

# 11. CORROSÃO E PROTECÇÃO DOS METAIS

## ÍNDICE

<b>11.1. Objectivos</b>	<b>2</b>
<b>11.2. Introdução. Definição de Corrosão</b>	<b>3</b>
11.2.1. Importância da Corrosão	3
11.2.2. Natureza Electroquímica do Processo de Corrosão	5
<b>11.3. Importância da Água</b>	<b>6</b>
<b>11.4. Potencial e Corrente de Corrosão</b>	<b>8</b>
<b>11.5. Tipos de Corrosão</b>	<b>10</b>
11.5.1. Corrosão com Libertação de Hidrogénio – Pilha de Composição	10
11.5.2. Corrosão com Libertação de Hidrogénio – Pilha de Deformação ou de Tensão Mecânica	11
11.5.3. Corrosão por Arejamento Diferencial – Pilha de Concentração	11
<b>11.6. Espontaneidade do Processo de Corrosão</b>	<b>12</b>
<b>11.7. Velocidade de Corrosão</b>	<b>13</b>
<b>11.8. Diagramas De Pourbaix</b>	<b>14</b>
11.8.1. Construção dos Diagramas de Pourbaix	14
11.8.2. Interpretação dos Diagramas de Pourbaix para alguns Metais	14
11.8.3. Limitações dos Diagramas de Pourbaix	16
<b>11.9. Métodos de Protecção Anticorrosão</b>	<b>17</b>
11.9.1. Orientações para Projectos de Estruturas. Velocidade de Corrosão	17
11.9.2. Protecção Catódica	19
11.9.3. Protecção Anódica	19
11.9.4. Métodos de Protecção por Cobertura	21

### 11.1. Objectivos

No final deste capítulo o aluno deve ser capaz de:

1. Compreender o significado do termo corrosão.
2. Identificar os processos base envolvidos na corrosão.
3. Estabelecer a analogia entre a corrosão e o funcionamento das pilhas.
4. Compreender a noção de potencial de corrosão.
5. Compreender e interpretar os diagramas de Pourbaix: seu uso e limitações.
6. Compreender os métodos de protecção catódica e anódica e seu modo de implementação.
7. Sugerir, com base na série electroquímica, um metal que possa servir como ânodo de sacrifício em relação a um metal a proteger.
8. Identificar processos de protecção por cobertura.

## 11.2. Introdução. Definição de Corrosão

O termo *corrosão* designa um processo de destruição superficial de um metal, em que os produtos de corrosão se apresentam sob a forma de sais iónicos, nomeadamente óxidos e hidróxidos do metal. Este processo implica assim uma transferência de carga eléctrica (oxidação do metal). Desta definição de corrosão estão portanto excluídos os processos de deterioração de natureza física (*erosão*) e a deterioração de materiais não metálicos.

Conforme as condições em que este processo decorre, podemos estabelecer uma distinção entre *corrosão química* e *corrosão electroquímica*. Na corrosão de natureza química ocorre uma reacção superficial de transferência de carga, ou seja, uma reacção directa, em ambiente “seco”. O caso mais simples ocorre quando o oxigénio reage com o metal para dar lugar a um óxido, como acontece tipicamente com metais a altas temperaturas (metais expostos a uma chama). Na corrosão de natureza electroquímica há um electrólito envolvido. Esta decorre assim na presença de água (em solução ou em ambiente húmido), e os processos de transferência electrónica (oxidação do metal e redução de outro agente) ocorrem habitualmente em locais distintos da peça ou da estrutura. Para facilitar a interpretação e a descrição dos vários passos ou processos envolvidos na corrosão, é útil considerar a pilha equivalente, considerando que, neste caso, estamos em presença do processo de descarga dessa pilha.

Neste capítulo iremos debruçar-nos apenas sobre a corrosão electroquímica, por ser aquela que é mais relevante no que se refere à estabilidade de estruturas ou peças metálicas expostas a um determinado ambiente (atmosfera ou meio líquido). Iremos assim descrever os processos que ocorrem quando um metal é corroído, avaliar a tendência de um metal para se corroer quando exposto a determinadas condições ambientais, e finalmente abordar vários métodos que permitem evitar a corrosão ou, pelo menos, reduzir a sua velocidade. Convém desde já referir que o oxigénio desempenha um papel determinante na corrosão, como se verá mais adiante.

### 11.2.1. Importância da Corrosão

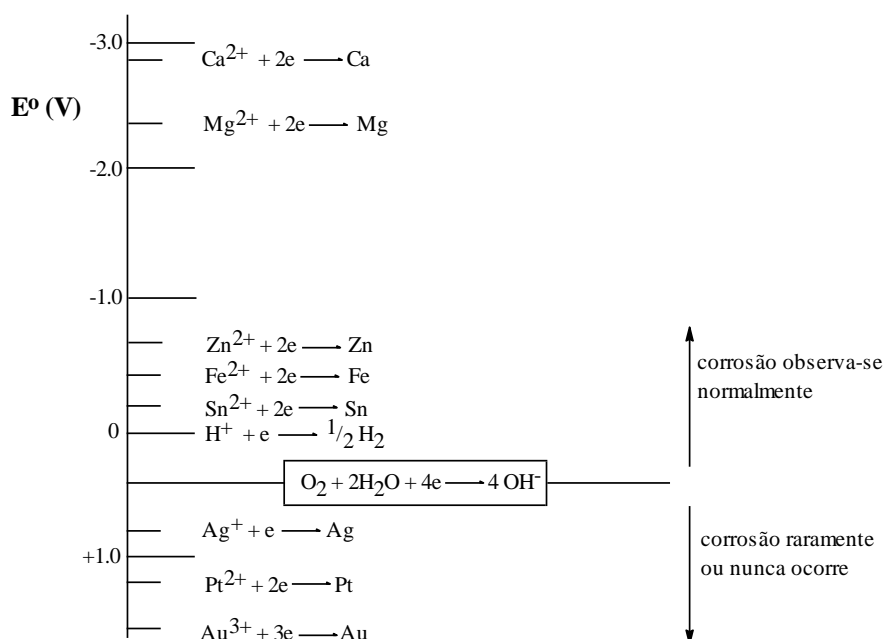
Os materiais que se encontram na natureza (portanto estáveis) encontram-se muitas vezes numa forma diferente daquela em que são usados. É pois natural que tenham tendência a evoluir para essas formas. Os metais constituem um exemplo típico. Apenas o ouro se encontra na forma nativa. Os metais e ligas metálicas terão assim tendência para evoluir para formas oxidadas (formando, por exemplo, óxidos e hidróxidos) sendo essa tendência afectada pelas condições em que os metais são usados.

A experiência diária permite o contacto com inúmeros exemplos de corrosão dos metais, como seja o enferrujamento de peças ou ligas de ferro. A importância da corrosão pode ser facilmente avaliada pelo grau de incorporação de metais e ligas metálicas em estruturas arquitectónicas e fabris, navios e meios de transporte, utensílios de uso doméstico, etc.

Entre os inúmeros casos em que o processo de corrosão dos metais é relevante, considerem-se, a título de exemplo, os seguintes:

- (1) Corrosão atmosférica provocada pela exposição do metal ao ar, que contém geralmente gases que originam meios particularmente ácidos, como o sulfureto de hidrogénio (ou ácido sulfídrico,  $\text{H}_2\text{S}$ ), o dióxido de enxofre e o dióxido de carbono (óxidos ácidos) e contendo também vapor de água. Em meios *fortemente ácidos*, a importância do  $\text{H}^+$  como agente redutor é também relevante;
- (2) Corrosão de peças metálicas (por exemplo ferro) localizada preferencialmente nas zonas onde já exista alguma corrosão (no caso do ferro, habitualmente designada por enferrujamento) e em zonas particularmente deformadas;
- (3) Corrosão acelerada, quando no meio existem iões particularmente agressivos, como  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{ClO}_4^-$ , que formam sais muito solúveis com os iões metálicos. Este efeito é particularmente importante nos casos em que os iões metálicos estão envolvidos na formação de óxidos ou hidróxidos passivantes.

Como se mostra na Fig. 11.1, o ouro, a platina e a prata são metais tipicamente estáveis face à corrosão quando expostos à atmosfera normal. Outros metais, como o cobre, o ferro e o zinco, sofrem corrosão nestas condições. Obviamente que a utilização de ouro, platina ou prata em grandes estruturas metálicas é economicamente inviável. Por isso, temos que recorrer a metais mais baratos. Para limitar a sua velocidade de corrosão, ou preferencialmente, para a eliminar, aumentando assim o tempo de vida das estruturas metálicas, são tomadas várias medidas e precauções, a referir mais adiante.



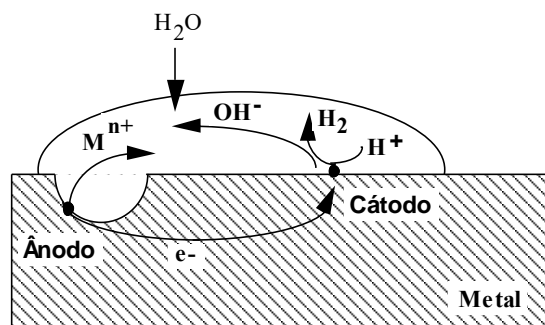
**Fig. 11.1.** Estabilidade de alguns metais face à corrosão quando expostos à atmosfera normal (com humidade,  $\text{H}_2\text{O}$ ) estabelecida com base na comparação dos potenciais de redução padrão.

### 11.2.2. Natureza Electroquímica do Processo de Corrosão

Como se referiu, a corrosão é um processo de natureza electroquímica, envolvendo dois pares redox, havendo por isso uma transferência de carga de um metal,  $M$ , que é oxidado à forma  $M^{n+}$ , para um agente redutor, desempenhando o oxigénio um papel primordial. Por analogia com as pilhas (células galvânicas ou espontâneas), os locais onde ocorrem estes processos (ânodo e cátodo, respectivamente) deverão estar electrónica e ionicamente ligados. Ou seja, é necessário que entre o ânodo e o cátodo possa haver uma circulação simultânea de iões e de electrões, como acontece no processo de descarga de uma pilha. Se os metais, sendo bons condutores, asseguram o meio de transporte dos electrões, é necessário haver um electrólito (habitualmente um meio aquoso) que permita a mobilidade dos iões. Só havendo este circuito fechado, como se esquematiza na Fig. 11.2, é que o processo de corrosão pode ocorrer.

O meio ambiente que circunda a peça metálica é assim determinante para a ocorrência ou não de corrosão. A observação diária permite-nos verificar que uma peça de ferro exposta à atmosfera se corrói (enferruja). Contudo, este processo não ocorre se a mesma peça for colocada no interior de um balão cheio com azoto ou mesmo com oxigénio, desde que a água, ainda que sob a forma de humidade, seja excluída. A necessidade de estabelecer uma ponte salina, obriga à existência de água para possibilitar a mobilidade dos iões. Do ponto de vista da importância da corrosão, interessam-nos particularmente as condições ambientais normais em que os metais são usados.

**Fig. 11.2.** Esquema da corrosão de uma peça de metal  $M$ , evidenciando os processos de transporte de carga envolvidos. Junto do cátodo o pH da água vai aumentar, visto que, com a redução de  $H^+$  a  $H_2$ , o equilíbrio de autodissociação da água se desloca no sentido dos produtos, aumentando a concentração de  $OH^-$ . Sendo o  $O_2$  a espécie que se reduz, há também um aumento de pH.



O processo de corrosão de um metal não está limitado apenas à situação em que, em consequência de heterogeneidades no arranjo cristalino ou em consequência da presença de impurezas incorporadas na estrutura, há tendência natural para a localização específica das zonas anódicas (de corrosão) e catódicas.

- (1) Consideremos um primeiro exemplo, em que uma peça de zinco, parcialmente recoberta com cobre, é colocada em contacto com uma solução contendo iões  $Cu^{2+}$ . Neste caso, dá-se a corrosão do zinco e a deposição de cobre. Note-se que, no caso geral, não há iões  $Cu^{2+}$  em solução. Os agentes oxidantes disponíveis na água são  $O_2$  e  $H^+$ . Temos assim 4 eléctrodos possíveis:  $O_2/H_2O$ ,  $H^+/H_2$ ,  $Cu^{2+}/Cu$  e  $Zn^{2+}/Zn$ , ocorrendo a oxidação do zinco e a redução do oxigénio dissolvido na água. Admitindo que o meio tem  $pH = 7$ , que  $pO_2 = pH_2 = 1 \text{ atm}$

e considerando  $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 10^{-6} M$ ,<sup>1</sup> os potenciais de eléctrodo correspondentes, calculados usando a equação de Nernst (Cap. 10), são:

$$E(O_2/H_2O) = +0,815 V; E(H^+/H_2) = -0,414 V; E(Cu^{2+}/Cu) = +0,160 V; E(Zn^{2+}/Zn) = -0,940 V.$$

- (2) Como segundo exemplo, consideremos uma peça metálica que foi deformada a frio. Na zona de maior deformação, a energia interna dos átomos é maior (os átomos encontram-se mais fracamente ligados porque estão afastados das posições de equilíbrio). O potencial de interface metal/solução em equilíbrio (em circuito aberto) é inferior na zona deformada, localizando-se aí a corrosão. O processo catódico está assim preferencialmente localizado à superfície da zona menos deformada do metal. Esta situação é apenas um caso particular da corrosão dos metais (designada por Teoria das Pilhas Locais). Genericamente, a corrosão de um metal ocorre sempre que à sua superfície (ou à superfície de outro metal com o qual tenha uma ligação eléctrica) possa ocorrer um processo de redução. Veremos adiante que a possibilidade ou tendência para um metal se corroer depende também deste segundo processo de redução acoplado. O estudo ou avaliação da tendência de corrosão de um metal pode ser feito através da consideração da pilha equivalente e da avaliação da espontaneidade da reacção global dessa pilha.

Em resumo, poderemos considerar três passos principais na corrosão:

**Processo anódico** – de oxidação do metal, gerando-se catiões para a solução e electrões que ficam no metal (que é em geral um bom condutor electrónico);

**Processo de transporte** – transporte de electrões através do metal (ou metais) do ânodo para o cátodo e de iões através da solução (aniões em direcção ao ânodo e catiões em direcção ao cátodo);

**Processo catódico** – de redução, em geral do oxigénio dissolvido na água, à custa dos electrões que chegam do ânodo, podendo eventualmente gerar-se  $H_2(g)$  se o  $H^+$  se reduzir. Junto ao cátodo haverá uma acumulação de aniões.

### 11.3. Importância da Água

Como vimos, a água desempenha um papel essencial quando se avalia a possibilidade de corrosão de metais: *sem água não há corrosão*. Além do seu papel como solvente, a água desempenha outros dois papéis muito importantes. Nomeadamente, pode actuar como:

- a) **Sistema ácido-base** – a água está sempre parcialmente dissociada em  $H^+$  e  $OH^-$ , podendo actuar como ácido ou como base;

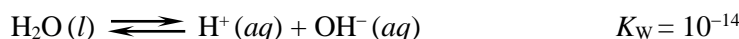
<sup>1</sup> Para o cálculo dos potenciais de eléctrodo é habitual considerar a concentração das espécies dissolvidas como sendo  $10^{-6} M$ , dado que este é em regra o valor mínimo detectável por análise química.

- b) **Sistema de oxidação–redução** – a água pode influenciar a estabilidade dos metais, podendo assumir um papel activo nos processos redox, como se verá posteriormente;
- c) **Como solvente** propriamente dito, permite o fluxo iónico, pois ela própria possui iões móveis; e ainda pela sua acção de hidratação.

Ao estudar os processos de corrosão na presença de água, convém pois atender a esta versatilidade, contabilizando particularmente o efeito do pH e atendendo aos processos de oxidação e redução associados à água.

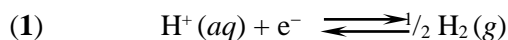
Uma forma sistemática de avaliar estas condicionantes impostas pela água é a construção de diagramas de potencial vs pH, ou  $E$ -pH, que incluem simultaneamente o equilíbrio de auto-dissociação da água (pH) e os potenciais redox. Como se referiu no Cap. 10, os potenciais com que se lida (*potenciais de eléctrodo*) são sempre referidos ao potencial do eléctrodo padrão de hidrogénio, a que se convencionou atribuir um potencial de redução padrão de 0 V.

Para o equilíbrio de auto-dissociação da água, a 25 °C:



Para a água pura,  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  M. Genericamente para um meio aquoso, um dos iões pode predominar sobre o outro, a que corresponde então um determinado valor de pH.

Para os processos redox envolvendo a água há três equações a considerar:

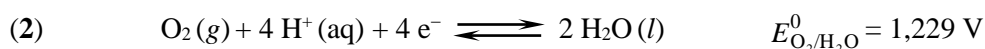


a que corresponde o potencial de eléctrodo (Eq. de Nernst):

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}(\text{V}) = 0,0591 \log [\text{H}^+] - 0,0591 \log [(p\text{H}_2)^{1/2}] = -0,0591\text{pH} - 0,0591 \log [(p\text{H}_2)^{1/2}] \quad (11.1)$$

em que  $p\text{H}_2$  é a pressão parcial de  $\text{H}_2$  (em atm) e  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$  V (por convenção).

Podemos ter também:



habitualmente usada quando se processa em meio ácido. O potencial de eléctrodo será assim:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}(\text{V}) = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0147 \log p\text{O}_2 \quad (11.2)$$

em que  $p\text{O}_2$  é a pressão parcial de  $\text{O}_2$  em atm.

Quando o meio é básico, é mais conveniente escrever a reacção de redução do oxigénio como:



Note-se que o valor obtido para o potencial de eléctrodo, com uma ou com outra equação, é naturalmente igual. De facto, pode obter-se a expressão do potencial de eléctrodo para uma das equações a partir do potencial de eléctrodo para a outra equação, com base na igualdade:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - 0,0591 \log K_w$$

Convém referir que, mesmo que seja o oxigénio a reduzir-se em vez de  $\text{H}^+$  (proveniente da água), é ainda assim necessária a presença de água para que essa reacção ocorra, ou seja, só há um eléctrodo de oxigénio na presença de água.

O potencial de eléctrodo, quer para a redução de  $\text{H}^+$  (Eq. 11.1) quer para a redução de  $\text{O}_2$  (Eq. 11.2), varia linearmente com o pH, com declive  $-0,0591\text{V}$ , se as pressões parciais de  $\text{H}_2$  e de  $\text{O}_2$ , respectivamente, se mantiverem constantes.

A Fig. 11.3 mostra o diagrama de equilíbrio electroquímico da água, que resume estes equilíbrios. A recta **a** refere-se ao equilíbrio  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , com  $p\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$ , e a recta **b** refere-se ao equilíbrio  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , com  $p\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ . A zona delimitada pelas rectas **a** e **b** corresponde à zona de estabilidade da água quando  $p\text{H}_2 = p\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$ .

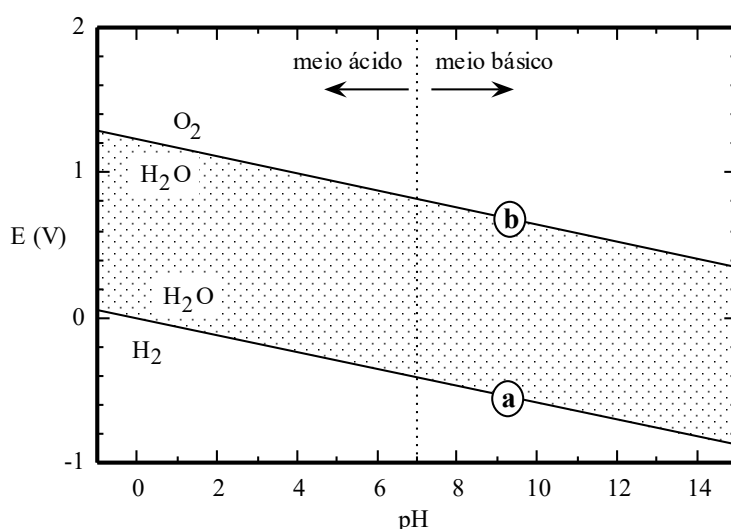
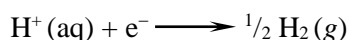
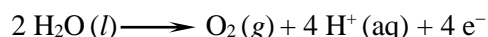


Fig.11.3. Diagrama de equilíbrio electroquímico da água.

Quando, para um determinado valor de pH, a água for sujeita a um potencial inferior ao da recta **a**, dar-se-á uma **redução**, ou seja, a decomposição da água segundo:



Quando, para um determinado valor de pH, a água for sujeita a um potencial superior ao da recta **b**, dar-se-á uma **oxidação**, ou seja, a decomposição da água segundo:



Portanto, quando se aplica uma **sobretensão** positiva a estes equilíbrios ( $E' > E_{\text{eq.}}$ ), ou seja, quando se está em presença de um outro par redox  $\text{M}^{n+}/\text{M}$  com um potencial de eléctrodo mais elevado, o equilíbrio da água evolui no sentido da **oxidação**. Se a sobretensão é negativa, ou se há um outro equilíbrio com potencial mais baixo, o equilíbrio da água evolui no sentido da **redução** (processo análogo ao das *células electrolíticas*).

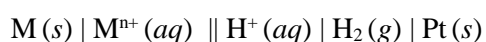


Como se verá posteriormente, o conhecimento deste diagrama é importante para avaliar a estabilidade de um metal, em contacto com água, face à corrosão.

#### 11.4. Potencial e Corrente de Corrosão

O estudo das pilhas no Cap. 10 foi efectuado em condições de *circuito aberto*. Foi calculada a diferença de potencial em circuito aberto (que se designa **força electromotriz**, abreviadamente **f.e.m.**) e foi efectuada a análise do sentido da sua descarga (evolução para o equilíbrio). *No processo de corrosão há uma descarga contínua*, ou seja, a pilha correspondente já não está em circuito aberto.

Consideremos um caso simples em que um metal M se oxida, sendo este processo acompanhado pela redução de  $H^+$ . A representação esquemática da pilha é a seguinte:



A força electromotriz para a pilha equivalente é a diferença dos dois potenciais de eléctrodo,  $f.e.m. = \Delta E = E_{cat} - E_{ânodo}$ . Como não circula corrente, os potenciais de eléctrodo são os potenciais da interface metal/solução (electrólito) em equilíbrio, calculados pela equação de Nernst, sendo portanto diferentes. Não circula corrente e a diferença de potencial é máxima.

Ligando ânodo e cátodo por uma *resistência exterior*,  $R_{ext}$ , passará a circular uma corrente,  $I = ddp/R_{ext}$ , sendo **ddp** a **diferença de potencial** entre o ânodo e o cátodo. Este valor é inferior à *f.e.m.*, dado que esta última corresponde à situação de equilíbrio. A razão da diferença reside, essencialmente, no facto de os potenciais de interface metal/solução serem diferentes do valor de equilíbrio (potenciais de eléctrodo) quando há passagem de corrente na pilha. Nomeadamente, com um aumento da intensidade de corrente, o potencial do cátodo diminui e o potencial do ânodo aumenta. Além disso, há ainda o efeito da resistência à circulação de iões através da ponte salina e das soluções. Estes efeitos podem ser contabilizados considerando que há uma *resistência interna* na pilha,  $R_{int}$ . A corrente debitada pela pilha é máxima quando  $R_{ext} = 0$  (pilha em curto-circuito). Nestas circunstâncias, a *ddp* entre os dois eléctrodos é nula, sendo a corrente máxima determinada pela resistência interna da pilha.

No caso da **corrosão**, a pilha equivalente está em circuito fechado. Ânodo e cátodo estão à superfície de um metal, estando portanto em curto-circuito. Logo, a diferença de potencial entre eles é praticamente nula. Usando a analogia com as pilhas antes descrita, significa que “ $R_{ext}$ ” = 0 (resistência de passagem de corrente através do metal), sendo portanto a intensidade de corrente máxima determinada pela resistência “ $R_{int}$ ”. Esta corrente máxima é designada **corrente de corrosão**,  $I_{corr}$ .

Tal como se referiu a respeito das pilhas, os potenciais da interface metal/solução no ânodo e no cátodo são inferiores aos potenciais de equilíbrio (potenciais de eléctrodo). Como estamos em circuito fechado, a diferença de potencial entre ânodo e cátodo é nula, não apenas para o percurso

eléctrico através do metal (que os liga e que, portanto, provoca o curto-circuito da pilha), mas também para o percurso eléctrico (mais exactamente, iónico) através da solução. Atendendo às diferentes contribuições, a diferença de potencial para o percurso através da solução será então:

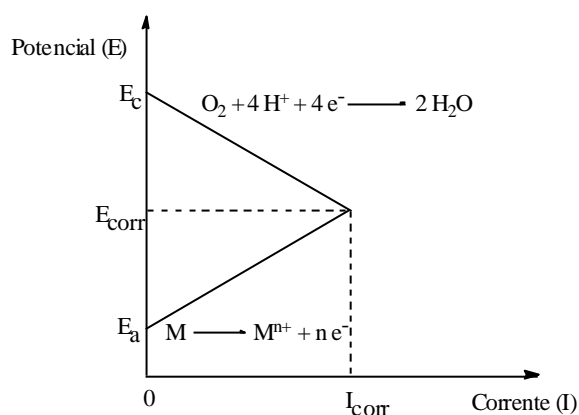
$$[ddp(\text{metal/solução})]_{\text{ânodo}} + ddp(\text{através da solução}) + [ddp(\text{solução/metal})]_{\text{cátodo}} = 0$$

ou:  $[ddp(\text{metal/solução})]_{\text{ânodo}} + ddp(\text{através da solução}) - [ddp(\text{metal/solução})]_{\text{cátodo}} = 0$

Considerando a aproximação de que  $ddp(\text{através da solução}) = 0$ , vem então:<sup>2</sup>

$$[ddp(\text{metal/solução})]_{\text{ânodo}} = [ddp(\text{metal/solução})]_{\text{cátodo}}$$

Os potenciais de interface metal/solução para ânodo e cátodo são assim iguais, e diferentes dos valores de equilíbrio. Este potencial comum, definido também em relação ao potencial do eléctrodo padrão de hidrogénio, é designado **potencial de corrosão**,  $E_{\text{corr}}$ . Note-se que, como se ilustra na Fig. 11.4, o potencial de corrosão é inferior ao potencial de eléctrodo (de equilíbrio) do cátodo ( $E_c$ ) e superior ao potencial de eléctrodo do ânodo ( $E_a$ ), não correspondendo necessariamente ao valor médio de  $E_c$  e de  $E_a$ .



**Fig. 11.4.** Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ).

## 11.5. Tipos de Corrosão

Nesta secção iremos agrupar os diferentes tipos de corrosão de acordo com a causa que a provoca, ou que provoca a sua localização em zonas específicas de uma peça. Vimos que a corrosão só ocorre na presença de água e que, quer o  $\text{H}^+$  quer o  $\text{O}_2$  dissolvido, podem actuar como agentes oxidantes.

A identificação do tipo de corrosão electroquímica de um metal pode ser feita em relação ao tipo de pilha equivalente. Recorde-se que no Cap. 10 os diferentes tipos de pilhas foram englobados em três classes: (i) *pilhas de composição*, (ii) *pilhas de concentração* e (iii) *pilhas de deformação*. Assim, por analogia a esta classificação, os diferentes tipos de corrosão que iremos considerar são:

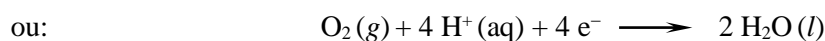
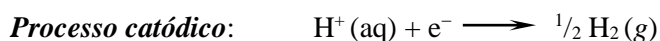
<sup>2</sup> Se a queda de tensão através da solução não é nula nem desprezável, os potenciais do ânodo e cátodo são diferentes para  $I_{\text{corr}}$ .

- (1) *Corrosão devida à instabilidade de um metal nesse meio*, sendo acompanhada pela redução de  $O_2$  ou de  $H^+$  – ***pilhas de composição***;
- (2) *Corrosão localizada em zonas menos arejadas (menos oxigenadas) de um metal* – ***pilhas de concentração***;
- (3) *Corrosão localizada em zonas deformadas* – ***pilhas de deformação***.

No desenvolvimento que se segue, designaremos ***corrosão com libertação de hidrogénio*** a corrosão resultante da instabilidade do metal (incluindo a instabilidade associada às deformações), a qual pode ocorrer acompanhada da redução de  $H^+$  a  $H_2$  ou da redução de  $O_2$  a  $H_2O$ . Designaremos ***corrosão por arejamento diferencial*** a corrosão associada à existência de uma diferença de teor de oxigénio.

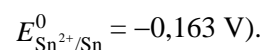
### 11.5.1. Corrosão com Libertação de Hidrogénio em Pilhas de Composição

Na situação mais simples, consideremos um metal puro como o zinco ou o ferro, instável quando em contacto com água ou humidade. Neste caso, a oxidação do metal é acompanhada pela redução do  $H^+$  da água ou, se esta for arejada, pela redução do  $O_2$  dissolvido. Note-se mais uma vez que, na maioria dos casos em que a água possui oxigénio livre e o meio não é muito ácido, a redução do oxigénio é o processo catódico mais importante (o potencial de eléctrodo é mais elevado). Vimos que, para um meio com  $pH = 7$  e com  $pO_2 = pH_2 = 1$  atm,  $E(O_2/H_2O) = +0,815$  V e  $E(H^+/H_2) = -0,414$  V. Temos assim:



Alternativamente, a corrosão pode resultar do contacto de dois metais com potenciais de eléctrodo distintos. Este tipo particular de corrosão ocorre, por exemplo, quando temos dois metais soldados ou quando um deles recobre parte da superfície do outro. Não é necessário que apenas um deles seja instável, isto é, que tenha tendência a sofrer corrosão, podendo ser ambos instáveis. Neste caso, o metal com menor potencial de redução padrão tem tendência para se corroer preferencialmente, localizando-se aí o ânodo.

No outro metal pode dar-se a redução de  $H^+$ , ou pode formar-se um depósito metálico se houver iões desse metal em solução. Um caso típico ocorre quando há ruptura da cobertura de estanho que é usada para proteger o ferro (folha de Flandres). Antes da ruptura o estanho pode sofrer corrosão, com a formação de iões  $Sn^{2+}$ . Após ruptura, estes iões podem ser novamente reduzidos à forma atómica e depositados, processando-se então a corrosão do ferro ( $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,440$  V;



### 11.5.2. Corrosão com Libertação de Hidrogénio em Pilhas de Deformação ou de Tensão Mecânica

Havendo impurezas ou zonas com graus de deformação diferentes, estas poderão induzir a localização das zonas anódicas ou catódicas, resultando uma corrosão em profundidade mais rápida. Os átomos do metal da zona mais deformada estão mais fracamente ligados, pelo que a sua energia interna é maior do que a dos átomos numa zona não (ou menos) deformada. Sendo  $\Delta G_{\text{zona mais deformada}} > \Delta G_{\text{zona menos deformada}}$ , e atendendo à Eq. 10.115 (Cap.10):  $\Delta G = -n\mathcal{F}E$  (sendo  $n$  o número de electrões trocados e  $\mathcal{F}$  a constante de Faraday), o potencial de eléctrodo é menor na zona mais deformada. Assim, será na zona mais deformada que se vai localizar o processo de oxidação (zona anódica), ocorrendo o processo catódico (redução de  $\text{H}^+$  ou de  $\text{O}_2$ ) na zona menos deformada, com maior potencial.

### 11.5.3. Corrosão por Arejamento Diferencial em Pilhas de Concentração

A existência de uma diferença de teor de oxigénio dissolvido no meio aquoso que contacta com um metal pode conduzir à corrosão no local menos oxigenado.

Atendendo à Eq. 11.2 para o potencial de eléctrodo de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} (\text{V}) = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0147 \log p\text{O}_2$$

verifica-se que um aumento da pressão parcial de  $\text{O}_2$  torna este potencial mais elevado.

Consideremos inicialmente duas regiões  $A$  e  $B$  de uma mesma peça de metal em contacto com água, em que a água que circunda a região  $A$  não contacta com a água que circunda a região  $B$ , ou seja, não há ponte salina entre as duas regiões. Supomos ainda que o teor de oxigénio dissolvido na água é diferente, nomeadamente, que  $[p\text{O}_2]_A > [p\text{O}_2]_B$ . Havendo corrosão, ela ocorre de forma independente em  $A$  e em  $B$ . Considerando que o potencial de eléctrodo de  $\text{M}^{n+}/\text{M}$  é igual nas duas regiões, e sendo  $[E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}]_A > [E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}]_B$ , a Eq. 11.2 prevê que o potencial de corrosão em  $A$  é superior ao potencial de corrosão em  $B$ :  $[E_{\text{corr}}]_A > [E_{\text{corr}}]_B$ . Se a água passar a contactar simultaneamente com as duas regiões, e mantendo-se a diferença de teores de oxigénio,  $[E_{\text{corr}}]_A$  e  $[E_{\text{corr}}]_B$  evoluirão para um novo potencial de corrosão comum, uniformizando o potencial de interface metal/solução a toda a peça. Assim, a região  $A$  passa a funcionar como cátodo e a região  $B$  como ânodo. Ou seja, o metal passa a corroer-se apenas na região que contacta com a água com menor teor de oxigénio, dando-se a redução na região mais rica em  $\text{O}_2$ .

A corrosão ocorre, assim, não na região do metal que contacta com um meio mais rico em agente oxidante ( $\text{O}_2$ ) mas na zona em que ele se encontra em menor quantidade. Este efeito explica, por exemplo, por que razão o enferrujamento do ferro ocorre preferencialmente sob as zonas cobertas com ferrugem húmida, que são menos acessíveis ao oxigénio. O mesmo efeito permite explicar a corrosão de um metal parcialmente recoberto com um filme protector, ou que está em contacto com um material não metálico.

A razão pela qual a oxidação do metal ocorre na zona onde o teor de oxigénio é mais baixo (onde o meio é menos oxidante) pode também explicar-se com base no funcionamento da *pilha de concentração equivalente*. Esta seria formada por dois eléctrodos de  $O_2/H_2O$ , com diferentes pressões parciais de oxigénio. Como foi referido no Cap. 10, a situação de equilíbrio desta pilha corresponde a uma igualdade das pressões parciais de oxigénio. Para tal, a zona mais rica em  $O_2$  irá funcionar como cátodo, de modo a baixar  $pO_2$ , localizando-se o ânodo na região com menos oxigénio.

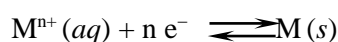
### 11.6. Espontaneidade do Processo de Corrosão

A previsão da estabilidade face à corrosão de um determinado metal ou liga metálica, em função das condições em que irá ser empregue, é de extrema importância. Esta previsão, contudo, está limitada ao aspecto termodinâmico – avaliação da espontaneidade ou tendência de corrosão. Não se efectua aqui a avaliação do aspecto cinético – velocidade com que o processo de corrosão, sendo termodinamicamente favorável, se irá processar. Note-se que até um processo favorável poderá decorrer de forma tão lenta que se pode desprezar. Apesar desta limitação, a previsão termodinâmica fornece informações úteis para uma escolha criteriosa dos materiais a usar numa determinada estrutura em função das condições ambientais (meio).

A relação entre a variação da energia de Gibbs para uma reacção de eléctrodo e o respectivo potencial de eléctrodo é:  $\Delta G = -nF\Delta E$  (Eq. 10.115, Cap.10). Um processo espontâneo corresponde a  $\Delta G < 0$ . Contudo, os potenciais de eléctrodo são referidos ao potencial do eléctrodo padrão de hidrogénio, ou seja, são valores relativos, pelo que também o valor de  $\Delta G$  para uma reacção de eléctrodo o será. Assim, esta relação é útil apenas quando pretendemos comparar processos. Quando se avalia a espontaneidade de um processo global, o valor de  $\Delta G = -nF\Delta E$  deixa de depender dessa referência.

Em resumo, associando uma reacção global ao processo de corrosão, que é a reacção global da pilha equivalente, podemos determinar  $\Delta E$ , e, a partir deste, calcular  $\Delta G$ . Mais concretamente, um metal tem tendência para sofrer corrosão se o seu potencial de eléctrodo for *inferior* ao potencial de eléctrodo associado ao processo de redução. Neste aspecto, os diagramas de Pourbaix, referidos mais adiante, são bastante úteis.

**Nota:** O diagrama de equilíbrio electroquímico da água (ver Fig. 11.3) é relevante face a um equilíbrio simples de oxidação de um metal M:



Se, para este equilíbrio, o potencial de eléctrodo  $E_2 (M^{n+}/M)$  for inferior ao potencial de eléctrodo para redução de  $H^+$ ,  $E_1 (H^+/H_2)$  a um determinado valor de pH, então o processo espontâneo será o da oxidação do metal e da redução do  $H^+$ .

Para a reacção global:  $M(s) + n H^+(aq) \rightleftharpoons M^{n+}(aq) + n/2 H_2(g)$

o potencial correspondente,  $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$ , ou seja,  $\Delta G < 0$ , e o processo é espontâneo. Note-se que se houver  $O_2$  dissolvido, será preferencialmente o  $O_2$  que se reduz (o valor de  $\Delta G$  é ainda mais negativo e, por isso, este processo de redução do oxigénio é mais favorável).

Se, a um determinado valor de pH, o potencial de eléctrodo  $E_2 (M^{n+}/M)$  for superior ao potencial de eléctrodo para a redução do oxigénio dissolvido na água,  $E_3 (O_2/H_2O)$ , e se houver iões  $M^{n+}$  em solução, o processo espontâneo será o da oxidação da água e redução do  $M^{n+}$ . Neste caso, o metal  $M$  permanece termodinamicamente estável, ou *immune*. No caso de uma água sem oxigénio livre, basta que o potencial de eléctrodo  $E_2$  seja superior a  $E_1 (H^+/H_2)$  para o metal ficar imune.

### 11.7. Velocidade de Corrosão

Como se referiu, o processo de corrosão é equivalente ao processo de descarga de uma pilha (ver Fig. 11.2). A velocidade de corrosão vai depender do número de electrões que passam do ânodo para o cátodo por unidade de tempo. Ou seja, a intensidade de corrente  $I$  é uma medida da velocidade global do processo. Além disso, a área do ânodo (área de corrosão,  $A_a$ ) vai determinar a velocidade de corrosão em profundidade. Para uma mesma intensidade de corrente de corrosão,  $I_a$ , quanto menor for a área  $A_a$  maior é a densidade de corrente do processo anódico,  $i_a$ . Note que sendo necessariamente iguais as intensidades de corrente dos processos anódico,  $I_a$ , e catódico,  $I_c$ , se as áreas respectivas  $A_a$  e  $A_c$  forem diferentes, temos:

$$I_c = i_c \times A_c \quad \text{e} \quad I_a = i_a \times A_a$$

pelo que, se  $I_a = I_c$ , vem:  $i_a = \frac{A_c}{A_a} \times i_c$

A densidade de corrente  $i_a$  mede assim a velocidade de progressão da corrosão em profundidade.

As características do meio, nomeadamente a sua condutividade iónica, são um dos factores que controla a intensidade de corrente de corrosão. Atendendo a que o processo de descarga da pilha equivalente se processa em circuito fechado, a velocidade de transporte de carga eléctrica pelos iões através do electrólito deve ser igual à do transporte de electrões através do metal (ou metais). Sendo o movimento dos iões muito mais lento que o dos electrões, é o transporte de carga pelos iões que controla (limita) a velocidade do processo. Assim, quanto maior for a condutividade iónica da solução (quanto maior for a quantidade de iões) mais rápido é o processo de corrosão.

Por esta razão, a corrosão dos metais mergulhados em água do mar é mais rápida do que se estiverem numa água de rio, dado que a maior quantidade de iões na água do mar (maior força iónica) a torna mais condutora. Pela mesma razão, os processos de corrosão junto da costa marítima são mais rápidos devido à presença de cloreto de sódio em suspensão no ar.

Quanto maior for a diferença de potencial (força electromotriz) entre os processos de oxidação do metal e de redução, mais rápido será o processo de corrosão. Geralmente, a corrosão dos metais em contacto com água é tanto mais rápida quanto maior for o teor de  $O_2$  dissolvido nessa água.

## 11.8. Diagramas de Pourbaix

### 11.8.1. Construção dos Diagramas de Pourbaix

Os diagramas de Pourbaix contêm informação referente ao equilíbrio entre as várias formas de um metal (para diferentes estados de oxidação) e ao efeito do pH sobre esses equilíbrios. Para cada par de valores  $E$ -pH, esses diagramas indicam qual a forma termodinamicamente mais estável para esse metal.

Os diagramas de Pourbaix permitem englobar sistematicamente num único diagrama todas as formas oxidadas e reduzidas que um elemento químico pode formar. Nestes diagramas, cada linha –uma recta– representa a condição de equilíbrio entre duas formas, apenas, do sistema global. Estes equilíbrios podem ser do tipo ácido–base, oxidação–redução, dissolução–precipitação, ou complexação. Uma das particularidades mais importantes destes diagramas é que a intercepção de linhas com espécies comuns delimita zonas de estabilidade de cada uma delas.

O traçado destes diagramas é feito de forma idêntica à descrita para o diagrama electroquímico da água, atendendo às várias formas possíveis de agregação dos iões em solução em função do pH, ou seja, considerando a dissolução–precipitação de óxidos, hidróxidos, complexos etc.

Os equilíbrios a considerar são do tipo oxidação–redução, ou seja, entre uma espécie oxidada e uma espécie reduzida, descritos pela correspondente equação de Nernst; e equilíbrios de dissolução–precipitação, ou de complexação, entre espécies químicas. É habitual considerar a concentração  $10^{-6}$  mol/L como limite de detecção analítica corrente para as espécies dissolvidas.

### 11.8.2. Interpretação dos Diagramas de Pourbaix para alguns Metais<sup>3</sup>

A Fig. 11.5 mostra o diagrama de Pourbaix para o zinco num meio aquoso, não complexante, a 25 °C.

<sup>3</sup> Uma compilação de diagramas de Pourbaix para vários metais encontra-se em: M. Pourbaix, “Atlas D’Équilibres Electrochimiques”, Gauthier-Villars & C<sup>ie</sup> Éditeur, Paris, 1963.

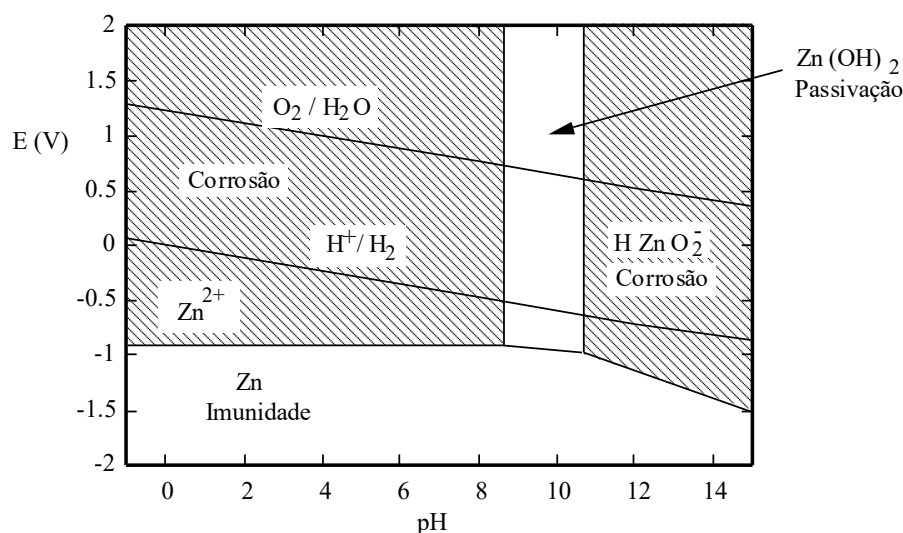
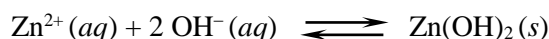


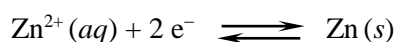
Fig. 11.5. Diagrama de Pourbaix para o zinco, em meio aquoso a 25 °C.<sup>3</sup>

Vejamos algumas observações em relação a este diagrama:

- (1) As rectas referentes aos equilíbrios químicos são verticais, como acontece a  $\text{pH} \approx 8,5$  para o equilíbrio:



As rectas referentes aos equilíbrios puramente redox são horizontais, como por exemplo:

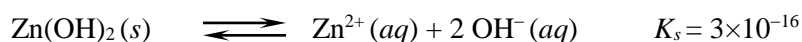


Se alguma das espécies, além do equilíbrio redox, está envolvida em equilíbrios químicos (como a formação de complexos, óxidos ou hidróxidos) a recta passa a ser inclinada.

- (2) Na gama de  $\text{pH} < 8,5$ , a linha que separa a zona de **imunidade** (estabilidade termodinâmica) da zona de corrosão (a espécie mais estável é o  $\text{Zn}^{2+}$ ) corresponde ao equilíbrio redox  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Abaixo dessa linha ( $E < -0,94 \text{ V}$ ) o zinco é imune. Se o potencial de corrosão está abaixo dessa linha, é porque o zinco está em contacto com um eléctrodo com potencial mais baixo. Esse eléctrodo é o ânodo da pilha formada com o zinco, sendo este o cátodo.
- (3) Para haver corrosão do zinco a  $\text{pH} < 8,5$ , é necessário que o potencial de corrosão fique acima da linha de equilíbrio  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , ou seja, é necessário existir um par redox com um potencial de eléctrodo mais elevado.
- (4) Quando em contacto com água na gama de  $\text{pH} < 8,5$ , o zinco sofrerá corrosão, pois o potencial de equilíbrio  $\text{H}^{+}/\text{H}_2$  é mais elevado, logo há tendência para a redução de  $\text{H}^{+}$  e oxidação do zinco. Se a água tiver oxigénio livre dissolvido, é o  $\text{O}_2$  que se reduz. Como o potencial de equilíbrio para o par redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  é mais elevado, a corrosão do zinco deverá ser acelerada.



- (5) Entre  $\text{pH} \approx 8,5$  e  $\text{pH} \approx 10,5$ , o zinco não sofre corrosão. Abaixo da linha de equilíbrio  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , ele é imune. Acima desta linha, apesar de o zinco ser termodinamicamente instável, tendo tendência a oxidar-se, ocorre a **passivação** do zinco. Ou seja, acima de  $\text{pH} \approx 8,5$ , a concentração de  $\text{OH}^-$  é suficientemente elevada para induzir a precipitação de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Este hidróxido, aderindo à superfície de metal, forma um filme que isola a superfície metálica do meio condutor iónico (*electrólito*).



O filme formado exerce uma protecção de cobertura (descrita adiante): além de limitar, ou mesmo impedir, o acesso do agente redutor à superfície do metal para efectuar a troca electrónica, evita também a difusão dos iões  $\text{Zn}^{2+}$ , criando uma situação de circuito aberto.

- (6) Acima de  $\text{pH} \approx 10,5$ , o filme passivante deixa de ser estável devido à formação de hidroxocomplexos solúveis, tornando novamente possível a corrosão do zinco quando o potencial for superior ao da linha de equilíbrio  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

Os diagramas de Pourbaix de outros metais (Fig. 11.6) são em geral mais complexos do que o do zinco. Alguns deles são mesmo obtidos empiricamente.

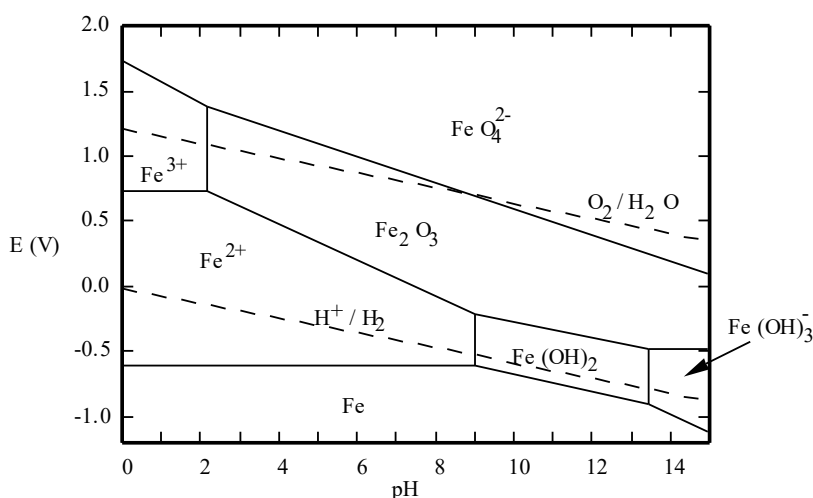


Fig. 11.6. Diagrama de Pourbaix para o ferro.<sup>4</sup>

### 11.8.3. Limitações dos Diagramas de Pourbaix

Os diagramas de Pourbaix sistematizam a *estabilidade* das diferentes formas de um metal em função do potencial e do pH. Portanto, uma das suas grandes limitações é não darem qualquer informação do ponto de vista da velocidade (cinética) dos processos de corrosão. Há ainda limitações inerentes às condições de estabelecimento dos diagramas, nomeadamente:

<sup>4</sup> J. O'M. Bockris e A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.

- (1) Pressupõe-se que as reacções aí representadas são reversíveis e rápidas.
- (2) Considera-se que o pH à superfície do metal (ou, mais concretamente, da solução junto da superfície do metal) é igual ao pH da solução, que é o pH que se mede na prática. Estes dois valores podem ser diferentes se o metal estiver electricamente carregado: se a carga for negativa, o pH junto do eléctrodo é menor (a concentração de  $H^+$  é maior) do que o pH médio da solução; se a carga for positiva, dá-se a situação inversa.
- (3) Há limitações quanto à definição da zonas de passivação, pois nas condições de  $E$ -pH correspondentes poderá, na prática, observar-se corrosão, visto que a aderência e a impermeabilidade dos filmes de óxido ou hidróxido formados não são previsíveis. Por exemplo, os hidróxidos de zinco ou de alumínio são passivantes mas os de ferro (ferrugem) não o são.

Algumas destas limitações são obviadas através do estabelecimento empírico dos diagramas. Dada a sua relevância, há também diagramas estabelecidos a várias temperaturas. Note-se que uma variação de temperatura provoca uma alteração do declive das rectas correspondentes aos equilíbrios redox, como se pode verificar pela equação de Nernst (Cap. 10), e provoca uma deslocação horizontal das rectas referentes aos equilíbrios químicos (rectas verticais). Esta deslocação dos equilíbrios químicos, passando a verificar-se a diferentes valores de pH, resulta do efeito da temperatura sobre as respectivas constantes de equilíbrio.

## 11.9. Métodos de Protecção Anticorrosão

### 11.9.1. Orientações para Projectos de Estruturas. Velocidade de Corrosão

A maioria dos metais e ligas metálicas usados na indústria metalúrgica (ferro, zinco, aços...) são instáveis face à corrosão quando expostos à atmosfera. Por outro lado, as condições em que eles são empregues são muitas vezes extremamente agressivas. Tendo em vista prolongar o tempo de vida e minimizar os custos de manutenção de estruturas metálicas, é útil seguir as ideias base referidas a seguir. Conseguir recolher informação pertinente que permita obter um conhecimento tão alargado quanto possível do comportamento dos vários metais e ligas metálicas, quando expostos a determinadas condições ambientais, é um passo crítico num projecto de estruturas.

Num projecto de estruturas metálicas ou que incorporem metais devem seguir-se várias etapas, nomeadamente: (i) selecção dos materiais; (ii) sua utilização na estrutura, particularmente ao conjugar materiais diferentes; (iii) implementação de métodos de protecção; (iv) acessibilidade a pontos da estrutura considerados críticos para inspecção e controle.

Neste contexto, procura-se seleccionar os metais ou ligas metálicas mais resistentes nas condições de utilização, tendo em atenção requisitos específicos, como a resistência mecânica. O recurso à série electroquímica dos metais, embora seja útil como ponto de partida, é bastante limitado.

Por isso, a consulta de manuais específicos, contendo por exemplo diagramas de Pourbaix para os metais e ligas de interesse, de preferência nas condições de utilização (nomeadamente à temperatura de trabalho) é assim “obrigatória”.

Uma atenção especial é requerida sempre que metais (ou ligas) diferentes são usados em conjunto, tendo por isso um contacto eléctrico (assegurado, por exemplo, através de uma soldadura). Convém assegurar que o metal com maior tendência para se oxidar nunca tenha uma área inferior à área do metal que irá funcionar como cátodo, porque haverá uma corrosão mais localizada e, portanto, mais acelerada em profundidade. Deve evitar-se, portanto, a combinação pequenos ânodos – grandes cátodos.

Pode conseguir-se uma contribuição complementar para minimizar a corrosão se as características corrosivas do meio ambiente puderem ser alteradas, nomeadamente, através da redução do teor de oxigénio livre, redução da temperatura e controle do pH.

Devem implementar-se métodos de protecção (descritos nas secções seguintes) adequados e eficientes no meio ambiente com que os metais contactam.

Finalmente, convém assegurar um bom acesso às zonas da estrutura consideradas mais críticas face à corrosão, para seu controle e eventual substituição.

### 11.9.2. Protecção Catódica

Neste método criam-se ou impõem-se condições de **imunidade** para o metal, apesar de ele não ser estável em condições ambientais “normais”. Este esquema de protecção baseia-se na imposição de uma polarização catódica do metal a proteger, de modo a que à sua superfície ocorram processos de redução. Ou seja, cria-se uma célula electroquímica *em que o material a proteger funcione como cátodo*.

Há dois processos de implementação deste método de protecção:

- i) ***Protecção catódica por ânodo de sacrifício;***
- ii) ***Protecção catódica por potencial imposto.***

#### 11.9.2.1. Protecção Catódica por Ânodo de Sacrifício

Neste método é colocada (soldada) uma peça de um metal com um potencial de redução padrão mais baixo à superfície da peça a proteger. Consideremos tipicamente Zn sobre Fe (por exemplo placas de zinco soldadas sobre a superfície de uma peça de ferro a proteger). Atendendo aos valores dos potenciais de redução padrão ( $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440\text{V}$ ,  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{ V}$ ), o zinco tem maior tendência para se oxidar do que o ferro. À superfície do zinco dá-se então a oxidação (daí a designação de ânodo de sacrifício). Deste modo, não ocorre a oxidação do ferro, dando-se à sua superfície o processo catódico (redução do  $\text{H}^+$  da água ou do  $\text{O}_2$  dissolvido).

A eficiência da protecção depende acima de tudo do metal usado e da área “coberta” pelo segundo metal, sendo necessário que toda a peça fique com esta polarização. O potencial misto ou de corrosão (para o par  $\text{Zn} | \text{H}^+$  ou  $\text{Zn} | \text{O}_2$ ) para toda a superfície do metal a proteger deve ser inferior ao da recta de equilíbrio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  do diagrama de Pourbaix do ferro (ver Fig. 11.6).

Em estruturas “complicadas”, as zonas preferenciais de corrosão são as mais deformadas e menos arejadas, ou seja, habitualmente as de mais difícil acesso para controle e inspecção. Uma das grandes vantagens deste método de protecção resulta da localização da corrosão (no ânodo de sacrifício) em zonas controladas.

O ferro galvanizado é um exemplo de implementação deste método. Este material é preparado revestindo a peça de ferro com zinco. O processo de galvanização de um metal consiste no revestimento do metal a proteger com zinco, desde que o potencial de eléctrodo do par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  seja inferior ao do par redox do metal. Há aqui ainda uma componente de protecção por cobertura, se o filme recobrir toda a peça.

### 11.9.2.2. Protecção Catódica por Potencial Imposto

O objectivo a atingir com este método é comum ao método anterior: criar condições para que à superfície da peça a proteger ocorram apenas processos de redução. Para tal, impõe-se uma sobretensão exterior sobre a peça a proteger, de modo a que o potencial de corrosão fique abaixo do potencial de eléctrodo do metal a proteger. Basicamente, o método consiste em ligar a peça a proteger ao terminal negativo de uma pilha exterior e o eléctrodo inerte ao terminal positivo. Não há agora necessidade de usar um metal com um potencial de redução padrão mais baixo, usando-se habitualmente um “eléctrodo auxiliar” de um material electroquimicamente inerte, como a grafite. A utilização de um eléctrodo inerte tem a vantagem de não necessitar da sua substituição periódica resultante da sua degradação ou consumo devido à imposição do potencial. Alternativamente podem também usar-se metais ou restos de metais (sucata) de baixo custo. É necessário que o potencial imposto seja suficiente para impedir a oxidação do metal, ou seja, que se dê uma redução (de  $\text{H}^+$  ou de  $\text{O}_2$ ) à superfície da peça a proteger e uma oxidação (por exemplo, da água) à superfície do eléctrodo inerte.

Na protecção por potencial imposto forma-se uma *célula electrolítica*, enquanto na protecção catódica por ânodo de sacrifício é constituída uma *célula galvânica* (ou pilha) em que o ânodo é o metal de sacrifício.

### 11.9.3. Protecção Anódica

Neste método criam-se condições de *passivação*, em que, tal como o nome indica, há uma polarização anódica à superfície do metal (o metal torna-se o ânodo da pilha). Estas são condições de polarização típicas da corrosão. Contudo, e tal como se referiu a respeito dos diagramas de Pourbaix, as características criadas no meio são favoráveis à formação de um óxido ou hidróxido

metálico que passiva a superfície do metal. O método está assim limitado aos metais e ligas metálicas passiváveis, não sendo, portanto, aplicável a todos os metais, e só é eficaz se o filme formado for aderente e impermeável (“compacto”). As condições do meio ambiente têm assim uma influência directa sobre as características do filme passivante e, conseqüentemente, sobre a eficácia da protecção. Por exemplo, a presença de aniões agressivos (tais como  $\text{Cl}^-$ ) pode limitar a eficiência deste processo ou torná-lo mesmo ineficaz.

Um exemplo conhecido é o do alumínio anodizado comercial. Neste caso, as condições de formação do filme passivante de óxido de alumínio hidratado ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) são controladas de modo a torná-lo eficiente. Em condições habituais, este alumínio é bastante resistente à corrosão. Contudo, a exposição a uma atmosfera marítima provoca uma degradação rápida desse filme e assim da protecção contra a corrosão. Este efeito é atribuído à presença dos iões  $\text{Cl}^-$ , que provocam a ruptura do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 11.9.4. Métodos de Protecção por Cobertura

A protecção dos metais e ligas metálicas por cobertura, por vezes combinada com outro método de protecção complementar, encontra-se muito vulgarizada, sendo seguramente o método de protecção mais usado. Consiste em efectuar revestimentos à superfície do metal, de modo a formar *filmes aderentes e impermeáveis* (à humidade e a gases como o oxigénio).

Convém recordar que a corrosão electroquímica só ocorre se o electrólito contactar em simultâneo com o ânodo e o cátodo, e se os agentes redutores puderem contactar com a superfície do metal ou com uma zona electricamente ligada a esse metal, para se dar a troca electrónica. A ausência de um electrólito cria condições de circuito aberto e portanto impede a corrosão.

Tendo em vista sistematizar os diferentes tipos de materiais usados nestas coberturas, consideramos a seguir, separadamente, a situação em que o material é electroquimicamente inactivo (servindo apenas como barreira física para o contacto do electrólito e/ou dos agentes redutores com a superfície do metal) e aquela em que esse material ou algum dos seus componentes tem também um papel activo, do ponto de vista electroquímico, na protecção do metal.

##### 11.9.4.1. Revestimentos com Materiais Electroquimicamente Inactivos

Estes revestimentos são efectuados quer com *materiais orgânicos* quer *inorgânicos*. Entre os materiais orgânicos, usam-se habitualmente polímeros, como o poli(tetrafluoroetileno) ou Teflon,  $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ , resinas (que são também polímeros) e vernizes. Entre os materiais inorgânicos, os esmaltes são os mais comuns. A designação “esmalte” refere-se a um vasta classe de materiais, incluindo sílica, óxido de titânio, óxido de magnésio, etc., sendo muito usados em peças sujeitas a elevadas temperaturas.

#### 11.9.4.2. Revestimentos com Materiais Electroquimicamente Activos e Mistos

Neste caso, consideramos três tipos: (i) revestimentos metálicos (catódicos e anódicos), (ii) revestimentos passivantes e (iii) sistemas de pinturas.

- (i) Num **revestimento metálico**, a peça a proteger é completamente recoberta com um filme ou camada de um segundo metal.

No **revestimento catódico**, o metal usado no revestimento tem menos tendência para se oxidar do que o metal a proteger (possui um potencial de redução padrão mais elevado), tendo apenas o efeito de *protecção de cobertura*. A protecção só é efectiva enquanto o revestimento for total e se mantiver intacto, não expondo o metal a proteger ao meio ambiente. Um exemplo típico é a *folha de Flandres*, ou seja, ferro revestido com estanho. Se o estanho se romper, expondo o ferro, este deixa de estar protegido ( $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,163 \text{ V}$ ), podendo contribuir para uma corrosão mais acelerada, dado que será muito localizada.

No **revestimento anódico**, o metal usado no revestimento tem um potencial de redução mais baixo do que o do metal a proteger. Um exemplo é o revestimento de ferro com zinco. Neste caso, além da protecção de cobertura, eficaz enquanto o filme de zinco isolar o ferro do meio ambiente, o zinco exerce uma protecção catódica se o filme se romper ( $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ V}$ ). O termo *galvanização* refere-se a um revestimento de zinco, puro ou sob a forma de uma liga com o metal-base (por exemplo, aço) para melhorar a aderência.

- (ii) Os **revestimentos passivantes** referem-se à implementação em fábrica das condições de passivação, referidas quando abordámos a protecção anódica. O caso mais relevante é o da anodização do alumínio, já referida. As condições de oxidação do alumínio são controladas de modo a obter uma espessura razoável da camada de óxido de alumínio e com um elevado grau de impermeabilidade. Este método é obviamente limitado a metais ou camadas de metais passiváveis.
- (iii) A aplicação de **tinta** sobre uma superfície metálica origina a formação de um filme que exerce um efeito de protecção por cobertura, cuja eficácia dependerá do grau de adesão e da sua impermeabilidade. A protecção de uma estrutura metálica através da pintura não é geralmente efectuada com uma aplicação “simples” de tinta, havendo antes a aplicação sucessiva de dois ou mais tipos de tinta. No mínimo, faz-se a aplicação directa sobre o metal de uma camada de tinta (designada por *primário*) seguida de, pelo menos, uma outra camada de tinta, com funções estéticas e de protecção complementar.