salina
- * Tipos de Reações.

Introdução

Corrosão e sua importância econômica e social

- Falhas em serviço
 - Corrosão como uma das causas mais frequentes
 - Falhas por corrosão:
 - **Meio Aquoso: 90%**
 - Oxidação: 8%
 - Orgânicos: 1,8%
 - Metais Líquidos: 0,2%

Corrosão e sua importância econômica e social

Custos da Corrosão

- **Custos diretos** no mundo (estimativa) – US\$ 2,2 trilhões (**entre 2,05 e 2,08 trilhões de Euros**). Aproximadamente 3,0 % do PIB mundial!!!
(http://corrosion.org/wco_media/nowisthetime.pdf)

- ✓ **Manutenção;**
- ✓ **Equipamentos;**
- ✓ **Serviços de Reparos;**
- ✓ **Substituições.**

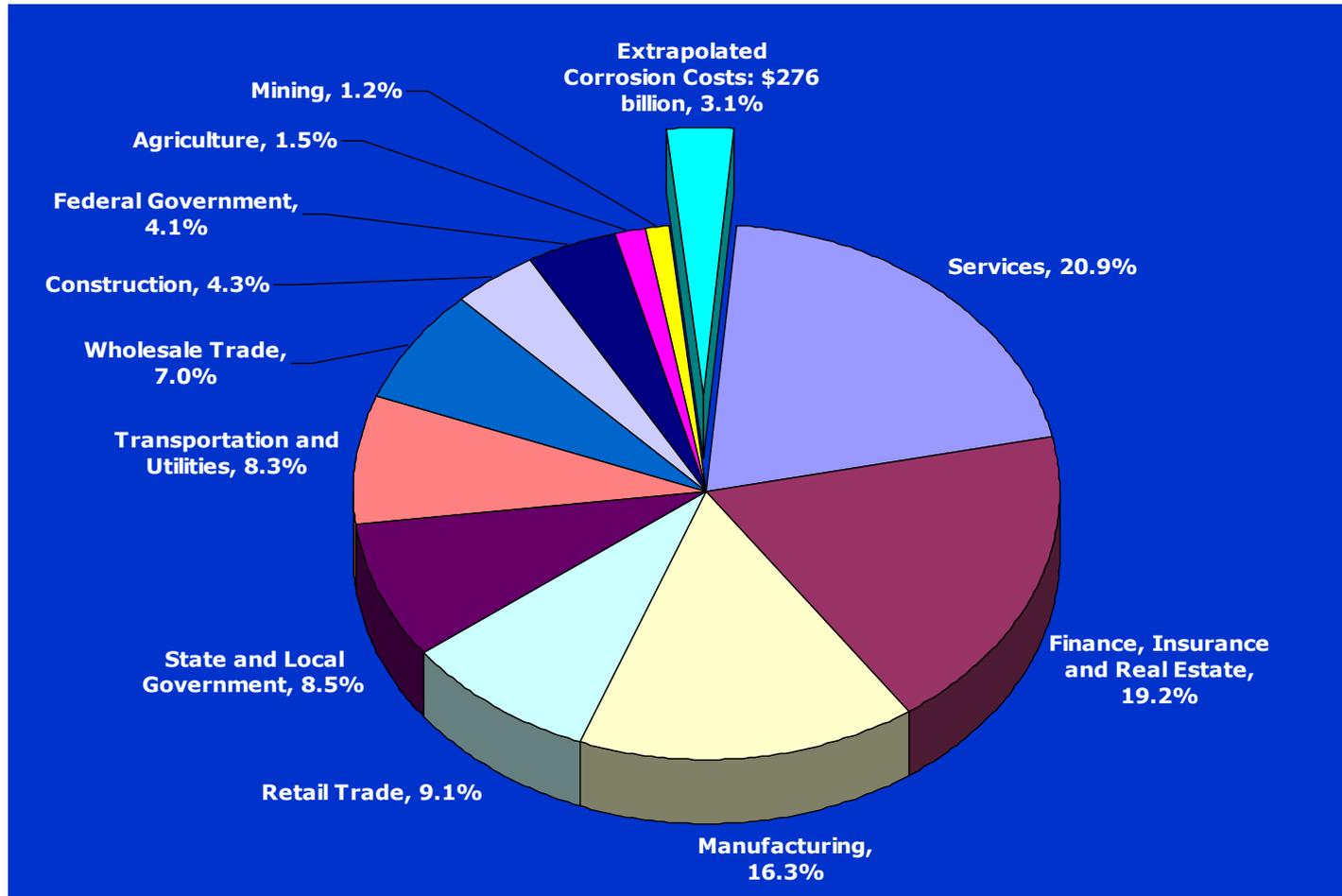
Não inclui custos com danos ambientais, perdas de recursos ou de produção e danos pessoais resultantes da corrosão.

Uso de tecnologias atualmente disponíveis para o controle da corrosão – economia de 25 a 30% dos custos diretos.

Custos da Corrosão - EUA (1998)

<http://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>

- Estimado em US\$ 278 bilhões! 3,1 % do PIB.



Custos da Corrosão - EUA (1998)

<http://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/>

- **Projeção sobre custos indiretos** – aproximadamente da mesma ordem de grandeza que os custos diretos!
- Extrapolando para o ano de 2013 considerando a inflação e o crescimento econômico (<http://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/>)
 - ✓ Custos diretos com a corrosão – **US\$ 500,7 bilhões**;
 - ✓ Levando em conta os custos indiretos – **US\$ 1.001,4 bilhões**!

Corrosão no material



Resultado no meio



Exemplos de corrosão

https://www.nace.org/uploadedFiles/Corrosion_Central/Corrosion_101/Global-Needs-Knowledge.pdf

Ausência de manutenção



Corrosão microbiológica em zona de maré



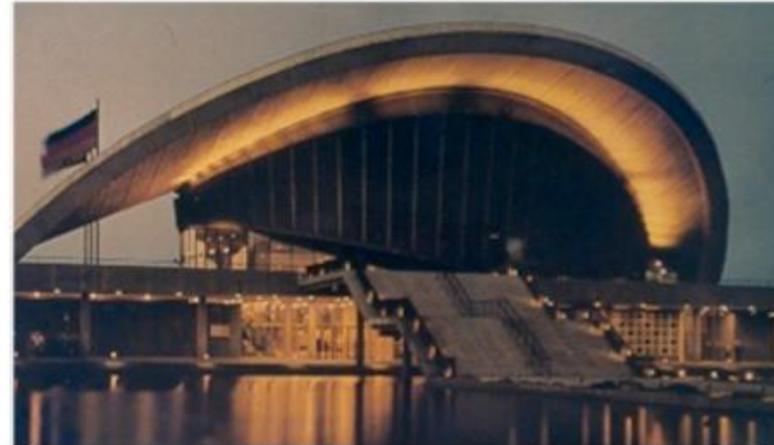
Exemplos de corrosão

https://www.nace.org/uploadedFiles/Corrosion_Central/Corrosion_101/Global-Needs-Knowledge.pdf

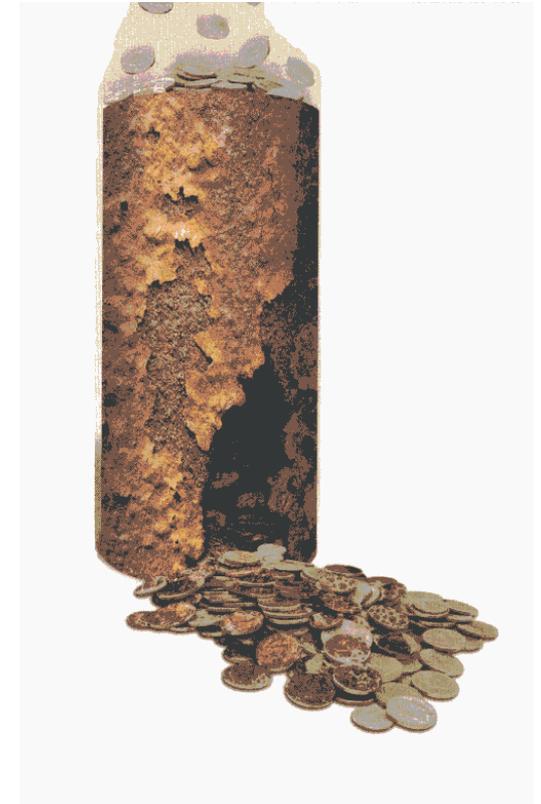
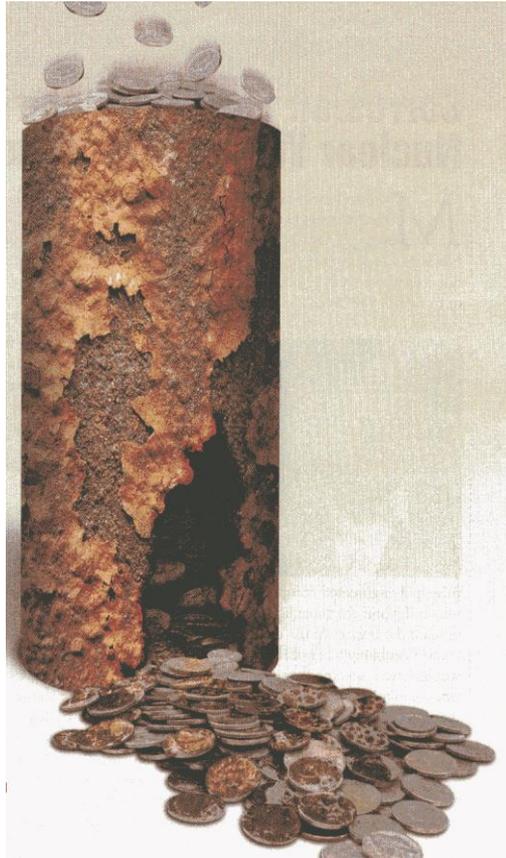


Minneapolis
– EUA.
Ponte I35-W
sobre o rio
Mississippi
(2007) – 13
mortos.

Colapso do teto do centro de Congressos de Berlim (1980) – corrosão sob tensão fraturante induzida pelo hidrogênio em aço protendido



Aço carbono e umidade: óxidos de ferro



*Referência: Materials Performance, v.45, n.9,
September, 2006, p.7*

- **Acidentes, Contaminação, Insalubridade:**

- ✓ CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/emergencias-quimicas/137-principais-acidentes> - em 14/fev/2012)
- ✓ PETROBRAS

Perdas por corrosão:

- PERDA DOS RECURSOS MINERAIS CUJAS RESERVAS MUNDIAIS SÃO LIMITADAS
- GASTOS DAS RESERVAS DE ENERGIA
- CONSUMO DE ÁGUA
- ESFORÇO HUMANO QUE ESTARIA DISPONÍVEL PARA OUTROS PROPÓSITOS

Portal do Governo Cidadão SP Investe SP Destaque: OK

GOVERNO DO ESTADO SÃO PAULO

Água Ar Solo Resíduos sólidos Gerenciamento de riscos Tecnologia Ambiental Áreas Contaminadas Mudanças Climáticas

CETESB

buscar

Institucional Licenciamento Serviços Imprensa Acontece na CETESB Fale Conosco

Emergências Químicas

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Emergências Químicas > Tipos de Acidentes > Dutos

[Introdução](#) | [Dutos no Estado de São Paulo](#) | [Principais Acidentes](#) | [Procedimentos para Resposta](#) | [Informações Complementares | Acidentes em São Paulo](#)

Principais acidentes

Síntese dos principais acidentes atendidos pela CETESB
Serão apresentados a seguir, relatos sintetizados de algumas das principais ocorrências atendidas pelo Setor de Emergência da CETESB. As operações Bertioga, TEBAR III, TEBAR IV, TEBAR V e TEBAR VI, já constam dos arquivos da página de Derrames de Óleo no Mar.

Acidentes no Estado de São Paulo

20/10/1983

S.B. do Campo

Gasolina

200 m³

Corrosão

Síntese

O duto de interligação da Refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão (RPBC) ao Terminal de Utinga, da PETROBRAS, em São Caetano do Sul, **rompeu por corrosão**, causando o **vazamento de gasolina**, nas proximidades da **Represa Billings**, contaminando este importante manancial. Em agosto de 1982, a represa também foi afetada por uma vazamento de óleo combustível, causado também por corrosão em oleoduto, mas o volume não foi estimado.

Operação Vila Socó

Data

Local

Produto

Volume

Causa

25/02/1984

Cubatão

Gasolina

1.200 m³

Corrosão

Uma das linhas que interliga a Refinaria Presidente Bernardes, em **Cubatão**, ao **Porto de Alemoa**, em Santos, **rompeu devido à uma corrosão** associado à falha operacional, houve o **vazamento de gasolina**. Esta tubulação se encontrava em **região alagadiça de manguezal**, onde estavam assentadas varias famílias em construções do tipo palafitas. A liberação de um produto inflamável se espalhou com a movimentação das marés e houve ignição seguido de incêndio de grandes proporções, causando **a morte de 38 pessoas e 53 vítimas além de cerca de quinhentos desabrigados**, pânico na comunidade da própria cidade, nas cidades vizinhas e interdição da Rodovia Anchieta, situada paralelamente à linha do duto e contaminação de extensa área de manguezal.

Operação 303/98

Data

Local

Produto

Volume

Causa

12/10/1998

S. J. dos Campos

Óleo combustível

1.000 m³

Corrosão

O oleoduto do Sistema OSVAT **rompeu por corrosão**, no interior das instalações da Refinaria do Vale do Paraíba (**REVAP**), causando um grande **vazamento de óleo** que atingiu áreas alagadas (wetlands) como charcos e brejos, lagoa e o córrego Lambari, gerando **um grave impacto ambiental**. Este acidente foi uma reincidência. Em 1994, a mesma linha gerou o vazamento de 1.200 m³ do mesmo produto, também por corrosão, afetando as mesmas áreas sensíveis.

Operação OSBAT - Guaecá				
Data	Local	Produto	Volume	Causa
18/02/2004	São Sebastião	Petróleo	Não Estimado	Corrosão

Na manhã do dia 18 de fevereiro de 2004 foi constatado afloramento de petróleo e contaminação do rio Guaecá na região da Praia de Guaecá, em São Sebastião. A PETROBRAS/TRANSPETRO identificou a causa do vazamento como sendo **uma fenda longitudinal no oleoduto OSBAT 24''**, km 3 + 143m, quota 219 m. O vazamento ocorreu dentro de Unidade de Conservação (área do **Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo São Sebastião**), atingindo o rio Guaecá, corpo d'água classe 1, **afetando severamente a biota aquática** e associada ao mesmo. Foram atingidos também a praia de Guaecá e outros ambientes como a Mata Atlântica / mata ciliar (área de preservação permanente), indiretamente afetados pelas ações de emergência e remediação implantadas. A operação de emergência **envolveu mais de 600 pessoas e intensa logística**. O evento teve intensa repercussão na mídia, estimulada ainda pela proximidade do carnaval. Houve **impacto sócio econômico** no turismo local e nas atividades de subsistência (comércio informal) da praia de Guaecá.

...

No entanto, depois desta ocorrência, mudanças significativas ocorreram na PETROBRAS. Esta companhia tem investido uma grande soma em equipamentos de prevenção e combate aos vazamentos de petróleo e derivados, bem como no treinamentos de seus funcionários, no sentido de evitar que acontecimentos semelhantes voltem a ocorrer.



Fig. 7 - Escavação do duto



Fig. 8 - Duto exposto após escavação

Página do relatório disponível no site da CETESB:

http://www.cetesb.sp.gov.br/media/uploads/documents/2010/06/21/20100621172833_c687e66787f104f94e8425f04f7b3944.pdf



Fig. 9 - Ponto de vazamento identificado



Fig. 10 - Ações de reparo do OSBAT

No mar, ao largo da praia de Guaecá, embarcações especializadas e cativas em combate a vazamentos de óleo foram posicionadas pela PETROBRAS e permaneceram de prontidão 24 horas por dia durante os primeiros dias da emergência, até que a situação estivesse sob controle. Foi destacada a embarcação REBELO XV além de 2 barcos de apoio, preparados para lançamento de barreiras e recolhimento de óleo em mar, em uma eventual situação de contaminação das águas costeiras.

Texto encontrado no *site*:

CETESB: Acidentes em São Paulo

Causas (não identificadas)

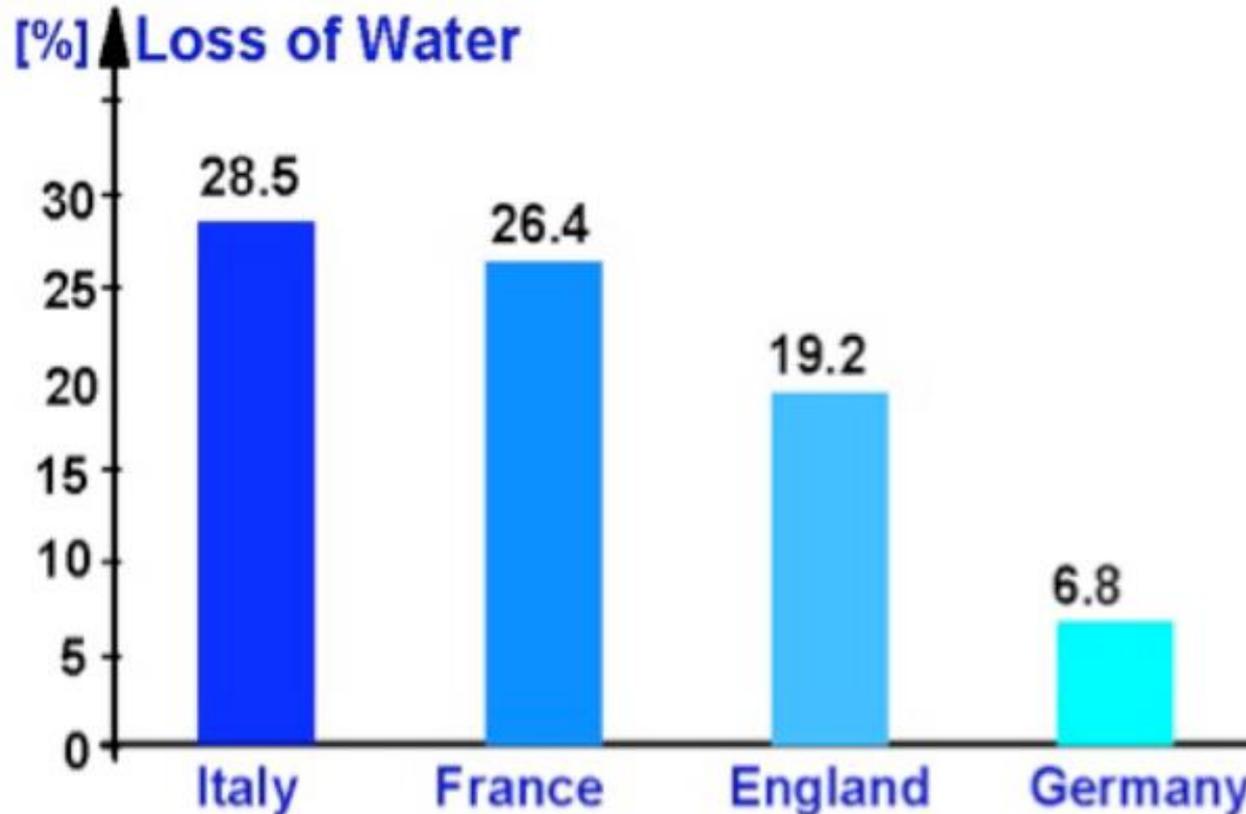
Os 172 registros do CADEO - Cadastro de Emergências Químicas da CETESB envolvendo dutos, de 1980 a 2006, foram analisados quanto às principais causas que levaram ao vazamento imediato de produtos químicos transportados seja gás natural, óleo cru e derivados do petróleo (claros e escuros) independente do volume vazado, de acordo com a descrição apresentada nos Registros de Emergências Químicas - REQs. Não foram estudadas as causas básicas das ocorrências pela ausência de maiores detalhes.



Oleoduto rompido por corrosão em Campinas, 1990.

Corrosão um problema que nos atinge!!!

https://www.nace.org/uploadedFiles/Corrosion_Central/Corrosion_101/Global-Needs-Knowledge.pdf



Estimativas de perda de água tratada em sistemas de distribuição

Corrosão um problema que nos atinge!!!

https://www.nace.org/uploadedFiles/Corrosion_Central/Corrosion_101/Global-Needs-Knowledge.pdf



- * Introdução, objetivos e justificativa da disciplina.
- * Corrosão e sua importância econômica e social.
- * **Caráter eletroquímico da corrosão: Gota Salina**
- * **Tipos de Reações.**

Gota Salina

Novembre 19, 1926.

THE METAL INDUSTRY.

481

The Ferroxyl Indicator in Corrosion Research, With Special Reference to the Controversy Regarding the Cause of Pitting.

BY ULICK R. EVANS, M.A.

(Specially contributed to THE METAL INDUSTRY.)

1.—Introductory.

During the last two years, a controversy concerning the cause of "pitting" in iron and steel has been conducted, partly in the columns of this journal, between Mackay, the well-known American authority on corrosion, and Liebreich, the eminent German investigator, on the same subject. This dispute, on a subject of the greatest importance to the practical man, turns ultimately on the question of the reliability of the so-called "Ferroxyl Indicator." Liebreich has used this indicator in an experiment which—he maintains—disproves McKay's views; McKay replies—in effect—that the indicator has been inappropriately employed.

Now, the present writer has used the ferroxyl indicator for several years—both in the laboratory and for lecture demonstrations, and has found that—unless certain conditions are observed—it yields results which are quite misleading. The conditions necessary to obtain accurate information have, however, never been published, and, since the indicator is now being employed to test a question of vital concern to metal-users, it would seem advantageous to place the matter on record.

2.—Early History of the Ferroxyl Indicator.

The credit of the "invention" of ferroxyl must be allocated partly to Cushman¹, and partly to Walker, Cederholm, and Bent². In the old method of using the indicator, pieces of iron are immersed in a warm solution containing a salt (say sodium chloride), along with some phenol-phthalein and potassium ferricyanide and enough agar-agar to allow the whole to set to a jelly when the liquid cools. The pieces of iron, thus embedded in a transparent jelly, soon develop pink and blue patches in different parts, the blue tint indicating the anodic areas where iron salts are produced, and the red colour showing the cathodic areas, where alkali is developed.

oxygen-concentration is high, and anodic areas where it is low. If now we bury our pieces of iron in a rigid jelly, the distribution of oxygen over the metallic surface will be entirely different from that which would prevail if the metal were immersed in water or a salt solution, where convection-currents would have free play. Therefore the distribution of pink and blue in a specimen embedded in jelly are of little practical interest, except in so far as they serve to demonstrate the electro-chemical mechanism of corrosion.

3.—Ferroxyl Indicator without Jelly.

To avoid the objection just indicated, the present writer³ decided to omit agar-agar or other gel-forming constituent from the mixture. The reagents employed by him are:

- (1) A 1 per cent. solution of phenol-phthalein in alcohol.
- (2) A 1 per cent. solution of potassium ferricyanide, which should preferably be freshly made, although it can be kept for a week or more *in the dark*.

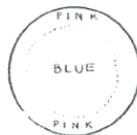


Fig. 1.



Fig. 2.

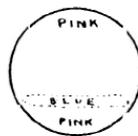


Fig. 3.

A small quantity of each solution should be added, just

Ulick e Evans, em 1926, publicaram a “experiência da gota salina”.

A figura ao lado, mostra um trecho da primeira parte desse artigo.

Com esta experiência, Ulick e Evans evidenciaram a **natureza eletroquímica da corrosão**.

Cópia deste artigo foi cedida gentilmente por Rodrigo Magnabosco (Professor Titular da UniFEI), em 2003.

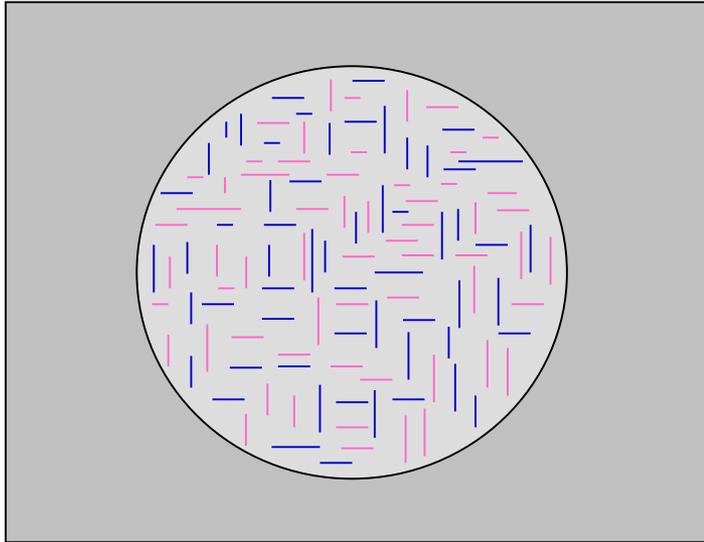
Experimento da Gota Salina

- R. Ulick e M. A. Evans – 1926 (*The Metal Industry*, n.19, Nov. 1926, p. 481-482; 507-508)
 - Gota de 3% NaCl + **Ferricianeto de potássio** + **Fenolftaleína** sobre superfície lixada de aço carbono (Fe); indicadores para: **Fe⁺²** e **OH⁻**
 - Início: pequenos pontos azuis e rosas espalhados uniformemente pela superfície metálica.



- Qual a força motriz para a resposta inicial do sistema?

Experimento da Gota Salina



Primeiros instantes da exposição do Fe à solução.

Composição do eletrólito (gota) uniforme.

Fonte da atividade eletroquímica – heterogeneidades na microestrutura do material que geram ddp entre microrregiões.

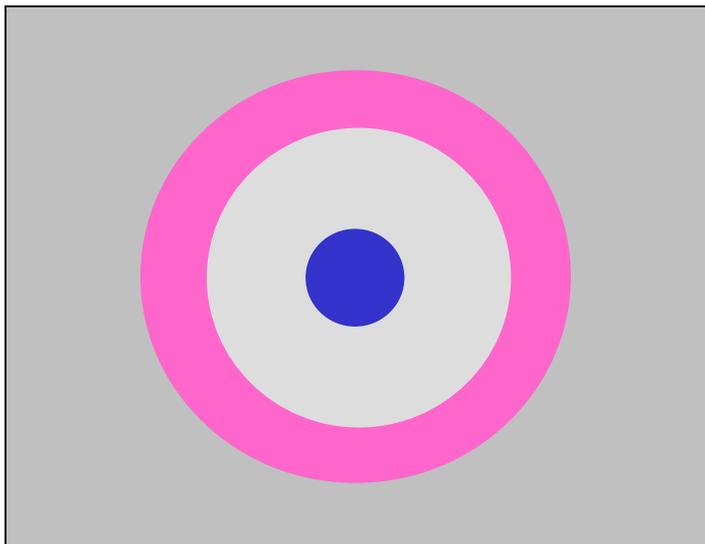
– Pontos azuis: reação anódica



– Pontos rosas: reação catódica



Elétrons são conduzidos das regiões anódicas (menos nobres) para as catódicas (mais nobres)



ddp devido à diferença de composição no eletrólito –
AERAÇÃO DIFERENCIAL

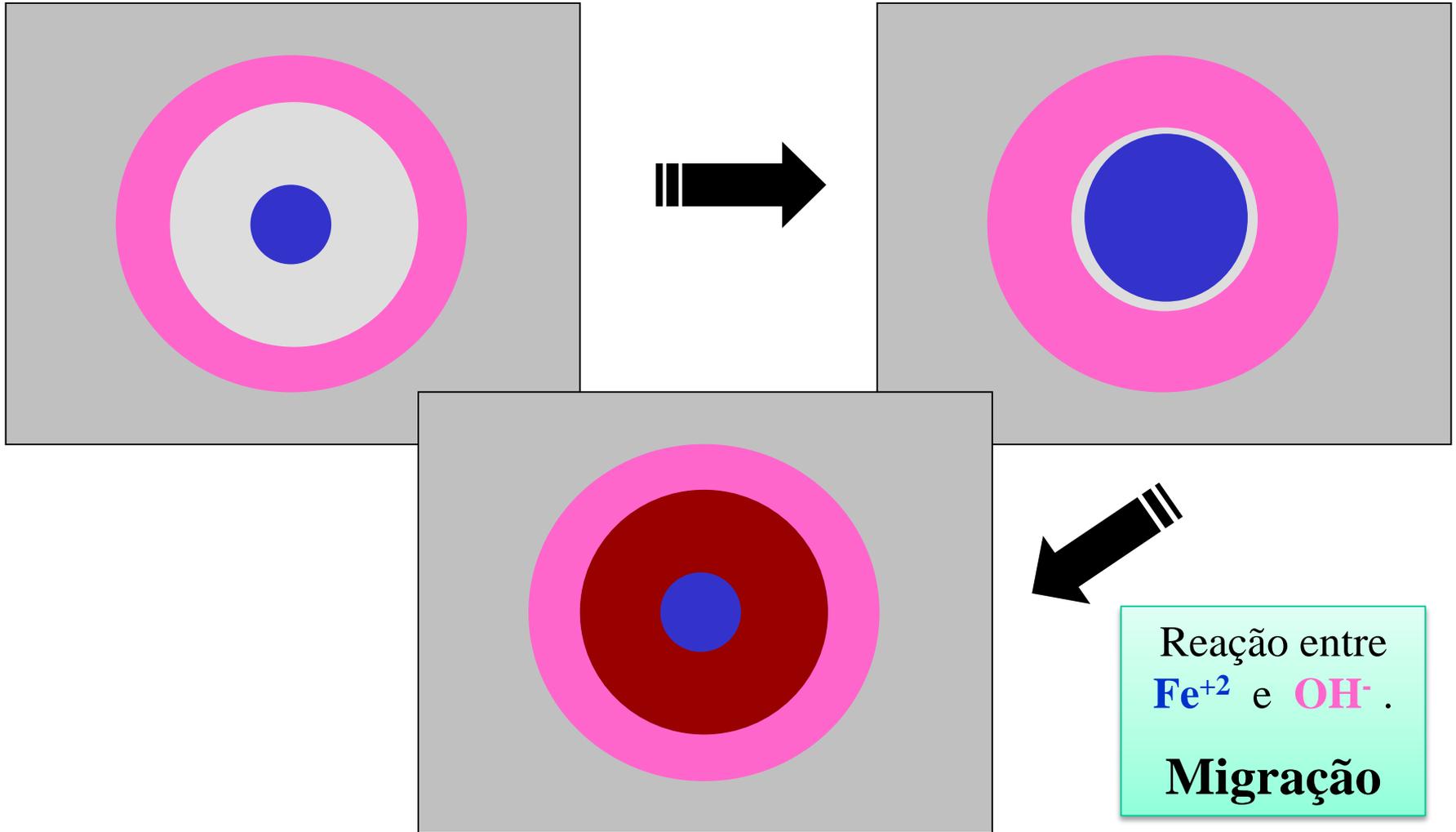
Após Δt :

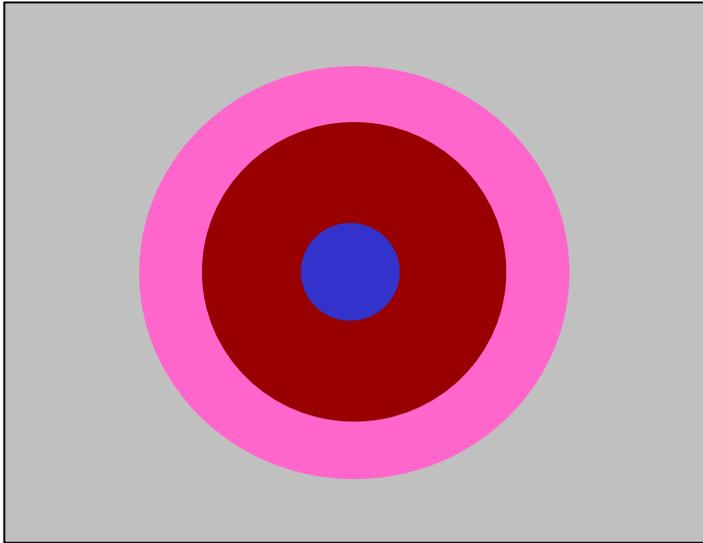
- ocorre concentração de cor **azul** ($\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$) na região central da gota e cor **rosa** ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$) nas bordas.
- A causa do confinamento das reações é a nova distribuição de O_2 no interior da gota;
- O O_2 disponível no interior da gota foi consumido nos primeiros instantes do processo;
- O O_2 que continua disponível para reação é apenas aquele que **penetra na gota por difusão** e que, portanto, está **concentrado nas bordas**.

Isso só é possível pela condução dos elétrons produzidos na região central da gota (**anódica-menos nobre**) até as bordas (**catódica-mais nobre**).

ESTA EXPERIÊNCIA MOSTRA O CARÁTER ELETROQUÍMICO DAS REAÇÕES DE Fe E O_2 , BEM COMO, A FORMAÇÃO DE PRODUTOS A PARTIR DE REAGENTES DISTANCIADOS. NO GLOBAL A GOTA CONTINUA ELETRICAMENTE NEUTRA ($\sum q = 0$).

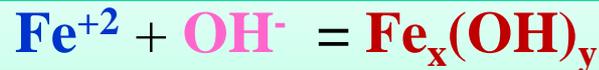
- ✓ aumento da concentração de Fe^{+2} no centro da gota e
- ✓ aumento da concentração de OH^- nas bordas.





Após Δt mais longo:

- ✓ A reação entre Fe^{+2} e OH^- gera um produto de cor **marrom**, entre as regiões rosa e azul: **óxido-hidróxido de ferro – ferrugem.**



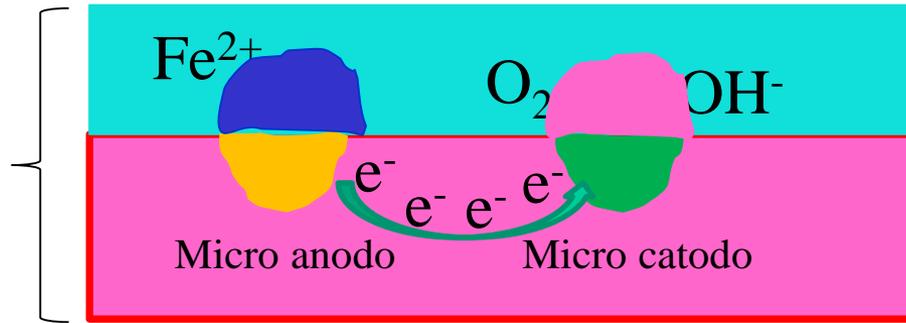
É uma Reação Química – não envolve elétrons! E essa reação só é possível quando há o contato entre os reagentes: a distância entre os reagentes deve ser nula, para que a reação ocorra.

Sugestão de consulta:

<http://www.corrosion-doctors.org/Training/HighSchool-rusting.htm>

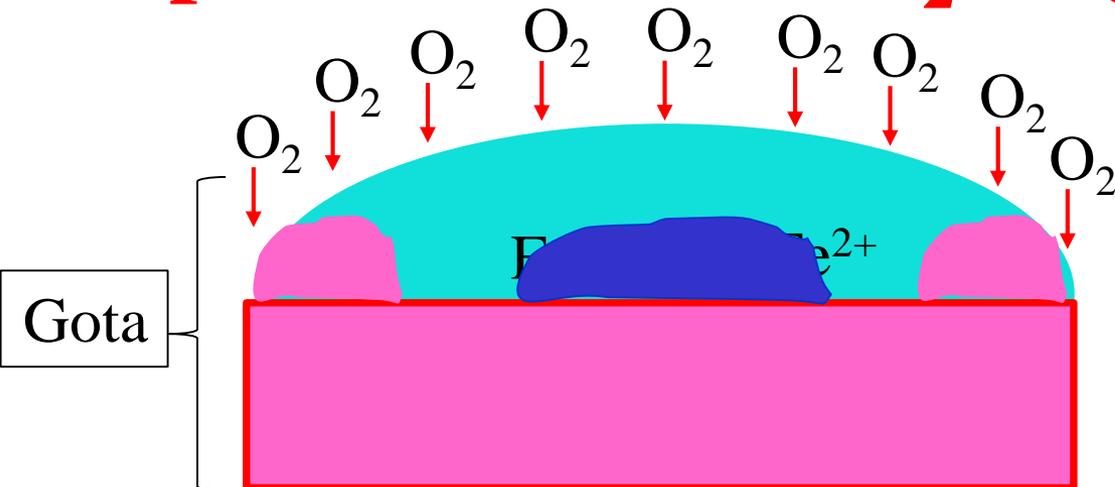
Início do Processo

Uma microrregião do metal e da gota



- Força motriz do processo eletroquímico são as heterogeneidades na microestrutura;
- Consumo de oxigênio em toda a gota.

Após consumo do O_2 na gota



- Força motriz para o processo eletroquímico é a diferença de concentração de O_2 - **MEIO**

Trabalho de Grupo – Experiência da Gota Salina Reprodução no LPE/PMT

VÍDEO

AUTORES:

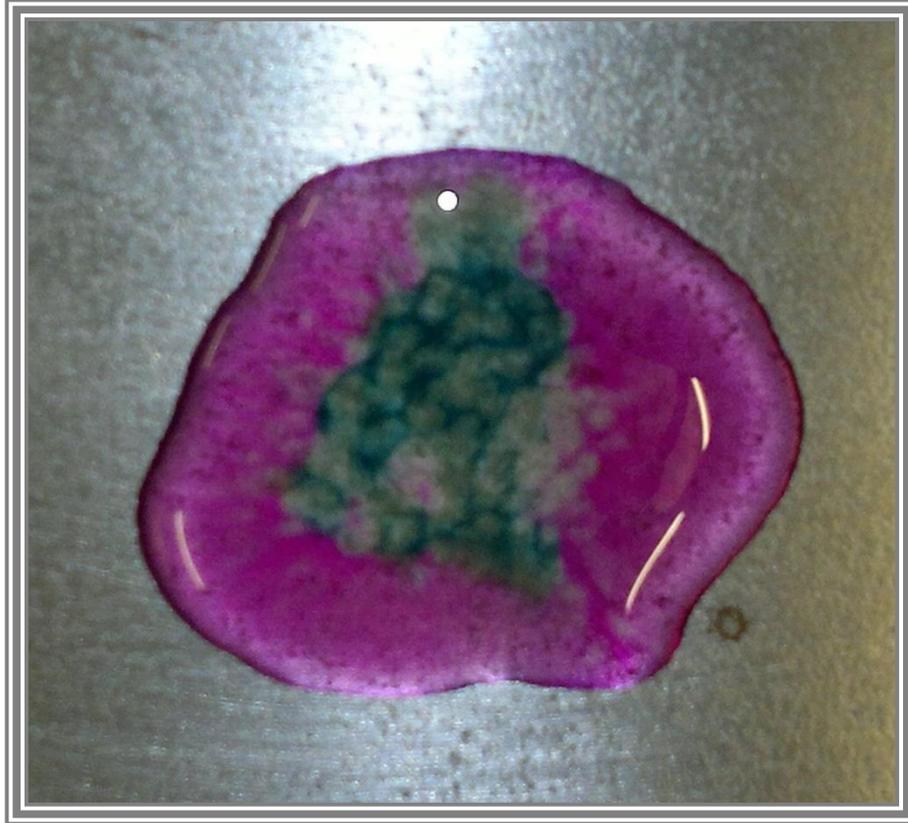
PMT2507 - 2012

- Alan Lamotte
- André Henrique Baraldi Dourado
- Giuliano Pereira Russo
- Guilherme Huaskar Wittée Cardoso
- Marcelle Herescu

Trabalho de Grupo – Experiência da Gota Salina Reprodução no LPE/PMT







Referência:

PMT2507 – 2012: Alan Lamotte; André Henrique Baraldi Dourado; Giuliano Pereira Russo; Guilherme Huaskar Wittée Cardoso; Marcelle Herescu.



Tipos de Reações:

– Reações Químicas

- Sem envolvimento de cargas elétricas – espécies se aproximam muito;

– Reações Eletroquímicas

- Com envolvimento de cargas elétricas
- Diferença: a presença e transporte de elétrons, como reagente ou produto das reações parciais, faz com que produtos e reagentes da reação global possam ser formados separados por distâncias de Å , cm ou km .
- Semi reações ocorrem em locais separados – existe uma ddp que provoca o fluxo de elétrons.
- Outro exemplo:
 - reação global:



- reações parciais anódica e catódica – podem ocorrer próximas ou distantes uma da outra:

