

## Education

# NECESSIDADE DE CONHECIMENTOS DE ELECTROQUÍMICA NO ÂMBITO DA CORROSÃO

Victor M.M. Lobo

*Departamento de Química - Universidade de Coimbra*

*3049 COIMBRA - PORTUGAL*

*E-MAIL <fcqmvmmml@gemini.ci.uc.pt>*

### **Resumo**

Justifica-se a necessidade de compreender bem os fundamentos da electroquímica para entender e conseqüentemente resolver adequadamente os problemas da protecção contra a corrosão.

**Palavras chave:** corrosão, electroquímica, protecção catódica.

### **Abstract**

## **THE IMPORTANCE OF BASIC ELECTROCHEMISTRY FOR CORROSION**

The importance of a good understanding of the principles of electrochemistry in order to adequately understand and solve corrosion protection problems is indicated.

**Key words:** corrosion, electrochemistry, cathodic protection

### **I - Introdução**

A nossa experiência tem revelado que, infelizmente, não só técnicos corrosionistas mas também livros, artigos, e até normas internacionais, mostram desconhecimento de princípios fundamentais de electroquímica, e mesmo de química em geral, do que resulta uma compreensão deficiente do que estão a tratar e conseqüentes problemas. Por exemplo, num congresso em que participei na ilha de Malta, foi revelado que na construção de um longo e dispendioso oleoduto que deveria estar catodicamente protegido, não ligaram electricamente os ânodos do tubo. Claro que ele não ficou de facto catodicamente protegido, e a corrosão foi muito intensa. Num outro caso, pintaram os ânodos sacrificiais do casco de um navio com a mesma tinta isolante com que pintaram o resto do casco e, claro, houve fortíssima corrosão logo na primeira viagem.

Também tenho reparado que há muita confusão com o significado de medidas potenciométricas que podem ser feitas nas estruturas metálicas protegidas ou a proteger catodicamente.

O presente artigo procura alertar para a necessidade de uma sólida compreensão dos conceitos de química em geral e electroquímica em particular, para uma boa actuação na área da protecção anti-corrosiva.

### **2. Algumas considerações sobre princípios fundamentais**

Obviamente não é aqui o lugar próprio para expor os princípios gerais que todo o corrosionista deve ter. Eles ministram-se ainda a nível do ensino secundário, são

“revistos” em disciplinas do tipo de “Química Geral”, e são consolidados em disciplinas do tipo de “Química-Física” ou mesmo (tradicionalmente entre nós) em disciplinas de análise química, onde a electroquímica é extensamente aplicada. Certos currículos académicos têm mesmo uma disciplina de “Electroquímica”. Quando também têm uma de “Corrosão”, então esses conhecimentos são aplicados nesta importante área.

Só para que se entenda melhor o que se pretende dizer com princípios de electroquímica, indicaria alguns dos conceitos que devem estar bem assentes neste domínio.

Conceito de electrólito [1] como “*A substance when dissolved in a given solvent produces a solution with an electric conductivity higher than the solvent conductivity. May be a solid (e.g. sodium chloride), a liquid (e.g. sulphuric acid), or a gas (e.g. hydrochloric acid)*”. Distinção clara entre electrólito e solução electrolítica.

Comportamento dos electrólitos em soluções de solventes polares, nomeadamente na água. Porque este é o solvente de maior importância para a corrosão, irei sempre pressupor, daqui em diante, que é este o solvente em causa.

Distinção entre os conceitos de dissociação e de ionização, embora se possa usar só o primeiro vocábulo, mesmo quando se trata do segundo conceito.

Solubilidade de electrólitos em água. Constantes de solubilidade, de ionização, produto iónico da água, pH e pOH (não só a definição de Sorensen, mas sobretudo a da IUPAC [2]).

Iões complexos, quelatos, etc. Conceitos de oxidação e redução bem entendidos.

Potencial de eléctrodo e potencial padrão (alguns dizem “normal” [3]) de eléctrodo. Compreensão do inadequado uso, por corrosionistas aplicados, da terminologia “potencial teórico” ou “potencial em circuito aberto” e dos usos, em livros antigos ou desconhecidos das convenções da IUPAC, de “potencial de oxidação”, “de redução”, “de redox”, “potenciais galvânicos”, “potenciais nobres”, “potenciais activos”, “tabelas de actividades” (querendo dizer que “potencial mais activo” significa potencial de eléctrodo mais baixo, ou seja, mais negativo).

Convenção do uso do eléctrodo padrão de hidrogénio (EPH ou SHE para Standard Hydrogen Electrode) como eléctrodo de referência com potencial de eléctrodo 0.000 V (razão dos três zeros).

Razões da frequente substituição, em medidas experimentais, do eléctrodo padrão de hidrogénio por eléctrodos de referência *secundários* devendo, contudo, referir sempre os potenciais relativos ao eléctrodo padrão de hidrogénio (dizendo algo como “vs. SHE”). Efectivamente pode causar muita confusão apresentar os resultados “vs. eléctrodo de sulfato de cobre” ou “vs. calomelanos”. Seria como apresentar a altitude da Serra da Estrela relativamente à Serra da Lousã (e não ao nível médio das águas do mar), só porque se usou esta segunda como ponto de apoio para medir a altitude da primeira.

Vantagens e desvantagens do eléctrodo de calomelanos saturado relativamente ao molar e decimolar, e destes relativamente a outros eléctrodos de referência secundários, e.g. cobre/sulfato de cobre, prata/cloreto de prata, antimónio/óxido de antimónio, etc.

Conceito de pilha electroquímica (elemento electroquímico gerador de corrente eléctrica, vocábulo consagrado em língua portuguesa para este efeito [4] a usar preferivelmente ao “anglicismo” “célula”), fem (e nunca f.e.m. e preferivelmente não “força electromotriz”, pois não é uma força, nem sequer “electromotriz” [5]). Pilhas

primárias e secundárias. Razão do uso popular de pilha e bateria, contudo não coincidente com primárias (e.g. Ni/Cd, que é secundária e contudo vulgarmente chamada “pilha”) e secundárias. Funcionamento espontâneo de uma pilha ( $\Delta G < 0$ , ou seja,  $E > 0$ ) e conceito de electrolise (“funcionamento de uma pilha no sentido contrário ao espontâneo” por imposição de corrente eléctrica exterior, havendo contudo de ver que pilhas é que podem funcionar ao contrário e qual a ordem “hierárquica”). Potencial de junção, “desvantagens” se se pretende medir fem de pilhas mas vantagens no caso da corrosão. Definições de ânodo e cátodo associadas aos conceitos de oxidação e redução e não à eventual polaridade positiva ou negativa do eléctrodo. Conceito de polarização dos eléctrodos, controlo do funcionamento da pilha por polarização predominantemente catódica, anódica, de queda ohmica, etc. Compreensão da origem e significado dos diversos tipos de diagramas usados em corrosão e não o seu uso “empírico”, que por vezes causa erros e muita confusão. Por exemplo, é necessário compreender que os diagramas de Pourbaix, sendo muitíssimo úteis, são termodinâmicos e não têm informação quanto à cinética das reacções, o que pode levar a que incautas interpretações deles nada tenham a ver com a realidade observada; também é preciso compreender que em diagramas de polarização as curvas catódica e anódica *não podem convergir num ponto* (potencial de corrosão), pois então não haveria corrosão, já que o potencial catódico seria igual ao anódico e não havia pilha. Daí que é preciso entender bem o que é o potencial de corrosão.

Conceito de passividade, quer sob o ponto de vista histórico (Schönbein, 1836), quer sob o ponto de vista termodinâmico ( $\Delta G \ll 0$ ) ou baseado na polarização, quer ainda sob o ponto de vista “gráfico”, isto é, parte de uma curva resultante da polarização por corrente imposta de um metal e consequente traçado da curva  $E / \text{mV vs. } I / \text{mA}$  baseada em medidas *experimentalmente* tiradas. Distinção bem clara entre definições *fenomenológicas* da passividade e *teorias* meramente interpretativas (óxido metálico, filme gasoso, etc.) dos *fenómenos* que experimentalmente observamos.

### 3. Alguns exemplos de afirmações inadequadas

A obra “Sistemas de Protecção Catódica IEC” [6] é certamente fruto de uma notável experiência do autor ou autores (não menciona nomes) e é muito de apreciar e louvar o esforço em traduzir essa prestimosa experiência por escrito. De forma alguma pretendo minimizar essas facetas. Aliás diria que recomendo vivamente este livro a qualquer técnico que vá para o terreno aplicar protecções catódicas. Contudo, tem um estilo de escrita que, sob o ponto de vista científico, deixa muito a desejar. Ao criticá-lo, pretendo-se somente dar uma contribuição positiva para este domínio.

Na página 1 da obra acima citada [6], onde se diz “... *uma reacção electroquímica que envolve metais e um electrólito, composto, de um modo geral, de substâncias químicas e água, ...*” dever-se-ia dizer “... solução electrolítica ...”. Esta confusão entre “electrólito” e “solução electrolítica”, infelizmente frequente, é grave [1]. Não é uma questão de nomenclatura, mas sim de conceitos, pois ambos os vocábulos são necessários em qualquer descrição de corrosão. Têm, contudo, significados diferentes e o desconhecimento da sua diferença lança séria confusão na caracterização da corrosão. Logo duas linhas abaixo reaparece esta confusão e, claro, ao longo de todo o texto.

Ao fundo da página 1 e topo da página 2 diz-se “*Se qualquer dos metais utilizados normalmente em instalações industriais é colocado em contacto com o solo, existe uma diferença de potencial entre esse metal e o solo. Essa diferença de potencial, chamada normalmente de potencial natural, pode ser medida com facilidade por meio de um voltímetro e um electrodo de referência, tal como o electrodo de Cobre/Sulfato de Cobre (Cu/CuSO<sub>4</sub>) utilizado na prática, como mostrado na Fig. N° 1.*”

Há aqui outra grave confusão. Não há nenhuma diferença de potencial entre o metal e o solo. Se houvesse, haveria logo uma descarga de electricidade do metal para o solo (em fracções de segundo) e o metal logo ficaria ao mesmo potencial do solo. Qualquer pessoa que saiba o mínimo de electricidade compreende isso. O que se pretende dizer é que se pode constituir uma pilha electroquímica constituída pelo eléctrodo Cu/CuSO<sub>4</sub>, pelo tubo metálico a funcionar de eléctrodo (eventualmente Me/Me<sup>n+</sup>, e.g. Fe/Fe<sup>2+</sup>, ou O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, e então o tubo funcionaria de metal inerte) e pelo solo a funcionar de solução electrolítica. Ora a diferença de potencial entre os eléctrodos de tal pilha é próxima da fem da pilha, pois nestas circunstâncias a intensidade de corrente é muito pequena. Pode ser medida com um potenciómetro ou com um voltímetro digital (DVM) de alta impedência (e não “impedância”, pois também em português correcto se não diz “resistência”), pois ele mede tensões em condições de intensidade de corrente quase nula. Ora, esse valor chama-se fem (ou “diferença de potencial entre os eléctrodos” caso se pretenda mostrar que ele se afasta da fem por a corrente já ser significativa) e não “potencial natural” (porquê natural?). A referida Fig. 1 é igualmente infeliz: indica um “voltímetro” em vez de “potenciómetro”, sendo aceitável “voltímetro digital”, e a figura dá ideia de um voltímetro electrodinâmico. Ora esse é que nunca poderia ser usado para medir tal diferença de potencial, pois este exige significativa passagem de corrente para funcionar, o que logo polarizava os eléctrodos e viciava qualquer medição. Além disso, a figura diz “*Fig. 1 - Medição do potencial, em relação ao solo, de qualquer material metálico (potencial estrutura/solo).*”

Ora, não é um potencial em relação ao solo.

Noto que, embora neste livro sejam acentuadas as palavras esdrúxulas, nunca acentuam as palavras “eléctrodo”, “ânodo”, “cátodo”. Também em [7] essas palavras não são acentuadas. Tal leva a crer que pretendam que sejam pronunciadas como palavras graves, o que poderá estar muito correcto.

Na pág. 3 diz-se “*Para um determinado tipo de solo cada metal apresenta um potencial diferente, de acordo com a tabela n° 1, conhecida como SÉRIE GALVÂNICA PRÁTICA.*”

O que se pretende dizer é que os potenciais de eléctrodo são diferentes consoante a natureza do metal (ou liga metálica) e as actividades dos componentes da solução electrolítica. É o que se diz logo nos primeiros minutos da aula onde se começam a ensinar os rudimentos da electroquímica. É evidente que é muito bom que se faça uma listagem dos potenciais de eléctrodo dos metais e ligas metálicas num dado ambiente (e.g. num dado solo, numa dada água do mar, etc.). Pode-se chamar-lhe “série galvânica”. Mas aquele fraseamento é que é muito infeliz.

Logo a frase seguinte da pág. 3 diz “*A diferença de potencial existente entre dois metais enterrados no solo pode ser medida conforme mostrado na Fig. 2 e os valores mostrados na Série Galvânica Prática podem ser facilmente conferidos.*”

Mais uma vez o que está em causa é a diferença de potencial entre os dois metais a funcionar de eléctrodos numa pilha cuja solução electrolítica é aquele solo.

Também neste caso tal diferença de potencial se aproxima da fem daquela pilha. Também a Fig. 2 é infeliz. Basta ver os valores indicados em volts.

A frase seguinte, do topo da pág. 4, diz “*Quando, por exemplo, uma haste de magnésio é enterrada no solo e ligada electricamente a um tubo de aço também enterrado, a diferença de potencial que existe entre o magnésio e o aço (1,0 V aproximadamente) produzirá um fluxo de corrente entre o magnésio, o solo, o aço e o condutor eléctrico, conforme mostrado na Fig. 3. ...*

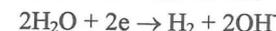
*... O sentido convencional da corrente se estabelece sempre a partir do metal de potencial mais negativo, através do solo, para o metal de potencial menos negativo.*”

Igualmente mostra desconhecimento de conceitos elementares de electroquímica. Tal é comprovado pelo que logo a seguir se diz: “*Quando isso acontece, o metal que libera corrente para o solo se corroe, adquirindo comportamento anódico, sendo chamado de ânodo e o metal que recebe a corrente do solo fica protegido, adquirindo comportamento catódico, sendo intitulado de cátodo da pilha formada. Essa propriedade dos metais é utilizada para o combate à corrosão de uma estrutura de aço enterrada ou submersa e essa técnica recebe o nome de protecção catódica, ...*”

Como é óbvio, o restante texto do livro de 260 páginas mostra a mesma infelicidade destas 4 primeiras páginas. Também mostra não se entender a escrita de reacções químicas. Por exemplo, na pág. 16 diz-se

“*Reacções que Podem Ocorrer no Meio*

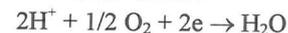
- *Meio neutro não aerado*



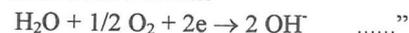
- *Meio ácido não aerado*



- *Meio ácido aerado*



- *Meio neutro aerado*



Deviam ser duas setas  $\leftrightarrow$  em vez de uma, pois todas estas reacções são reversíveis. Ora, escrever-se



ou escrever-se



é tudo a mesma coisa. Também em álgebra, escrever-se

$$3x + 5 = 7 \quad (3)$$

ou

$$3x + 15 = 17 \quad (4)$$

é a mesma coisa: de (3) para (4) adicionou-se 10 a ambos os membros da equação. Também, se adicionarmos  $2\text{H}^+ + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  a (1), temos



que é exactamente o que o referido livro diz ser outra reacção. É que qualquer destas reacções é válida em meio ácido, neutro, ou alcalino. Os seus *potenciais de eléctrodo* E são os mesmos em qualquer meio. Os seus *potenciais padrão de eléctrodo* E° é que, obviamente, são diferentes. Há tabelas de potenciais padrão E° referentes a reacções escritas com H<sup>+</sup> e com OH<sup>-</sup> para facilidade de cálculos, mas é óbvio que os valores dados estão ligados entre si pelo produto iónico da água,  $k_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$  a próximo de 25 °C. Os potenciais, calculados com os E° “ácidos” ou com os “alcalinos” dão, obviamente, o mesmo valor numérico. Por outras palavras, não faz sentido falar em *potenciais de eléctrodo* em meio ácido ou em meio alcalino [8], ou escrever reacções “válidas” só para meios alcalinos: o equilíbrio  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$  é válido em todos os meios.

#### Referências

- [1] V.M.M. Lobo, *The definition of electrolyte*, Port. Electrochim. Acta 14, 27 (1996); V.M.M. Lobo, *The definition of electrolyte: a comment from a reader and the author's reply*, Port. Electrochim. Acta 15, 215 (1997).
- [2] V.M.M. Lobo, *O correcto significado do conceito de pH*, Bol. Soc. Port. Quim. 44, 31 (1991).
- [3] R.W. Ramette, *Outmoded terminology: the normal hydrogen electrode*, J. Chem. Educ. 64, 885 (1987).
- [4] V.M.M. Lobo, *Corrosão em baterias de chumbo. Parte I: A situação actual do problema*, Corros. Prot. Mat. 2 (nº 2), 42 (1983); nas normas portuguesas, NP, aprovadas pela comissão CT-43 desde o seu início, foi sempre utilizado o vocábulo “pilha”.
- [5] Prof. G. Gritzner, comunicação pessoal em reunião da IUPAC, Departamento de Química, Universidade de Linz, Linz, Áustria.
- [6] IEC - Instalação e Engenharia de Corrosão L.da (não menciona nomes pessoais), Diagraphic - Projectos Gráficos e Editoriais, Rio de Janeiro.
- [7] Vicente Gentil, *Corrosão*, 2ª Edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro (1982).
- [8] V.M.M. Lobo, *O sinal dos potenciais de eléctrodo e o ensino da electroquímica*, Corros. Prot. Mat. 3 (nº 1), 2 (1984).

Received, February 3, 1998  
Accepted, March 2, 1998



## Portugaliae Electrochimica Acta

*Journal of the Portuguese Electrochemical Society*

#### Society Officers

Prof. CÉSAR A.N. VIANA

*President*

CECUL

Calç. Bento da Rocha Cabral 14

1200 Lisboa

Prof. CARLOS A.S. PALITEIRO

*Vice-President*

Departamento de Química

Fac. de Ciências e Tecnologia

Universidade de Coimbra

3000 Coimbra

e-mail: paliteir@cygnus.ci.uc.pt

Prof. AQUILES J.A. BARROS

*Secretary*

Departamento de Química

Faculdade de Ciências

Rua Campo Alegre, 687

4150 Porto

e-mail: ajbarros@fc.up.pt

Prof. M. ISABEL DA SILVA PEREIRA

*Treasurer*

Dep. Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências

Universidade de Lisboa

Campo Grande, 1900 Lisboa

e-mail: Isabel.Pereira@fc.ul.pt

Prof. M. FÁTIMA C. GUEDES DA SILVA

*Director of Publications*

Complexo I

Instituto Superior Técnico

Av. Rovisco Pais

1096 Lisboa

e-mail: pcmguedes@alfa.ist.utl.pt

Those interested in membership of the Society  
should apply to the SECRETARY.



#### Subscription form

*Portugaliae Electrochimica Acta*, the Journal of the  
Portuguese Electrochemical Society.

Subscription *free to members* of the Portuguese Electrochemical Society.  
Subscription to non members: 4 000PTE.

Those interested in the journal should fill in the overleaf form and send it to the EDITORS.